

MARENCHINO, RENATA N
Desgomado de aceite

2011

71186

71186

MFN:
Clasif:
T-748

71186



DESGOMADO DE ACEITE VEGETAL UTILIZANDO TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

Renata N Marenchino

*Tesis presentada para la obtención del grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería
Mención: Ingeniería Química*

**FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO**

Agosto de 2011

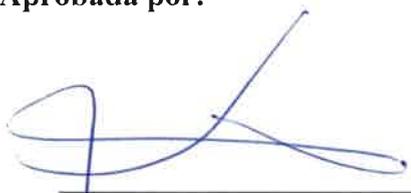
**DESGOMADO DE ACEITE VEGETAL UTILIZANDO TECNOLOGÍA DE
MEMBRANAS**

Renata N Marenchino



Prof. Cecilia Pagliero
Director

Aprobada por:



Prof.
Jurado
Dr. Nelson Díaz



Prof.
Jurado
Dr. José Mercedes



Prof.
Jurado
Dr Adolfo O. Acosta

Prof. Cecilia Pagliero
Director



Prof.
Secretario de Posgrado de la Facultad de Ingeniería

Prof.
Secretario de Posgrado y Cooperación Internacional de la UNRC

Agosto de 2011

Este trabajo quiero dedicárselo a mi familia

AGRADECIMIENTOS

Muchas han sido las personas que de manera directa o indirecta han ayudado en la realización de esta tesis. Quiero agradecer infinitamente a todos ellos.

En especial a la Universidad Nacional de Río Cuarto por todo lo que me brindó tanto en mi formación de grado como de postgrado. Al FONCyT por otorgarme la beca que me permitió realizar este trabajo de investigación y mis estudios de postgrado. A la Dra. Cecilia Pagliero por su tiempo dedicado durante la ejecución y escritura de esta tesis, y por sus aportes invaluable que permitieron culminar con este trabajo. Al Dr. Miguel Mattea por su tiempo y conocimientos dedicados durante la ejecución de este trabajo, mis más respetuosos recuerdos a quien me dio la posibilidad de crecer científica y personalmente.

ÍNDICE GENERAL

Índice General	V
Índice de Tablas	VIII
Índice de Figuras	IX
Símbolos	XII
Resumen	XIV
Summary	XV

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Descripción del problema	2
1.2. Procesamiento de aceites vegetales	3
1.2.1. Tecnología de membranas para procesamiento de aceites vegetales	5
1.2.2. Desgomado de aceite vegetal utilizando tecnología de membranas	8
1.3. Objetivos y propuesta de trabajo	13
1.3.1. Hipótesis de trabajo	13
1.3.2. Objetivos	14
1.3.3. Metodología y estructura de trabajo	14

CAPÍTULO 2: PROCESOS CON MEMBRANAS.....	16
2.1. Introducción	17
2.2. Cómo funciona una membrana	17
2.2.1. Estructura de las membranas cerámicas	20
2.2.2. Configuraciones de flujo	25
2.3. Fenómenos de transporte en la membrana	27

2.3.1. Polarización por concentración	27
2.3.2. Ensuciamiento de la membrana	28
2.4. Modelo de transporte a través de membranas de ultrafiltración	30
2.4.1. Efectos de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado	32
2.4.2. Interacción fluido-membrana: afinidades polares	33

CAPÍTULO 3: PERMEABILIDAD DEL SOLVENTE..... 36

3.1. Introducción	37
3.2. Materiales y métodos	37
3.2.1. Equipo de permeación	37
3.2.2. Equipo de limpieza	41
3.2.3. Parámetros y variables a determinar	43
3.3. Determinación de permeabilidad de hexano	44
3.3.1. Procedimiento experimental para las medidas de flujo permeado de hexano	44
3.3.2. Determinación de las interacciones fluido-membrana	45
3.3.3. Determinación del efecto de la temperatura y de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado	50
3.3.4. Determinación del mecanismo de transporte	51
3.3.5. Cálculo de resistencia de la membrana	55
3.4. Conclusiones	56

CAPÍTULO 4: DESGOMADO DE MISCELAS DE ACEITE DE SOJA/HEXANO USANDO TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS 57

4.1. Introducción	58
4.2. Materiales y métodos	59
4.2.1. Preparación de las miscelas aceite/hexano	59
4.2.2. Equipamiento	59

4.2.3. Métodos analíticos	59
4.3. Determinación del flujo permeado de miscela	61
4.3.1. Procedimiento para ensayos con miscelas	62
4.3.2. Procedimiento de limpieza de la membrana	63
4.4. Experiencias de separación de fosfolípidos con miscela desgomada	64
4.4.1. Análisis de flujo permeado	66
4.4.2. Análisis de retención de fosfolípidos	70
4.4.3. Análisis del color	71
4.5. Experiencias de separación de fosfolípidos con miscela cruda	71
4.5.1. Análisis de flujo permeado	74
4.5.2. Análisis de retención de fosfolípidos	78
4.5.3. Análisis del color	79
4.6. Conclusiones	80
<hr/>	
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y METAS FUTURAS	81
5.1. Conclusiones	82
5.2. Metas futuras y propuestas	86
5.3. Difusión de resultados	87
5.3.1. Publicaciones en revistas	87
5.3.2. Presentaciones en congresos internacionales y nacionales	87
<hr/>	
REFERENCIAS	88
<hr/>	
ANEXO	95
<hr/>	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II-1. Clasificación de procesos de membranas cuya fuerza impulsora es la diferencia de presión.....	18
Tabla II-2. Clasificación de membranas (Martínez, 1999; Ochoa, 1997).....	20
Tabla III-1. Nomenclatura del diagrama del equipo de permeación de la figura 3-1	39
Tabla III-2. Datos de catálogo del elemento de membrana Carbosep tipo M2, Rhodia Oreilis, Francia	41
Tabla III-3. Nomenclatura del esquema del equipo de limpieza de la figura 3-3	42
Tabla III-4. Resultados de flujo permeado de hexano para las experiencias 1, 2, 3 y 4	49
Tabla III-5. Permeabilidades reales y normalizadas de hexano	51
Tabla IV-1. Resultados de parámetros de permeoselectividad para el desgomado por UF de miscela de aceite desgomado de soja/hexano (*)	66
Tabla IV-2. Permeabilidades y permeabilidades normalizadas de solvente y de miscela desgomada de la UF de miscela de aceite de soja desgomado/hexano	68
Tabla IV-3. Valores de Resistencias para desgomado por UF de miscela de aceite desgomado de soja/hexano	70
Tabla IV-4. Resultados de permeoselctividad para el desgomado por UF de miscela de aceite crudo de soja/hexano (*)	73
Tabla IV-5. Permeabilidades y permeabilidades normalizadas de solvente y de miscela desgomada por UF de aceite crudo de soja/hexano.....	76
Tabla IV-6. Valores de Resistencias para desgomado por UF de miscela de aceite crudo de soja/hexano	78
Tabla a-1. Densidades de hexano y miscela aceite/hexano	96
Tabla a-2. Viscosidades de hexano y miscela aceite/hexano	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Diagrama del proceso convencional de extracción y de refinación de aceites vegetales	5
Figura 1-2. Diagrama del proceso de extracción y refinación de aceites vegetales utilizando tecnología de membranas	7
Figura 1-3. a. Esquema de una molécula de fosfolípido genérica. b. Estructura de las micelas inversas de fosfolípidos en medios no acuosos (Lin y cols., 1997) .	9
Figura 2-1. Arquitectura de las membranas porosas: a. y b. homogéneas simétrica y asimétrica, respectivamente; c. asimétrica compuesta con poros interconectados (Burggraaf y Cot, 1996)	22
Figura 2-2.Membranas cerámicas con forma: a. tubulares (Orelis, Francia, 28 de julio de 2009) y b. discos (Spintek, EE. UU., 28 de julio de 2009).....	23
Figura 2-3. Membranas cerámicas multicanales monolíticas (Hitech, China, 28 de julio de 2009).....	24
Figura 2-4. Módulo y membrana cerámica de fibra hueca (Hyflux, Singapore, 28 de julio de 2009).....	24
Figura 2-5. Microfotografías SEM de una membrana de ZrO ₂ tipo M2. a. Corte transversal y b. superficie activa (resoluciones: 100X, 10kX y 25,4kX, de izquierda a derecha, respectivamente).....	25
Figura 2-6. Configuraciones de flujo en la UF: a. sistema de extremo cerrado y b. sistema de flujo cruzado (Li, 2007).....	26
Figura 2-7. Esquema de concentración de soluto en la interface membrana/solución bajo el fenómeno de capa de gel.....	28
Figura 2-8. Esquema de flujo permeado en función del tiempo para: (i) solvente puro; y soluciones (ii) bajo los efectos de polarización y (iii) bajo los efectos de polarización y de ensuciamiento.....	29
Figura 2-9. Fenómenos presentes en los procesos de separación con membranas: a. adsorción, b. bloqueo de poros, c. polarización por concentración y d. formación de la capa de gel	30
Figura 2-10. Flujo permeado en función de la presión de transmembra para: (i) solvente puro, (ii) y (iii) soluciones.....	32

Figura 3-1. Esquema del sistema de permeación	38
Figura 3-2. Esquema de diseño del módulo de acero inoxidable	40
Figura 3-3. Diagrama del sistema de limpieza	42
Figura 3-4. Experiencia 1. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con aumento de la TMP, para 30 °C.....	46
Figura 3-5. Experiencia 2. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con aumento de la TMP, para 30 °C.....	46
Figura 3-6. Experiencia 3. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con disminución de la presión de transmembra, para 30 °C.....	47
Figura 3-7. Experiencia 4. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con disminución de la presión de transmembra, para 30°C.....	48
Figura 3-8. Efecto de la presión de transmembra sobre el flujo permeado de hexano para 30, 40 y 50 °C	50
Figura 3-9. Permeabilidad de hexano en función de su viscosidad.....	52
Figura 3-10. Permeabilidad normalizada de hexano en función de la temperatura	52
Figura 3-11. Ajuste de resultados de permeabilidad de hexano según la ecuación de Arrhenius	54
Figura 3-12. Ajuste de resultados para evaluar la resistencia de la membrana.....	55
Figura 4-1. Evolución del flujo permeado durante la UF de aceite desgomado de soja/hexano, 30 °C	65
Figura 4-2. Evolución del flujo permeado durante la UF de aceite desgomado de soja/hexano, 40 °C	65
Figura 4-3. Efecto de la presión de transmembra sobre el flujo permeado de miscela para desgomado de miscela de aceite de soja desgomado/hexano, para: 30, 40 y 50 °C	67
Figura 4-4. Ajuste de resultados de permeabilidad de miscela según la ecuación de Arrhenius, producida por desgomado de miscela aceite desgomado de soja/hexano	69
Figura 4-5. Efectos de la presión de transmembra sobre la retención de fosfolípidos para UF de miscela de aceite desgomado de soja/hexano	71
Figura 4-6. Variación del flujo permeado en la UF de aceite crudo de soja/hexano, para 30 °C	72

Figura 4-7. Variación del flujo permeado en la UF de aceite crudo de soja/hexano, para 40 °C	73
Figura 4-8. Variación del flujo permeado en la UF de aceite crudo de soja/hexano, para 50 °C	73
Figura 4-9. Efecto de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado de miscela para el desgomado de miscela de aceite crudo de soja/hexano, para: 30, 40 y 50 °C	75
Figura 4-10. Ajuste de resultados de permeabilidad de miscela según la ecuación de Arrhenius, producida por desgomado de miscela aceite crudo de soja/hexano	77
Figura 4-11. Efectos de la presión de transmembrana sobre la retención de fosfolípidos para UF de miscela de aceite crudo de soja/hexano	79
Figura a-1. Ajuste de resultados de viscosidad de miscela según la ecuación de Arrhenius	98

SÍMBOLOS

Símbolos latinos

A_m	Área efectiva de la membrana, m^2
C_f	Concentración de soluto en la alimentación, ppm
C_g	Concentración de soluto en la capa de gel, ppm
C_p	Concentración de soluto en la solución de permeado, ppm
C_w	Concentración de soluto en la pared de la membrana, ppm
d	Diámetro de poro de la membrana, nm
J	Densidad de flujo másico permeado, $kg/h.m^2$
J^*	Densidad de flujo másico permeado pseudoestacionario, $kg/h.m^2$
J_∞	Densidad de flujo másico permeado límite, $kg/h.m^2$
J_v	Densidad de flujo volumétrico permeado, $kg/h.m^2$
L_h	Permeabilidad del solvente, $kg/h.m^2.bar$
L_h^0	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius para la permeabilidad de hexano, $kg/h.m^2.bar$
L_p	Permeabilidad de la miscela, $kg/h.m^2.bar$
L_p^0	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius para la permeabilidad de la miscela aceite/hexano, $kg/h.m^2.bar$
P	Presión, bar
P_e	Presión a la entrada al módulo, bar
P_s	Presión a la salida del módulo, bar
r_0	Radio de poro de la membrana limpia, nm
R	Constante de los gases, $cal/K.mol$
$R\%$	Porcentaje de retención de fosfolípidos
R_f	Resistencia de ensuciamiento, m^{-1}
$R_{m,0}$	Resistencia intrínseca de la membrana, m^{-1}
R_p	Resistencia de polarización por concentración, m^{-1}
R_{Total}	Resistencia total de la membrana, m^{-1}
TMP	Presión de transmembrana, bar
T	Temperatura, $^{\circ}C$
x_a	Fracción molar de aceite
x_h	Fracción molar de hexano

Símbolos Griegos

γ_{s-w}	Tensión interfacial solvente-agua, dinas/cm
$\delta_{m,0}$	Espesor de la capa activa de la membrana, nm
ΔE_h	Energía de activación para la permeabilidad de hexano, kcal/gmol
ΔE_p	Energía de activación para la permeabilidad de la miscela aceite/hexano, kcal/gmol
ΔE_μ	Energía de activación para la viscosidad de la miscela aceite/hexano, kcal/gmol
Δm_p	Variación de la masa permeada, kg
Δt	Período de tiempo, h
ε	Porosidad de la membrana
θ	Ángulo de contacto entre la superficie sólida y el líquido, °
μ	Viscosidad del fluido, cp
μ_a	Viscosidad del aceite, cp
μ_h	Viscosidad del hexano, cp
μ^0_h	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius para la viscosidad de la miscela aceite/hexano, cp
μ_m	Viscosidad de la miscela, cp
ρ	Densidad del fluido, g/cm ³
ρ_h	Densidad del hexano, g/cm ³
ρ_m	Densidad de la miscela aceite/hexano, g/cm ³

RESUMEN

La eliminación de fosfolípidos (desgomado) presentes en aceites vegetales crudos es una de las etapas del refinado en el proceso que se sigue para obtener aceites comestibles. Si bien el uso de membranas ha sido propuesto como una alternativa frente a los procedimientos convencionales (desgomado con agua), problemas relacionados con la estabilidad de las membranas poliméricas en contacto con hexano y con el bajo flujo permeado frente a la escala de procesamiento industrial han demorado su implementación. Por el contrario, las membranas inorgánicas son más estables químicamente y pueden soportar mayores temperaturas que las membranas poliméricas, lo que las convierte en un candidato prometedor para esta aplicación.

El objetivo de este trabajo fue utilizar membranas cerámicas tubulares para tratar miscelas de aceite de soja/hexano en un módulo de ultrafiltración a escala laboratorio. Se determinó el flujo permeado de solvente puro en función del tiempo a diferentes presiones (desde 1 hasta 5 bar) y temperaturas (desde 30 hasta 50 °C). El comportamiento observado durante el transcurso de las experiencias de permeación del solvente se explica en términos de las interacciones entre el solvente y la superficie de la membrana. La interpretación y el análisis de los resultados obtenidos se realizaron mediante el uso del modelo de Hagen-Poiseuille.

Se realizaron experiencias de desgomado a partir de miscelas de aceite crudo y desgomado de soja/hexano. La permeoselectividad de la membrana durante las experiencias de separación de los fosfolípidos de las miscelas fue medida a diferentes presiones de transmembra (desde 1 hasta 5 bar) y temperaturas (desde 30 hasta 50 °C). La interpretación y el análisis de los resultados obtenidos se realizaron mediante el empleo del modelo de Hagen-Poiseuille.

Los resultados de este estudio muestran que la tecnología de membranas es efectiva en el proceso de eliminación de fosfolípidos; en las miscelas de aceite desgomado de soja/hexano, se lograron retenciones de fosfolípidos superiores al 88% y flujos permeados superiores a 12,5 kg/h.m²; para la miscela de aceite crudo de soja/hexano, se obtuvieron retenciones superiores al 97% y flujos permeados mayores a 18,9 kg/h.m². Las mejores condiciones operacionales para la miscela de aceite crudo de soja/hexano se observaron cuando se empleó una presión de transmembra de 5,2 bar y una temperatura de 40 °C, así se obtuvieron los siguientes valores de permeoselectividad: flujo permeado, 60,6 kg/h.m²; retención de fosfolípidos, 100%, y reducción del color rojo, 67% en el permeado respecto de la alimentación, sin observar cambios en el color amarillo.

SUMMARY

The removal of phospholipids (degumming) present in crude vegetable oils is one of the refinement steps in the process of obtaining edible oils. The use of membranes has been proposed as an alternative to conventional processes such as water degumming; however, problems related to the stability of polymeric membranes in contact with hexane and the low permeate flux in relation to industrial processing scales have delayed its implementation. In comparison, inorganic membranes are more stable chemically and can tolerate higher temperatures than polymeric membranes, making them viable candidates for this application.

The aim of this research work was to utilize tubular ceramic membranes to treat soy oil/hexane miscella in a lab scale ultrafiltration module. Permeate flux of the pure solvent against time at different pressures (from 1 to 5 bar) and temperatures (from 30 to 50 °C) was determined. The behavior observed during the solvent permeation experiments is explained in terms of the interactions between solvent and membrane surface. The Hagen-Poiseuille model is used to interpret and analyze the results obtained.

Degumming experiments were carried out from crude and degumming soy oil/hexane. Membrane permeoselectivity during experiments to separate phospholipids from miscella was measured at different transmembrane pressures (from 1 to 5 bar) and temperatures (from 30 to 50 °C). The Hagen-Poiseuille model is used to interpret and analyze the results obtained.

Results of this work show that membrane technology is effective in the process of phospholipid removal; in the degummed soy oil/hexane miscella, retentions of more than 88% and a permeate flux higher than 12,5 kg/h.m² were obtained; for the crude oil soy/hexane retentions higher than 97% and a permeate flux higher than 18,9 kg/h.m² were obtained. The best operational conditions for the crude oil soy/hexane miscella were observed at a transmembrane pressure of 5,2 bar and a temperature of 40 °C, the permeoselectivity values obtained were: permeate flux 60,6 kg/h.m², phospholipid retention 100% and reduction of 67% in the red color in the permeate with respect to the feed without observing changes in the yellow color.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción del problema

Los procesos de separación con membranas están basados en la habilidad de membranas semipermeables para discriminar entre moléculas de distintos tamaño, forma geométrica y composición química. Este tipo de procesos constituye una alternativa tecnológica importante para resolver problemas de separación, de concentración o de purificación de sustancias presentes en una mezcla, utilizada con frecuencia en países desarrollados y no explotada en toda su potencialidad localmente.

Esta técnica, desarrollada inicialmente para la desalinización de agua usando ósmosis inversa, fue posteriormente modificada y aplicada en distintas industrias de procesos químicos. En la década de los ochenta del siglo XX, se implementó y se intensificó su utilización en la industria alimenticia y biotecnológica, lo que permitió disponer de métodos eficientes y no agresivos para concentrar, clarificar y purificar una variedad de productos alimenticios y biológicos presentes en soluciones acuosas (Cuperus y Derksen, 1995; Koseoglu, 1995).

Simultáneamente, han sido realizados numerosos estudios dirigidos a la obtención de membranas (Henis y Tripodi, 1980; Pinnau y Koros, 1990) de diversas características y materiales (poliméricos e inorgánicos) y a la caracterización de su funcionamiento (Lloyd, 1985; Kesting, 1985; Cheryan y Nichols, 1992; Gekas y cols., 1993; Munari y cols., 1989).

Al presente, el uso de membranas en el proceso de obtención de aceites vegetales es limitado en comparación con su uso en otras industrias. La necesidad de contar con membranas que resistan al ataque de solventes y la gran escala de producción asociada a este tipo de industrias han influido negativamente en su utilización. Durante los últimos años, distintos grupos de investigación en el mundo han propuesto y analizado su uso en los procesos de elaboración de aceites vegetales; los resultados han sido dispares, debido a las dificultades mencionadas previamente (Munari y cols., 1989; Cuperus y Derksen, 1995; Subramanian y cols., 2001).

La eliminación de fosfolípidos, desgomado, es la operación que ha recibido más atención en lo que se refiere a la posibilidad de usar técnicas basadas en membranas. Distintas alternativas han sido propuestas, algunas se basan en la eliminación en fase miscela (Iwama, 1987; Lin y cols., 1997; Ochoa y cols., 2001; Pagliero y cols., 2001; Kim y cols., 2002; Souza y cols., 2008; Ribeiro y cols., 2008; Castro y cols., 1993), y

otras, en la eliminación en fase aceite sin necesidad de diluir previamente el aceite en el solvente (Moura y cols., 2006; Koris y Vatai, 2002; Alicieo y cols., 2002; Kartika y cols., 2003). En el primer caso, subsiste el inconveniente de contar con membranas que resistan a la acción de solventes orgánicos, mientras que en el segundo, la elevada viscosidad del fluido no permite manejar caudales de permeado acordes con la escala de producción para este tipo de industrias.

Actualmente, las membranas más utilizadas son producidas a partir de polímeros sintéticos. Las membranas inorgánicas no han recibido suficiente atención en el campo de la industria oleaginosa a pesar de poseer ciertas ventajas sobre las membranas poliméricas, tales como, una elevada estabilidad frente a solventes orgánicos, temperaturas elevadas y pH extremos (Sondhi y cols., 2003). Por lo tanto, y desde el punto de vista de su estabilidad, las membranas cerámicas se presentan como una opción muy favorable para la aplicación al desgomado. Desde el punto de vista técnico, la utilización de estas membranas está condicionada a que efectúe la separación deseada entre los fosfolípidos y el aceite, y a que la disminución del flujo permeado por efecto del ensuciamiento producido durante la operación permanezca acotada.

En esta tesis, se propone analizar el uso de membranas inorgánicas para efectuar el desgomado de aceites vegetales en fase miscela.

1.2. Procesamiento de aceites vegetales

En la obtención de aceites vegetales comestibles a partir de semillas oleaginosas, se encuentra involucrado un conjunto de operaciones unitarias. Generalmente, estas operaciones se agrupan en dos etapas: de extracción y de refinación.

La extracción del aceite desde la semilla es la primera etapa del procesamiento de aceites vegetales. El tipo de extracción por realizar depende del contenido inicial de aceite en la materia prima. Para semillas de alto contenido oleico, superior al 20% p/p (por ejemplo, girasol, algodón y colza), la primera extracción de aceite se realiza por prensado mecánico. Para materias primas con contenidos de aceite menores al 20% p/p (por ejemplo, soja) y para tortas prensadas mecánicamente, se utiliza la extracción por solvente. La mezcla aceite-solvente obtenida en la extracción contiene, por lo general, una concentración entre 25-35% p/p de aceite y se denomina "miscela".

El solvente más utilizado en la industria de extracción de aceites comestibles es el hexano, pues presenta la característica de ser altamente soluble en aceite y su recuperación es más económica debido a su mayor volatilidad, comparada con otros solventes (Snape y Nakajima, 1996; Koseoglu y Engelgau, 1990).

Después del proceso de extracción, se realiza la recuperación del solvente mediante destilación hasta lograr un contenido de hexano en el aceite inferior al 1%. El solvente restante se elimina por contacto con vapor de agua que circula en contracorriente. El solvente eliminado se recircula hacia el proceso de extracción.

El aceite crudo finalmente obtenido es refinado removiendo las impurezas presentes (ácidos grasos libres, fosfátidos, clorofila, xantofila y materiales misceláneos insaponificables), compuestos que confieren al aceite color y sabor no deseados.

La primera operación de refinación del aceite crudo, durante la cual son removidos los fosfolípidos que confieren turbidez al aceite, es el desgomado. Esta operación se realiza adicionando agua al aceite crudo; de esta manera, los fosfolípidos hidratables se insolubilizan en aceite y son eliminados por centrifugación. Dependiendo de la oleaginosa utilizada, si el aceite contiene fosfolípidos no hidratables, debe realizarse otra etapa de desgomado utilizando ácido fosfórico o nítrico. Las gomas restantes hidratadas en la solución con ácido son eliminadas del aceite por centrifugación. En la siguiente operación, la neutralización, los ácidos grasos libres (FFAs) son neutralizados con hidróxido de sodio; así, se producen jabones, los que son removidos con las gomas remanentes por centrifugación. Posteriormente, se realiza el blanqueado, que mejora el sabor y produce aceites estables y con color admisible. En este proceso, se utilizan tierras de blanqueo ácido-activadas o carbón para adsorber y remover clorofila, xantofila, peróxidos y subproductos indeseados. El aceite blanqueado se separa de los adsorbentes por filtración. Finalmente, en la operación de desodorización, el aceite (que aún contiene pigmentos, compuestos causantes de sabor, y pequeñas cantidades de ácidos grasos que no reaccionaron) es calentado con una corriente de vapor en un equipo que es sometido a alto vacío para eliminar esas impurezas (Snape y Nakajima, 1996). En la figura 1-1, se muestra un esquema general de las etapas descriptas.

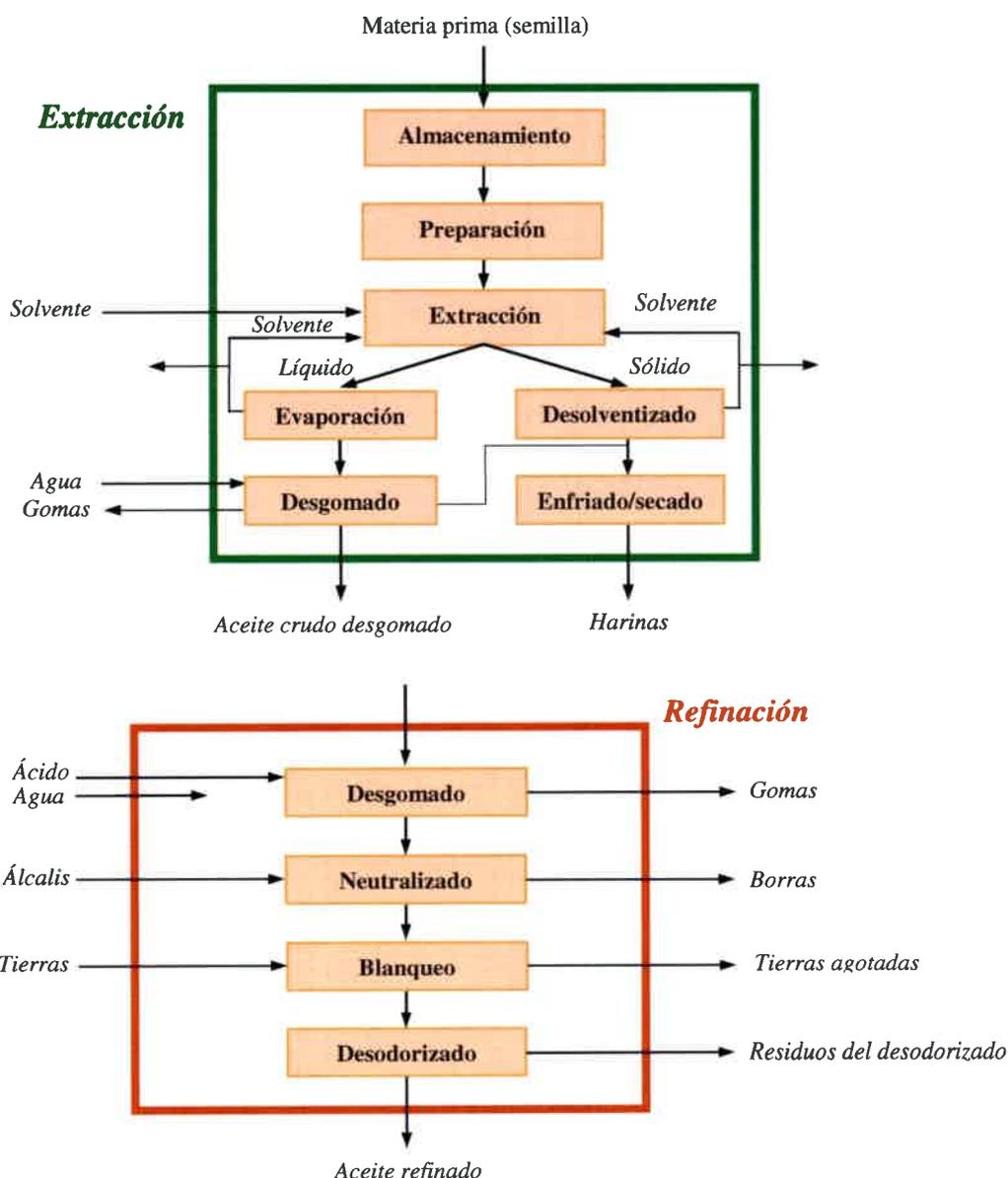


Figura 1-1. Diagrama del proceso convencional de extracción y de refinación de aceites vegetales

1.2.1. Tecnología de membranas para procesamiento de aceites vegetales

Cada operación en el proceso de refinación de aceite comestible involucra reacciones químicas, salvo la etapa final de desodorizado. Estos procesos unitarios presentan ciertas desventajas: (a) altos costos energéticos, (b) pérdidas significativas de aceite neutro durante las etapas de purificación, (c) necesidad de usar elevadas cantidades de agua y de químicos (para las etapas de purificación), (d) generación

efluentes contaminantes y (e) pérdidas de nutrientes debido a las condiciones extremas de procesamiento (temperatura y presión) (Jirjis y cols., 2001; Koseoglu y Engelgau, 1990; Raman y cols., 1994; Cuperus y Derksen, 1995; Koseoglu, 1995).

La tecnología de separación con membranas ofrece una alternativa importante para resolver los problemas de separación o de purificación de sustancias presentes en una mezcla líquida o gaseosa. Para ello, se basa en la capacidad de las membranas semipermeables, de naturaleza química y física apropiada, para discriminar entre especies (moléculas, partículas, microorganismos) de distintos tamaño, forma geométrica o composición química.

Esta tecnología fue desarrollada inicialmente para la desalinización de agua usando ósmosis inversa y después fue modificada para aplicarla en distintas industrias de procesos químicos (pinturas, recuperación de petróleo, textil, papel, etcétera). En la década de los ochenta, se implementó y se intensificó el uso de membranas en las industrias alimenticia y biotecnológica, en las que tanto los procesos de ósmosis inversa (*OI*) como los procesos de ultrafiltración (*UF*), microfiltración (*MF*), nanofiltración (*NF*) y finalmente pervaporación (*PV*) permitieron disponer de métodos eficientes y no agresivos para concentrar, clarificar y purificar una variedad de productos alimenticios y biológicos. En la mayoría de estos casos, la mezcla líquida tratada ha sido de naturaleza acuosa. Las principales ventajas de esta tecnología residen en la menor degradación térmica del producto, debido a las bajas temperaturas empleadas en el proceso, y en el reducido consumo de energía requerido para efectuar la separación. Simultáneamente, se han realizado numerosos estudios dirigidos a la obtención de membranas de diversas características y materiales (poliméricos e inorgánicos).

Al presente, la utilización de la tecnología de membranas en la industria oleaginosa ha sido lenta comparada con su uso en otras industrias, debido a la necesidad de contar con membranas que resistan al ataque de solventes, a la alta reducción del flujo por ensuciamiento de la membrana y a la gran escala de producción asociada a este tipo de industria. La aplicación de esta tecnología en la industria aceitera se ve reducida a la producción de nitrógeno, al tratamiento de desechos, a la recuperación de condensados y al tratamiento de agua para caldera. En todos estos casos, las mezclas son soluciones acuosas líquidas o gaseosas (Cuperus y Derksen, 1995).

En los últimos años, se han investigado otras aplicaciones potenciales para la industria aceitera, entre las que se encuentran la recuperación de solvente, el desgomado, la remoción de ácidos grasos libres (FFAs), la separación de tocoferoles, la

eliminación de catalizadores y la recuperación de proteínas; todas son aplicaciones en constante expansión y avance dentro del ámbito de las investigaciones científicas (Snape y Nakajima, 1996; Koseoglu y Engelgau, 1990; Raman y cols., 1994; Cuperus y Derksen, 1995; Koseoglu y cols., 1989). En la figura 1-2, se ilustran las operaciones de refinación cuando se utiliza tecnología de membranas para la obtención de aceite vegetal comestible.

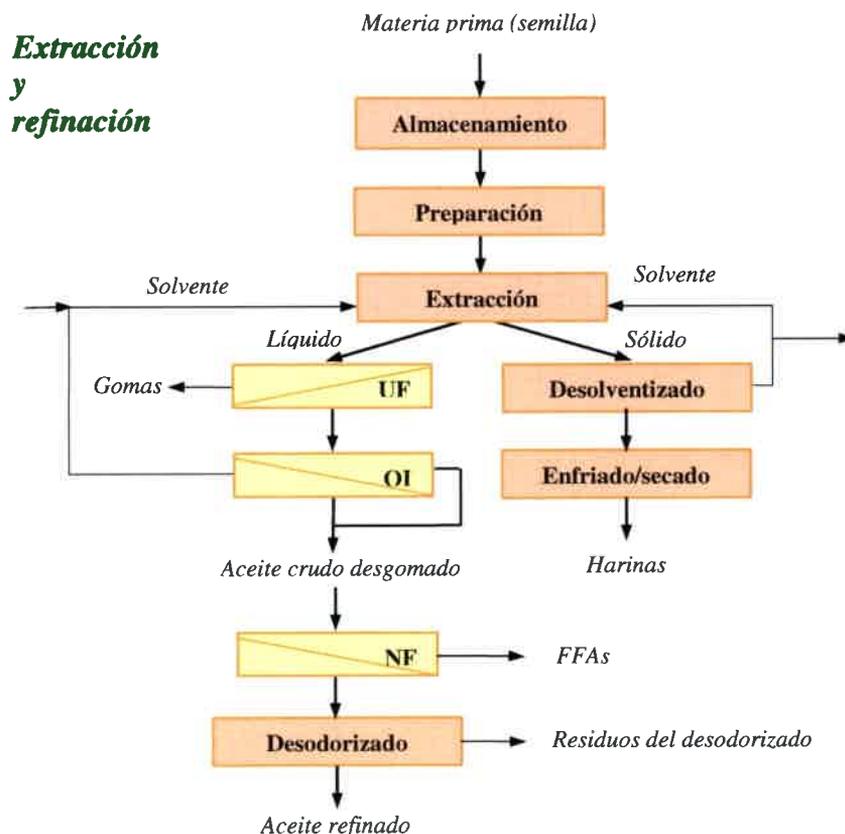


Figura 1-2. Diagrama del proceso de extracción y refinación de aceites vegetales utilizando tecnología de membranas

Si comparamos el *proceso convencional* (figura 1-1) con el *proceso alternativo*, que utiliza tecnología de membranas (figura 1-2), podemos observar que en este último, después de la extracción del aceite, se realiza el desgomado seguido por la recuperación de solvente (utilizando membranas de UF y NF/OI, respectivamente). En cambio, en el *proceso convencional*, se realiza la evaporación del solvente y después el desgomado con agua. En las restantes etapas, se realizan las tres operaciones de origen químico

(desgomado, neutralización y blanqueo) previas al desodorizado final. En el *proceso alternativo* con membranas, sólo es necesaria una operación antes del desodorizado: la eliminación de ácidos grasos libres (desacidificación) del aceite utilizando membranas de NF. Esto muestra una significativa disminución en el número de etapas necesarias para obtener el aceite vegetal comestible, una reducción en el consumo eléctrico, en el uso de reactivos químicos y en el posterior tratamiento de los efluentes.

1.2.2. Desgomado de aceite vegetal utilizando tecnología de membranas

Al considerar la separación de los fosfolípidos (gomas) de los triglicéridos (aceite) utilizando tecnología de membranas, la proximidad en los tamaños moleculares de los triglicéridos (de peso molecular promedio de 900 Da) y de los fosfolípidos (de peso molecular promedio de 800 Da) dificulta la aplicación de esta técnica para su separación. Por ello, es necesario conocer la estructura molecular de los fosfolípidos para comprender la posibilidad de separación de éstos de los triglicéridos utilizando membranas.

Los fosfolípidos son moléculas que presentan una estructura lineal no polar unida a un extremo o cabeza polar, es decir, en la misma molécula, una parte es hidrofóbica (no polar) con su extremo hidrofílico (polar). En la figura 1-3.a, se esquematiza una molécula de fosfolípido. Esta característica estructural le permite formar agregados de moléculas de fosfolípidos, denominadas micelas; cualidad que permite conocerlos como surfactantes. Dependiendo del medio en el que se encuentren, dichas micelas poseen geometrías diferentes. De esta manera, en medios no acuosos, como aceite y miscelas aceite/hexano, los fosfolípidos forman micelas inversas agrupando las cabezas polares hacia el centro del agregado, rodeándose de los segmentos no polares que están en contacto directo con el medio no acuoso. La figura 1-3.b ilustra la forma de las micelas inversas. El interior de las micelas inversas (polar) interacciona con moléculas de compuestos polares, tales como, gotas de agua e impurezas propias del medio. Los extremos no polares se alinean con el medio no polar. El peso molecular promedio de estas micelas inversas es aproximadamente de 20.000 Da, lo cual posibilita la utilización de membranas para su separación del aceite o de la miscela aceite/solvente (Raman y cols., 1994; Iwama, 1987; Lin y cols., 1997; Koseoglu y cols., 1989).

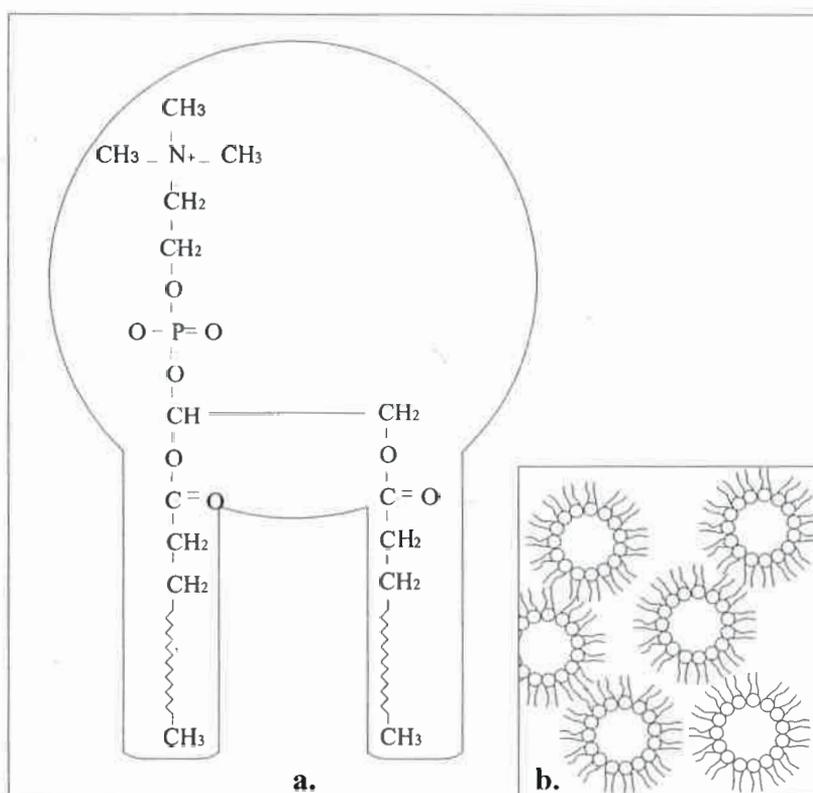


Figura 1-3. a. Esquema de una molécula de fosfolípido genérica. b. Estructura de las micelas inversas de fosfolípidos en medios no acuosos (Lin y cols., 1997)

Por otro lado, es necesario conocer el parámetro que permite determinar la concentración de fosfolípidos a partir de la cual dichas micelas comienzan a formarse. Surge así la concentración micelar crítica (CMC), que representa la concentración mínima de moléculas de fosfolípidos por encima de la cual comienzan a formarse las micelas. Así, Hancer y cols. (2002) y Subramanian y cols. (2001) analizaron la formación de micelas de fosfolípidos para miscelas de aceite de soja/hexano (CMC de 250 ppm de fosfolípidos); y para aceite de girasol alto oleico y aceite de soja (CMC de 440 y 1020 ppm de fosfolípidos, respectivamente). La obtención de valores de CMC lo suficientemente bajos en las miscelas aceite/hexano permite considerar que los fosfolípidos (gomas) se encuentran en su mayoría formando micelas inversas.

Para comprender claramente el funcionamiento de la tecnología de separación con membranas, otro aspecto importante es conocer y diferenciar los materiales de elaboración de las membranas.

Teniendo en cuenta el material de síntesis de las membranas, se las puede clasificar en dos grupos: poliméricas e inorgánicas. Las primeras en ser desarrolladas fueron las membranas poliméricas, actualmente existe una gran variedad en el ámbito comercial, por esto han recibido mayor atención en los procesos de desgomado (Raman y cols., 1994; Iwama, 1987; Koseoglu, 1995; Lin y cols., 1997; Koseoglu y cols., 1989; Subramanian y Nakajima, 1997; Ochoa y cols., 2001; Pagliero y cols., 2001; Kim y cols., 2002; Moura y cols., 2005; Koris y Vatai, 2002; Alicieo y cols., 2002; Kartika y cols., 2003) y se han publicado numerosas patentes (Sen Gupta, 1978; Jirjis y cols., 2001; Koseoglu y cols., 2004). En cambio, las membranas inorgánicas cerámicas son de más reciente utilización en el proceso de refinación de aceites, y su participación en el proceso de desgomado también es objeto de reciente análisis (Suzuki y cols., 1992; Alicieo y cols., 2002; Carvalho y cols., 2006; Souza y cols., 2008; Ribeiro y cols., 2008).

Las ventajas que presentan las membranas inorgánicas cerámicas frente a las poliméricas son: (1) mejores características de resistencia mecánica, lo que le confiere una vida útil más prolongada; (2) posibilidad de trabajar en un amplio rango de temperaturas y presiones, y (3) alta resistencia química, que le da la capacidad de trabajar con solventes orgánicos y en un amplio rango de condiciones de pH (Sondhi y cols., 2003). Estas ventajas tornan atractivo considerar el empleo de las membranas cerámicas para este trabajo.

Han sido propuestas diferentes alternativas para realizar el desgomado, algunas se basan en la fase miscela (concentración comúnmente utilizada entre 20-35% p/p), y otras, en la fase aceite desolventizado. Investigaciones han trabajado en sistemas operados en fase miscela (Iwama, 1987; Lin y cols., 1997; Ochoa y cols., 2001; Pagliero y cols., 2001; Kim y cols., 2002; Carvalho y cols., 2006; Souza y cols., 2008; Ribeiro y cols., 2008). Iwama (1987) utilizó una membrana polimérica comercial de UF (elaborada de poliimida con corte de peso molecular, WMCO, de 20.000 Da) para el desgomado de miscela de aceite de soja crudo/hexano, y analizó el efecto de la presión, la temperatura y la concentración de miscela sobre el flujo permeado de miscela y la retención de fosfolípidos. Por su parte, Lin y cols. (1997) analizaron los efectos de estos mismos parámetros en el desgomado de miscelas de aceite de algodón/hexano, comparando dos membranas poliméricas comerciales de diferentes materiales: una membrana DS-7 con WMCO de 1.000 Da de Desalination Systems, Inc. y una membrana SEPA-AN03 con un WMCO de 15.000 Da de Osmonic Inc. En tanto, Ochoa

y cols. (2001), Pagliero y cols. (2001) y Kim y cols. (2002) compararon el comportamiento permeoselectivo (retención de gomas y características de permeabilidad) de membranas poliméricas de elaboración propia y comerciales en el desgomado de miscelas de aceite de soja/hexano. Además, Kim y cols. (2002) presentaron un análisis de los efectos de la temperatura, de la velocidad de agitación y de la concentración de aceite de la miscela alimentada sobre el sistema de permeación, utilizando membranas poliméricas de propia elaboración.

Respecto de las investigaciones realizadas utilizando membranas cerámicas, para sistemas alimentados con miscelas, Carvalho y cols. (2006) utilizaron dos membranas cerámicas (elaboradas de alúmina), con tamaños de poros de 0,01 y 0,05 μm , para el desgomado de miscela de aceite de soja crudo/hexano y compararon la influencia de la presión y de la velocidad tangencial sobre la retención de gomas y el flujo permeado; mientras que Souza y cols. (2008) y Ribeiro y cols. (2008) presentaron análisis de regresión múltiple para correlacionar la influencia de los parámetros de operación (presión, velocidad tangencial y concentración de miscela alimentada) sobre el flujo permeado y la remoción de fosfolípidos, para membranas cerámica de UF de alúmina de 0,05 y 0,01 μm , respectivamente.

Por otro lado, se ha investigado el desgomado de aceites vegetales a partir del aceite desolventizado (Moura y cols., 2005; Koris y Vatai, 2002; Alicieo y cols., 2002; Kartika y cols., 2003). De esta manera, Moura y cols. (2005) compararon la estabilidad de una membrana polimérica de UF (elaborada de polietersulfona) en el desgomado de aceite de soja desolventizado y de miscela al 75% p/p hexano, y analizaron, además, la influencia del contenido de fosfolípidos en la alimentación y la presión sobre los parámetros característicos para el desgomado. En tanto, Koris y Vatai (2002) y Kartika y cols. (2003) se focalizaron en la purificación de aceites crudos de soja y de girasol (Koris y Vatai, 2002) y de aceite crudo de girasol (Kartika y cols., 2003) mediante el uso de membranas poliméricas de UF y consideraron los efectos de la temperatura, de la presión y de la velocidad de flujo sobre la retención del sistema. Por su parte, Alicieo y cols. (2002) evaluaron la influencia de la temperatura y de la presión sobre el flujo permeado de aceite de soja a través de una membrana cerámica (con tamaño de poro de 0,01 μm de Shumacher GMBH-Ti 01070) y de una membrana polimérica de polisulfona con WMCO de 100.000 Da (AIG Technology Corp.).

Si comparamos los resultados obtenidos por sistemas que operan con miscela aceite/solvente y los de sistemas que operan con aceite desolventizado, en todos los

casos analizados, el flujo permeado es inferior para este último; esto se debe a que el aceite puro posee mayor viscosidad que su miscela correspondiente.

Una de las mayores dificultades encontradas en la utilización de membranas poliméricas en desgomado de miscelas aceite/hexano es su limitada estabilidad frente a los solventes orgánicos. Por ello, muchas investigaciones, se han centrado en analizar comparativamente el funcionamiento de separación y de estabilidad frente a solventes orgánicos de las membranas comerciales y de elaboración en laboratorio, con la finalidad de favorecer la separación y la durabilidad del elemento de membrana. Ochoa y cols. (2001) presentan un análisis de estabilidad de membranas poliméricas de propia elaboración frente a hexano y concluyen que las membranas elaboradas con polivinilideno fluorado (PVDF) son más estables a hexano que las de polietersulfona (PES) y de polisulfona (PSf). Además, Pagliero y cols. (2001) compararon el flujo permeado de hexano y los efectos de la presión y de la temperatura sobre dos membranas poliméricas una de PVDF de elaboración propia y una comercial de poliimida (PI); y obtuvieron flujos superiores en el primer caso, pero los efectos de la presión y de la temperatura son superiores y desgastan más a la membrana.

También se han analizado las permeabilidades de membranas cerámicas frente a solventes orgánicos, orientando los esfuerzos a lograr flujos permeados mayores a los obtenidos habitualmente para estas membranas. De esta manera, en la bibliografía consultada, se analiza la posibilidad de modificación de la capa de separación, capa activa, de la membrana utilizando compuestos que cambian la característica superficial de la membrana, para obtener lo que comúnmente se denomina "modified ceramic-supported polymeric membrane" (CPS). Así, Castro y cols. (1993) modificaron una membrana cerámica de silicio con un material polimérico (polivinilpirrolidona) y compararon la permeabilidad de agua y seis solventes (agua, etanol, 1-propanol, 1-butanol, tolueno y ciclohexano) para la membrana sin modificar y modificada; concluyeron que el fenómeno de hinchamiento (característico de la permeación de solventes orgánicos en membranas poliméricas) provocó una disminución del flujo permeado en la membrana modificada. Por su parte, Tsuru y cols. (2004) modificaron una membrana de silicio-zirconio de NF con trimetil-cloro-silano, para analizar los mecanismos de permeación de hexano; observaron que la membrana híbrida no presenta un decaimiento del flujo permeado de hexano durante la experiencia, lo cual sí ocurre para la membrana sin modificar. Esto muestra la diferencia entre la química superficial de la membrana modificada (hidrofóbica) y la membrana sin modificar (hidrofílica).

Mientras tanto, Dafinov y cols. (2002) modificaron membranas cerámicas por medio de la quimiadsorción de alcoholes (etanol, n-propanol, metanol, n-octanol) utilizando dos procedimientos alternativos, el primer consistió en secar la membrana durante dos horas y luego hacer permear el alcohol; y en el segundo procedimiento la modificación de la membrana se realizó vaporizando el alcohol dentro de la misma a presión y temperatura controlada. Luego de los tratamientos se efectuó la permeación de agua. Del análisis de los resultados, concluyeron que el segundo procedimiento permite la modificación de la membrana, lo cual le confiere características hidrofóbicas disminuyendo apreciablemente la permeabilidad del agua.

Existen estudios que se han dedicado a comparar el uso de membranas cerámicas frente a membranas poliméricas, para el desgomado de aceites vegetales. De esta manera, Alicieo y cols. (2002) mostraron las ventajas que posee la ultrafiltración de aceite crudo desolventizado utilizando membranas cerámicas frente a membranas poliméricas; obtuvieron mayor separación de fosfolípidos (retención del 99%) para una membrana de γ -Al₂O₃/TiO₂ que para la membrana de polisulfona (retención del 73%). También se obtuvo una mayor separación de otras impurezas presentes en el aceite crudo (ácidos grasos libres, clorofila) y una disminución en el color del aceite. Como contrapartida, el flujo permeado en la membrana cerámica fue aproximadamente tres veces inferior al de la membrana polimérica.

Los resultados encontrados en la bibliografía nos permiten inferir la potencial aplicación de las membranas cerámicas en sistemas aceite vegetal/hexano. Además, permiten plantear interrogantes sobre la performance de separación de dichos sistemas y los fenómenos físicos-químicos que tienen lugar, lo que permite separaciones más o menos selectivas de los componentes alimentados al sistema.

1.3. Objetivos y propuesta de trabajo

1.3.1. Hipótesis de trabajo

Es posible utilizar membranas cerámicas para realizar el desgomado de aceites vegetales.

1.3.2. Objetivos

El objetivo principal de esta investigación es evaluar la eficiencia de la tecnología de membranas para la separación de fosfolípidos contenidos en miscelas de aceite (crudo y desgomado) de soja/hexano, utilizando un módulo tubular de flujo cruzado con una membrana cerámica comercial de ultrafiltración. Dentro de este marco general, se propone lograr los siguientes objetivos específicos:

• Evaluar la eficiencia de membranas inorgánicas comerciales de ultrafiltración para la purificación de aceites crudos y desgomados a partir de sus miscelas.

• Proponer modelos matemáticos que permitan evaluar los mecanismos de ensuciamiento de las membranas en el proceso de desgomado de miscelas aceite/hexano.

1.3.3. Metodología y estructura de trabajo

Esta tesis se encuentra diagramada en cinco capítulos; en el presente capítulo se realiza una reseña y estado del arte del tema a tratar y se plantan los objetivos perseguidos durante el desarrollo del trabajo.

En el Capítulo 2 se describen brevemente las características de las membranas utilizadas en los distintos procesos de separación, y se presentan las particularidades de las membranas cerámicas, pues la membrana utilizada en este trabajo corresponde a esta clasificación. Se presentan los arreglos de flujo posibles en los sistemas de filtración con membranas, junto con las características principales de la configuración de flujo seleccionada. A continuación, se describen los fenómenos que provocan variaciones en el comportamiento permeoselectivo de las membranas de ultrafiltración tales como: la polarización por concentración y ensuciamiento de la membrana (la formación de la capa de gel, la adsorción y el bloqueo de poros). Por último, se describe el modelo que permite representar el comportamiento de permeación de soluciones a través de membranas de ultrafiltración “modelo de Hagen-Poiseuille”.



En el Capítulo 3, se presentan los sistemas de permeación y de limpieza de la membrana y las características de la membrana seleccionada para este estudio. A continuación, se estudia el comportamiento de la membrana seleccionada frente al solvente utilizado para la formación de la miscela de aceite de soja/solvente (hexano). Se considera el flujo permeado de hexano para analizar la presencia de la adsorción de componentes de la alimentación sobre la superficie de la membrana. Posteriormente se estudia el efecto de la temperatura y la presión de transmembrana en el flujo permeado de hexano y se determina el mecanismo de transporte de hexano a través de la membrana. Lo cual permitió evaluar la resistencia de la membrana, utilizada en el análisis de permeación de miscela.

En el Capítulo 4 se estudia la eliminación de fosfolípidos (desgomado) de miscelas de aceite crudo y desgomado de soja/hexano, utilizando un sistema de ultrafiltración. Para ello, se determinan los flujos permeado de miscela en función del tiempo, analizando los efectos de la presión de transmembrana y la temperatura con la finalidad de determinar la existencia de los efectos de ensuciamiento y/o polarización en la membrana durante la separación. Se realiza la interpretación y análisis del comportamiento permeoselectivo mediante la aplicación del modelo de Hagen-Poiseuille, la retención de fosfolípidos y el análisis de color.

En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones y los principales logros obtenidos en la ejecución del presente trabajo de investigación, como así también sugerencias y propuestas de metas futuras en la búsqueda de optimizar los objetivos propuestos.

En el anexo se encuentran tabulados los datos de densidades y viscosidades del hexano y de la miscela para diferentes temperaturas y por último se evalúa la energía de activación para la viscosidad de la miscela de aceite de soja/hexano con concentración 25% p/p.

CAPÍTULO 2: PROCESOS CON MEMBRANAS

2.1. Introducción

Los procesos de separación por membranas representan un conjunto de tecnologías basadas en el transporte selectivo de uno o más componentes de una mezcla líquida o gaseosa, a través de una membrana semipermeable. Tales procesos se aplican tanto en la concentración como en el fraccionamiento de iones, moléculas y macrosolutos. En la separación por membranas se aprovechan diversos mecanismos de transporte asociados a propiedades físico-químicas de los compuestos a separar tales como dimensión molecular, solubilidad, difusividad, carga eléctrica, tensión de vapor, afinidad química, etc. Tales propiedades permiten seleccionar el tipo de potencial externo (fuerza motriz) que promueve el proceso de separación.

En este capítulo se da una breve descripción de los procesos de membranas. Se hace una revisión de los distintos tipos de membranas y su clasificación según su naturaleza, estructura interna y externa, especialmente las membranas cerámicas utilizadas en el presente trabajo.

Se presentan los fenómenos de transporte involucrados en los procesos de separación con membranas: polarización por concentración, capa de gel y ensuciamiento de la membrana. Se estudia el modelo utilizado para correlacionar el flujo de permeado del solvente puro y de solución alimentada a través de la membrana en función de las características del sistema y la fuerza impulsora.

Por último se realiza una revisión especial sobre estudios que analizan las interacciones fluido-membranas (afinidades polares) en soluciones no-acuosas.

2.2. Cómo funciona una membrana

Una membrana es una barrera semipermeable que separa diferentes especies de una mezcla restringiendo o regulando el pasaje de algunos componentes. Generalmente, los diferentes procesos de membranas son gobernados por alguna de las siguientes fuerzas impulsoras: la diferencia de presión, la diferencia de potencial eléctrico o la diferencia de concentración. A su vez, estos procesos se diferencian de acuerdo a las características que reúne el conjunto membrana-fluido.

Los procesos que resultan de importancia para este estudio son aquellos que involucran como fuerza impulsora para la separación, la diferencia de presión a través

de la membrana. La membrana, es considerada una fase relativamente fina, que se encuentra entre dos fases (1 y 2), permitiendo el transporte de algunos componentes y reteniendo otros. La fase 1 se llama generalmente “alimentación”, mientras que la fase 2 se denomina “permeado” y está formada por los componentes que atraviesan la membrana y, generalmente, se encuentran bajo presión atmosférica; el “retenido” es la porción de la alimentación retenida en el lado de alta presión.

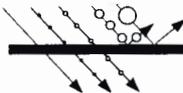
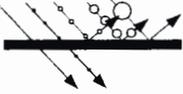
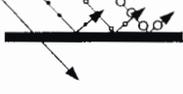
Una clasificación de los procesos que tienen como fuerza impulsora a la presión se realiza sobre la base del tamaño molecular de los componentes que se deben separar. En orden creciente del tamaño de las partículas por separar, estos procesos se denominan: osmosis inversa (*OI*), nanofiltración (*NF*), ultrafiltración (*UF*) y microfiltración (*MF*); el rango de presiones utilizado en cada caso es una característica que diferencia a estos procesos.

Un parámetro importante que permite determinar la selectividad de la membrana de ultrafiltración es el corte de peso molecular denominado “cut-off” o WMCO, el cual se define como aquel peso molecular que es rechazado por la membrana en un 90%. De esta manera, en la tabla II-1, se detalla una clasificación por diámetro promedio de poro de la membrana, por WMCO y por rango de presiones para diferentes procesos de membranas.

Tabla II-1. Clasificación de procesos de membranas cuya fuerza impulsora es la diferencia de presión

<i>Proceso</i>	<i>Fuerza Impulsora</i>	<i>Retenido</i>	<i>Permeado</i>	<i>Aplicación industrial</i>
Microfiltración (<i>MF</i>)	Diferencia de presión 0,1-5 bar	Partículas. Diámetro 400- 20.000 Å WMCO superior 100 kDa	Disolventes; componentes diluidos	Lavado de pigmentos; limpieza y reciclaje de agua-jabón; separación de emulsiones aceite-agua; combinación de extracción sólidos y filtración



Ultrafiltración (<i>UF</i>)	Diferencia de presión 1-10 bar	Partículas, macromoléculas. Diámetro 30- 1000 Å WMCO 1-100 kDa	Disolventes; componentes diluidos con masa molecular pequeña; iones	Concentración y limpieza de productos biotecnológicos; concentración de albúmina, gelatina, suero
				
Nanofiltración (<i>NF</i>)	Diferencia de presión 10-40 bar	Partículas; sustancias diluidas; iones polivalentes. Diámetros de partículas entre 8-80 Å WMCO entre 200-1000 Da	Disolventes; componentes diluidos con masa molecular muy pequeña; iones monovalentes	Limpieza y concentración de productos, como colorantes, productos químicos, productos farmacéuticos; concentración, reciclaje y limpieza de aguas residuales
				
Ósmosis inversa (<i>OI</i>)	Diferencia de presión 10-200 bar	Partículas y todos los componentes diluidos menor de 10 Å y 200 Dalton	Solamente disolventes (agua, metanol, etanol)	Desalinización de agua de mar; limpieza de aguas residuales; reciclaje de productos; concentración de productos
				

2.2.1. Estructura de las membranas cerámicas

Los distintos tipos de membranas se pueden clasificar tomando como parámetros la naturaleza de la membrana, su estructura interna, su estructura externa y los mecanismos de transportes involucrados. En la tabla II-2, se resume una clasificación de las membranas. A continuación, se describen en forma más detallada las membranas inorgánicas, dado que son las utilizadas en este trabajo.

Tabla II-2. Clasificación de membranas (Martínez, 1999; Ochoa, 1997)

	Biológicas		
Naturaleza	Sintéticas	Inorgánicas	Metálicas De vidrio Cerámicas
		Orgánicas	Poliméricas
		Mixtas	Polimérico- cerámicas
Estructura (sintéticas)	Microestructura	Porosidad	Densas Porosas
		Configuración	Simétricas Asimétricas
		Líquidas	
	Macroestructura	Laminares Tubulares Fibras huecas	
Mecanismo de transporte (sintéticas)	Porosas	Flujo fase gaseosa	Tipo Knudsen De flujo viscoso
		Flujo fase líquida	Convectivo-difusivo
	Densas		Adsorción-difusión
	De cambio iónico		Catiónico-aniónico

Las membranas inorgánicas se clasifican en tres grupos principales: metálicas, de vidrio y cerámicas.

Las **membranas metálicas** se obtienen por la sinterización de polvos metálicos de wolframio, molibdeno, níquel, hierro, aluminio, platino, cobre, plata, oro, etcétera. Su principal aplicación es la purificación o separación de gases con alta difusividad (principalmente hidrógeno), la microfiltración y la ultrafiltración. Estas membranas se elaboran con forma geométrica de láminas planas y tubulares.

Las **membranas de vidrio** se preparan a partir del óxido de silicio, y en función de los aditivos añadidos durante su elaboración (boro, fósforo, sodio, etcétera), se pueden obtener distintas propiedades. Se utilizan para mediciones de permeabilidad de gases de bajo peso molecular (hidrógeno, oxígeno, argón) en función de la temperatura.

Las **membranas cerámicas** son las de mayor desarrollo, ya que poseen un amplio campo de aplicación. Se fabrican por combinación de un metal (aluminio, titanio, zirconio) con un no metal, lo que forma óxidos, nitruros o carburos. De todos ellos, los más utilizados son los óxidos metálicos, principalmente óxido de aluminio (alfa o gama alúmina), y los óxidos de zirconio (Marchese y cols., 1995; Martínez, 1999; Ochoa, 1997).

Microestructura de la membrana

Las propiedades de transporte de las membranas, como la permeación y la eficiencia de separación, dependen en gran medida de las características de la estructura interna y de la arquitectura de las membranas; a continuación, se realiza una breve reseña de estas cualidades.

Dependiendo de que contengan o carezcan de orificios, las membranas pueden ser porosas o densas.

Las **membranas porosas** son aquellas en las que su estructura microscópica se puede asemejar a una barrera perforada; esto permite que sea atravesada por aquellos componentes de tamaño inferior al tamaño de los poros de la membrana.

Las **membranas densas** consisten principalmente en una película homogénea a través de la cual se separa una mezcla bajo la acción de una fuerza impulsora de presión, concentración o gradiente de potencial eléctrico. Su mecanismo de transporte depende de la solubilidad y de la difusividad de las moléculas transportadas a través del material. Aunque no tienen poros propiamente dichos, se puede hablar de diámetro de

poro equivalente, considerando, por ejemplo, el mayor tamaño de las moléculas que son capaces de atravesarla. Las membranas inorgánicas densas se elaboran a partir de capas de sólidos metálicos, como las utilizadas para la separación de hidrógeno; o de mezclas de óxidos conductores electrónicos o iónicos, para la separación de oxígeno (Marchese y cols., 1995).

Considerando su arquitectura/configuración microscópica, las membranas porosas se pueden clasificar en simétricas y asimétricas:

Las **membranas simétricas** son aquellas en las que sus propiedades morfológicas (por ejemplo, diámetro de poro, porosidad, tortuosidad) y sus propiedades funcionales (por ejemplo, permeabilidad, retención) no dependen de la cara de la membrana que se elija para realizar el análisis. En la figura 2-1.a. se muestra un esquema de los poros de una membrana simétrica de poros cilíndricos.

Las **membranas asimétricas** poseen propiedades morfológicas y funcionales diferentes en ambas caras de la membrana. Teniendo en cuenta la cantidad de materiales utilizados en la elaboración de las capas que conforman la membrana, se pueden clasificar en homogéneas o compuestas, como se muestra en la figura 2-1.b. y 2-1.c., respectivamente. Las membranas compuestas poseen una estructura de doble capa: una capa fina y una capa porosa; la primera les proporciona las características de permeoselectividad, y su espesor puede ser muy pequeño comparado con el de la otra capa. La capa porosa posee poros de diámetro mucho mayor; por este motivo, no influye en las características de funcionalidad y proporciona resistencia mecánica a la membrana.

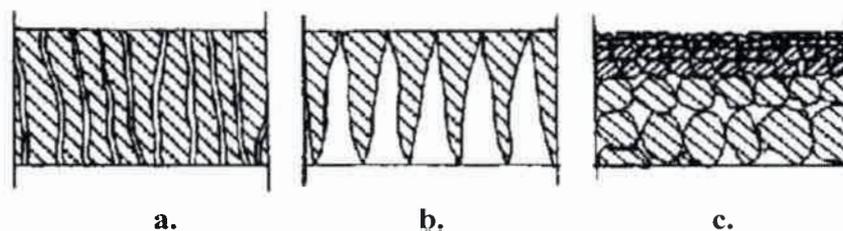


Figura 2-1. Arquitectura de las membranas porosas: a. y b. homogéneas simétrica y asimétrica, respectivamente; c. asimétrica compuesta con poros interconectados (Burggraaf y Cot, 1996)

Macroestructura de la membrana

La mayoría de las membranas cerámicas comerciales poseen dos configuraciones, planas y tubulares. Las planas se ensamblan en módulos de placa y marco utilizando membranas en forma de discos u hojas; y las membranas tubulares en módulos tubulares. En la figura 2-2.a. se muestra una fotografía de membranas cerámicas tubulares simples, y en la figura 2-2.b. las membranas planas de disco.

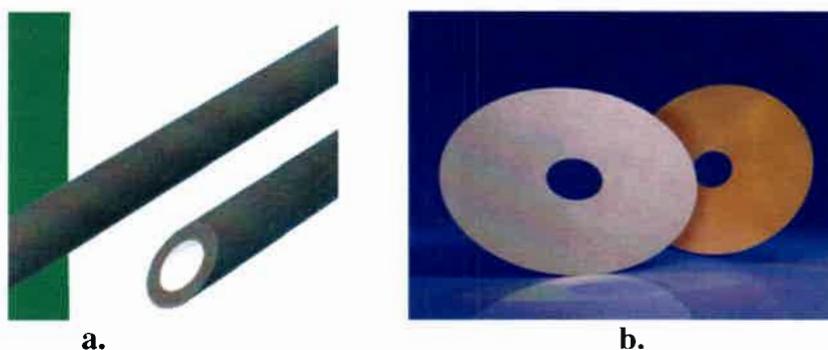


Figura 2-2. Membranas cerámicas con forma: **a.** tubulares (Orelis, Francia, 28 de julio de 2009) y **b.** discos (Spintek, EE. UU., 28 de julio de 2009)

Para incrementar el área por unidad de volumen del elemento de membrana se busca que estas posean altas relaciones área de flujo/volumen. Como se muestra en la figura 2-3, se han desarrollado elementos monolíticos multicanales, los cuales pueden ser combinados en un módulo y formar un panel de elementos de permeación. Se han reportado relaciones área de flujo/volumen para tubos simples de entre 30-250 m^2/m^3 y para monolíticos multicanales de entre 130-400 m^2/m^3 , y por encima de 800 m^2/m^3 para paneles de monolíticos multicanales (Li, 2007).

Para mayores incrementos de la densidad de empaquetamientos, se utilizan los módulos de membranas de fibras huecas, como se muestra en la figura 2-4. Estos módulos ofrecen altas densidades de empaquetamiento, alrededor de 9000 m^2/m^3 , comparado con densidades de 30-500 m^2/m^3 para las membranas de planas y tubulares. El mayor desafío en la preparación de membranas de fibras huecas radica en la necesidad de vencer la fragilidad física asociada con los materiales cerámicos, especialmente para aplicaciones a altas temperaturas.



Figura 2-3. Membranas cerámicas multicanales monolíticas (Hitech, China, 28 de julio de 2009)



Figura 2-4. Módulo y membrana cerámica de fibra hueca (Hyflux, Singapur, 28 de julio de 2009)

La membrana utilizada para el desarrollo de este trabajo es una membrana tubular cerámica de óxido de zirconio compuesta por un soporte poroso de carbono sobre el que se deposita la capa activa de óxido de zirconio. En la figura 2-5, se muestra una microfotografía de SEM (siglas en inglés de Microscopio de Barrido Electrónico) de una membrana de óxido de zirconio Carbosep tipo M2 de WMCO 15 KDa. En la figura 2-5.a. se observa un corte transversal de la membrana, esto permite apreciar las dos capas que forman la membrana: la capa activa de óxido de zirconio (COCHE) y el soporte poroso de carbono (SUPPORT); y en la figura 2-5.b. se observan tres microfotografías de la superficie activa con diferentes resoluciones: 100X, 10kX y 25,4kX, de izquierda a derecha, respectivamente.

En la membrana cerámica de óxido de zirconio, su estructura cristalina compacta, sus fuertes uniones químicas y su alta resistencia le proveen estabilidad química, mecánica y térmica. Respecto de la estabilidad química, puede considerarse al óxido de zirconio como un anfótero, ya que es resistente tanto al ataque de ácidos como de bases, característica que comparte con la alúmina (Al_2O_3) (Bhave, 1991).

La macroestructura de la membrana utilizada en este trabajo es tubular, a escala laboratorio y se analizan sistemas de una única membrana dentro de un módulo tubular diseñado para ésta.

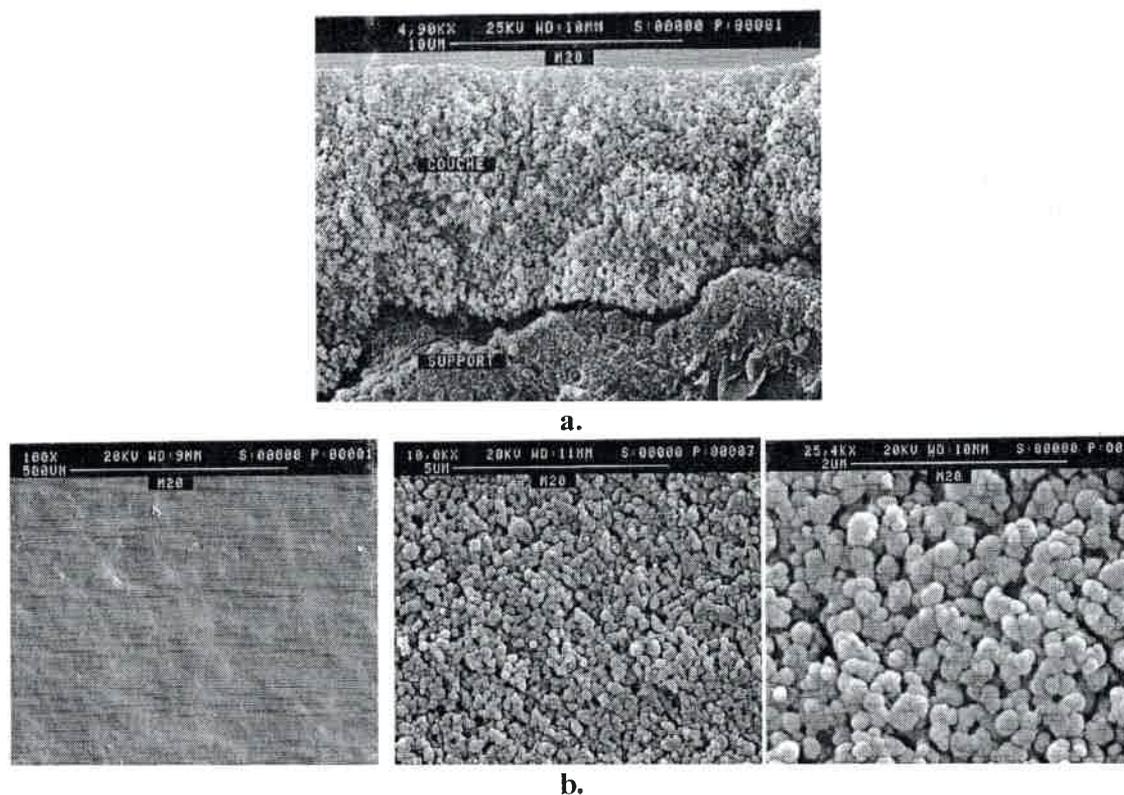


Figura 2-5. Microfotografías SEM de una membrana de ZrO_2 tipo M2. a. Corte transversal y b. superficie activa (resoluciones: 100X, 10kX y 25,4kX, de izquierda a derecha, respectivamente)

2.2.2. Configuraciones de flujo

El diseño del módulo de membrana es una etapa importante en los procesos de separación con membranas. Al analizar las diferentes configuraciones posibles, se deben tener en cuenta las necesidades mecánicas e hidrodinámicas, para así definir el sistema apropiado para el desarrollo del trabajo.

De esta manera, se establecen dos configuraciones: de flujo cruzado (*cross-flow*) y de extremo cerrado (*dead-end*). Las diferencias más importantes entre estas son: la dirección relativa entre el flujo alimentado y el flujo permeado, y la cantidad de corrientes de proceso. En la figura 2-6, se muestran las dos configuraciones de flujo. En el arreglo de extremo cerrado, hay dos corrientes de proceso: la alimentación y el

permeado; ambas poseen la misma dirección: son perpendiculares a la membrana. En las distribuciones de flujo cruzado, hay tres corrientes: alimentación, permeado y retenido; y la dirección del flujo alimentado es paralelo a la membrana y perpendicular al permeado (Zeman y Sydney, 1996; Li, 2007).

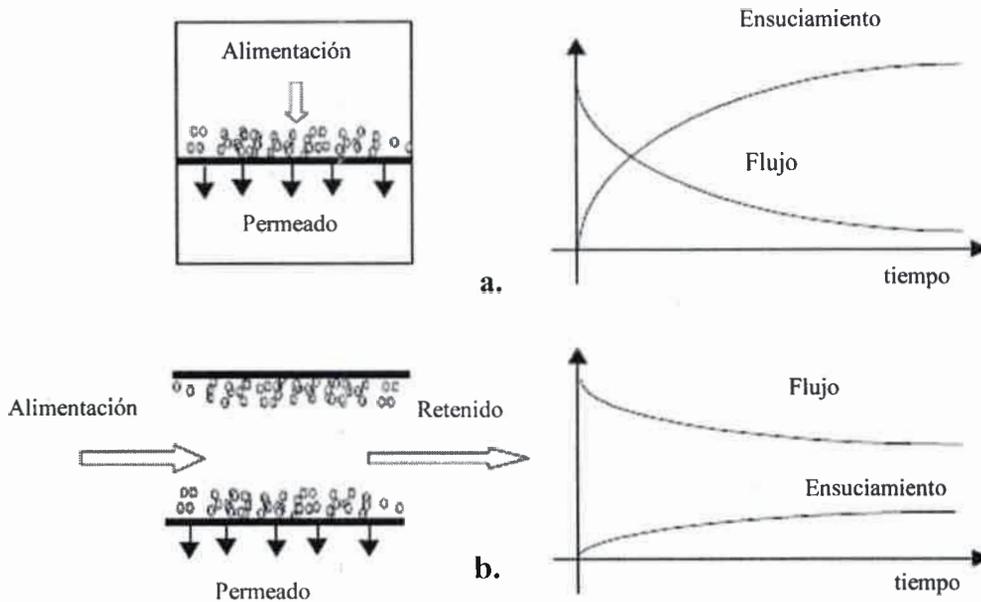


Figura 2-6. Configuraciones de flujo en la UF: a. sistema de extremo cerrado y b. sistema de flujo cruzado (Li, 2007)

Para el desarrollo de esta investigación, se optó por un sistema de flujo cruzado, ya que ofrece la ventaja de minimizar los fenómenos superficiales responsables de la polarización de concentración y del ensuciamiento de la membrana (figura 2-6). Esta característica se debe a que el flujo tangencial a la membrana produce turbulencia y arrastre de partículas a través de la corriente de retenido, corriente que no se encuentra en los sistemas de extremo cerrado, lo que permite mayores velocidades de transferencia de masa y menos ensuciamiento.

2.3. Fenómenos de transporte en la membrana

Generalmente, al considerar el transporte de soluto y de solvente, en los procesos de separación con membranas en fase líquida, se distinguen tres tipos de fenómenos que se desarrollan:

- ⊗ en cercanías de la cara activa de la membrana (polarización);
- ⊗ en las interfases (ensuciamiento) y
- ⊗ dentro de la estructura de la membrana (transporte interno de masa).

Los fenómenos de polarización y de ensuciamiento son controlados principalmente por la cinética de transferencia de masa y por la hidrodinámica del sistema; y el transporte interno de masa es controlado por el equilibrio termodinámico (Burggraaf y Cot, 1996).

2.3.1. Polarización por concentración

El fenómeno de polarización por concentración puede analizarse considerando la capacidad de las membranas de transportar un componente más rápidamente que a otros y de retener parcial o totalmente a algunos; esto provoca la acumulación de moléculas retenidas en la superficie de la membrana (capa de soluto altamente concentrada) que ejercen resistencia a la transferencia de masa. Esta alta concentración de soluto cercana a la membrana genera una retrodifusión del soluto desde la pared hacia seno del líquido. En estas condiciones, el flujo permeado es fuertemente influenciado por la retrodifusión; este fenómeno es el responsable de la disminución de flujo permeado a poco tiempo de iniciar la experiencia de permeación, para MF, UF y NF. Este efecto se controla ajustando las condiciones de diseño y de operación del sistema.

Asociada con la polarización por concentración, se encuentra la formación de capa de gel. Que esto ocurra depende de la concentración de moléculas de soluto adyacente a la superficie de la membrana (C_g). Cuando dicha concentración es lo suficientemente alta como para igualar la concentración en la pared de la membrana (C_w), entonces se forma una capa de moléculas de soluto denominada "capa de gel" cuya concentración es igual a C_w . La figura 2-7 ilustra el perfil de concentraciones de un soluto bajo el efecto de formación de capa de gel, las concentraciones del soluto en la alimentación, capa de gel, pared y permeado son: C_f , C_g , C_w y C_p , respectivamente.

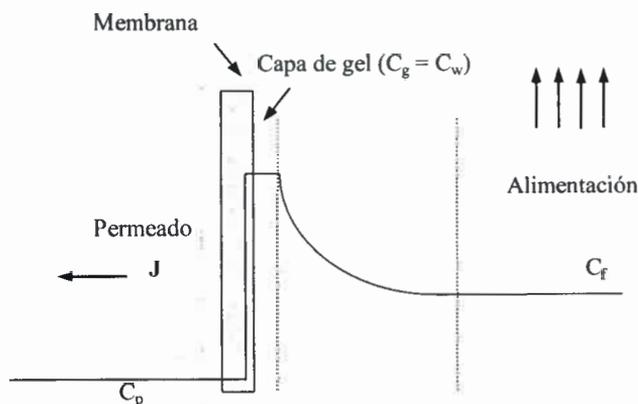


Figura 2-7. Esquema de concentración de soluto en la interfase membrana/solución bajo el fenómeno de capa de gel

2.3.2. Ensuciamiento de la membrana

Uno de los factores limitantes en las aplicaciones industriales de microfiltración y de ultrafiltración es el ensuciamiento de la membrana, que se caracteriza por una alteración irreversible de la membrana y que es causado por interacciones físicas y/o químicas específicas entre la membrana y los componentes presentes en las corrientes de proceso. Por lo general, este fenómeno se manifiesta con declinación del flujo permeado y alteración en la selectividad de la membrana; estos cambios continúan en el tiempo y, eventualmente, requieren limpiezas extensivas o recambio de la membrana.

Con frecuencia, los efectos que el ensuciamiento causa sobre el flujo permeado y sobre la selectividad de solutos son muy similares a los asociados con la polarización por concentración. Sin embargo, la polarización es un fenómeno reversible que puede ser controlado ajustando las condiciones de operación del sistema. Además, la velocidad y el alcance del ensuciamiento es una función que se debe plantear utilizando mecánica de fluidos. Por otro lado, los cambios en las propiedades de la membrana causados por ensuciamiento y por la polarización por concentración pueden frecuentemente ser revertidos por retrolavado a altas velocidades de flujo cruzado y con limpiezas químicas.

En principio, todos los componentes que se encuentran en las corrientes de proceso pueden ensuciar la membrana. La naturaleza y el alcance del ensuciamiento son determinados por las características físicas y químicas de los componentes de la

membrana. En muchos sistemas, las especies causantes de efectos de ensuciamiento están presentes en cantidades de trazas, con concentraciones virtualmente independientes de los componentes principales involucrados en la separación.

En la figura 2-8, se ilustra la variación de flujo permeado en función del tiempo de avance de una experiencia de ultrafiltración. Así, la influencia de la polarización por concentración ocurre al comienzo de la experiencia (véanse (ii) y (iii) en figura 2-8) y trae aparejado una disminución del flujo permeado como respuesta al ordenamiento y a la concentración de moléculas en cercanías de la pared de la membrana.

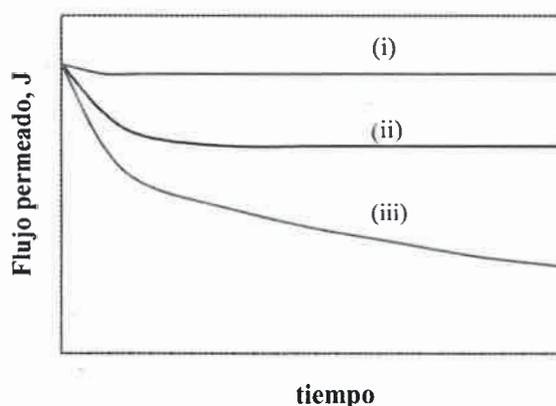


Figura 2-8. Esquema de flujo permeado en función del tiempo para: (i) solvente puro; y soluciones (ii) bajo los efectos de polarización y (iii) bajo los efectos de polarización y de ensuciamiento

A medida que el proceso de ultrafiltración avanza, las disminuciones en el flujo permeado se asocian a los fenómenos responsables del ensuciamiento de la membrana (véase (iii) en figura 2-8), siendo la adsorción de componentes de la alimentación (sobre la superficie de la membrana y los poros) y el bloqueo u obstrucción de poros los fenómenos asociados a este comportamiento.

La adsorción, denominada adsorción primaria, ocurre antes de que la presión de transmembra haya sido aplicada y de que el proceso de ultrafiltración se inicie; y tan pronto como la solución de alimentación entra en contacto con la superficie de la membrana, las moléculas de soluto se adsorben en la superficie y en el interior de los poros superficiales de la membrana, como se muestra en la figura 2-9.a. La intensidad del fenómeno depende de factores tales como: la naturaleza del material de la membrana, el tipo de soluto y su concentración.

El bloqueo de poros se da cuando existe una adsorción anormal en la superficie o en los poros, la figura 2-9.b. ilustra este fenómeno. El bloqueo de poros genera una resistencia adicional al flujo y disminuye la eficiencia de ultrafiltración.

En la figura 2-9.c. y d. se ilustran los fenómenos de polarización y formación de la capa de gel, respectivamente.

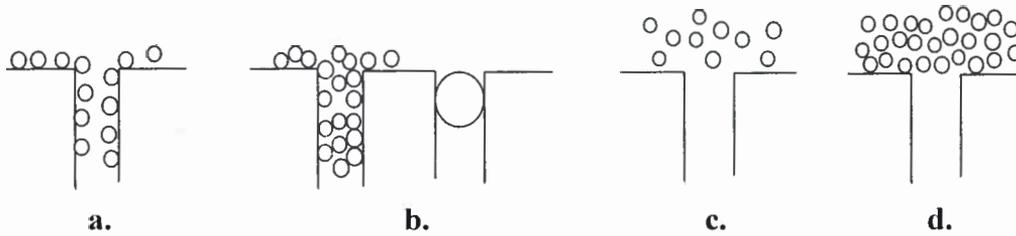


Figura 2-9. Fenómenos presentes en los procesos de separación con membranas: a. adsorción, b. bloqueo de poros, c. polarización por concentración y d. formación de la capa de gel

2.4. Modelo de transporte a través de membranas de ultrafiltración

El transporte de materia en membranas de ultrafiltración corresponde al mecanismo de flujo viscoso a través de un medio poroso. El flujo permeado de un solvente puro a través de una membrana de UF puede modelarse mediante la ley de Hagen-Poiseuille; asumiendo que todos los poros tienen el mismo radio, puede expresarse como:

$$J_v = \left(\frac{\varepsilon r_0^2}{8 \delta_{m,0}} \right) \times \frac{TMP}{\mu} \quad (2.1)$$

donde ε es la porosidad de la membrana; $\delta_{m,0}$ el espesor de la capa activa de la membrana o longitud de los poros; r_0 el radio de poro de la membrana limpia; y μ la viscosidad del fluido que alimenta a la membrana.

Algunas suposiciones han sido realizadas para obtener la ecuación anterior:

- ⊗ el flujo a través de los poros es laminar, suposición válida considerando el pequeño tamaño de éstos y su distribución en la membrana,
- ⊗ densidad el fluido constante,

- ⊗ flujo independiente del tiempo, estado estacionario,
- ⊗ fluido newtoniano

De acuerdo a este modelo, el flujo de solvente es directamente proporcional a la fuerza impulsora (*TMP*) e inversamente proporcional a la μ y el espesor de la membrana. Los diferentes parámetros característicos de la membrana de la ecuación (2.1) pueden resumirse en una constante, obteniéndose la conocida ley de Darcy para flujo unidireccional:

$$J_v = \frac{TMP}{\mu} \times \frac{1}{R_{m,0}} \quad (2.2)$$

donde $R_{m,0}$ es la resistencia intrínseca de la membrana. A menudo la inversa de resistencia es referida como permeabilidad del solvente (L_h) dada por:

$$L_h = \frac{1}{R_{m,0}} \frac{1}{\mu} = \frac{J}{TMP} \quad (2.3)$$

La $R_{m,0}$ no depende de la composición de la alimentación o de la presión aplicada. De cualquier manera cuando se trabaja con soluciones en lugar de solvente puro, el comportamiento observado es diferente y el flujo permeado puede ser descrito con el modelo de resistencias en serie de la siguiente forma:

$$J_v = \frac{TMP}{\mu} \times \frac{1}{R_{Total}} \quad (2.4)$$

donde R_{Total} es la suma de las resistencias responsables de la polarización por concentración (R_p); del ensuciamiento de la membrana (R_f); y de la resistencia intrínseca de la membrana ($R_{m,0}$).

$$R_{Total} = R_{m,0} + R_f + R_p \quad (2.5)$$

En este trabajo se considera la suma de las resistencias de ensuciamiento y polarización denominándola resistencia de ensuciamiento (R_f+R_p).

2.4.1. Efectos de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado

En los procesos de MF y de UF, en las experiencias de permeación con solvente puro normalmente se observa una relación lineal entre flujo permeado (J) y la presión de transmembrana (TMP), como se muestra en la figura 2-10 (i).

Cuando se utilizan soluciones, la presencia de solutos genera una serie de resistencias, por lo cual el flujo a través de la membrana suele presentar una desviación a este comportamiento lineal. Cuando la presión se aumenta, el flujo permeado incrementa, pero después que se ha alcanzado una presión mínima, el flujo no aumenta con el incremento de la presión, este flujo máximo es llamado flujo límite (J_{∞}). La figura 2-10 (ii) y (iii) muestra este comportamiento, el que puede resumirse como:

- ⊗ a bajas presiones, bajas concentraciones de alimentación y altas velocidades de flujo alimentado (condición en donde los efectos de polarización son mínimos) los flujos serán afectados por la presión de transmembrana,

- ⊗ las desviaciones del modelo lineal flujo-presión serán observados a altas presiones, independientemente de las otras condiciones operativas (efecto de polarización por concentración),

- ⊗ la independencia del flujo con la presión se logra cuando el flujo alimentado es bajo y la concentración de alimentación alta (consolidación de la capa gel-polarizada).

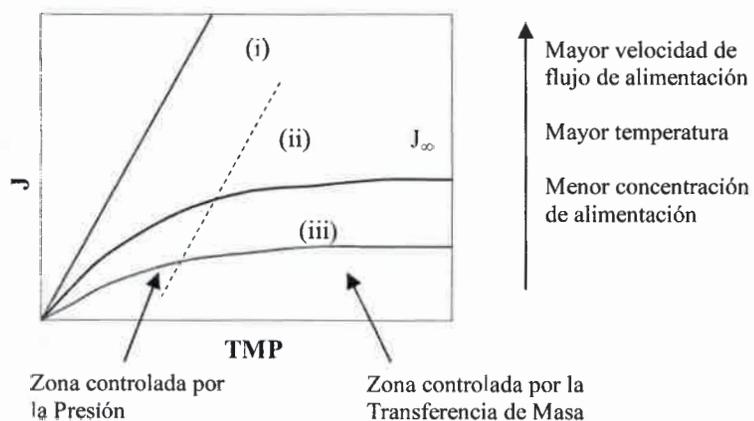


Figura 2-10. Flujo permeado en función de la presión de transmembrana para: (i) solvente puro, (ii) y (iii) soluciones

El fenómeno de adsorción de componentes sobre la superficie de la membrana y en los poros se ilustra en la figura 2-10. Se observa la variación de flujo de permeado en función de TMP para un solvente puro (i) y para dos soluciones de concentraciones crecientes (ii) y (iii), respectivamente. La adsorción provoca una disminución en la pendiente de la curva J frente a TMP (en la región de relación lineal) debido al efecto de adsorción de componentes en la superficie y en los poros de la membrana (Bhave, 1991).

2.4.2. Interacción fluido-membrana: afinidades polares

Con la finalidad de analizar los fenómenos responsables de variaciones en el rendimiento de separación durante el proceso de ultrafiltración con membranas porosas cerámicas, es importante conocer la influencia que poseen las diferentes características físicas y químicas de la membrana y del fluido sobre los parámetros de operación del sistema. A partir de modelos empíricos y semiempíricos, se ha logrado demostrar que la permeación de compuestos orgánicos a través de membranas poliméricas no se basa únicamente en el modelo flujo viscoso o difusión molecular simple, sino que depende de parámetros adicionales, debido a fenómenos de interacción entre el solvente y la membrana, como la tensión superficial, las interfases hidrofílica-hidrofóbicas (Guizard y cols., 2002). En cuanto a las membranas cerámicas porosas, se pueden observar desviaciones respecto del comportamiento esperado cuando se realiza la permeación de solventes orgánicos. Los fenómenos responsables de estas desviaciones son estudiados actualmente por investigadores que realizan análisis sobre sistemas no acuosos (Font y cols., 1996; Dafinov y cols., 2002; Tsuru y cols., 2001, 2003, 2004; Guizard y cols., 2002; Bothun y cols., 2008); entre los efectos más importantes por analizar se encuentran las interacciones interfaciales entre la superficie de la membrana y el fluido, debido a que investigaciones recientes han evidenciado la influencia de solventes (como agua, alcoholes y compuestos aromáticos) sobre la capacidad de permeación de las membranas cerámicas debido a interacciones físico-químicas con la superficie de la membrana.

Font y cols. (1996) analizaron las disminuciones en la permeabilidad de agua después de las experiencias de permeación con solventes orgánicos (alcoholes y solventes aromáticos no polares). Los resultados obtenidos para una membrana de γ -alúmina (diámetro de poro promedio de 100 Å) permiten evidenciar la adsorción

irreversible de alcoholes (compuestos polares), denominada “adsorción química” o “quimiosorción”, sobre los sitios ácidos de la membrana y la consiguiente formación alcóxidos estables hasta temperaturas de 300 °C. Como así también, el efecto de un solvente no polar (ciclohexano), el que se quimiosorbió sobre la superficie de alúmina. Posteriormente, realizaron un tratamiento térmico a la membrana ($T = 500$ °C) y como resultado obtuvieron una recuperación y un aumento de la permeabilidad de agua del 9% por encima de la obtenida inicialmente con la membrana nueva, lo que indicó una completa remoción de los compuestos quimiosorbidos y una posible alteración en la estructura de la membrana.

Dafinov y cols. (2002) han estudiado la modificación de la capa activa de una membrana compuesta de γ -alúmina (diámetro de poro nominal de 8,1 nm) utilizando alcoholes. Modificaron las características hidrofílicas de la membrana por reacción de la capa activa con alcoholes primarios y secundarios, logrando obtener membranas con características hidrofóbicas. Comprobando la estabilidad de las membranas modificadas con la permeación de soluciones ácidas, lograron una mayor estabilidad para la membrana modificada con etanol. Recuperaron la permeabilidad original del agua luego de calentar la membrana a 250 °C.

Tsuru y cols. (2003 y 2004) investigaron la influencia del contenido de agua en los solventes orgánicos sobre la permeación de estos a través de una membrana de nanofiltración de silicio-zirconio (preparada por el método sol-gel en proporción 9/1). Concluyendo que el agua contenida en el solvente (hexano), con concentraciones entre 10-100 ppm, es adsorbida sobre la superficie de la membrana cerámica hidrofílica, pues contiene grupos silanol en la interfase sólido-líquido. La adsorción provoca una disminución en el tamaño de poros, lo que altera negativamente la permeación del solvente. Al mismo tiempo, puede ocurrir la formación de meniscos de agua adsorbida dentro de los microporos, lo cual bloquea la permeación del solvente sobre estos si la presión de operación del sistema no supera la presión mecánica necesaria para eliminar dichos meniscos. La ecuación de Kelvin-Laplace permite calcular esta presión:

$$TMP = \frac{4 \gamma_{s-w} \cos \theta}{d} \quad (2.6)$$

donde TMP es la diferencia de presión necesaria para eliminar los meniscos; γ_{s-w} es la tensión interfacial entre el solvente y el agua; θ es el ángulo de contacto entre la superficie de sólido y el líquido; y d es el diámetro de poro.

Por otra parte, realizaron modificaciones superficiales sobre las membranas antes mencionadas, por reacción con trimetil-cloro-silano (TMCS) y lograron membranas con características más hidrofóbicas, lo que facilita la permeación de solventes orgánicos.

Guizard y cols. (2002) realizaron estudios que les permitieron identificar las principales interacciones que influyen en la permeación de solventes orgánicos a través de óxidos cerámicos. Consideraron las superficies de los óxidos cerámicos como superficies altamente enérgicas para la permeación líquidos no polares. En caso de sustratos porosos, la presión capilar es el parámetro que generalmente se usa para describir la penetración de los líquidos en los poros; para el tamaño de poros más pequeños (submicrónicos), debe considerarse una contribución adicional: la presión de desunión o variación de densidad, que es el resultado del ordenamiento molecular de moléculas de solvente en la interfase del sólido. Considerando estas contribuciones, se pudieron explicar las desviaciones a la Ley de Darcy. Los resultados mostraron buena concordancia con los conceptos de energía interfacial. La permeación específica para cada par solvente/membrana puede ser explicada por la relación que existe entre las propiedades ácido/base de la superficie de los óxidos cerámicos y la energía superficial del sólido.

Bothun y cols. (2008) analizaron la influencia de solventes orgánicos y las interacciones superficiales sobre la permeabilidad de membranas cerámicas asimétricas mesoporosas (con diámetros promedios de poros entre 8,2 y 33,2 nm), tortuosas y no tortuosas. Para ello, propusieron ciclos de permeación pre-agua/solvente/pos-agua con la finalidad de contabilizar las diferencias estructurales entre las membranas y de medir el efecto del solvente residual sobre la permeabilidad de agua. Sus resultados sugieren que, tanto para las membranas tortuosas como para las no tortuosas, las permeabilidades de 1-butanol y ciclohexano se ven afectadas por la adsorción superficial y por un incremento en la presión de desunión debido a las fuerzas de solvatación. La adsorción y las fuerzas de solvatación son del mismo orden de magnitud que el radio de poro de la membrana, lo que indica la importancia de estos fenómenos

CAPÍTULO 3: PERMEABILIDAD DEL SOLVENTE

3.1. Introducción

En la extracción de aceite por solvente desde las semillas oleaginosas, tradicionalmente se utiliza como solvente el hexano. Este solvente orgánico influye en la eficiencia del proceso de desgomado con membranas, debido a que interacciona con la superficie de la membrana (Tsuru y cols., 2000, 2001, 2003, 2004; Dafinov y cols., 2002; García y cols., 2005; Font y cols., 1996; Bothun y cols., 2008). Por ello, en el presente capítulo, se presenta:

- ☉ La metodología seguida para la realización de los ensayos experimentales de permeación de hexano.

- ☉ La influencia de la adsorción de hexano sobre la superficie activa y en los poros de la membrana (analizando el flujo másico permeado de hexano en función del tiempo para experiencias en orden creciente, de 1 a 5 bar, y en orden decreciente, de 5 a 1 bar, de presiones de transmembra).

- ☉ El análisis de los efectos de la temperatura y de la presión de transmembra en el flujo permeado en estado pseudoestacionario de hexano para poder comprender el mecanismo de permeación del solvente a través de esta membrana de ultrafiltración.

- ☉ El análisis de los resultados obtenidos a través del modelo de Hagen-Poiseuille (mecanismo de transporte de flujo viscoso), que permite calcular la resistencia de la membrana y evaluar los fenómenos que intervienen en el proceso de permeación.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Equipo de permeación

En la figura 3-1, se muestra una representación del equipo de ultrafiltración diseñado y construido para este trabajo; este equipo opera con una configuración de flujo cruzado. La alimentación es almacenada en un tanque de acero inoxidable de 18 litros de capacidad, recubierto externamente con material de aislación térmica; la temperatura de trabajo del sistema se acondiciona mediante un serpentín por el cual circula agua (corriente A₁) proveniente de un baño termostático, Cole-Parmer, modelo 12108-15.

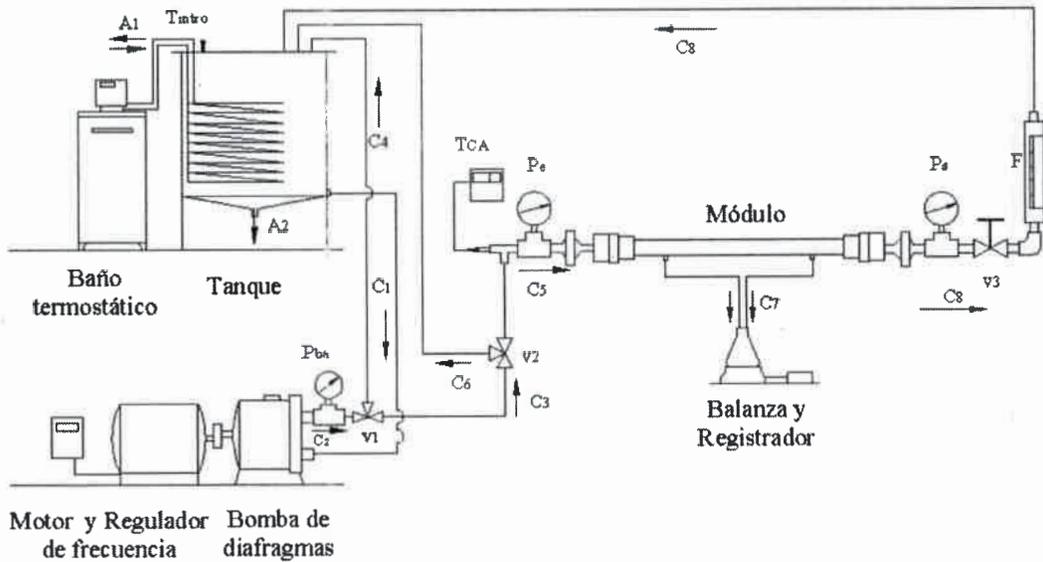


Figura 3-1. Esquema del sistema de permeación

A la salida del tanque, se conecta una bomba de desplazamiento positivo de diafragma, antiexplosiva y resistente a solventes, Hydra-cell Warnner Engineering Inc., modelo D-10-I, la cual alimenta el fluido al módulo tubular, donde se aloja la membrana. La regulación del caudal y la presión de la bomba se realizan mediante un variador de frecuencias del motor de la bomba, motor Weg, modelo 0280.1400, y un variador de velocidad Schneider Electric, modelo ATV11 E/U.

A la salida de la bomba, un manómetro (P_{ba}) permite visualizar su presión de trabajo, y una válvula de regulación de la presión de tres vías (v_1), Hidra-Cell, modelo C22 AB, permite regular con precisión la presión de trabajo del sistema. Esta válvula de regulación está conectada a una válvula de tres vías (v_2) de acero inoxidable que se usa como derivación del módulo en caso de necesidad de limpieza de la bomba, de calentamiento del sistema, etcétera.

El fluido circula por el interior de la membrana tubular contenida en el módulo; el permeado fluye hacia el medio externo (a presión atmosférica) debido a la fuerza impulsora, que es la diferencia de presión entre el interior de la membrana y el permeado. El retenido es recirculado al tanque de alimentación.

Tabla III-1. Nomenclatura del diagrama del equipo de permeación de la figura 3-1

<i>Denominación</i>	<i>Descripción</i>
P_{ba}	Manómetro. Mide la presión del fluido a la salida de la bomba. Rango de medición: 0-8 bar.
P_e	Manómetro. Mide la presión del fluido en la entrada del módulo. Rango de medición 0-10 bar.
P_s	Manómetro. Mide la presión del fluido en la salida del módulo. Rango de medición 0-10 bar.
v_1	Válvula de regulación de la presión de la bomba. Regula el flujo de fluido que circula desde la bomba hacia el módulo, derivando la corriente C_2 en dos corrientes: la que se dirige al módulo (C_3) y la de retorno al tanque (C_4).
v_2	Válvula de tres vías. Permite la derivación del fluido hacia el tanque de alimentación (C_6) o hacia el módulo de permeación (C_5).
v_3	Válvula de regulación de caudal del fluido.
T_{CA}	Termocupla. Mide la temperatura del fluido en la entrada en el módulo.
T_{MTRO}	Termómetro. Mide la temperatura del fluido en el interior del tanque.
F	Flotámetro. Instrumento de medición de caudal.
C_1	Corriente de alimentación a la bomba.
C_2	Corriente de salida de la bomba.
C_3	Corriente de salida de v_1 hacia el sistema.
C_4	Corriente de derivación del sistema, generada por v_1 .
C_5	Corriente alimentación a la celda.
C_6	Corriente de derivación del sistema, generada por v_2 .
C_7	Permeado.
C_8	Retenido.
A_1	Corriente de agua del baño termostático.
A_2	Corriente de desalojo del fluido del tanque.

En la entrada al módulo, se colocó una termocupla (T_{CA}), TES 1302 modelo Tipo K, y un manómetro (P_e), que permiten medir la temperatura y la presión a la entrada en el módulo. En su descarga hacia el tanque, flujo retenido, un manómetro

mide la presión de salida del módulo (P_s). Seguido por una válvula de regulación de caudal (v_3) y un medidor de caudal (F), flotámetro Bruno Schillig modelo T 25-I. El flujo permeado se recolecta desde conexiones laterales del módulo en un erlenmeyer montado sobre una balanza, Scientech modelo SL 600, con tablero y registrador; esta balanza permite obtener la masa acumulada permeada a intervalos de tiempos especificados por el operador. Los tubos utilizados en estas conexiones fueron de material flexible de acrílico, resistente a solventes.

En la figura 3-2, se encuentra el diseño del módulo de acero inoxidable de flujo tangencial, diseñado con capacidad para una membrana tubular de una longitud de 40 cm y de área efectiva de membrana de $0,0075 \text{ m}^2$. Las características de la membrana utilizada, Carbosep tipo M2 WMC0 nominal 15 kDa, se encuentran detalladas en la tabla III-2 a partir de las especificaciones dadas por el fabricante, Rhodia Oreilis, Francia.

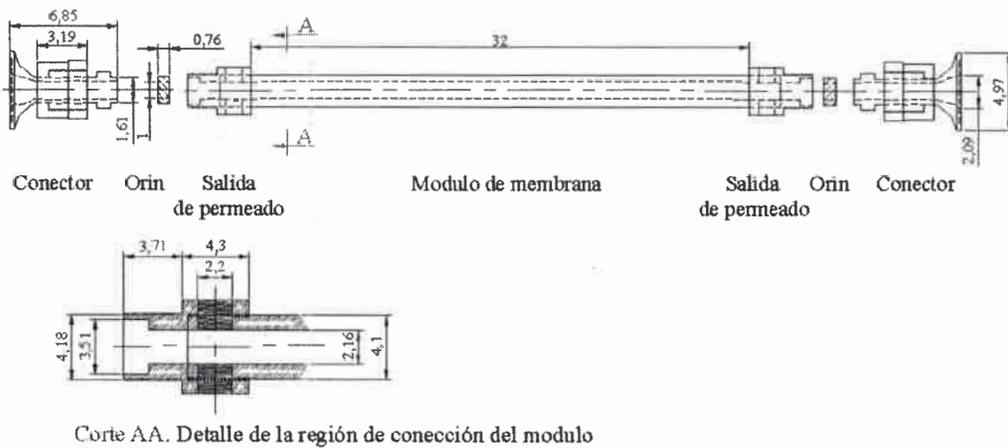


Figura 3-2. Esquema de diseño del módulo de acero inoxidable

Tabla III-2. Datos de catálogo del elemento de membrana Carbosep tipo M2, Rhodia Orelis, Francia

Diámetro externo: 10 mm	Soporte: carbono
Diámetro hidráulico interno: 6 mm	Capa de material activo: ZrO ₂
Longitud de la membrana: 400 mm	Cut-off: 15.000 Daltons
Presión de servicio: hasta 14 bar	Denominación del fabricante: M2
pH: 0 a 14	
Esterilización con vapor a 121 °C: sí	
Esterilización con oxidantes: sí	
Solventes/radiación: no afectan	
Temperatura operación: hasta 100 °C	

3.2.2. Equipo de limpieza

En la figura 3-3 se observa el diagrama del equipo utilizado, diseñado y montado para esta investigación, para la limpieza de la membrana. Este equipo consta de un reservorio de capacidad aproximada de 20 litros, y una termocupla colocada en el interior del reservorio permite medir la temperatura de la solución. Un baño termostático, Thermomix 1441, conectado a un serpentín colocado en el interior del reservorio de alimentación, permite regular y mantener la temperatura del sistema en el valor deseado. Una bomba centrífuga antiexplosiva, Grundfos CRN-220, impulsa el fluido hasta el módulo, a través de conexiones flexibles resistentes a ácidos y bases diluidas; y un manómetro mide la presión al ingreso del módulo (P_m). A la salida del módulo se coloca una válvula de apertura-cierre (v_4) para el paso del fluido retenido al tanque de alimentación. El permeado es recolectado por los laterales del módulo en un recipiente adecuado.

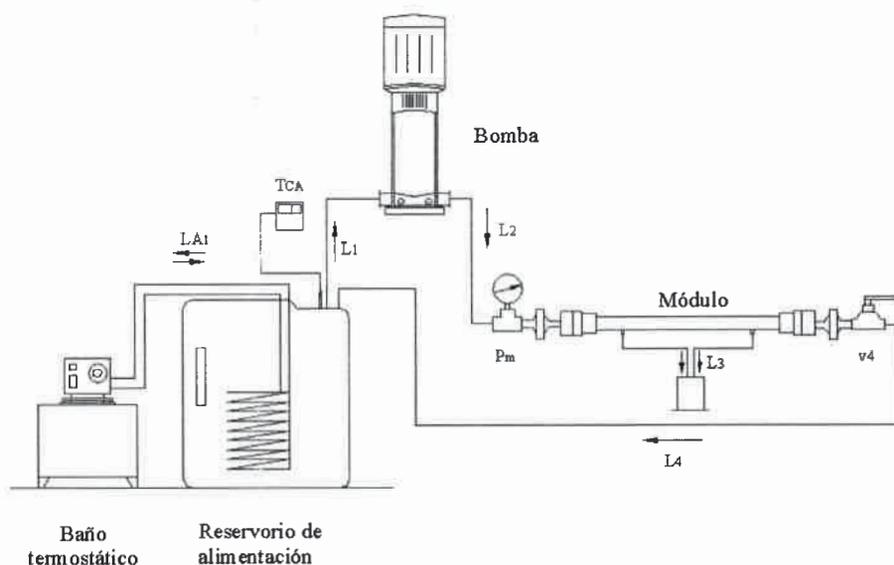


Figura 3-3. Diagrama del sistema de limpieza

Tabla III-3. Nomenclatura del esquema del equipo de limpieza de la figura 3-3

<i>Denominación</i>	<i>Descripción</i>
T_{CA}	Termocupla. Mide la temperatura dentro del reservorio de alimentación
P_m	Manómetro. Mide la presión del fluido en la entrada del módulo. Rango de medición 0-4 bar
v_4	Válvula de regulación de la presión y del caudal de fluido
L_1	Corriente de alimentación a la bomba
L_2	Corriente de salida de la bomba
L_3	Permeado
L_4	Retenido
L_{A1}	Corriente de fluido de acondicionamiento de temperatura del sistema

3.2.3. Parámetros y variables a determinar

El **flujo permeado** (J), en unidades de $[\text{kg}/\text{h}\cdot\text{m}^2]$, es el flujo másico permeado de hexano y se calcula utilizando la ecuación (3.1):

$$J = \frac{\Delta m_p}{\Delta t \times A_m} \quad (3.1)$$

donde Δm_p es la variación de masa permeada en el período de tiempo Δt , y A_m es el área efectiva de la membrana disponible para la permeación, que es $0,0075 \text{ m}^2$.

El **flujo permeado pseudoestacionario** (J^*), en unidades de $[\text{kg}/\text{h}\cdot\text{m}^2]$, es el flujo másico permeado de hexano obtenido a los 120 minutos de experiencia.

Flujo volumétrico permeado (J_v), en unidades de $[\text{l}/\text{h}\cdot\text{m}^2]$, es el flujo volumétrico de permeado por unidad de superficie de membrana útil; se evalúa a partir de la ecuación (3.2):

$$J_v = \frac{J}{\rho} \quad (3.2)$$

donde ρ es la densidad del fluido a una temperatura dada.

Presión de transmembrana (TMP), en unidad de $[\text{bar}]$, es la diferencia de presión a través de la membrana entre el lado de la alimentación (y retenido) $((P_e + P_s)/2)$ hacia el lado del permeado (P_{atm}). Debido a que los manómetros proporcionan presiones relativas a la presión atmosférica, la expresión se reduce a:

$$TMP = \left(\frac{P_e + P_s}{2} \right) \quad (3.3)$$

Permeabilidad del solvente (L_h), en unidades de $[\text{kg}/\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}]$, es el flujo permeado de solvente por unidad de presión de transmembrana, es un parámetro relacionado con las propiedades intrínsecas del sistema membrana-solvente, mediante la

ecuación (3.4). Se evalúa a partir de los datos experimentales de flujo permeado en función de la presión de transmembra, mediante la regresión lineal de la relación J^* vs TMP.

$$L_h = \frac{J^*}{TMP} \quad (3.4)$$

3.3. Determinación de permeabilidad de hexano

En las experiencias de permeación con solvente se utilizó hexano de calidad analítica, se midió el flujo permeado a distintas presiones de transmembra y temperaturas. Las condiciones operacionales fueron: temperatura (T) de 30, 40 y 50 °C; y presión de transmembra (TMP) de 1, 2, 3 y 5 bar, se mantuvo constante la velocidad tangencial en $0,9 \pm 0,1$ m/s. Las experiencias se realizaron con tres membranas con las mismas características (membrana cerámica comercial tipo M2, Rodia Orelis, Francia) descrita en el punto 3.2.1 y tabla III-2.

3.3.1. Procedimiento experimental para las medidas de flujo permeado de hexano

Para realizar las medidas de flujo de solvente a cada temperatura y presión de trabajo los pasos seguidos fueron:

1. Secar la membrana en estufa durante 24 horas a temperatura de 105 °C.
2. Colocar la membrana en el módulo y montar éste en el sistema de permeación.
3. Llenar el tanque de alimentación al sistema con el solvente, volumen aproximado 10 litros.
4. Calentar el solvente recirculándolo al tanque, a través de la corriente c_4 , según la figura 3-1, hasta lograr la temperatura de operación deseada.
5. Posicionar la válvula v_2 (ver figura 3-1) de forma tal que el sistema se alimente con el solvente; regular la presión de operación deseada manipulando la válvula v_1 (figura 3-1). La duración de este período se estandariza en 12 minutos.

6. Medir la masa de solvente permeado, cada 1 minuto durante 120 minutos.
7. Para comenzar una nueva experiencia se regula la nueva presión de trabajo.

3.3.2. Determinación de las interacciones fluido-membrana

Diferentes investigadores (entre ellos, Tsuru y cols., 2001, 2004, 2008; García y cols., 2006) estudiaron la influencia de la permeación de solventes orgánicos sobre las características superficiales de las membranas cerámicas. Tsuru 2001 y García 2006 observaron disminuciones del flujo permeado de hexano y etanol en función del tiempo. Tsuru y cols. (2004, 2008) analizaron la permeabilidad de hexano en función del contenido de agua presente en éste; observaron que la permeabilidad de hexano variaba con el aumento de concentración de agua en el solvente. Estos investigadores concluyen que estos fenómenos pueden atribuirse a la química superficial de las membranas cerámicas, hidrofobicidad e hidrofiliidad, y a la química de las moléculas alimentadas (moléculas polares o no-polares) que promueve la adsorción de componentes de la alimentación sobre la superficie de la membrana.

Con el objetivo de estudiar este fenómeno, se propuso realizar una serie de experiencias de permeación de hexano a diferentes presiones, entre 1 y 5 bar, a una temperatura de 30 °C y a una velocidad tangencial promedio de $1,0 \pm 0,1$ m/s.

En las figuras 3-4 y 3-5, denominadas experiencias 1 y 2, respectivamente, se muestra la variación del flujo permeado de hexano puro en función del tiempo, en experiencias que se realizaron aumentando progresivamente los valores de TMP (se partió de: TMP desde 1 bar hasta 5 bar, temperatura de 30 °C y velocidad tangencial de $1,0 \pm 0,1$ m/s).

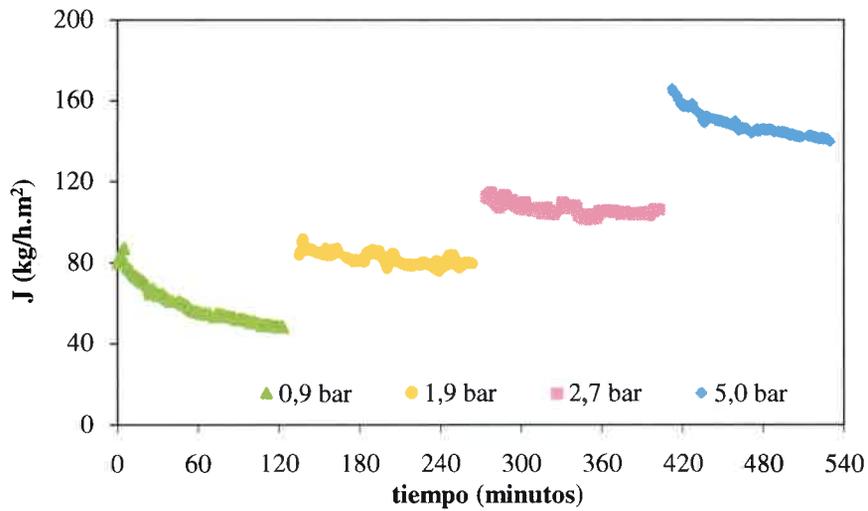


Figura 3-4. Experiencia 1. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con aumento de la TMP, para 30 °C

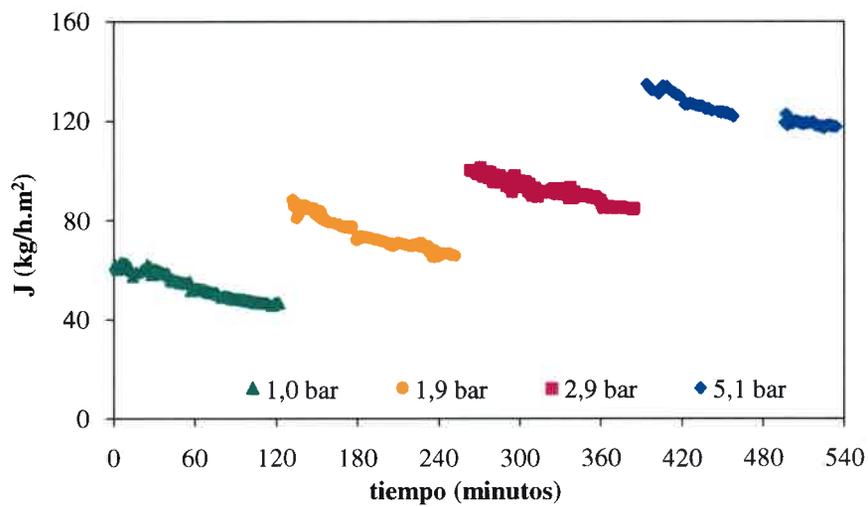


Figura 3-5. Experiencia 2. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con aumento de la TMP, para 30 °C

Para las experiencias 1 y 2, se observa una disminución gradual en J, que persiste para todos los valores de TMP. Dadas las características hidrofílicas de la membrana utilizada, este comportamiento puede atribuirse a la adsorción de pequeñas cantidades de agua (compuesto polar) presente en el hexano (solvente no polar) sobre la superficie interna de sus poros, ya que la membrana utilizada posee características

hidrofílicas. Este fenómeno produce una disminución en el tamaño efectivo de poros disponibles para la permeación de hexano y, en algunos casos, conduce a la obstrucción completa de dichos poros por acumulación de agua en los más pequeños. A medida que TMP aumenta, el hexano fluye a través de los poros de menor tamaño, y aumenta el área interna disponible para la adsorción de agua.

En las figuras 3-6 y 3-7, correspondientes a las experiencias 3 y 4, respectivamente, se muestra la variación del flujo permeado de hexano puro en función del tiempo, en experiencias que se realizaron disminuyendo progresivamente los valores de TMP (se partió del máximo valor de TMP: 5 bar hasta 1 bar, temperatura de 30 °C y velocidad tangencial de $1,0 \pm 0,1$ m/s).

En las experiencias 3 y 4, cuando se va disminuyendo la presión aplicada, podemos considerar que la mayor cantidad de agua adsorbida en el interior de los poros ocurre durante el primer ensayo (TMP = 5 bar) debido a que está expuesta la mayor área superficial de poros; este fenómeno se ve reflejado en una mayor disminución de J con el tiempo. Después de este estado, cuando se disminuye la presión de trabajo, el flujo de permeado permanece constante a través del tiempo, como consecuencia de que la máxima adsorción se produce cuando la membrana es sometida a la mayor presión de trabajo.

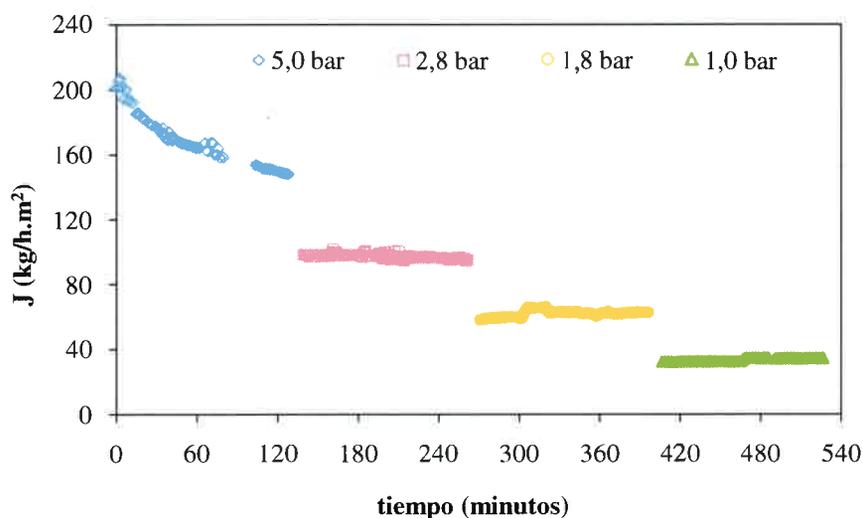


Figura 3-6. Experiencia 3. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con disminución de la presión de transmembrana, para 30 °C

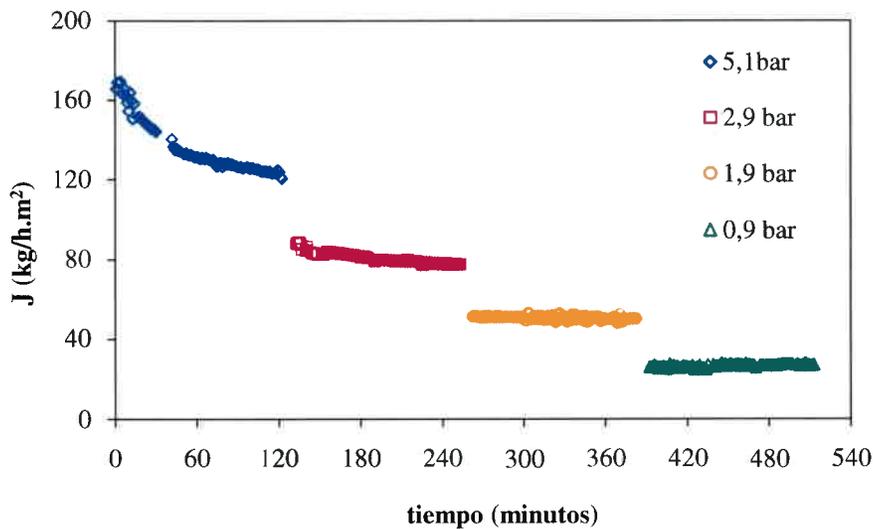


Figura 3-7. Experiencia 4. Flujo permeado de hexano en función del tiempo, con disminución de la presión de transmembrana, para 30°C.

Como se muestra en la tabla III-4, el flujo permeado es inferior para las experiencias que se realizan disminuyendo la TMP comparado con el de las experiencias que se realizan aumentando la presión en forma gradual, dado que la cantidad de agua adsorbida es mayor en el primer caso, lo que conduce a una mayor reducción en el tamaño efectivo de los poros.

En la tabla III-4, se puede observar que, cuando se realizan las experiencias utilizando membranas de las mismas características, en las mismas condiciones operacionales, los flujos de permeado pseudoestacionarios difieren en el rango de 4-21%. Esta diferencia se atribuye a cambios en las propiedades estructurales de las membranas, como la porosidad, el diámetro promedio de poro, la tortuosidad, etcétera.

Del análisis de los resultados obtenidos, se concluye que la máxima adsorción de trazas de agua contenida en el hexano ocurre a la mayor presión de trabajo, que, para esta investigación, es 5 bar. Por esta razón, las experiencias de permeación con hexano para analizar el efecto de la presión de transmembrana (TMP) y de la temperatura (T) sobre la permeabilidad del solvente se realizan en orden decreciente de presiones de transmembrana. Para el análisis de las características permeoselectivas de la membrana en el proceso de desgomado se realiza la estabilización con hexano a temperatura de trabajo y la máxima presión de operación durante 120 minutos, seguido permeación de

hexano a T y TMP de trabajo durante 120 minutos, de esta forma se prevé ocurra la máxima adsorción de componentes de la alimentación sobre la membrana.

Tabla III-4. Resultados de flujo permeado de hexano para las experiencias 1, 2, 3 y 4

<i>T</i>	<i>TMP</i>	<i>J*</i>
°C	bar	kg/h.m ²
Experiencia 1		
30	0,9	48,5
	1,9	79,6
	2,7	103,5
	5,0	139,8
Experiencia 2		
30	1,0	46,7
	1,9	65,8
	2,9	84,5
	5,1	117,7
Experiencia 3		
30	5,0	148,3
	2,8	95,7
	1,8	62,0
	1,0	33,9
Experiencia 4		
30	5,1	123,5
	2,9	77,5
	1,9	49,9
	0,9	26,7

3.3.3. Determinación del efecto de la temperatura y de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado

Para estudiar el efecto de la TMP y de la T sobre el flujo permeado de hexano, se realizaron experiencias de permeación siguiendo las condiciones operacionales de: $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{TMP} = 5\text{ bar}$, con disminución posterior de la presión hasta 1 bar. Después, se siguió el mismo protocolo para 40 y 30 $^{\circ}\text{C}$. La velocidad de flujo promedio para estas experiencias fue de $0,8 \pm 0,1\text{ m/s}$.

En la figura 3-8, se muestra la dependencia del flujo permeado en estado pseudoestacionario (J^*) con la presión de transmembrana (TMP), para los rangos de presiones y de temperaturas analizados.

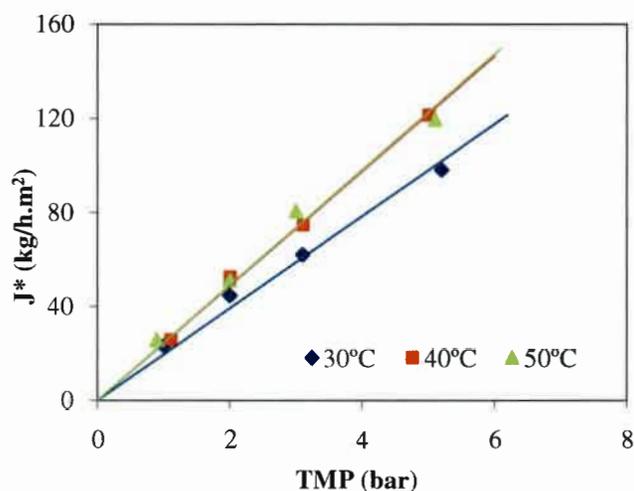


Figura 3-8. Efecto de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado de hexano para 30, 40 y 50 $^{\circ}\text{C}$

Como se puede observar en la figura 3-8, a medida que aumenta la TMP, el flujo permeado aumenta y muestra una relación lineal, en concordancia con el mecanismo de flujo viscoso; esto indica que la diferencia de presión es la fuerza impulsora para la permeación de hexano.

También en la figura 3-8, se muestra la variación de las pendientes con la variación en la temperatura de operación. A medida que se incrementa la temperatura, el flujo permeado aumenta, esto se atribuye a la disminución de la viscosidad del hexano con la temperatura.

3.3.4. Determinación del mecanismo de transporte

El análisis del efecto de T sobre la permeación de hexano nos permite determinar su comportamiento fluidodinámico. Para ello, se analizó la influencia de:

☉ la viscosidad de hexano (μ_h) (ver anexo) sobre la permeabilidad de hexano (L_h),

☉ la temperatura (T) sobre la permeabilidad normalizada de hexano ($L_h \times \mu_h$). Esto permite independizar, o normalizar el efecto de la viscosidad sobre la permeabilidad hidráulica.

La permeabilidad de hexano se obtuvo de la aproximación lineal de la relación J^* y TMP, que se muestra en la figura 3-8, para cada temperatura analizada, como puede verse en la tabla III-5.

Tabla III-5. Permeabilidades reales y normalizadas de hexano

T °C	L_h kg/h.m ² .bar	$L_h \times \mu_h$ $\times 10^{-11}$ kg/m ²
30	19,59±1,57	1,61±0,13
40	24,42±1,95	1,84±0,15
50	24,56±1,96	1,72±0,14

La figura 3-9 muestra la L_h como una función de su viscosidad recíproca ($1/\mu_h$). Cuando el mecanismo de transporte del fluido obedece al modelo de flujo viscoso, la relación entre L_h y $1/\mu_h$ del fluido (en la ecuación de Hagen-Poiseuille, ecuación (2.1)) se expresa como una línea recta que pasa por el origen de coordenadas. Como se puede observar en la figura 3-9, la permeación de hexano en la membrana estudiada verifica este comportamiento.

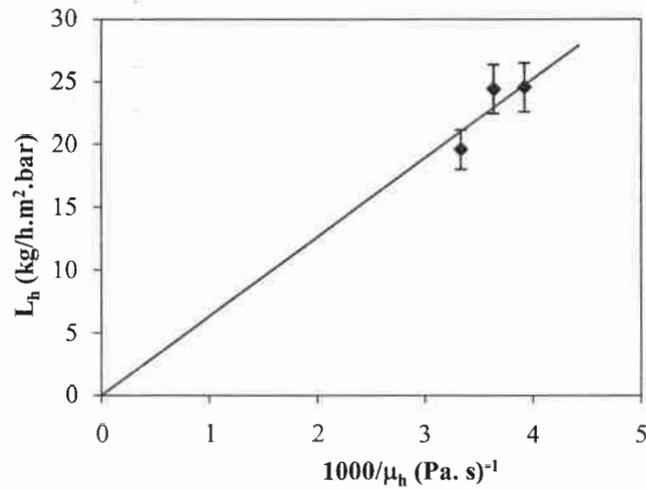


Figura 3-9. Permeabilidad de hexano en función de su viscosidad

En la tabla III-5, se tabulan los resultados de permeabilidad real y normalizada obtenidos a partir de los valores mostrados en la figura 3-8. En la figura 3-10, se representa $L_h \times \mu_h$ en función de la temperatura; como se puede observar, $L_h \times \mu_h$ es constante para el rango de temperaturas estudiada, dentro del error experimental. Estos resultados son coincidentes con los obtenidos por Tsuru y cols. en 2000 y en 2008, para la permeación de alcoholes en membranas cerámicas de silicio-zirconio con tamaño de poro promedio de 70 nm y para la permeación de hexano en membranas de óxido de titanio con tamaños de poros de 2,9 nm.

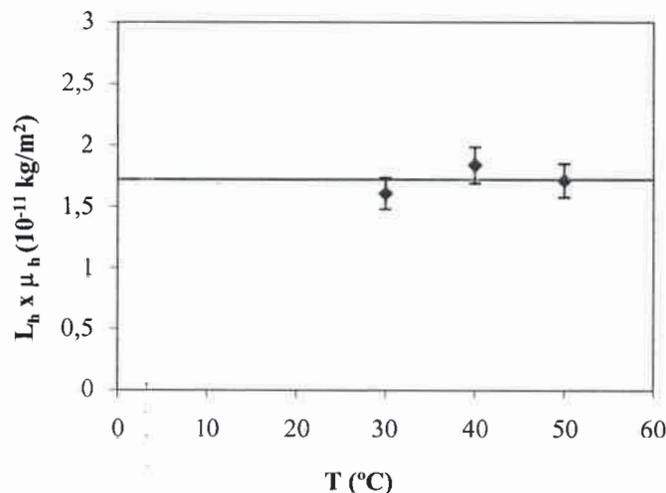


Figura 3-10. Permeabilidad normalizada de hexano en función de la temperatura

Se puede concluir que el mecanismo de permeación a través de la membrana de ultrafiltración de óxido de zirconio (M2) obedece al mecanismo de flujo viscoso e indica que las interacciones entre las moléculas de solvente son significativas en comparación con las interacciones entre las moléculas de solvente y las paredes de los poros.

Como se puede observar en la tabla III-5, la permeabilidad de hexano aumenta con el incremento de la temperatura. Se asume que esta dependencia es un proceso activado que puede ser representado por una ecuación del tipo Arrhenius, de la forma:

$$L_h = L_h^0 \exp\left(\frac{\Delta E_h}{RT}\right) \quad (3.7)$$

donde L_h es la permeabilidad del solvente, en unidades [kg/h.m².bar]; L_h^0 es el factor pre-exponencial, en unidades [kg/h.m².bar]; ΔE_h es la energía de activación, en unidades [kcal/mol]; T es la temperatura en unidades [K]; y R es la constante de los gases ideales, en unidades [cal/gmol.K].

Aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación, se obtiene:

$$\ln(L_h) = \ln(L_h^0) - \frac{\Delta E_h}{RT} \quad (3.8)$$

Si se grafica el logaritmo natural de L_h frente a $1/T$, se obtiene una línea recta de pendiente $-\Delta E_h/R$ y de ordenada al origen $\ln(L_h^0)$. La figura 3-11 muestra el ajuste de resultados experimentales a partir de la ecuación (3.6) para el solvente en estudio.

Al observar esta gráfica de $\ln(L_h)$ con $1000/T$, se puede establecer la validez de la ecuación (3.6), dentro del rango de temperaturas estudiado, y confirmar que es una función del tipo de Arrhenius.

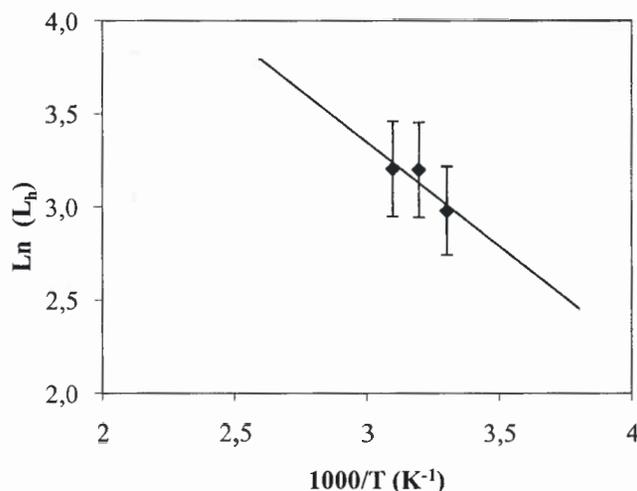


Figura 3-11. Ajuste de resultados de permeabilidad de hexano según la ecuación de Arrhenius

Del ajuste de los resultados, se obtuvieron los parámetros:

Energía de activación:
$$\Delta E_h = 2,22 \frac{kcal}{gmol}$$

Factor pre-exponencial:
$$L_h^0 = 806,01 \frac{kg}{h.m^2.bar}$$

Este planteo permite comprender la existencia de una barrera energética para que ocurra la permeación de moléculas, denominada “energía de activación”. Dicha barrera energética es la fuerza de fricción que existe entre las moléculas y la superficie de la membrana en la región de entrada a los poros y dentro de los poros (Tsuru y cols. 2000); la cual está directamente relacionada con la energía de activación de la viscosidad del fluido, para el hexano es 2 kcal/gmol (según datos extraídos de Perry y Green (1997)). De la comparación de la energía de activación de la permeabilidad y de la viscosidad podemos corroborar que la permeabilidad de hexano cambia con la temperatura debido a la variación de la viscosidad del hexano con la temperatura.

3.3.5. Cálculo de resistencia de la membrana

La resistencia de la membrana ($R_{m,0}$) se evalúa utilizando los resultados obtenidos de las experiencias de permeación con hexano a T de 30, 40 y 50 °C, para el rango de presiones de transmembrana analizadas, y mediante la evaluación de la relación entre J_v y TMP/μ (de acuerdo con la ecuación (2.2)) que se muestra en la figura 3-12 (los valores de densidad de hexano utilizados para obtener flujo volumétrico permeado se tabulan en el anexo 1).

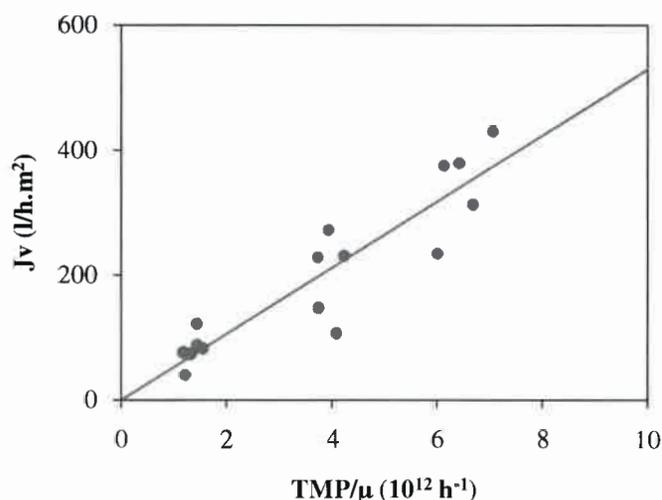


Figura 3-12. Ajuste de resultados para evaluar la resistencia de la membrana

La resistencia de la membrana depende de la configuración interna de ésta, dada por características tales como porosidad, tortuosidad, diámetro promedio de poros, espesor de la capa activa, etcétera. Es por ello que para su evaluación se utilizan los resultados a diferentes presiones de transmembrana y temperaturas, obteniendo del ajuste lineal de J_v vs TMP/μ , y de acuerdo con la ecuación (2.2) el valor recíproco de la resistencia de la membrana, el resultado obtenido en este trabajo de tesis es:

$$\text{Resistencia de la membrana: } R_{m,0} = 1,89 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$$

3.4. Conclusiones

Al estudiar el comportamiento del hexano durante el transcurso de las experiencias de permeación, utilizando membranas cerámicas de UF Carbocep tipo M2 (R Orelis), se observaron:

⊗ Disminuciones en el flujo permeado en función del tiempo para las experiencias realizadas en orden creciente de presión de transmembra (de 1 a 5 bar).

⊗ Disminuciones en el flujo permeado en función del tiempo a altas presiones (5 bar) para las experiencias realizadas en orden decreciente de presión de transmembra (de 5 a 1 bar).

Este comportamiento se puede atribuir a la adsorción de partículas de agua contenidas en el solvente sobre la superficie activa y en los poros de la membrana.

En función de estos resultados se estableció una metodología de estabilización de la membrana para la realización de las experiencias de desgomado de miscela aceite de soja/hexano por UF, de esta manera se pretende independizarse de los efectos de la adsorción de componentes sobre la superficie de la membrana.

A partir de los resultados de flujo permeado en estado pseudoestacionario se determinaron las permeabilidades del hexano para cada temperatura de trabajo. De la observación de los resultados se establece que la característica de transporte de hexano a través de la membrana es por flujo viscoso, indicando que las interacciones solvente-solvente son de mayor influencia que las interacciones solvente-membrana.

Basándose en el mecanismo propuesto se determinó la resistencia intrínseca de la membrana, parámetro característico de la estructura interna de la membrana, $R_{m,0}$, la cual permitirá completar el análisis de mecanismo de transporte de la miscela de aceite de soja/hexano.

**CAPÍTULO 4: DESGOMADO DE MISCELAS DE
ACEITE DE SOJA/HEXANO USANDO TECNOLOGÍA
DE MEMBRANAS**

4.1. Introducción

La eliminación de fosfolípidos (desgomado) es la primera etapa en el proceso de refinación de aceites crudos. El método convencional de desgomado, implica el uso de agua y/o ácido diluido para precipitar los fosfolípidos por hidratación, formando las "gomas", las que son finalmente eliminadas por centrifugación. Este método posee los inconvenientes de provocar grandes pérdidas de aceite, alto consumo de energía y producción de altas cantidades de efluentes. Es por ello que actualmente se analizan nuevas tecnologías que permitan disminuir estos daños.

Los procesos de separación con membranas se presentan como una alternativa tecnológica de gran interés para reemplazar el método convencional de desgomado. En particular esta tecnología permite la eliminación de fosfolípidos luego del proceso de extracción (disminuyendo el ensuciamiento de los equipos de destilación), no requiere el uso de agua o soluciones ácidas (evitando la generación de efluentes) y reduce el costo energético asociado al proceso. No obstante estas ventajas, actualmente su aplicación es reducida, debido principalmente a la inestabilidad de las membranas poliméricas en hexano, solvente utilizado en el proceso de extracción. La utilización de membranas cerámicas en soluciones no acuosas es de potencial aplicación, pues presentan alta estabilidad frente a solventes orgánicos y altas temperaturas; lo cual permite analizar su comportamiento en el proceso de desgomado por ultrafiltración de miscelas de aceite de soja/hexano.

El objetivo de este trabajo es evaluar la eficiencia de la tecnología de separación con membranas procesando miscelas de aceite (crudo y desgomado) de soja/hexano en un módulo tubular de flujo cruzado con una membrana cerámica comercial de ultrafiltración. Las experiencias de desgomado permiten determinar la influencia de la presión de transmembrana (TMP), la temperatura (T), y concentración de fosfolípidos sobre el flujo permeado, y así analizar la permeoselectividad de las membranas.

Para la comprensión de los fenómenos involucrados en la separación de fosfolípidos de las miscelas aceite/hexano se utiliza el modelo de resistencias en serie; para ello se evalúan: la resistencia total del sistema, resistencia de la membrana y resistencia de ensuciamiento.

Por último, se analiza la selectividad de la membrana para el proceso de desgomado en términos de los valores de retención de fosfolípidos y disminución del color del aceite debido a los pigmentos.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Preparación de las miscelas aceite/hexano

Las muestras de aceite crudo de soja y aceite desgomado de soja, con concentraciones promedio de fosfolípidos de 33000 ± 5100 ppm y 6300 ± 1500 ppm, respectivamente, fueron obtenidas de una industria aceitera de la región. La miscela aceite/hexano fue preparada con hexano de calidad analítica (75% p/p) y aceite de soja (25% p/p).

4.2.2. Equipamiento

El sistema utilizado se diseñó para este trabajo, el mismo se describe en el capítulo 3, apartado 3.2.1 y figura 3-1. Para las experiencias realizadas se utilizaron tres membranas con las mismas características (membrana cerámica comercial tipo M2, Rodia Orelis, Francia) descrita en el capítulo 3, punto 3.2.1 y tabla III-2.

Previo a cada experiencia de desgomado se realiza la estabilización de la membrana realizando una experiencia de permeación de hexano a la temperatura de trabajo y 5 bar de presión de transmembrana; seguido por la permeación de hexano a las TMP y T de trabajo del sistema, de acuerdo a lo establecido en el capítulo 3, apartado 3.3.2.

4.2.3. Métodos analíticos

El contenido de fósforo en las muestras de aceite se analizó por el método AOCS Ca 12-55. El contenido de fosfolípidos se calculó multiplicando el contenido de fósforo por el factor 30 quedando expresada la medición en ppm de fosfolípidos.

El color fue determinado por el método AOCS Cc 13e-92 utilizando el equipo Lovibond con una celda cuarzo con longitud óptica de paso de 10 cm, que permite determinar el color amarillo (Y) y el color rojo (R) en diferentes escalas de medición, los valores tabulados en este trabajo corresponden a la escala AOCS Direct.

La determinación de la concentración de aceite en la alimentación, permeado y retenido se realizaron por el método gravimétrico. La técnica consistió en la eliminación de hexano por evaporación. Para ello se colocaron 10 gramos de muestra en estufa a 75 °C durante una hora. La muestra evaporada se colocó en un desecador con sílica gel a temperatura ambiente, evitando de esta manera la absorción de humedad. Posteriormente se determinó el peso de la muestra seca. Este procedimiento se repite hasta lograr un residuo de peso constante, correspondiente a la masa de aceite presente en la muestra analizada.

La eficiencia del proceso fue expresada en términos de retención de fosfolípidos, flujo permeado y color del aceite.

Se tomaron muestras de permeado, retenido y alimentación para la determinación de la concentración de fosfolípidos. El **porcentaje de retención de fosfolípidos** ($R\%$) se realiza de acuerdo a la ecuación:

$$R\% = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

donde C_f y C_p son las concentraciones de fosfolípidos en la alimentación y el permeado, respectivamente.

El **flujo permeado** (J), en unidades de $[\text{kg}/\text{h} \cdot \text{m}^2]$, es el flujo másico permeado y se calcula utilizando la ecuación:

$$J = \frac{\Delta m_p}{\Delta t \times A_m} \quad (4.2)$$

donde Δm_p es la variación de masa permeada en el período de tiempo Δt , y A_m es el área efectiva de la membrana disponible para la permeación, que es 0,0075 m².

El **flujo permeado pseudoestacionario** (J^*), en unidades de $[\text{kg}/\text{h}\cdot\text{m}^2]$, es el flujo másico permeado de miscela obtenido a los 120 minutos de experiencia.

Flujo volumétrico permeado (J_v), en unidades de $[\text{l}/\text{h}\cdot\text{m}^2]$, es el flujo volumétrico de permeado por unidad de superficie de membrana útil; se evalúa a partir de la ecuación (4.3):

$$J_v = \frac{J}{\rho} \quad (4.3)$$

donde ρ es la densidad del fluido a una temperatura dada.

Presión de transmembra (TMP), en unidad de $[\text{bar}]$, es la diferencia de presión a través de la membrana desde el lado de la alimentación (y retenido) ($(P_e + P_s)/2$) hacia el lado del permeado (P_{atm}). Debido a que los manómetros proporcionan presiones relativas a la presión atmosférica la expresión se reduce a:

$$TMP = \left(\frac{P_e + P_s}{2} \right) \quad (4.4)$$

Permeabilidad de la miscela (L_p), en unidades de $[\text{kg}/\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}]$, es el flujo permeado de miscela por unidad de presión de transmembra. La permeabilidad de la miscela se obtiene de la pendiente de la regresión lineal entre el flujo permeado pseudoestacionario de miscela (J^*) y la presión de transmembra (TMP).

4.3. Determinación del flujo permeado de miscela

Las experiencias de desgomado de miscela se realizaron a tres temperaturas (T) diferentes: 30, 40 y 50 °C, y tres presiones de transmembra (TMP): 5, 3 y 1 bar, utilizando para tal fin el sistema de permeación enunciado en la figura 3-1 del capítulo 3. Con el objetivo de conocer los fenómenos intervinientes en el proceso de desgomado se realizaron experiencias de separación con una membrana cerámica de ultrafiltración (tipo M2, R. Orelis) y alimentando una miscela aceite de soja/hexano con concentración aproximada de 25% p/p de aceite. Las condiciones operacionales

utilizadas son: $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{MP} = 5\text{ bar}$, con disminución posterior de la presión hasta 1 bar; luego, se sigue el mismo procedimiento para 40 y 50 $^{\circ}\text{C}$. La velocidad tangencial de flujo promedio para estas experiencias es de $0,9 \pm 0,1\text{ m/s}$.

4.3.1. Procedimiento para ensayos con miscelas

Para determinar las medidas de flujo para cada temperatura y presión de trabajo, se procedió a:

1. Secar la membrana en estufa durante 24 horas a temperatura de 105 $^{\circ}\text{C}$.
2. Colocar la membrana en el módulo y montar éste en el sistema de permeación descrito en apartado 3.2.1. del capítulo 3.
3. Realizar permeación de solvente a 5 bar y T de trabajo durante 90 minutos; y luego a TMP y T de trabajo durante 120 min, siguiendo el procedimiento establecido en el ítem 3.3.1. del capítulo 3.
4. Trasvasar un volumen de 10 litros de miscela de aceite de soja/hexano, con concentración promedio $25 \pm 2\%$ p/p, al tanque de almacenamiento.
5. Calentar la solución, para ello encender la bomba y hacer circular el fluido hacia el tanque siguiendo el recorrido de la corriente c_4 , ver figura 3-1, hasta lograr la temperatura de operación deseada.
6. Cambiar el sentido de circulación del fluido, haciéndolo pasar por el módulo, corriente c_5 de la figura 3-1. Regular la presión de operación y la velocidad de flujo deseada manipulando las válvulas v_1 y v_3 , ver referencia en la figura 3-1. Se estandariza la duración del periodo de puesta a punto del sistema en 12 minutos, logrando operar el sistema bajo las condiciones de presión de transmembrana, temperatura y velocidad de flujo deseados.
7. Obtener por pesada la masa de permeado tomando valores con el registrador automático cada 1 minuto durante 120 minutos de experiencia.
8. Una vez concluida la experiencia, apagar la bomba y el baño termostático.
9. Vaciar el tanque y la bomba previo derivación del flujo de fluido, a través de la corriente c_4 de la figura 3-1 y encendiendo/apagando la bomba. Vaciar el módulo con la ayuda de dos vasos de precipitados de 500 ml.

A continuación se procede con la limpieza del sistema, de la siguiente manera:

10. Llenar el tanque de alimentación con hexano limpio. Hacer circular el flujo por la corriente c_5 de la figura 3-1, encender la bomba y recircular el fluido durante 15 minutos en condiciones de altas velocidades de flujo, baja presión y temperatura ambiente.
11. Apagar la bomba y derivar el flujo en la dirección de corriente c_4 de la figura 3-1.
12. Vaciar el tanque y la bomba encendiendo/apagando la bomba. Vaciar y desmontar el módulo con la ayuda de dos vasos de precipitados de 500 ml.

4.3.2. Procedimiento de limpieza de la membrana

1. Montar el módulo con la membrana en el sistema de limpieza, descrito en el apartado 3.2.2 y esquematizado en la figura 3-3 del capítulo 3.
2. Preparar y colocar en el reservorio de alimentación 15 litros de solución de limpieza con concentración 2,5% p/p de solución UltraSil 110, Ecolab GMBH & Co. OHG Dusseldorf, Alemania.
3. Encender el baño termostático y establecer la temperatura en 50 °C.
4. Encender la bomba y hacer circular la solución a baja presión y alto flujo para lograr la temperatura de 50 °C en todo el sistema.
5. Regular el sistema para obtener una presión de 3 bar al ingreso del módulo, esto se logra manipulando la válvula v_4 de la figura 3-3.
6. Hacer circular el fluido durante 60 minutos, bajo estas condiciones de presión y temperatura, recolectando el permeado en un vaso de precipitado.
7. Apagar el baño termostático y la bomba.
8. Vaciar el tanque y el módulo.
9. Enjuagar el reservorio con agua destilada y cargar agua destilada para enjuagar el sistema. Tomar una muestra de esta agua para determinar el pH.
10. Encender la bomba y establecer la presión de entrada al módulo en 3 bar, y temperatura ambiente. Recircular agua durante 10 minutos, midiendo el flujo permeado con una probeta y un cronómetro.
11. Al finalizar, apagar la bomba y tomar dos muestras para determinar el pH; Una del permeado y otra del reservorio de alimentación.

Por comparación de los valores de pH entre el valor inicial del agua limpia, el del permeado y el del retenido se establecen los ciclos de limpieza necesarios para lograr un pH en el permeado y retenido aproximado al del agua limpia.

12. Comparar los valores de pH tomados en el punto anterior con el tomado en el punto 9. Si los valores son diferentes, proceder otra vez desde el punto 9.
13. Considerar limpia la membrana cuando el flujo permeado (agua destilada a temperatura ambiente y 1-3 bar) se encuentra dentro del rango de flujo permeado dado por el fabricante.

Datos del fabricante para agua a 25 °C: $L_h = 125 \pm 25 \text{ l/h.m}^2\text{.bar}$

De acuerdo con este valor, el rango de flujos para las presiones utilizadas es:

$$J = 125 \pm 25 \text{ l/h.m}^2 \text{ para } 25 \text{ °C y } 1 \text{ bar}$$

$$J = 375 \pm 75 \text{ l/h.m}^2 \text{ para } 25 \text{ °C y } 3 \text{ bar}$$

Si el flujo permeado no se encuentra en el rango correspondiente para la presión utilizada, se procede nuevamente con la limpieza de la membrana desde el punto 2.

14. Secar la membrana en estufa a temperatura constante de 105 °C durante 24 horas.

4.4. Experiencias de separación de fosfolípidos con miscela desgomada

En esta sección se analiza el comportamiento del flujo permeado de miscela aceite/hexano con el tiempo de experiencia, la presión de transmembra (*TMP*) y la temperatura del sistema (*T*), con la finalidad de determinar el comportamiento permeoselectivo y los mecanismos responsables de la separación de fosfolípidos de la miscela de aceite desgomado de soja/hexano utilizando un sistema de ultrafiltración (*UF*).

En las figuras 4-1 y 4-2 se muestran las curvas de flujo permeado en función del tiempo para las temperaturas de 30 y 40 °C, respectivamente. Para la temperatura de 30 °C se observa una variación del flujo permeado con el tiempo en el rango de 2-7%, para las tres presiones de transmembra analizadas. Para las temperaturas de 40 y 50 °C para altas *TMP* (5 bar) se observa una disminución en el flujo permeado de miscela en función del tiempo del orden máximo del 18%. Para bajas *TMP* (1 y 3 bar) se observa una variación máxima del flujo permeado en función del tiempo del orden de

14%. Este comportamiento se atribuye a los fenómenos de: polarización por concentración, bloqueo de poros y formación de la capa de gel, los cuales provocan un decaimiento del flujo permeado. Los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los reportados por otros autores (Cheryan, 1986; Zeman y Zydney, 1996), los efectos de ensuciamiento y polarización son de mayor importancia a medida que aumenta la presión de transmembrana

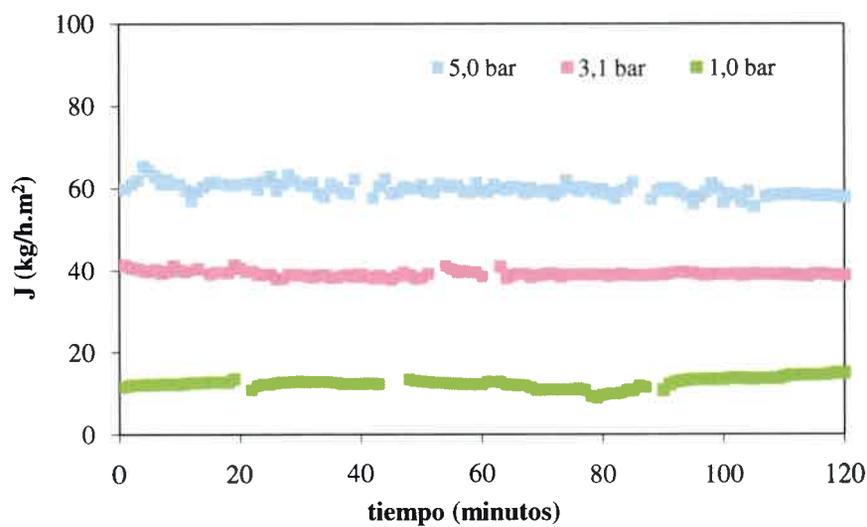


Figura 4-1. Evolución del flujo permeado durante la UF de aceite desgomado de soja/hexano, 30 °C

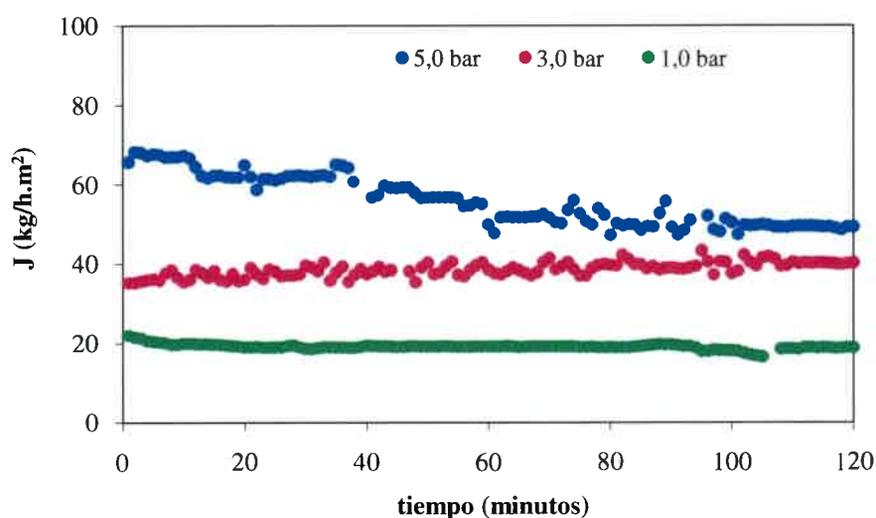


Figura 4-2. Evolución del flujo permeado durante la UF de aceite desgomado de soja/hexano, 40 °C

En la tabla IV-1 se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de UF de miscelas desgomadas de: J^* de la miscela, las retenciones de fosfolípidos ($R\%$) y color del aceite alimentado y permeado. Estos valores son utilizados para el análisis del comportamiento permeoselectivo de la membrana estudiada (Tipo M2, R Orelis).

Tabla IV-1. Resultados de parámetros de permeoselectividad para el desgomado por UF de miscela de aceite desgomado de soja/hexano (*)

T °C	TMP bar	J^* kg/h.m ²	$R\%$	<i>Color AOCS Direct</i>	
				<i>Alim.</i>	<i>Perm.</i>
30	5,0	57,9	94,8	0,6R 65Y	0,2R 70Y
	3,1	38,9	95,3	0,6R 65Y	0,3R 55Y
	1,0	12,5	88,2	0,7R 65Y	0,4R 65Y
40	5,0	55,8	98,4	1,1R 65Y	0,5R 65Y
	3,0	40,2	99,8	0,7R 65Y	0,3R 65Y
	1,0	18,8	94,2	0,8R 65Y	0,6R 65Y
50	4,9	68,2	97,5	0,8R 65Y	0,5R 65Y
	3,0	61,0	95,7	0,7R 65Y	0,4R 65Y
	1,0	21,8	90,7	0,7R 65Y	0,5R 65Y

(*) La concentración promedio de fosfolípidos en la alimentación, para miscela de aceite de soja desgomado/hexano $25 \pm 1\%$ p/p aceite, es $C_f = 6300 \pm 1500$ ppm de fosfolípidos

4.4.1. Análisis de flujo permeado

Efecto de la presión

En la figura 4-3 se muestra la relación entre el flujo permeado de miscela (J^*) y la presión de transmembrana (TMP) para el rango de temperatura analizado, con la finalidad de evaluar los fenómenos responsables de la separación de los fosfolípidos de las miscelas de aceite de soja desgomado/hexano con concentración de 25% p/p de aceite. Podemos observar que, para las tres temperaturas analizadas, a bajas presiones de transmembrana (1-3 bar) existe una relación lineal entre J^* y TMP ; esta relación

indica que la fuerza impulsora para la separación de fosfolípidos de las miscelas es la presión de transmembrana. Para la temperatura de 50 °C, el incremento en la presión de operación por encima de 3 bar no promueve cambios significativos en el flujo permeado de miscela, esto se atribuye al hecho de que la capa de polarización por concentración de fosfolípidos retenidos sobre la membrana puede controlar la velocidad de permeación. Por esta razón el flujo permeado no depende de la presión de transmembrana aplicada al sistema, esto se conoce como la consolidación de partículas o capa de gel sobre la superficie de la membrana que provoca flujos independientes de la presión; los aumentos en la TMP redundan en una capa de soluto más densa. Para la temperatura de 40 °C y valores de TMP por encima de 3 bar, se observa una relación no lineal entre J^* y TMP, por lo que podríamos considerar que la polarización por concentración de fosfolípidos sobre la superficie de la membrana es responsable de dicha disminución en la velocidad de flujo (Cheryan, 1986; Iwama, 1987; Lin y col., 1997). A 30 °C hay una relación lineal entre J^* y TMP para todo el rango de presiones analizado, lo cual permite suponer que, no habiendo fenómenos de formación de capa de gel sobre la superficie de la membrana, la presión de transmembrana controla el flujo permeado.

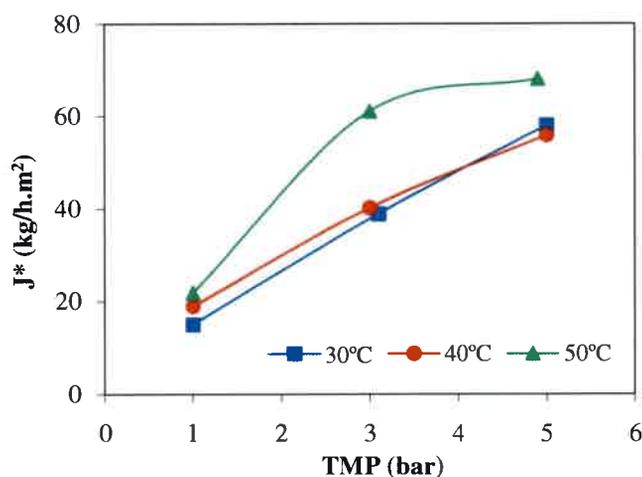


Figura 4-3. Efecto de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado de miscela para desgomado de miscela de aceite de soja desgomado/hexano, para: 30, 40 y 50 °C

Efecto de la temperatura

Como se puede observar de la figura 4-3, a mayores temperaturas se observan mayores flujos permeados tanto en la región controlada por la presión como en la región controlada por la transferencia de masa. Esto se debe a que en las dos regiones, las variaciones en la viscosidad, en la densidad y en el coeficiente de difusión de materia del fluido con la temperatura modifican la permeabilidad, lo que se puede apreciar en los valores obtenidos en la tabla IV-2 (Cheryan, 1987).

En la tabla IV-2, se presentan los valores de permeabilidad obtenidos de las pendientes de las curvas de la figura 4-3, para la región controlada por la presión de transmembra. Los valores de permeabilidad normalizada se obtienen de multiplicar la permeabilidad por la viscosidad de la miscela ($L_p \times \mu_m$) (los valores de viscosidad de la miscela se encuentran en el anexo), esto permite independizar los efectos de la viscosidad sobre la misma y analizar la presencia de otros efectos que puedan afectar el comportamiento de permeación del sistema. De acuerdo con los resultados obtenidos, no se observan variaciones apreciables en la permeabilidad normalizada, lo que permite concluir que el mecanismo de flujo viscoso representa el mecanismo de permeación para el desgomado de miscela aceite desgomado de soja/hexano por ultrafiltración.

Tabla IV-2. Permeabilidades y permeabilidades normalizadas de solvente y de miscela desgomada para la UF de miscela de aceite de soja desgomado/hexano

T °C	L_h kg/h.m ² .bar	$L_h \times \mu_h$ $\times 10^{-11}$ kg/m ²	L_p kg/h.m ² .bar	$L_p \times \mu_m$ $\times 10^{-11}$ kg/m ²
30	19,59	1,61	11,94±0,96	1,44±0,12
40	24,42	1,84	13,97±1,12	1,45±0,12
50	24,56	1,72	20,50±1,64	1,97±0,16

Se asume que la dependencia de la permeabilidad de la miscela durante la UF con la temperatura es un proceso activado que puede ser representado por una ecuación de tipo Arrhenius, ecuación (3.5). En la figura 4-5 se presentan los valores de $\ln(L_p)$ en función de $1/T$ para realizar el análisis de energía de activación para la permeabilidad de la miscela siguiendo la ecuación (3.6). Estos valores presentan un comportamiento

aproximadamente lineal acorde con la ley de Arrhenius, lo que permite realizar una aproximación lineal de los valores graficados, según la ecuación (3.6), y obtener los parámetros característicos de la dependencia de la permeabilidad de la miscela con la temperatura para el desgomado por UF de miscelas de aceite de soja desgomado/hexano al $25 \pm 2\%$ p/p).

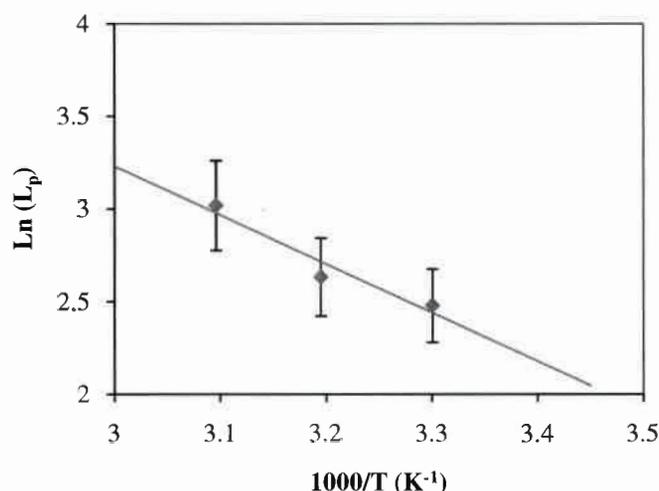


Figura 4-4. Ajuste de resultados de permeabilidad de miscela según la ecuación de Arrhenius, producida por desgomado de miscela aceite desgomado de soja/hexano

Los parámetros de Arrhenius obtenidos son:

$$\text{Energía de activación: } \Delta E_p = 5,23 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$$

$$\text{Factor pre-exponencial: } L_p^0 = 67.778,48 \frac{\text{kg}}{\text{h.m}^2.\text{bar}}$$

Interpretación teórica del flujo permeado: Análisis de las Resistencias

El análisis del alcance de los fenómenos de ensuciamiento y polarización por concentración para la eliminación de fosfolípidos a partir de miscelas de aceite desgomado/hexano se realiza utilizando el modelo de resistencias en serie descrito en el apartado 2.4 del capítulo 2. En la tabla IV-3 se tabulan los valores de resistencia total (R_{Total}) obtenidos utilizando la ecuación (2.4), para la separación de fosfolípidos de la miscela aceite desgomado de soja/hexano. El valor de resistencia de la membrana ($R_{m,0}$)

corresponde al obtenido en el ítem 3.3.5 del capítulo 3. Los valores de resistencia de ensuciamiento ($R_f + R_p$), son calculados a partir de la ecuación (2.5). De los resultados obtenidos se puede observar que los fenómenos de ensuciamiento, polarización por concentración y/o bloqueo de poros representan entre un 43 y 69% de la resistencia total del sistema.

Para una temperatura dada se observa que la ($R_f + R_p$) aumenta a medida que se incrementa la TMP, esto puede justificarse considerando que a medida que se aumenta la presión, el efecto de polarización por concentración es mayor y comienza a formarse la capa de gel por el depósito de fosfolípidos sobre la superficie de la membrana.

Tabla IV-3. Valores de Resistencias para desgomado por UF de miscela de aceite desgomado de soja/hexano

T	TMP	$R_{m,0}$	R_{Total}	$R_f + R_p$
°C	bar	$\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$	$\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$	$\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$
	5,0		5,02	3,13
30	3,1	1,89	4,63	2,74
	1,0		3,88	1,99
	5,0		6,02	4,13
40	3,0	1,89	5,02	3,13
	1,0		3,56	1,67
	4,9		5,22	3,33
50	3,0	1,89	3,56	1,67
	1,0		3,32	1,43

4.4.2. Análisis de retención de fosfolípidos

Como se observa en la figura 4-5 y en la tabla IV-2, las retenciones de fosfolípidos están el orden del 88 a 100% para el rango de temperaturas y presiones de transmembrana analizadas. Si bien los valores de retención no se ven fuertemente influenciados por los cambios en las condiciones operacionales, la retención aumenta a medida que se incrementa la presión de transmembrana, lo cual se produce por un

posible aumento en la resistencia de la capa de gel formada sobre la superficie de membrana.

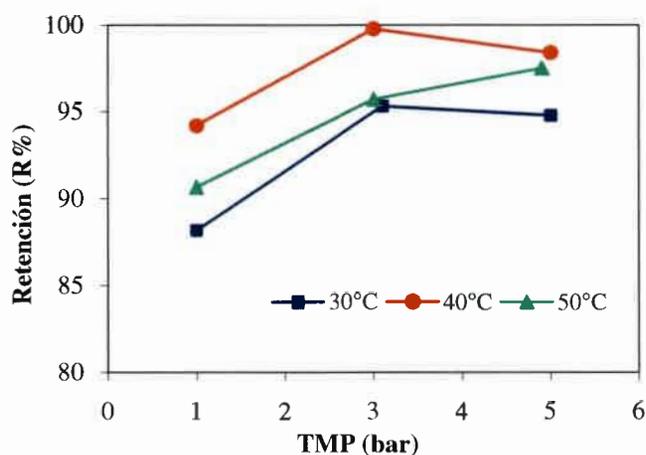


Figura 4-5. Efectos de la presión de transmembrana sobre la retención de fosfolípidos para UF de miscela de aceite desgomado de soja/hexano

4.4.3. Análisis del color

Durante el proceso desgomado algunas sustancias coloreadas son atrapadas dentro de las micelas inversas de fosfolípidos y son removidas con el retenido. En la tabla IV-2 se muestra el color de la alimentación y el permeado. En todos los casos se observa una significativa disminución en el color rojo del permeado respecto a la alimentación, entre el 25-67%, no existe variación en el color amarillo. Esto es importante pues disminuye la cantidad de agentes blanqueadores necesarios para realizar la etapa de blanqueo y por ello disminuye la cantidad de efluentes eliminados durante dicha etapa.

4.5. Experiencias de separación de fosfolípidos con miscela cruda

Se analizan los resultados de flujo permeado (J) en función del tiempo y de la presión de transmembrana (TMP) y de la temperatura (T), obtenidos para el desgomado de miscelas de aceite crudo de soja/hexano por ultrafiltración. Lo cual permite

determinar el comportamiento permselectivo del sistema de ultrafiltración y los mecanismos involucrados en la separación de los fosfolípidos.

Las figuras 4-6, 4-7 y 4-8 presentan los resultados de flujo permeado de miscela aceite crudo de soja/hexano en función del tiempo para las temperaturas de 30, 40 y 50 °C, respectivamente. Se puede observar que para altas presiones de transmembra (3 y 5 bar) y temperatura de 30 °C, hay una disminución del flujo permeado del orden máximo de 21% durante el transcurso de la experiencia. Una variación similar se presenta en las experiencias realizadas a TMP de 5 bar y temperaturas de 40 y 50 °C (variación del flujo en el orden máximo de 25%). Este efecto puede estar relacionado con fenómenos que limitan la transferencia de masa, tales como: polarización por concentración, formación de una capa de gel y bloqueo de poros de la membrana. A baja TMP (1 bar para la temperatura de 30 °C y 1-3 bar para las temperaturas de 40 y 50 °C) no se observan variaciones importantes en el flujo permeado, para todo el periodo de tiempo analizado, siendo la máxima variación del orden de 7%.

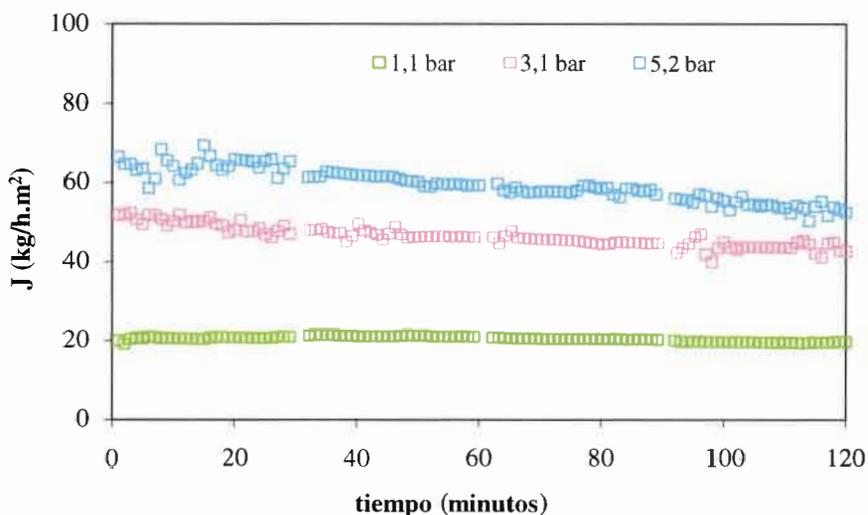


Figura 4-6. Variación del flujo permeado en la UF de aceite crudo de soja/hexano, para 30 °C

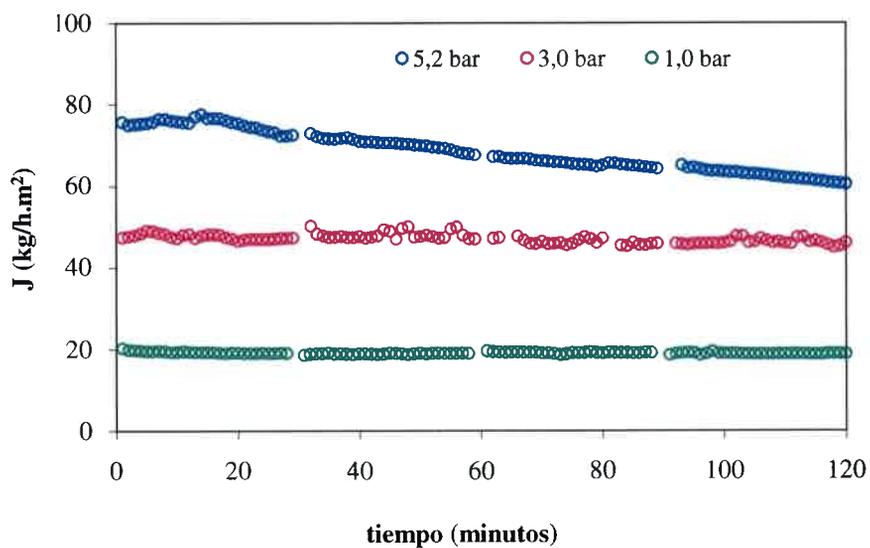


Figura 4-7. Variación del flujo permeado en la UF de aceite crudo de soja/hexano, para 40 °C

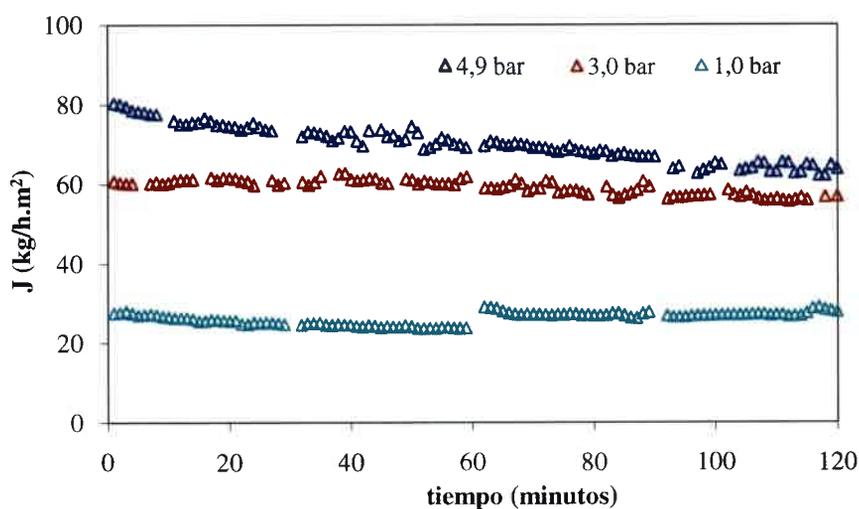


Figura 4-8. Variación del flujo permeado en la UF de aceite crudo de soja/hexano, para 50 °C

En la tabla IV-4 se muestran los resultados obtenidos para las experiencias de desgomado por UF de mezclas de aceite crudo de soja/hexano de: J^* de mezcla, las retenciones de fosfolípidos ($R\%$) y color del aceite alimentado y permeado. Estos valores son utilizados para el análisis del comportamiento permeosectivo de la membrana estudiada.

Tabla IV-4. Resultados de permeoselctividad para el desgomado por UF de miscela de aceite crudo de soja/hexano (*)

<i>T</i> °C	<i>TMP</i> bar	<i>J*</i> kg/h. m ²	<i>R</i> %	<i>Color AOCS Direct</i>	
				<i>Alim.</i>	<i>Perm.</i>
30	5,2	52,5	98,7	1,7R 65Y	0,9R 65Y
	3,1	42,7	97,7	0,9R 65Y	0,3R 65Y
	1,1	19,7	97,1	0,9R 65Y	0,3R 65Y
40	5,2	60,6	100,0	0,9R 65Y	0,3R 65Y
	3,0	46,2	100,0	0,9R 65Y	0,3R 65Y
	1,0	18,9	97,1	1,0R 65Y	0,4R 65Y
50	4,9	63,8	99,4	1,4R 65Y	0,4R 65Y
	3,0	56,9	99,7	1,0R 65Y	0,3R 65Y
	1,0	27,8	96,4	1,0R 65Y	0,3R 65Y

(*) La concentración promedio de fosfolípidos en la alimentación, para miscela de aceite de soja crudo/hexano $24,7 \pm 0,4\%$ p/p aceite, es $C_f = 33000 \pm 5100$ ppm de fosfolípidos

4.5.1. Análisis de flujo permeado

Efecto de la presión

En la figura 4-9 se muestra la relación entre el flujo permeado pseudoestacionario (*J**) y la presión de transmembrana (*TMP*), a distintas temperaturas de operación. Para las tres temperaturas analizadas y baja presión se observa una relación lineal entre *J** y *TMP*, esto indica que la fuerza impulsora para la separación es la presión de transmembrana (*TMP*). A altos valores de *TMP* y para las tres temperaturas de análisis, la relación entre *J** y *TMP* deja de ser lineal por lo que se considera a la transferencia de masa como el fenómeno controlante en el proceso de UF de la miscela aceite crudo de soja/hexano. El flujo de miscela tiende a permanecer constante en la región de altas presiones (3-5 bar). Este es el fenómeno en el cual la polarización por concentración de fosfolípidos retenidos sobre la superficie de la membrana de ultrafiltración crece con aumentos de *TMP* hasta un flujo de miscela

membrana de ultrafiltración crece con aumentos de TMP hasta un flujo de miscela limitante (Cheryan, 1986; Iwama, 1987; Lin y cols. 1997; Pagliero y cols., 2001).

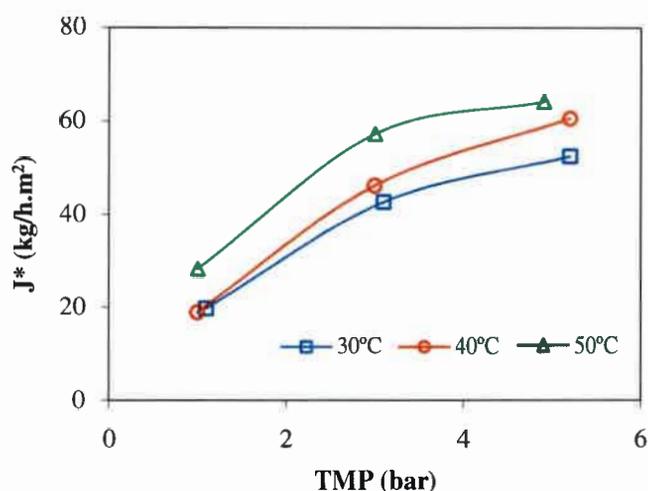


Figura 4-9. Efecto de la presión de transmembrana sobre el flujo permeado de miscela para el desgomado de miscela de aceite crudo de soja/hexano, para: 30, 40 y 50 °C

Efecto de la temperatura

Respecto a las variaciones del flujo permeado de miscela con la temperatura, podemos observar en la figura 4-9, que se obtienen mayores flujos permeados cuando se incrementa la temperatura, para una dada presión de transmembrana. En general, mayores temperaturas llevan a mayores flujos tanto en región controlada por la presión de transmembrana, como en la región controlada por la transferencia de masa, debido a la disminución en la viscosidad y densidad de la miscela. En esta situación se asume que no ocurren simultáneamente otros efectos como la precipitación de sales insolubles, la desnaturalización de sólidos o la gelatinización (Cheryan, 1986; Iwama, 1987; Lin y cols., 1997; Kim y cols., 2002).

En la tabla IV-5 se presentan los valores de permeabilidad de miscela (L_p) correspondientes a las pendientes de las curvas de flujo permeado de miscela (J^*) en función de la presión de transmembrana (TMP) para bajas presiones. Del análisis de los resultados de la tabla IV-5 se observa que las permeabilidades normalizadas no difieren significativamente (dentro de un error experimental de $\pm 10\%$). Lo cual permite

establecer que el mecanismo de permeación de este sistema se corresponde con el mecanismo de flujo viscoso, pues los resultados revelan que la viscosidad es un factor crítico que afecta la permeabilidad.

Tabla IV-5. Permeabilidades y permeabilidades normalizadas de solvente y de miscela desgomada para la UF de la mezcla aceite crudo de soja/hexano

T °C	L_h kg/h.m ² .bar	$L_h \times \mu_h$ $\times 10^{-11}$ kg/m ²	L_p kg/h.m ² .bar	$L_p \times \mu_m$ $\times 10^{-11}$ kg/m ²
30	19,59	1,61	14,23±1,14	1,72±0,14
40	24,42	1,84	15,75±1,26	1,64±0,13
50	24,56	1,72	19,86±1,59	1,91±0,15

Se asume que la dependencia de la temperatura de la miscela a través de la membrana con la temperatura es un proceso activado que puede ser representado por una ecuación tipo Arrhenius (Tsuru y cols, 2000; Dobrak y cols. 2010). En la figura 4-10, se presenta la relación entre $\ln(L_p)$ y $1/T$, donde se puede ver la relación aproximadamente lineal entre estas variables. A partir de la regresión lineal de dichos valores se obtienen los parámetros de energía de activación y factor pre-exponencial que permiten establecer que el proceso de permeación de miscela de aceite crudo de soja/hexano al 24,7% p/p es un proceso activado por la temperatura, para el rango de temperatura de análisis.

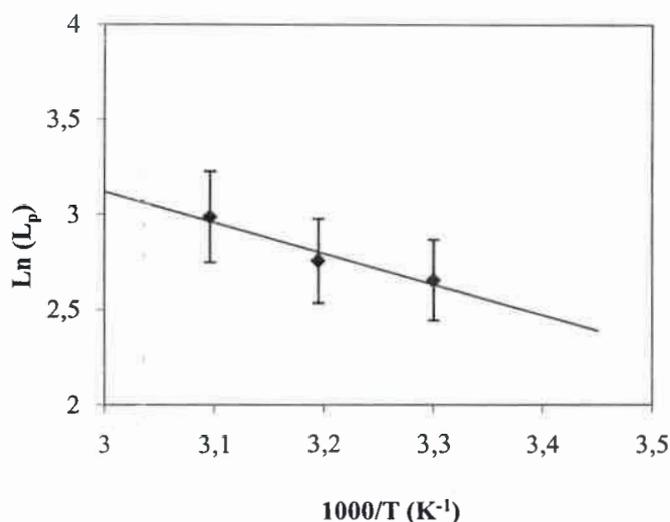


Figura 4-10. Ajuste de resultados de permeabilidad de miscela según la ecuación de Arrhenius, producida por desgomado de miscela aceite crudo de soja/hexano

Los parámetros de Arrhenius obtenidos son:

$$\text{Energía de activación: } \Delta E_p = 3,22 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$$

$$\text{Factor pre-exponencial: } L_p^0 = 2.938,05 \frac{\text{kg}}{\text{h.m}^2.\text{bar}}$$

Para realizar el análisis de energías de activación se calculó el valor de energía de activación para la viscosidad de la miscela obteniendo como resultado: $\Delta E_\mu = 2,23$ kcal/gmol (ver anexo). De la comparación las energías de activación de la permeabilidad y de la viscosidad de miscela, se podría asumir que los cambios en la permeabilidad de miscela con la temperatura se deben principalmente a las variaciones en su viscosidad con la temperatura.

Interpretación teórica del flujo permeado: Análisis de las Resistencias

Para el análisis del mecanismo de transporte involucrado en este proceso, a partir del modelo de resistencias en series planteado en el ítem 2.4. del capítulo 2; se obtienen los valores de resistencia total (R_{Total}), resistencia de la membrana ($R_{m,0}$) y la resistencia de ensuciamiento ($R_f + R_p$); que se muestran en la tabla IV-6. El valor de resistencia de la membrana ($R_{m,0}$) es el obtenido en el capítulo 3, apartado 3.3.5. El valor de

resistencia total se obtiene de la ecuación (2.4) a partir de los resultados obtenidos para la experiencia de ultrafiltración de la miscela. Con estos valores y utilizando la ecuación (2.5) se obtiene la resistencia de ensuciamiento ($R_f + R_p$) para cada condición de análisis. De acuerdo a los resultados obtenidos, los valores de resistencia de ensuciamiento y polarización representan entre un 33 y 70% de la resistencia total del sistema, por lo que podemos considerar que los fenómenos de ensuciamiento y/o polarización de la membrana se encuentran presentes en la UF de miscela de aceite crudo de soja. Al analizar la variación de la resistencia de ensuciamiento con la TMP para una dada T, podemos observar que aumenta con el incremento de la presión de transmembrana, lo cual podría atribuirse a que la capa de gel formada sobre la superficie de la membrana es mas compacta a mayores presiones y por ello la resistencia al flujo es mayor.

Tabla IV-6. Valores de Resistencias para desgomado por UF de miscela de aceite crudo de soja/hexano

T °C	TMP bar	$R_{m,0}$ $\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$	R_{Total} $\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$	$R_f + R_p$ $\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$
	5,2		5,76	3,87
30	3,1	1,89	4,22	2,33
	1,1		3,24	1,35
	5,2		5,76	3,87
40	3,0	1,89	4,36	2,47
	1,0		3,55	1,66
	4,9		5,56	3,67
50	3,0	1,89	3,82	1,93
	1,0		2,60	0,77

4.5.2. Análisis de retención de fosfolípidos

En la tabla IV-4 y en la figura 4-11 puede observarse que la retención de fosfolípidos varía desde el 96,4 y 100% para le rango de temperatura y presiones analizadas. Resultados similares fueron obtenidos por Subrahmanyam y cols. (2006)

para el desgomado de aceite crudo de salvado de arroz con una membrana de óxido de zirconio de 15 kDa con las mismas características a la utilizada en esta investigación (concentración inicial de 13.695,5 ppm de fosfolípidos y retenciones en el orden de 95-97%). Alicieo y cols. (2002) obtuvieron retenciones de fosfolípidos del 99,14% para aceite crudo de soja, con concentración inicial de 13.900 ppm de fosfolípidos y membrana de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ con diámetro promedio de poro de 0,01 μm . Ribeiro y cols. (2008) utilizaron una membrana de alúmina con tamaño de poro promedio de 0,01 μm (Atech Innovations GmbH) para miscela de aceite crudo de soja/hexano al 32% p/p de aceite, con concentración de fosfolípidos de 24.090 mg/kg, logrando retenciones en el rango de 99,1-99,7%.

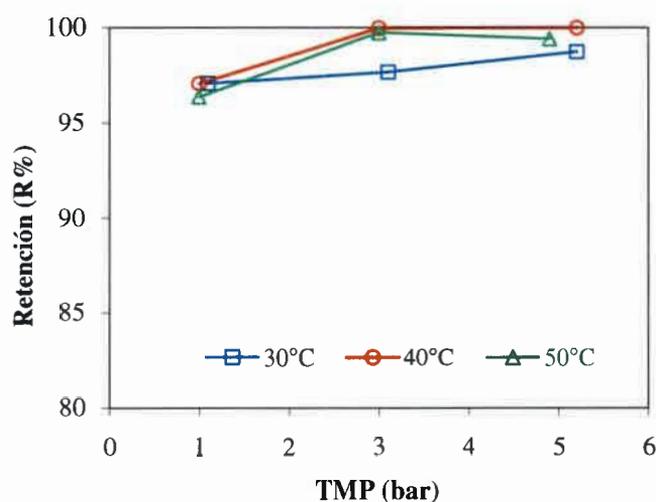


Figura 4-11. Efectos de la presión de transmembrana sobre la retención de fosfolípidos para UF de miscela de aceite crudo de soja/hexano

4.5.3. Análisis del color

En la tabla IV-4 se muestran los resultados correspondientes a las mediciones de color del aceite crudo y del aceite permeado luego de la UF. La reducción del color rojo fue significativa del orden del 47 al 70%, mientras que no se observaron variaciones en el color amarillo. Resultados similares obtuvieron Pagliero y cols. (2001), Souza y cols. (2008) para el desgomado de miscelas de aceite crudo/hexano utilizando tecnología de membranas.

4.6. Conclusiones

Las membranas cerámicas utilizadas en este estudio, Carbosep tipo M2, con cut-off 15.000 Da, muestran una buena performance en la ultrafiltración de miscelas de aceite de soja/hexano. El flujo permeado fue alto en el rango de 12,5 a 68 kg/h.m², mientras que la retención en el rango de 88-100%. Estos resultados sugieren que la tecnología de membranas aplicadas al proceso de desgomado ofrece prometedores resultados; haciéndolo atractivo para la industria alimenticia debido a sus altos flujos de permeados con excelentes niveles de retención de fosfolípidos, prácticamente nulas pérdidas de aceite durante esta etapa de purificación, no hay necesidad de usar agua y químicos para lograr la separación y por lo tanto no se generan efluentes contaminantes.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y METAS

FUTURAS

5.1. Conclusiones

La eliminación de fosfolípidos (desgomado) es la primera etapa en el proceso de refinación de aceites crudos. El método convencional de desgomado, implica el uso de agua y/o ácido diluido para precipitar los fosfolípidos por hidratación, formando las "gomas", las que son finalmente eliminadas por centrifugación. Este método posee los inconvenientes de provocar grandes pérdidas de aceite, alto consumo de energía y producción de altas cantidades de efluentes. Es por ello que actualmente se analizan nuevas tecnologías que permitan disminuir estos daños.

Los procesos de separación con membranas se presentan como una alternativa tecnológica de gran interés para reemplazar el método convencional de desgomado. En particular esta tecnología permite la eliminación de fosfolípidos luego del proceso de extracción (disminuyendo el ensuciamiento de los equipos de destilación), no requiere el uso de agua o soluciones ácidas (evitando la generación de efluentes) y reduce el costo energético asociado al proceso. No obstante estas ventajas, actualmente su aplicación es reducida, debido principalmente a la inestabilidad de las membranas poliméricas en hexano, solvente utilizado en el proceso de extracción. La utilización de membranas cerámicas en soluciones no acuosas es de potencial aplicación, pues presentan alta estabilidad frente a solventes orgánicos y altas temperaturas; lo cual permite analizar su comportamiento en el proceso de desgomado por ultrafiltración de miscelas de aceite de soja/hexano.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia de la tecnología de separación con membranas procesando miscelas de aceite (crudo y desgomado) de soja/hexano en un módulo tubular de flujo cruzado con una membrana cerámica comercial de ultrafiltración. Las experiencias de desgomado permitieron determinar la influencia de la presión de transmembrana (*TMP*) y la temperatura (*T*) sobre el flujo permeado, y analizar la permeoselectividad de las membranas.

La membrana seleccionada para este trabajo fue una membrana cerámica de ultrafiltración Carbocep tipo M2 (R Orelis) con cut-off de 15.000 Da.

Al estudiar el comportamiento del hexano durante su permeación a través de la membrana de UF se observó que:

© En las experiencias realizadas en orden creciente de presión de transmembra (1 a 5 bar), se produjeron variaciones en el flujo permeado durante el transcurso de la experiencia, resultados similares fueron obtenidos por García y cols. (2005).

© En las experiencias realizadas en orden decreciente de presión de transmembra (5 a 1 bar), se observaron variaciones en el flujo permeado con el tiempo a altas TMP, siendo muy poco variable a bajas TMP.

Estas variaciones, se consideraron que son efecto de la adsorción de partículas de agua contenidas en el solvente sobre la superficie activa y poros de la membrana (Tsuru y cols., 2004, 2008). Con el objetivo de minimizar dicho efecto, se estableció como metodología de estabilización de la membrana para las experiencias de desgomado de miscela aceite de soja/hexano por UF, la permeación de hexano a la temperatura de trabajo y presión de transmembra de 5 bar seguido por la permeación del solvente a temperatura y presión de transmembra de trabajo.

Del análisis de permeabilidad de hexano se pudo determinar que el mecanismo de transporte de hexano a través de la membrana fue por flujo viscoso, indicando que las interacciones solvente-solvente tienen mayor influencia que las interacciones solvente-membrana, si se realiza la permeación de solvente de mayor a menor TMP. Basándose en el mecanismo propuesto se determinó la resistencia intrínseca de la membrana, parámetro que posibilitó completar el análisis de mecanismo de transporte de miscela de aceite/hexano.

El comportamiento de la membrana durante la eliminación de fosfolípidos contenidos en las miscelas de aceite de soja (crudo y desgomado)/hexano se estudió analizando los efectos de las variables operacionales: temperatura y presión de transmembra. Se determinó la variación del flujo permeado en función del tiempo, el porcentaje de retención de fosfolípidos y la variación de color. Se realizó el análisis e interpretación de los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo de resistencias en series. Las principales conclusiones fueron:

Para la miscela de aceite desgomado de soja/hexano con concentración 25% p/p de aceite se obtuvo que:

© Las variaciones del flujo permeado con el tiempo fueron pequeñas para las tres temperaturas analizadas y bajas presiones de transmembra. En cambio a altas presiones de transmembras y para las temperaturas de 40 y 50 °C se observó una mayor variación del flujo permeado con el tiempo, este comportamiento fue atribuido a los fenómenos de: polarización por concentración, bloqueo de poros y formación de la capa de gel. Los resultados obtenidos en este trabajo fueron similares a los reportados por otros autores (Cheryan, 1986; Zeman y Zydney, 1996), los efectos de ensuciamiento y polarización fueron de mayor importancia a medida que aumentaba la presión de transmembra.

© Del estudio del efecto de la presión (*TMP*) sobre el flujo permeado en estado pseudoestacionario (J^*) se observó que es una relación lineal a bajas presiones (de 1 a 3 bar) para el rango de temperaturas analizadas, lo que indica que la fuerza impulsora para la separación de fosfolípidos de las miscelas fue la presión de transmembra. Para temperaturas de 40, 50 °C y presión de 5 bar no se observaron cambios significativos en el flujo permeado de miscela. Esto se atribuyó al hecho que la capa de polarización por concentración de fosfolípidos retenidos sobre la superficie de la membrana controló la velocidad de permeación, y por ello el flujo permeado no fue afectado por la presión de transmembra aplicada al sistema. Esto se conoce como la consolidación de partículas o capa de gel sobre la superficie de la membrana que provoca flujos independientes de la presión, y por ello aumentos en la *TMP* resultaron en una capa de soluto más densa (Cheryan, 1986; Iwama, 1987; Lin y cols., 1997). A la temperatura de 30 °C se observó una relación lineal entre J^* y *TMP*, para todo el rango de presiones analizado, lo cual permitió suponer que la presión de transmembra controla el flujo permeado, no habiendo fenómenos de formación de capa de gel sobre la superficie de la membrana.

© En cuanto al efecto de la temperatura (*T*) sobre el flujo permeado en estado pseudoestacionario (J^*), se pudo observar que a mayores temperaturas se obtuvieron mayores flujos permeados, tanto en la región controlada por la presión como en la región controlada por la transferencia de masa. Esto se debe a que en las dos regiones, las variaciones con la temperatura de la viscosidad, densidad y coeficiente de difusión de materia modifican la permeabilidad.

Para poder determinar el mecanismo de permeación durante el desgomado de miscela se analizó la permeabilidad normalizada de la miscela (producto de la permeabilidad por la viscosidad de la miscela). De este análisis se puede concluir que el comportamiento del flujo para este sistema es el mecanismo de flujo viscoso.

Ⓢ El análisis del alcance de los fenómenos de ensuciamiento y polarización por concentración para la eliminación de fosfolípidos a partir de miscelas de aceite desgomado/hexano se realizó utilizando el modelo de resistencias en serie. De los resultados obtenidos se pudo observar que los fenómenos de ensuciamiento, polarización por concentración y/o bloqueo de poros representan entre un 43 y 69% de la resistencia total del sistema.

Ⓢ Del análisis de las retenciones de fosfolípidos se pudo determinar que: los valores de retenciones no fueron fuertemente influenciados por los cambios en las condiciones operacionales; los cuales estuvieron en el rango del 88 a 100%.

Ⓢ En cuanto al análisis de las variaciones del color (amarillo y rojo) se observó en todos los casos una significativa disminución en el color rojo del permeado respecto a la alimentación, entre el 25 y 67%, no existiendo variaciones en el color amarillo. Esto se atribuyó a que durante el proceso desgomado algunas sustancias coloreadas son atrapadas dentro de las micelas inversas de fosfolípidos y son removidas con el retenido.

Para la miscela de aceite crudo de soja/ hexano con concentración 25% p/p de aceite se obtuvo que:

Ⓢ Del análisis del flujo permeado en función del tiempo se pudo observar que: para altas presiones de transmembrana y para todas las temperaturas analizadas, hay una importante disminución del flujo permeado durante el transcurso de la experiencia. Este efecto se atribuyó a los fenómenos que limitan la transferencia de masa, tales como: polarización por concentración, formación de una capa de gel y bloqueo de poros de la membrana. A baja TMP no se observaron importantes variaciones en el flujo permeado, para todo el periodo de tiempo analizado.

Ⓢ Del estudio del efecto de la presión (*TMP*) sobre el flujo permeado en estado pseudoestacionario (J^*) se observó: una relación lineal para el rango de temperaturas analizadas y a bajas presiones (de 1 a 3 bar), lo cual indicó que la fuerza impulsora para la separación es la presión de transmembrana (*TMP*). A altas presiones la relación dejó



de ser lineal, debido a que la transferencia de masa fue el fenómeno controlante. (Cheryan, 1986; Iwama, 1987; Lin y cols. 1997; Pagliero y cols., 2001).

⊗ Del análisis del efecto de la temperatura sobre el flujo permeado pseudoestacionario se puede concluir que: el flujo permeado aumenta con la temperatura, para una dada presión de transmembra.

Para poder determinar el mecanismo de permeación durante el desgomado de miscela se analizó la permeabilidad normalizada de la miscela. De este análisis se puede concluir que el comportamiento del flujo para este sistema es el mecanismo de flujo viscoso.

⊗ El análisis del alcance de los fenómenos de ensuciamiento y polarización por concentración para la eliminación de fosfolípidos a partir de miscelas de aceite crudo/hexano se realizó utilizando el modelo de resistencias en serie. De los resultados obtenidos se pudo observar que los fenómenos de ensuciamiento, polarización por concentración y/o bloqueo de poros representan entre un 33 y 70% de la resistencia total del sistema.

⊗ Las retenciones de fosfolípidos variaron entre el 96 y 100%. Resultados similares fueron obtenidos por Subrahmanyam y cols. (2006), Alicieo y cols. (2002) y Ribeiro y cols. (2008).

⊗ Los resultados correspondientes a las mediciones de color del aceite crudo y del aceite permeado permitieron observar una disminución del color rojo del orden del 47 al 70%, mientras que no se observaron variaciones en el color amarillo. Resultados similares obtuvieron Pagliero y cols. (2001), Souza y cols. (2008).

5.2. Metas futuras y propuestas

En función de avanzar en los aspectos fundamentales de la ciencia y tecnología de membranas aplicada a la separación y/o purificación de mezclas no acuosas, con el fin de generar las condiciones adecuadas que permitan su utilización en procesos de interés industrial, en particular en la producción de aceites comestibles se plantean diferentes líneas de trabajo a partir de los resultados obtenidos.

Por un lado, se propone modificar la superficie activa de las membranas inorgánicas con el fin de variar sus características permeoselectivas frente a los solventes orgánicos. Considerando diferentes organoclorosilanos y alcoholes como

sustancias potenciales para usar como elementos a fijar sobre la superficie activa de la membrana.

Por otro lado se propone la separación de ácidos grasos libres del aceite crudo de soja, combinando la separación por extracción líquido/líquido y la tecnología de membranas.

5.3. Difusión de resultados

5.3.1. Publicaciones en revistas

R. Marenchino, C. Pagliero, M. Mattea "Vegetable oil degumming using inorganic membrane" (2006), *Desalination*, 200, 1-3, 562-564.

5.3.2. Presentaciones en congresos internacionales y nacionales

Marenchino R., M. Mattea, C. Pagliero "Tecnología de membranas aplicada al desgomado de miscelas de aceite crudo de soja: Estudio de las condiciones operacionales". III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, II-316. 15-17 de mayo de 2009, Córdoba, Argentina.

Marenchino R., C. Pagliero, M. Mattea "Desgomado de aceites vegetales usando membranas Inorgánicas". VI Congreso Ibero-Americano en Ciencias y Tecnología de Membranas. Actas en CD, trabajo completo. 8-11 de julio 2007, Campina Grande, Brasil.

Marenchino R., C. Pagliero M. Mattea "Procesamiento de aceites vegetales por tecnología de membranas: Desgomado". X Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos. 1er. Simposio Internacional de Nuevas Tecnologías, 15.26. 18-20 de mayo 2005, Mar del Plata, Argentina.

REFERENCIAS

Libros

- Bhave Ramesh R. *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics, and Applications*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. ISBN: 0-442-31876-6
- Burggraaf A., L. Cot. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. Membrane Science and Technology Series, N° 4. ISBN: 0-444-81877-4
- Cheryan Munir, D. J. Nichols. *Modelling of Membrane Processes, in Mathematical Modelling of Food Processing Operations*. London: S. Thorne, Elsevier, 1992
- Cheryan Munir. *Ultrafiltration Handbook*. Lancaster: Technomic Publishing, 1986. 669 p. ISBN: 87762-456-9
- Gekas Vassilis, Trägårdh Gun, Hallström Bengt. *Ultrafiltration Membrane Performance Fundamentals*. Lund: The Swedish Membrane Foundation for Membrane Technology, 1993. ISBN: 91-630-2231-1
- Kesting Robert E. *Synthetic Polymeric Membranes*. 2ª edición. New York: Wiley Interscience, 1985. 368 p. ISBN: 978-0-471-80717-9
- Li Kang. *Ceramic membranes for separation and reaction*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007. ISBN: 978-0-470-01440-0
- Lloyd Douglas R. *Materials Science of Synthetic Membranes*. Washington D. C.: American Chemical Society, 1985. ACS Symposium Series, volumen 269. ISBN: 978-0-841-20887-2
- Marchese José. *Membranas y Procesos con Membranas*. Colaboradores: Pagliero C., Acosta A., Campderrós M., Ochoa N. San Luis: Editorial Universitaria San Luis, 1995.
- Perry Robert H., D. W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: Mc Graw-Hill, 7ª edición, 1997. ISBN: 0-07-049841-5
- Zeman Leos J., A. L. Zydney. *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*. New York: Marcel Dekker, 1996. 618 p. ISBN: 0-8247-9735-3

Shahidi Fereidoon. Edible Oil Fast Products: Edible Oils. Serie: Bailey's Industrial Oil Fat Products, volumen 2. New Jersey: Wiley Interscience, 6.^a edición, 2005. ISBN: 0-471-38551-4 (v. 2)

Tesis de posgrado

Palacio Martínez Laura. Caracterización Estructural y Superficial de Membranas Microporosas. Tesis Doctoral. España: Universidad de Valladolid. 1999

Ochoa Nelio. Síntesis y Caracterización de Membranas Asimétricas para Ultrafiltración. Tesis Doctoral. Argentina: Universidad Nacional de San Luis. 1997

Patentes

Henis J.M.S. M.K. Tripodi. Multicomponent Membranes for Gas Separation. U.S. Patent: 4-230-463. 1980

Jirjis B., H. Muralidhara, D. Otten. Method for Removing Phospholipids from Vegetable Oil Miscella, Method for Conditioning a Polymeric Microfiltration Membrane, and Membrane". U.S. Patent: 6-207-209. 2001

Koseoglu S.S., W. Farr, W. De Greyt, M. Kellens. Degumming of Edible Oils by Ultrafiltration. U.S. Patent: 6-797-172. 2004

Pinnau I., W.J. Koros. Defect-Free Ultrahigh Flux Asymmetric Membranes. U.S. Patent: 4-902-422. 1990

Sen Gupta A.K. Purification Process. U.S. Patent: 4-093-540. 1978

Suzuki S., N. Maebashi, S. Yamano, H. Nogaki, A. Tamaki, A. Noguchi. Process for Refining Vegetable Oil. US Patent: 5-166-376. 1992

Artículos

Alicio T., E. Mendes, N. Pereira, O. Motta Lima. "Membrane Ultrafiltration of Crude Soybean Oil". Desalination, 148, p. 99-102. 2002

- Bothun G., Q. Ni, S. Ilias. "Solvent-dependent Permeability in Asymmetric Ceramic Membranes with Tortuous or Non-Tortuous Mesopores". *Journal of Membrane Science*, 325, p. 982-988. 2008
- Carvalho C., M. Souza, T. da Silva, L. Gonçalves, L. Viotto. "Soybeans Crude Oil Miscella Degumming Utilizing Ceramic Membranes: Transmembrane Pressure and Velocity Effects". *Desalination*, 200, p. 543-545. 2006
- Castro R., Y. Cohen, H. Monbouquette. "The Permeability of Behavior Polyvinylpyrrolidone-modified Porous Silica Membranes". *Journal of Membrane Science*, 84, p. 151-160. 1993
- Cuperus F., J. Derksen. "Applications of Membrane Technology in the Processing of Vegetable Oils and Derivatives". *Lipid Technology*, p. 101-107. 1995
- Dafinov A., R. Garcia-Valls, J. Font. "Modification of Ceramic Membranes by Alcohol Adsorption". *Journal of Membrane Science*, 196, p. 69-77. 2002
- Dobrak A., B. Verrecht, H. Van den Dungen, A. Buekenhoudt, I.F.J. Vankelecom, B. Van der Bruggen. "Solvent Flux Behavior and Rejection Characteristics of Hydrophilic and Hydrophobic Mesoporous and Microporous TiO₂ and ZrO₂ Membranes". *Journal of Membrane Science*, 346, p. 344-352. 2010
- Font J., R. Castro, Y. Cohen. "Note On the Loss of Hydraulic Permeability in Ceramic Membranes". *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, p. 347-350. 1996
- Garcia A., S. Alvarez, F. Riera, A. Alvarez, J. Coca. "Water and Hexane Permeate Flux through Organic and Ceramic Membranes. Effect of Pretreatment on Hexane Permeate Flux". *Journal of Membrane Science*, 253, p. 139-147. 2005
- Guizard C., A. Ayrat, A. Julbe. "Potentiality of Organic Solvents Filtration with Ceramic Membranes. A Comparison Polymer Membranes". *Desalination*, 147, p. 275-280. 2002
- Hancer M., A. Patit, R. T. Kean, H. S. Muralidhara. "Micellization and Adsorption of Phospholipids and Soybean Oil onto Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces in Non

- Aqueous Media". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204, p. 31-41. 2002
- Iwama A. "New Process for Purifying soybean Oil by Membrane Separation and an Economical Evaluation of the Process". *Proceeding of the World Conference on Biotechnology for the Fast and Oils Industry, AOCS*, p. 244-250. 1987
- Kartika A., P. Pontalier, L. Rigal. "Refining of Sunflower Oils using Ultrafiltration". *IMSECT*, Paper 035, p. 1-6. 2003
- Kim I., J. Kim, K. Lee, T. Tak. "Phospholipids Separation (Degumming) from Crude Vegetable Oil by Polyimide Ultrafiltration Membrane". *Journal of Membrane Science*, 205, p. 113-123. 2002
- Koris A., G. Vatai. "Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration". *Desalination*, 148, p. 149-153. 2002
- Koseoglu S. "Use of Membrane Technology in Edible Oil Processing: Current Status and Future Prospects". 6.º Congresso e Exposicao Latinoamericano sobre Procesamiento de Oleos e Gorduras, Brasil. 1995
- Koseoglu S., D.E. Engalgau. "Membrane Applications and Research in the Edible Oil Industry: An Assessment". *JAOCs*, 67 (4), p. 239-249. 1990
- Koseoglu S., K. Rhee, E. Lusas. "Membrane Processing of Vegetable Oils: Laboratory-scale Membrane Degumming, Refining and Bleaching". *Proceedings of the World Conference on Edible Oil, Am. Oil Chem. Soc., Champaign, IL*, p. 182-188. 1989
- Lin L., K. Rhee, S. Koseoglu (1997). "Bench-scale Membrane Degumming of Crude Vegetable Oil: Process Optimization". *Journal of Membrane Science*, 134, p. 101-108. 1997
- Matthiasson E., B. Sivik. "Concentration Polarization and Fouling". *Desalination*, 35, p. 59-103. 1980
- Moura J., L. Gonçalves, J. Petrus, L. Viotto. "Degumming of Vegetable Oil by Microporous Membrane". *Journal of Food Engineering*, 70, p. 473 -478. 2005

- Munari S., A. Bottino, P. Moretti, G. Capannelli, I. Becchi. "Permoporometric Study on Ultrafiltration Membranes". *Journal of Membrane Science*, 41, p. 69-86. 1989
- Ochoa N., C. Pagliero, J. Marchese, M. Mattea. "Ultrafiltration of Vegetable Oils. Degumming by Polymeric Membranes". *Separation and Purification Technology*, 22-23, p. 417-422. 2001
- Pagliero C., N. Ochoa, J. Marchese, M. Mattea. "Degumming of Crude Soybean Oil by Ultrafiltration using Polymeric Membranes". *JAOCS*, 78, p. 793-796. 2001
- Raman L.P., N. Rajagopalan, M. Cheryan. "Membrane Technology". *Oils & Fats International*, 6 (10), p. 28-39. 1994
- Ribeiro A., N. Bei, L. Gonçalves, J. Petrus, L. Viotto. "The Optimization of Soybean Oil Degumming on a Pilot Plant Scale using a Ceramic Membrane". *Journal of Food Engineering*, 87, p. 514-521. 2008
- Snape J.B., M. Nakajima. "Processing of Agricultural Fats and Oils using Membrane Technology". *Journal of Food Engineering*, 30, p. 1-41. 1996
- Sondhi R., R. Bhave, G. Jung. "Applications and Benefits of Ceramic Membranes". *Membrane Technology*, November 2003, p. 5-8. 2003
- Souza M., J. Petrus, L. Gonçalves, L. Viotto. "Degumming of Corn Oil/Hexane Miscela using a Ceramic Membrane". *Journal of Food Engineering*, 86, pp. 557-564. 2008
- Subramanian R., M. Nakajima. "Membrane Degumming of Crude Soybean and Rapeseed Oils". *JAOCS*, 74, p. 971-975. 1997
- Subramanian R., S. Ichikawa, M. Nakajima, T. Kimura, T. Maekawa. "Characterization of Phospholipid Reverse Micelles in relation to Membrane Processing of Vegetable Oils". *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, p. 93-97. 2001
- Tsuru T., H. Kondo, T. Yoshioka, M. Asaeda. "Permeation of Nonaqueous Solution through Organic/Inorganic Hybrid Nanoporous Membranes". *AIChE Journal*, 50 (5), p. 1080-1087. 2004

- Tsuru T., M. Miyawaki, H. Kondo, T. Yoshioka, M. Asaeda. "Inorganic Porous Membranes for Nanofiltration of Nonaqueous Solutions". *Separation Purification Technology*, 32, p. 105-199. 2003
- Tsuru T., T. Sudou, T. Yoshioka, M. Asaeda. "Nanofiltration in Non-Aqueous Solutions by Porous Silica-Zirconia Membranes". *Journal of Membrane Science*, 185, p. 253-261. 2001
- Tsuru T., T. Sudou, S. Kawahara. T. Yoshioka, M. Asaeda. "Permeation of Liquids through Inorganic Nanofiltration Membranes". *Journal of Colloid and Interface Science*, 228, p. 292-296. 2000
- Wu J. C. S., E. H. Lee. "Ultrafiltration Soybean Oil/Hexane Extract by Porous Ceramic Membranes". *Journal of Membrane Science*, 154, p. 251-259. 1999

Páginas webs

- Compañía fabricante de membranas Hyflux Ltd., Singapore [en línea]. <http://www.hyfluxmembranes.com/membrane_prdts.html> [consulta: 28 de julio de 2009].
- Compañía fabricante de membranas Jiangsu Jiuwu Hitech Co LTD, China [en línea]. <http://www.jiuwu.com/productlist_en.asp?id=68> [consulta: 28 de julio de 2009].
- Compañía fabricante de membranas Spintek, EE. UU. [en línea]. <http://www.spintek.com/tio2_ceramic_membrane.htm> [consulta: 28 de julio de 2009].
- Rhodia Orelis, Francia. 2008. Disponible en: http://www.rhodia-eco-services.com/uk/asp/DI_PF_00.asp?pathPG=Sodium_Bisulfite_NaHS_0_3&pathSE=Sulfuric_acid_derivatives_europe [consulta: 28 de julio de 2009].

ANEXO

Valores de densidades utilizados

Los valores de densidad de hexano (ρ_h) a diferentes temperaturas se obtuvieron de Perry y Green (1997); los datos de densidad de las miscelas (ρ_m) se determinaron experimentalmente, en la tabla a-1 se muestran los valores de densidades utilizados en los cálculos.

Tabla a-1. Densidades de hexano y miscela aceite/hexano

T	ρ_h	ρ_m
°C	g/cm ³	g/cm ³
30	0,652	0,710
40	0,643	0,709
50	0,633	0,704

Valores de viscosidades utilizados

Los valores de viscosidad de las miscelas a diferentes temperaturas se calculan a partir de la ecuación (a.1) denominada ecuación de Kendall-Monroe (Perry y Green (1997)). Los datos de viscosidad de hexano se extraen de Perry y Green (1997) y los de aceite de soja de Shahidi (2005). En la tabla a-2 se presentan los valores de viscosidad de hexano, aceite y miscela para las tres temperaturas de análisis.

Tabla a-2. Viscosidades de hexano y miscela aceite/hexano

T	μ_h	μ_a	μ_m
°C	cp	cp	cp
30	0,30	43,32	0,44
40	0,28	30,71	0,38
50	0,26	22,25	0,35

La ecuación de Kendall-Monroe se describe a continuación:

$$\mu_m = \left(x_h \times \mu_h^{1/3} + x_a \times \mu_a^{1/3} \right)^3 \quad (\text{a.1})$$

donde μ_m es la viscosidad de la mezcla aceite de soja/hexano; x_h y x_a son las fracciones molares de hexano y aceite de soja, respectivamente; μ_h y μ_a las respectivas viscosidades de hexano y aceite de soja.

Energía de activación de la viscosidad de mezcla aceite de soja/hexano

Si se asume que la dependencia de la viscosidad de la mezcla con la temperatura es un proceso activado que puede ser representado por una ecuación del tipo Arrhenius, de la forma:

$$\mu_m = \mu_m^0 \exp \left(\frac{-\Delta E_\mu}{RT} \right) \quad (\text{a.2})$$

donde μ_m^0 es la viscosidad de la mezcla, en unidades [cp]; μ_m^0 es el factor pre-exponencial, en unidades [cp]; ΔE_μ es la energía de activación, en unidades [kcal/mol]; T es la temperatura en unidades [K]; y R es la constante de los gases ideales, en unidades [cal/gmol.K].

Aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación, se obtiene:

$$-\ln(\mu_m) = \ln(\mu_m^0) - \frac{\Delta E_\mu}{RT} \quad (\text{a.3})$$

Si se grafica el logaritmo natural de μ_m frente a $1/T$, se obtiene una línea recta de pendiente $-\Delta E_\mu/R$ y de ordenada al origen $\ln(\mu_m^0)$. En la figura a-1 se muestra el ajuste de dichos valores para la mezcla en estudio.

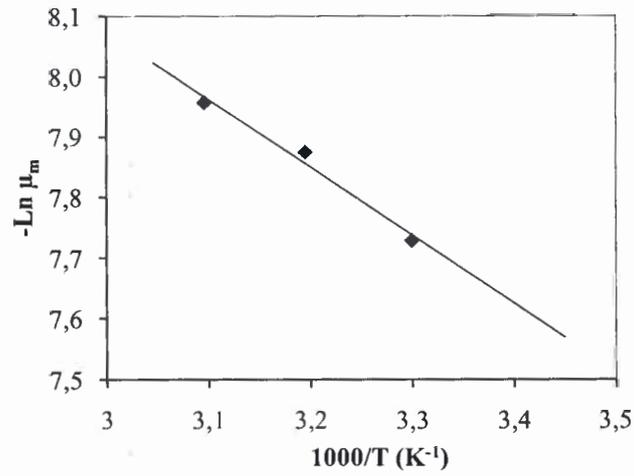


Figura a-1. Ajuste de resultados de viscosidad de miscela según la ecuación de Arrhenius

Del ajuste de los resultados, se obtuvieron los parámetros:

Energía de activación: $\Delta E_{\mu} = 2,23 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$

Factor pre-exponencial: $\mu_h^0 = 93.340 \text{ cp}$



UNRC
Biblioteca Central



71186

71186