

FIRMAN, LETICIA R.

Optimizacion del pro

73930

2014

73930



OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACION APLICADO A SEPARACIONES DE INTERES EN LA INDUSTRIA OLEAGINOSA

Ing. Leticia R. Firman

Tesis presentada para la obtención del grado de Doctorado
en Ciencias de la Ingeniería



Universidad Nacional de Río Cuarto
Facultad de Ingeniería

2014

73330

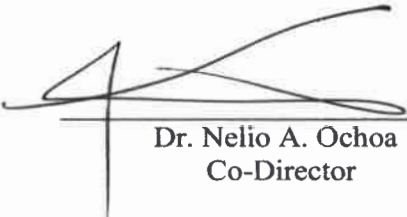
MFI.
Clasif:
T 397

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACION APLICADO A
SEPARACIONES DE INTERES EN LA INDUSTRIA OLEAGINOSA**


por


Leticia R. Firman


Dra. Cecilia L. Pagliero
Directora

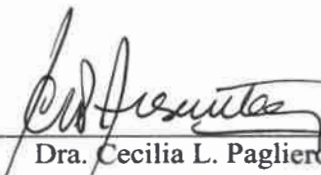

Dr. Nelio A. Ochoa
Co-Director

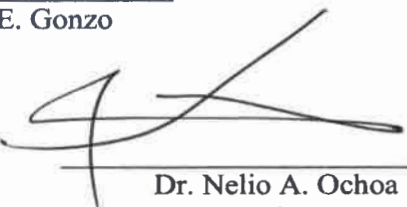
Aprobada por:


Dr. César A. Barbero


Dra. Ana María Eliceche


Mg. Elio E. Gonzo


Dra. Cecilia L. Pagliero
Directora


Dr. Nelio A. Ochoa
Co-Director


Mg. Mercedes Carnero

Secretaria de Posgrado de la Facultad de Ingeniería


Prof. Jorge Barral
Secretario de Posgrado y Cooperación Internacional de la UNRC

2014

AGRADECIMIENTOS

Primero y antes que nada, dar gracias a **Dios**, por estar conmigo en cada paso que doy y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A la Universidad Nacional de Río Cuarto por todo lo brindado en mi formación de grado y posgrado.

A FONCyT y CONICET por otorgarme las becas que me permitieron llevar adelante este trabajo de investigación y mis estudios de posgrado.

Quiero agradecer a mi directora de tesis, la Dra. Cecilia Pagliero, no sólo por ofrecerme sus valiosos conocimientos y experiencia profesional, sino también por animarme y alentarme en cada una de las fases de la investigación: Gracias por tu paciencia, enseñanza, predisposición y dedicación.

A mi co-director de tesis, el Dr. Nelio Ariel Ochoa, por tener siempre la puerta abierta para resolver dudas y solucionar todo tipo de problemas que han surgido en el desarrollo de este trabajo. Gracias por tu constante apoyo y asesoramiento.

Al Dr. José Marchese, que ha seguido de cerca el desarrollo de la presente tesis, quisiera agradecerle su estrecha colaboración en muchas de las tareas realizadas, así como su completa disposición a resolver cualquier duda o problema que se haya podido plantear.

A mis padres, por apoyarme en todas las decisiones que he tomado a lo largo de la vida y especialmente por enseñarme a luchar por lo que quiero y a terminar lo que he empezado.

A mis hermanos, por acompañarme en todo momento.

A mi compañero de vida, Pablo, por tu paciencia, comprensión, cariño y principalmente por transmitirme serenidad y compartir todos mis proyectos. Seguimos caminando juntos.

A mis hijos, Delfi y Gonza en camino, por hacer mis días más felices y llenarme el alma. Los amo!

Índice General

Índice General	IX
Índice de Tablas	XIII
Índice de Figuras	XVI
Simbología	XX
Resumen	XXV
Summary	XXVII

Capítulo I: Introducción

1.1. Aceite de Soja	3
1.1.1. Características y composición del aceite de soja	3
1.2. Proceso convencional de obtención de aceite de soja	5
1.2.1. Desventajas del proceso convencional de obtención de aceite de soja	9
1.3. Procesos de separación por membranas	10
1.3.1. Membranas de nanofiltración: aplicación industrial	13
1.3.2. Antecedentes e investigaciones previas en la tecnología de membranas en soluciones no acuosas: Producción de aceite vegetal	14
1.4. Proceso alternativo para la obtención de aceite vegetal, utilizando tecnología de membranas	17
1.5. Comparación entre el proceso convencional y el proceso alternativo de obtención de aceite vegetal	22
1.6. Objetivos	23
1.7. Estructura de la tesis	24

Capítulo II: Preparación y caracterización de las membranas

2.1. Clasificación de las membranas	29
2.1.1. Clasificación según la naturaleza de la membrana	30
2.1.2. Clasificación según la estructura de la membrana	31
2.2. Materiales utilizados para la síntesis de membranas orgánicas	32
2.3. Métodos de preparación de membranas poliméricas	35

2.3.1. Preparación de membranas asimétricas	35
2.3.2. Preparación de membranas compuestas (MC)	38
2.4. Técnicas de caracterización de las membranas	39
2.4.1. Caracterización estructural y química	40
2.4.2. Caracterización funcional	43
2.5. Preparación y caracterización de membranas	46
2.5.1. Preparación de las membranas	46
2.5.1.1. Síntesis de membranas asimétricas soportes	46
2.5.1.2. Preparación de membranas compuestas	47
2.5.2. Caracterización estructural y química de las membranas	48
2.5.2.1. Caracterización por SEM y EDS	48
2.5.3. Caracterización funcional	51
2.5.3.1. Ángulo de contacto	51
2.5.3.2. Determinación de corte de peso molecular (MWCO)	53
2.6. Conclusiones	55
Capítulo III: Permeación de solventes en membranas SRNF	59
<hr/>	
3.1. Introducción	61
3.2. Teorías de flujo permeado de solventes	62
3.2.1. Modelo de solución-difusión	63
3.2.2. Mecanismo de flujo viscoso	64
3.3. Determinación experimental de flujos	65
3.3.1. Equipamiento experimental	66
3.3.2. Pretratamiento de las membranas de SRNF	67
3.3.3. Experiencias de permeación con solventes	68
3.3.3.1. Comportamiento de flujo permeado en función del tiempo	69
3.3.3.2. Efecto de la presión sobre el flujo permeado	69
3.4. Interpretación teórica de los flujos permeados	72
3.4.1. Análisis del efecto de la presión	72
3.4.2. Análisis del efecto de la temperatura	76
3.5. Análisis estadístico para flujo de solventes	77
3.5.1. Análisis estadístico para el flujo de hexano permeado	78

3.5.2. Análisis estadístico para el flujo de isopropanol permeado	80
3.5.3. Análisis estadístico para el flujo de etanol permeado	83
3.6. Conclusiones	85
Capítulo IV: Recuperación de solvente y desacidificación de aceite a partir de mezclas aceite de soja/hexano utilizando membranas de nanofiltración	87
<hr/>	
4.1. Introducción	89
4.2. Teoría de flujo permeado en soluciones	92
4.2.1. Ensuciamiento (fouling) de las membranas	93
4.2.2. Modelos teóricos de permeación de soluciones	95
4.3. Determinación experimental de flujos y retenciones	99
4.3.1. Equipamiento experimental	99
4.3.2. Materiales	100
4.3.3. Limpieza de las membranas	101
4.3.4. Métodos analíticos	101
4.4. Resultados experimentales de permeación con miscela	102
4.4.1. Efecto de la presión y temperatura en el flujo permeado y retención de aceite	103
4.4.1.1. Interpretación del efecto de la presión	107
4.4.1.2. Análisis del efecto de la temperatura	109
4.4.2. Influencia de la concentración de alimentación	110
4.4.3. Eliminación de FFA	113
4.4. Análisis estadístico	118
4.5.1. Análisis estadístico para el flujo de miscela permeado	119
4.5.2. Análisis estadístico para el porcentaje de retención de aceite	124
4.5. Conclusiones	127
Capítulo V: Modelado del proceso de recuperación de solvente a partir de mezclas aceite de soja/hexano mediante cascadas de membranas	129
<hr/>	
5.1. Introducción	131
5.2. Consideraciones ingenieriles	133

5.2.1. Permeador de etapa simple	133
5.2.2. Módulos de membranas	135
5.2.3. Modelos de simulación de módulos enrollados en espiral	138
5.3. Separación aceite/hexano-Modelado de un módulo en espiral simple	139
5.3.1. Características del módulo y propiedades de la membrana. Parámetros característicos como etapa en instalación industrial	139
5.3.2. Modelo matemático y performance del módulo	143
5.3.2.1. Postulados matemáticos	143
5.3.2.2. Expresiones de balance y resultados	145
5.4. Conclusiones	156
Capítulo VI: Conclusiones y metas futuras	159
<hr/>	
6.1. Conclusiones	159
6.2. Metas futuras	165
6.3. Divulgación de resultados	166
6.3.1. Publicaciones en revistas	166
6.3.2. Publicaciones en congresos nacionales e internacionales	166
6.3.3. Premios y distinciones	168
Referencias	169
<hr/>	
Anexos	185
<hr/>	
Anexo A-I: Curvas de calibración para rosa de bengala y azul de metileno en etanol	187
Anexo A-II: Cálculo de parámetros de solubilidad	189
Anexo A-III: Resultados experimentales de flujo de solventes	191
Anexo A-IV: Ley de Darcy para solventes	195
Anexo A-V: Ecuación de Arrhenius para solventes	199
Anexo A-VI: Cálculo de viscosidad de miscelas	203
Anexo A-VII: Efecto de la presión sobre el flujo de miscela permeado	205
Anexo A-VIII: Ley de Darcy para miscela	209
Anexo A-IX: Ecuación de Arrhenius para miscela 25% p/p	213

Índice de Tablas

Tabla I-1. Composiciones promedio del aceite crudo y refinado de soja	4
Tabla I-2. Composiciones promedio de los ácidos grasos del aceite de soja	4
Tabla I-3. Posibles aplicaciones de nanofiltración	14
Tabla II-1. Clasificación de membranas	29
Tabla II-2. Materiales utilizados para la síntesis de membranas poliméricas	34
Tabla II-3. Variables operacionales utilizadas para la elaboración MA de PVDF	47
Tabla II-4. Membranas compuestas	48
Tabla II-5. Relación de peso de en membranas	51
Tabla II-6. Medidas de ángulo de contacto	53
Tabla II-7. Retención de colorantes y MWCO	54
Tabla III-1. Resultados experimentales de permeabilidad de solventes	73
Tabla III-2. Propiedades físicas y químicas de los solventes utilizados	75
Tabla III-3. Resistencias intrínsecas de las membranas	75
Tabla III-4. Resultados experimentales de los parámetros de Arrhenius	77
Tabla III-5. Regresión lineal de flujo de Hexano (PVDF-12SI)	78
Tabla III-6. Análisis de varianza para el modelo de flujo de hexano (PVDF-12SI)	79
Tabla III-7. Regresión lineal de flujo de Hexano (PVDF-10SI-1PC)	80
Tabla III-8. Análisis de varianza para el modelo de flujo de hexano (PVDF-10SI-1PC)	80
Tabla III-9. Regresión lineal de flujo de isopropanol (PVDF-12SI)	81
Tabla III-10. Análisis de varianza para el modelo de flujo de isopropanol (PVDF-12SI)	82
Tabla III-11. Regresión lineal de flujo de isopropanol (PVDF-10SI-1PC)	82
Tabla III-12. Análisis de varianza para el modelo de flujo de isopropanol PVDF-10SI-1PC)	83
Tabla III-13. Regresión lineal de flujo de etanol (PVDF-12SI)	84
Tabla III-14. Análisis de varianza para el modelo de flujo de etanol (PVDF-12SI)	84
Tabla III-15. Regresión lineal de flujo de etanol (PVDF-10SI-1PC)	85
Tabla III-16. Análisis de varianza para el modelo de flujo de etanol (PVDF-10SI-1PC)	85

Tabla IV-1. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI)	104
Tabla IV-2. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-12SI)	105
Tabla IV-3. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-15SI)	105
Tabla IV-4. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI-1PC)	105
Tabla IV-5. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI-2PC)	106
Tabla IV-6. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI-2GLY)	106
Tabla IV-7. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-AC)	106
Tabla IV-8. Flujo permeado y retención de aceite (Solsep 030306)	107
Tabla IV-9. Permeabilidad de la mezcla ($C_a= 25\%$ p/p)	108
Tabla IV-10. Resistencias intrínseca, total y de ensuciamiento	109
Tabla IV-11. Resultados experimentales de los parámetros de Arrhenius	110
Tabla IV-12. Efecto de la concentración de aceite en el flujo permeado y la retención de aceite de soja ($\Delta p= 20$ bar, $T=30^\circ\text{C}$)	111
Tabla IV-13. Concentración, Retención y selectividad de aceite y FFA utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-10SI)	113
Tabla IV-14. Concentración, Retención y selectividad de aceite y FFA utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-12SI)	113
Tabla IV-15. Concentración, Retención y selectividad de aceite y FFA utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-15SI)	114
Tabla IV-16. Concentración, Retención y selectividad de aceite y FFA utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-10SI-1PC)	114
Tabla IV-17. Concentración, Retención y selectividad de aceite y FFA utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-10SI-2PC)	115
Tabla IV-18. Concentración, Retención y selectividad de aceite y FFA utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-10SI-2GLY)	115
Tabla IV-19. Regresión lineal de flujo de miscela, $C_A=25\%$ p/p (PVDF-12SI)	118
Tabla IV-20. Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela, $C_A=25\%$ p/p (PVDF-12SI)	119
Tabla IV-21. Regresión lineal de flujo de miscela, $C_A=25\%$ p/p (PVDF-10SI-1PC)	120
Tabla IV-22. Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela, $C_A=25\%$ p/p (PVDF-10SI-1PC)	120
Tabla IV-23. Regresión lineal de flujo de miscela permeado, $T=30^\circ\text{C}$ (PVDF-	121

12SI)

Tabla IV-24. Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela, $T=30^{\circ}\text{C}$ (PVDF-12SI)	122
Tabla IV-25. Regresión lineal de flujo de miscela permeado, $T=30^{\circ}\text{C}$ (PVDF-10SI-1PC)	122
Tabla IV-26. Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela, $T=30^{\circ}\text{C}$ (PVDF-10SI-1PC)	123
Tabla IV-27. Regresión lineal de retención de aceite de soja, $C_A=25\% \text{p/p}$ (PVDF-12SI)	124
Tabla IV-28. Análisis de varianza para el modelo de retención de aceite, $C_a=25\% \text{p/p}$ (PVDF-12SI)	124
Tabla IV-29. Regresión lineal de retención de aceite de soja, $C_A=25\% \text{p/p}$ (PVDF-10SI-1PC)	125
Tabla IV-30. Análisis de varianza para el modelo de retención de aceite, $C_A=25\% \text{p/p}$ (PVDF-10SI-1PC)	126
Tabla V-1. Características del módulo espiralado seleccionado	140
Tabla V-2. Resultados obtenidos de flujos de hexano permeados	147
Tabla V-3. Datos de concentración obtenidos de forma experimental	147
Tabla V-4. Resultados de flujos de aceite y hexano, a partir de balances de masa	149
Tabla V-5. Resultados parámetros de separación	149
Tabla V-6. Datos de concentración obtenidos de forma experimental	151
Tabla V-7. Resultados de flujos, a partir de balances de masa	153
Tabla V-8. Resultados parámetros de separación	154
Tabla V-9. Resultados de rendimiento de los modelos propuestos	154
Tabla AII-1. Parámetros de solubilidad en membranas, solventes, aceite desgomado y FFA	189
Tabla AIII-1. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI)	191
Tabla AIII-2. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-12SI)	191
Tabla AIII-3. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-15SI)	192
Tabla AIII-4. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI-1PC)	192
Tabla AIII-5. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI-2PC)	193

Tabla AIII-6. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI-2GL)	193
Tabla AIII-7. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-AC)	194
Tabla AIII-8. Resultados experimentales de flujos de solvente (SOLSEP 030306)	194
Tabla AVI-1. Viscosidades de hexano, aceite de soja y miscela 25% p/p	203

Índice de Figuras

Figura 1-1. Proceso convencional para molienda de soja y extracción de aceite	8
Figura 1-2. Refinado convencional del aceite de soja	8
Figura 1-3. Representación esquemática de la separación de dos fases a través de membranas	11
Figura 1-4. Procesos de separación según el rango de tamaño a separar	12
Figura 1-5. Procesos de separación por membranas impulsados por presión	13
Figura 1-6. Proceso propuesto para la refinación de aceite utilizando tecnología de membranas	17
Figura 1-7. Proceso de recuperación de solvente propuesto utilizando tecnología de membranas. (Ref. Koseoglu y Engelgau, 1990)	19
Figura 1-8. Proceso de recuperación de solvente luego de desgomado por UF. Ref. (Snape y Nakajima, 1996)	20
Figura 2-1. Diferentes configuraciones de membranas simétricas y asimétricas	32
Figura 2-2. Representación esquemática de la MC	32
Figura 2-3. Esquema del proceso de inversión de fase húmedo	37
Figura 2-4. Diagrama ternario de un sistema polímero-solvente-no solvente	38
Figura 2-5. Anglómetro Micromeritics Modelo 1501	44
Figura 2-6. Ejemplo de membrana hidrofílica y gota de agua	44
Figura 2-7. Ejemplo de membrana hidrofóbica y gota de agua	44
Figura 2-8. Superficies de membranas compuestas: a) PVDF-10SI, b) PVDF-12SI, c) PVDF-15SI, d) PVDF-10SI-1PC, e) PVDF-10SI-2PC, f) PVDF-10SI-2GLY, g)PVDF-AC, h) Solsep 030306	49
Figura 2-9. Corte transversal de membranas compuestas: a) PVDF-10SI, b) PVDF-12SI, c) PVDF-15SI, d) PVDF-10SI-1PC, e) PVDF-10SI-2PC, f) PVDF-10SI-2GLY, g)PVDF-AC, h) Solsep 030306	50

Figura 2-10. a) y b) Fotografías de la gota de agua sobre las membranas PVDF-15SI y PVDF-10SI respectivamente (carácter hidrofóbico ($\theta > 90$)). c) Fotografía de la gota de agua sobre la membrana PVDF-AC de carácter hidrofílico ($\theta < 90$)	52
Figura 3-1. Esquema de la celda de permeación con extremo cerrado	66
Figura 3-2. Esquema del equipo de permeación de solventes	67
Figura 3-3. Esquema de pretratamiento de membranas de SRNF	68
Figura 3-4. Comportamiento de flujo de solventes en el tiempo ($\Delta p = 20$ bar, $T = 30^\circ\text{C}$).	70
Figura 3-5. Efecto de la presión de transmembrana y temperatura en el flujo de hexano	71
Figura 3-6. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de hexano (PVDF-12SI)	79
Figura 3-7. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de hexano (PVDF-10SI-1PC)	80
Figura 3-8. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de isopropanol (PVDF-12SI)	81
Figura 3-9. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de isopropanol (PVDF-10SI-1PC)	82
Figura 3-10. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de etanol (PVDF-12SI)	84
Figura 3-11. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de etanol (PVDF-10SI-1PC)	85
Figura 4-1. Flujo de permeado en función de la presión de transmembrana, Δp	92
Figura 4-2. Comportamiento del flujo con el tiempo de operación	93
Figura 4-3. Distintos factores que afectan el flujo permeado de soluciones: (a) adsorción; (b) bloqueo de poros; (c) polarización por concentración; (d) capa de gel.	94
Figura 4-4. Fenómeno de polarización por concentración: Perfil de concentraciones en condiciones de estado estacionario	95
Figura 4-5. Esquema del modelo polarización-gel	97
Figura 4-6. Modos de filtración en membranas	100
Figura 4-7. Flujo de miscela permeado en función del tiempo ($\Delta p = 20$ bar, $T = 30^\circ\text{C}$)	103

Figura 4-8. Efecto de la presión de transmembra (Δp) y temperatura (T) sobre el factor de selectividad de FFA y del aceite para la membrana PVDF-12SI	116
Figura 4-9. Efecto de la presión de transmembra (Δp) y temperatura (T) sobre el factor de selectividad de FFA y del aceite para la membrana PVDF-10SI-1PC	116
Figura 4-10. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-12SI)	119
Figura 4-11. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-10SI-1PC)	120
Figura 4-12. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela, $T=30^\circ C$ (PVDF-12SI)	121
Figura 4-13. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela $T=30^\circ C$ (PVDF-10SI-1PC)	122
Figura 4-14. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para la retención de aceite, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-12SI)	124
Figura 4-15. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para la retención de aceite, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-10SI-1PC)	126
Figura 5-1. Representación esquemática de un permeador de etapa simple	134
Figura 5-2. Membranas tubulares y módulo de membranas tubulares	135
Figura 5-3. Membranas planas ensobradas y módulo de placa- marco	136
Figura 5-4. Membranas y módulo de fibras huecas	136
Figura 5-5. Componentes típicos de un módulo de membrana plana enrollada en espiral	138
Figura 5-6. Representación esquemática de los canales de alimentación y permeado en un módulo enrollado en espiral	138
Figura 5-7. Dimensiones del módulo: a) carcasa, b) membrana	141
Figura 5-8. Pérdidas por solventes en una planta de extracción convencional	142
Figura 5-9. Esquema de permeación con mezclador completo en ambos lados	145
Figura 5-10. Diagrama de flujos para el modelo I de arreglo en cascadas	148
Figura 5-11. Diagrama de flujos para el modelo II de arreglo en cascadas	152
Figura 5-12. Necesidad de módulos en función de las etapas planteadas en cada modelo: a) Modelo I, b) Modelo II	155
Figura A1-1. Curva de calibración para Rosa de Bengala en etanol (548 nm)	187
Figura A1-2. Curva de calibración para el Azul de Metileno en etanol (664 nm)	187

Figura A4-1. Ley de Darcy para solventes (PVDF-10SI)	195
Figura A4-2. Ley de Darcy para solventes (PVDF-12SI)	195
Figura A4-3. Ley de Darcy para solventes (PVDF-15SI)	196
Figura A4-4. Ley de Darcy para solventes (PVDF-10SI-1PC)	196
Figura A4-5. Ley de Darcy para solventes (PVDF-10SI-2PC)	197
Figura A4-6. Ley de Darcy para solventes (VDF-10SI-2GL)	197
Figura A4-7. Ley de Darcy para solventes (PVDF-AC)	198
Figura A4-8. Ley de Darcy para solventes (Solsep 30306)	198
Figura A5-1. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI)	199
Figura A5-2. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-12SI)	199
Figura A5-3. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-15SI)	200
Figura A5-4. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI-1PC)	200
Figura A5-5. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI-2PC)	201
Figura A5-6. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI-2GLY)	201
Figura A5-7. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-AC)	202
Figura A5-8. Ecuación de Arrhenius para solvente (Solsep 030306)	202
Figura A7-1. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI)	205
Figura A7-2. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-12SI)	205
Figura A7-3. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-15SI)	206
Figura A7-4. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI-1PC)	206
Figura A7-5. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI-2PC)	207
Figura A7-6. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI-2GLY)	207
Figura A7-7. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-AC)	208
Figura A7-8. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (Solsep 030306)	208
Figura A8-1. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI)	209
Figura A8-2. Ley de Darcy para miscela (PVDF-12SI)	209
Figura A8-3. Ley de Darcy para miscela (PVDF-15SI)	210
Figura A8-4. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI-1PC)	210
Figura A8-5. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI-2PC)	211
Figura A8-6. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI-2GL)	211
Figura A8-7. Ley de Darcy para miscela (PVDF-AC)	212
Figura A8-8. Ley de Darcy para miscela (Solsep 30306)	212
Figura A9-1. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI)	213

Figura A9-2. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-12SI)	213
Figura A9-3. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-15SI)	214
Figura A9-4. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI-1PC)	214
Figura A9-5. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI-2PC)	215
Figura A9-6. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI-2GLY)	215
Figura A9-7. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-AC)	216
Figura A9-8. Ecuación de Arrhenius para miscela (Solsep 030306)	216

Simbología

Simbolos latinos

A	Área activa de la membrana	(cm ²)
A _s	Factor pre-exponencial para solventes	(Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)
A _μ	Factor pre-exponencial por viscosidad	(Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)
A _m	Área activa de la membrana	(m ²)
A _M	Factor pre-exponencial para miscela	(Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)
B	Ancho efectivo de la membrana	(m)
B ₁	Coefficiente de permeabilidad del solvente	
B ₂	Coefficiente de permeabilidad del soluto	
C	Concentración	(%p/p)
C _A	Concentración de soluto en la corriente de alimentación	(%p/p)
C _g	Concentración de soluto adyacente a la superficie de la membrana	(%p/p)
C _P	Concentración de soluto en la corriente de permeado	(%p/p)
C _R	Concentración de soluto en la corriente de retenido	(%p/p)
C _w	Concentración de soluto en la pared de la membrana	(%p/p)
d _g	Diámetro de granos	
d _p	Diámetro de poros	
D _i	Coefficiente de difusión	
E _a	Energía de activación	(Kcal/mol)
E _a ^M	Energía de activación para miscela	(Kcal/mol)
E _c	Energía cohesiva molar	(Joul/mol)

h_a	Altura del espaciador de alimentación	(mm)
h_p	Altura del espaciador de permeado	(mm)
J	Flujo de solvente permeado	($Lm^{-2}h^{-1}$)
J^*	Flujo permeado a $t=60$ min	($Lm^{-2}h^{-1}$)
J_m	Flujo de mezcla permeado	($Lm^{-2}h^{-1}$)
J_v	Flujo volumétrico	($Lm^{-2}h^{-1}$)
L	Longitud efectiva de la membrana	(m)
L_h	Permeabilidad hidráulica	($Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$)
L_m	Permeabilidad de mezcla	($Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$)
L	Espesor de la capa activa de la membrana	(mm)
M_A	Peso molecular del aceite de soja	(gr/gmol)
M_H	Peso molecular del hexano	(gr/gmol)
N	Número de poros por unidad de área	(m^{-2})
P	Presión	(bar)
R	Radio medio de poro	
R	Constante de los gases	(Kcal/ $^{\circ}$ Kmol)
R_{ad}	Resistencia por adsorción de solutos sobre la membrana	
R_b	Resistencia por el bloqueo de poro	
R_c	Resistencia debido a la polarización de la concentración por sólidos	
R_e	Resistencia de ensuciamiento	
R_g	Resistencia debido a la capa de gel	
R_m	Resistencia intrínseca de la membrana	
R_p	Resistencia debido a bloqueo de poros	
R_T	Resistencia total de la membrana	
%R	Retención de aceite en la membrana	
% R_{FFA}	Retención de FFA en la membrana	
S	Coefficiente de tamizado	
T	Tiempo	(min)
T	Temperatura	($^{\circ}$ C)
ΔV	Volúmen permeado	(L)
V	Volúmen molar	(cm^3/mol)
W	Factor de restricción	

w_A	Fracción másica de aceite de soja
w_H	Fracción másica de hexano
x_A	Fracción molar de aceite de soja
x_H	Fracción molar de hexano

Símbolos griegos

α	Factor de separación	
β_i	Factor de selectividad	
δ	Parámetro de selectividad	(MPa ^{1/2})
$\Delta\pi$	Presión osmótica	(bar)
Δp	Presión de transmembrana	(bar)
Δt	Intervalo de tiempo	(min)
ε	Porosidad	
η	Rendimiento	
θ	Ángulo de contacto	
μ	Viscosidad	(cP)
μ_a	Viscosidad de aceite de soja	(cP)
μ_h	Viscosidad de hexano	(cP)
μ_m	Viscosidad de miscela	(cP)
ρ	Densidad	(gr/cm ³)
τ	Tortuosidad	
ϕ	Corte de etapa	

Siglas

AC	Acetato de celulosa
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AM	Azúl de metileno
ANOVA	Análisis de varianza
AOCS	American Oil Chemist's Society
CTA	Triacetato de celulosa
DMF	Dimetilformamida
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x
FFA	Ácidos grasos libres

MAE	Error absoluto medio
MC	Membrana compuesta
MF	Microfiltración
MWCO	Corte de peso molecular
NC	Nitrato de celulosa
NF	Nanofiltración
OI	Ósmosis Inversa
OSN	Nanofiltración de solventes orgánicos
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrilo
PAI	Poliamidaimida
PAV	Alcohol polivinílico
PBI	Polibencimidazol
PC	Policarbonato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PE	Polietileno
PEA	Polieteramida
PEEK	Polieteretercetona
PEI	Polieterimida
PEO	Polietenóxido
PES	Polietersulfona
PFC	Perfluorurocarbono
PFU	Polifurfural
PI	Poliimida
PIB	Poliisobutileno
PM	Peso molecular
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPO	Óxido de polifenileno
PPS	Sulfuro de polifenileno
PS	Polisulfona
PTFE	Politetrafluoruroetileno
PV	Pervaporación
PVC	Cloruro de polivinilo

PVDF	Polifluoruro de vinilideno
RB	Rosa de bengala
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SG	Separaciones gaseosas
SPEEK	Polieteretercetona sulfonada
SRNF	Membranas de nanofiltración resistentes a solventes
UF	Ultrafiltración

Resumen

Los aceites vegetales son comúnmente extraídos de la semilla oleaginosa con hexano, lo que implica un paso de recuperación del solvente a partir de una miscela (mezcla aceite/solvente). Para recuperar el hexano del aceite, se utilizan procesos de larga duración y de altos costos, como la destilación.

Los procesos de membrana poco a poco han encontrado un lugar en la industria y brindan una alternativa para procesos tradicionales como destilación, extracción y evaporación. La aplicación de esta tecnología para la conservación y obtención de alimentos es claramente una tecnología emergente en este sector.

Una membrana ideal para la recuperación de solvente debería combinar propiedades específicas, como alta retención de aceite y un flujo de permeado adecuado, así como resistencia mecánica, térmica y química. Pero además, debería poseer una baja retención de ácidos grasos libres (FFA).

El presente estudio tiene por objetivo el uso del proceso de nanofiltración de mezclas de aceite de soja/hexano para la recuperación de solvente y eliminación simultánea de ácidos grasos, utilizando membranas compuestas comerciales y preparadas en nuestros laboratorios. Se analiza la influencia de las variables operacionales (presión de transmembrana, temperatura y concentración) sobre la permeoselectividad de las membranas, así como la separación de ácidos grasos libres (FFA).

En este trabajo de tesis se investigó la recuperación de solvente y eliminación de ácidos grasos libres (FFA) a partir de mezclas aceite de soja/hexano (10-35%p/p) utilizando membranas compuestas de nanofiltración resistentes a solventes orgánicos, comerciales y preparadas en nuestros laboratorios: Solsep 030306, PVDF-10SI, PVDF-12SI, PVDF-15SI, PVDF-10SI-1PC, PVDF-10SI-2PC, PVDF-10SI-2GL y PVDF-AC. Las ocho membranas fueron estructuralmente caracterizadas mediante microscopía electrónica de Barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDS), medidas de ángulo de contacto y corte de peso molecular (MWCO). Las experiencias de permeación se realizaron en una celda de extremo cerrado. Se estudió el efecto de presión (5-20 bar) y temperatura (30-50°C) en el flujo permeado de solventes (hexano, isopropanol y etanol) y mezclas, la retención de aceite y la separación de FFA.

Se realizó la interpretación y análisis de resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo de flujo viscoso, lográndose establecer que la variable operacional que mas afectaba la velocidad del proceso era la presión.

Se determinó que las membranas PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC presentaron las mejores características permeoselectivas, alcanzando valores de flujo de permeado ~ 20 l/m²h y de retenciones ~ 80 para aceite ($\Delta p=20$ bar y $T=30^{\circ}\text{C}$), logrando una separación simultánea de los ácidos grasos ($\beta_{\text{FFA(PVDF-12SI)}}=1,75$ y $\beta_{\text{FFA(PVDF-10SI-1PC)}}=2,43$).

Finalmente se diseñaron dos modelos de proceso continuo de recuperación de solvente en cascada usando las membranas compuestas de nanofiltración que presentaron mejores condiciones de permeoselectividad, en módulos tipo espiralado.

Los resultados de este trabajo de investigación indican que la tecnología de membranas es efectiva para el tratamiento de miscelas aceite/hexano procesadas en la industria oleaginosa.

Summary

Vegetable oils are usually extracted from the oilseeds with hexane. The process includes a step of solvent recovery from miscella (mixture oil/solvent). Lengthy and costly processes, such as distillation, are used to remove hexane from oil.

Membrane processes have slowly found a place in industry and they provide an alternative to traditional processes such as distillation, extraction and evaporation. The application of these processes in the food industry can be considered as an emergent technology.

An ideal membrane for solvent recovery should combine specific properties, such as high oil retention and an adequate permeate flux, as well as mechanical, thermal and chemical resistances. Besides, it should have low free fatty acid (FFA) retention.

The aim of this study is to evaluate the tailor made membranes for their ability to remove hexane and separate oil and FFA. The results are compared with a commercial NF membrane. The influence of operational variables (transmembrane pressure, temperature and concentration) on membrane solvent/oil permselectivity as well as FFA removal is analysed.

This work investigated solvent recovery and free fatty acid (FFA) elimination from soybean oil/hexane miscella (10-35 wt %) using commercially available and tailor-made composite nanofiltration membranes: Solsep 030306, PVDF-10SI, PVDF-12SI, PVDF-15SI, PVDF-10SI-1PC, PVDF-10SI-2PC, PVDF-10SI-2GL y PVDF-AC.

The properties of composite membrane were characterized by means of scanning electron microscope (SEM), for energy dispersion X-ray analysis (EDS), contact angle measurement and dye rejection test (MWCO). The permeation experiments were performed in a dead-end filtration. The effect of pressure (5-20 bar) and temperature (30-50°C) on permeate flux of solvents (hexane, isopropanol, ethanol) and miscelles, oil retention and FFA separation was studied. Pressure increase causes an increase in the permeate flux, oil retention and free fatty acid separation, while low temperatures produce a slight decrease in permeate flux without significantly affecting oil retention and FFA separation. The transport mechanism by nanofiltration polymer membranes with organic solvents and oil/hexane miscelle were interpreted by viscous flow. It was established that transmembrane pressure was the controlling factor in permeation.

The PVDF-12SI and PVDF-10SI-1PC membrane possesses the best permeoselectivity characteristics. High flux as ~ 20 l/m²h and high retention as ~ 80 were found in the prepared membranes ($\Delta p=20$ bar and $T=30^\circ\text{C}$). Simultaneously, high

separation factor of FFA ($\beta_{\text{FFA(PVDF-12SI)}}=1,75$ y $\beta_{\text{FFA(PVDF-10SI-1PC)}}=2,43$) were determined.

Finally, two continuous process models of cascaded solvent recovery, were designed using nanofiltration membranes that showed better permselectivity condition in spiral modules types.

The above results suggest that membrane technology can allows a high efficiency in the treatment of oil/hexane miscellas commonly processed in the oil industry.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. Aceite de soja

El aceite de soja es el más importante de los aceites vegetales producidos en el mundo debido a su abundancia y bajo costo, y posee características favorables o desfavorables cuando se lo compara con otros aceites vegetales:

- Características favorables:
 1. Alto nivel de insaturación;
 2. El aceite permanece en estado líquido en un rango de temperatura relativamente amplio;
 3. Puede ser hidrogenado selectivamente;
 4. Cuando es parcialmente hidrogenado, puede ser utilizado como aceite semisólido fluido, debido a su nivel relativamente bajo de ácido palmítico;
 5. Los fosfolípidos (gomas), restos de metales y jabones que se encuentran en el aceite pueden ser removidos sin demasiada dificultad, para mejorar la estabilidad, logrando un producto de alta calidad;
 6. La presencia de antioxidantes naturales (tocoferoles) contribuyen también a su estabilidad.
- Características desfavorables:
 1. Posee un alto contenido de fosfolípidos (superior al 2%) y deben ser eliminados en el procesamiento;
 2. El aceite de soja tiene niveles relativamente altos de ácido linolénico, el cual es responsable de la reversión tanto de su sabor como de su aroma.

Estas características desfavorables pueden ser contrarrestadas debido a que los fosfolípidos (también llamados gomias) constituyen la fuente para la obtención de la lecitina comercial, y mediante la hidrogenación selectiva y parcial del aceite, la concentración del ácido linolénico puede ser reducida a menos del 3% dando como resultado un considerable aumento de la estabilidad frente a la oxidación (Endre y col., 2000).

1.1.1. Características y composición del aceite de soja

Se ha informado (Endre y col., 2000) que la semilla de soja posee aproximadamente la siguiente composición: 40% proteínas, 20% lípidos, 17% celulosa y hemicelulosa, 7% azúcares, 5% de fibra cruda y 6% de cenizas (sobre base seca). Los componentes del aceite de soja se detallan en las Tablas I-1 y I-2.

La Tabla I-1 permite observar las diferencias entre el aceite crudo y refinado de soja. El proceso de refinación remueve la mayor parte de los ácidos grasos libres, los pigmentos que le dan color y reduce los niveles de algunos de los componentes menores, tales como los tocoferoles (31-47 %), esteroides (25- 32 %) y el escualeno (15-37 %).

La composición del aceite crudo de soja incluye una amplia gama de ácidos grasos no saturados. La Tabla I-2 muestra la composición promedio de los ácidos grasos y el rango de variación de la misma.

Tabla I-1. Composiciones promedio del aceite crudo y refinado de soja

Componente	Aceite crudo	Aceite refinado
Triglicéridos (%)	95-97	>99
Fosfolípidos (%)	1,5-2,5	0,003-0,045
Material insaponificable (%)	1,6	0,3
Esteroides	0,33	0,13
Tocoferoles	0,15-0,21	0,11-0,18
Hidrocarburos (escualeno) (%)	0,014	0,01
Ácidos Grasos Libres (%)	0,3-0,7	<0,05
Restos de metales		
Hierro (ppm)	1,3	0,1-0,3
Cobre (ppm)	0,03-0,05	0,02-0,06

Referencia: (Endre y col., 2000).

Tabla I-2. Composiciones promedio de los ácidos grasos del aceite de soja

Componente ácido	Ácidos Graso	
	Composición (% en peso)	
	Variación	Promedio
Saturados		
Láurico	-	0,1
Mirístico	<0,5	0,2
Palmítico	7-12	10,7
Esteárico	2-5,5	3,9
Araquídico	<1	0,2
Behénico	<0,5	-
Total	10-19	15
No Saturados		
Palmitoleico	<0,5	0,3
Oleico	20-50	22,8
Linoleico	35-60	50,8
Linolénico	2-13	6,8
Eicosanoico	<1	-
Total	-	80,7

Referencia: (Endre y col., 2000).

1.2. Proceso convencional de obtención de aceite de soja

El proceso productivo de aceite de soja comienza con el ingreso del grano de soja a la planta. Una vez ingresada la carga es sometida a controles de calidad y posteriormente es acondicionada para ser almacenada. La materia prima pasa por un proceso de limpieza en donde se eliminan cuerpos extraños, impurezas y granos dañados por insectos, hongos o clima. La eliminación de impurezas es fundamental para obtener un producto de óptima calidad. De no hacerlo, además, se estaría gastando energía en elevar, almacenar y transportar impurezas a lo largo del proceso productivo. Asimismo ocasionaría consumo adicional de vapor, mayores costos por desgaste y horas de detención. En general la limpieza puede realizarse por los siguientes métodos:

- *Separación por tamaño o tamizado:* se eliminan partículas de tamaños diferentes al calibre requerido.
- *Separación por densidad:* la materia prima se somete a la acción de una corriente de aire a alta velocidad. Esta corriente arrastra las partículas más livianas (hojas, tallos, etc.) y las separa de la semilla limpia.
- *Separación magnética:* La materia prima pasa sobre una serie de imanes que retienen las partículas metálicas (alambres, tuercas) que podrían deteriorar los equipos.

La mercadería es almacenada en condiciones adecuadas de humedad (14% de humedad relativa), con el fin de prevenir reacciones de alteración. Si la humedad es superior a 14 % se la reduce mediante un secado con aire caliente en contracorriente.

Una vez que la semilla oleaginosa ingresa en el proceso de obtención de aceite de soja, es sometida a un proceso de secado, con el fin de alcanzar una humedad adecuada (6% aproximadamente) para su posterior descascarado. En esta etapa se logra separar la cáscara de la pepa por impacto, mediante un sistema de rodillos diseñados para esto.

Finalmente los granos descascarados son preparados para el prepresado mecánico y la extracción. Esta última etapa puede ser llevada a cabo por presión, por solvente o por una combinación de ambos:

- **Por presión:** Una vez que las semillas han sido molidas, se las somete al prensado. Las prensas pueden ser continuas o discontinuas. En la actualidad la extracción por presión se lleva a cabo casi exclusivamente por prensas continuas, por la economía de sus instalaciones, pero no se realiza una profunda extracción de las materias grasas contenidas en sus semillas.

En recipientes calentadores de doble fondo se calienta la harina (semillas molidas) a temperaturas que oscilan entre 90 °C y 95 °C, dependiendo del material con que se trabaje. El calentamiento busca eliminar el exceso de humedad de la harina, con lo cual se aumenta el rendimiento al lograrse mayores presiones y facilitarse la fluidez del material trabajado. Luego el material pasa a una cuba de acero, que posee en su interior un tornillo sinfín, en el cual, el número de espiras y el diámetro aumenta de un extremo al otro, viéndose el material obligado a pasar por espacios cada vez más reducidos, aumentando de esa manera la compresión, y lográndose extraer el aceite.

El aceite obtenido se vierte a tanques de sedimentación, quedando como subproducto el expeller, que posee entre el 6-7 % de aceite, el cual generalmente se somete a una segunda etapa de extracción por presión. Posteriormente por un proceso de filtración se elimina del aceite todo lo que sea materia grasa, (resto de expeller, harina de molienda, materias mucilaginosas). Se obtiene de esta manera el aceite crudo, el cual se almacena en tanque o depósitos.

Los aceites industriales pueden usarse luego de esta operación, los aceites comestibles deben ser sometidos a una refinación.

- **Por solvente:** Este sistema se caracteriza por su gran rendimiento, poco empleo de mano de obra y fuerza motriz, permitiendo la recuperación del solvente utilizado. El proceso de extracción por solvente está diseñado para extraer todo el aceite que se encuentre en las semillas

Para el eficaz cumplimiento de los fenómenos de ósmosis, difusión y extracción, la materia prima debe recibir una adecuada preparación. Esta consiste en el laminado de la misma, donde el material, sin sufrir extracción ni molienda, toma forma de láminas delgadas que favorecen la difusión. La semilla laminada circula por una cinta transportadora, donde queda sometida a un rociado intenso del solvente. La solución obtenida de aceite/solvente, denominada miscela, es enviada a destilación para separar el aceite del solvente. A su vez la materia prima agotada se seca y tuesta para recuperar el resto del solvente.

El solvente utilizado para extracción define, principalmente, qué es lo que puede ser extraído de una semilla oleaginosa y qué debe ser separado del aceite durante la refinación y procesamiento subsiguiente. Técnicamente, por lo general, se concuerda en que un solvente aceptable debe cumplir con ser:

- a. Altamente soluble o completamente miscible con los triglicéridos;

- b. Adecuadamente selectivo para los componentes a ser extraídos o separados;
- c. Fácilmente recuperable del aceite y de la harina;
- d. Estable frente al reciclado repetitivo;
- e. No debe ser tóxico ni teratogénico para quienes lo manipulen ni para los consumidores, tanto humanos como animales;
- f. No debe ser corrosivo;
- g. Debe ser lo menos inflamable posible;
- h. Disponible en el mercado;
- i. De bajo costo.

Si bien no existe un solvente ideal en todos los aspectos mencionados anteriormente, la industria de extracción de semilla oleaginosa aprovecha sólo los mejores compromisos posibles.

El hexano es el solvente mayormente utilizado para la extracción de semillas oleaginosas. Este solvente consiste en una mezcla de proporciones variables de destilados de petróleo con un estrecho rango de temperaturas de ebullición. Su composición y propiedades varían dependiendo de las plantas, incluso entre aquellas provistas por el mismo proveedor, y entre los distintos países (Lusas y Gregory, 2005).

A pesar de las ventajas que brinda el uso del hexano para la extracción de aceite a partir de semillas oleaginosas, existen serios planteos en cuanto a su inflamabilidad e impacto ambiental. Hasta la actualidad se continúan investigando solventes alternativos con el objeto de encontrar aquel que sea mas efectivo y a su vez brinde mayor seguridad (Johnson y Lusas, 1983; Lusas y col., 2000; Seth y col., 2007).

Del proceso de extracción por solvente, deriva un subproducto que resulta de las hojuelas desgrasadas con no más del 1-2% de aceite. A ese subproducto, según sea el procedimiento aplicado, se lo convierte en harina de soja con bajo contenido de grasas o en pellets.

- **Sistema combinado:** Se hace una primera extracción utilizando el método por presión continua y luego una segunda extracción con solvente. En nuestro país cuando se utiliza solvente, se hace en forma combinada, siendo poco común el uso exclusivo del método por solvente.

En la figura 1-1 se muestran los pasos convencionales en la molienda de soja y extracción de aceite. Este aceite, conocido como aceite crudo, contiene una serie de impurezas que no lo hacen apto para su consumo humano, por lo que debe ser sometido a un proceso de refinación (figura 1-2).

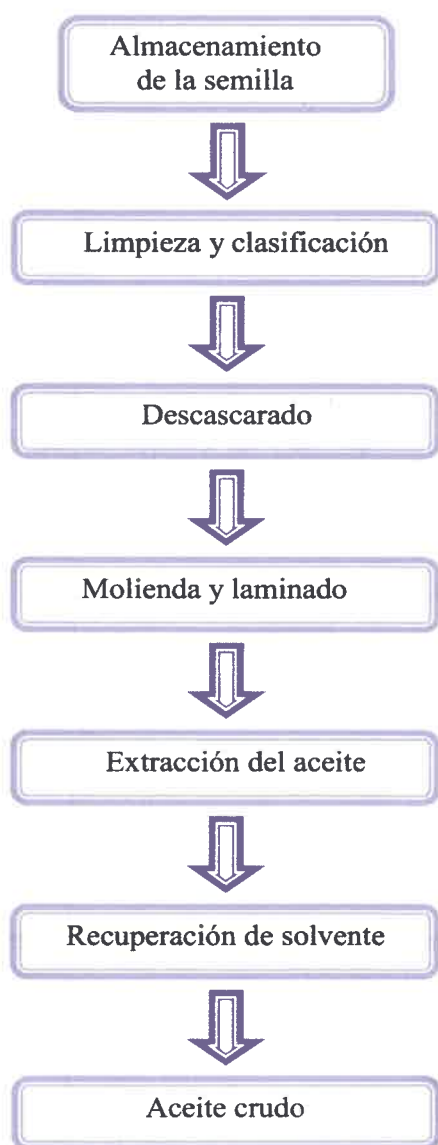


Figura 1-1. Proceso convencional para molienda de soja y extracción de aceite

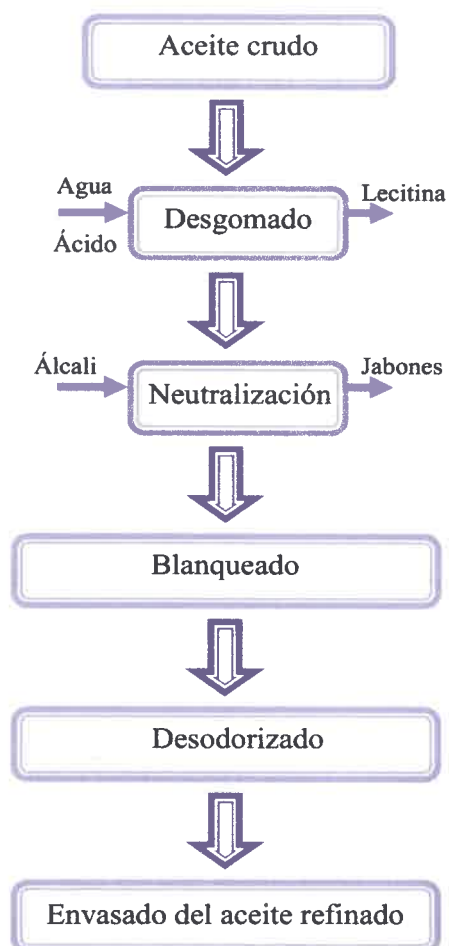


Figura 1-2. Refinado convencional del aceite de soja

Este proceso, si bien produce pérdidas de algunos nutrientes, disminuye el riesgo de enranciamiento y mejora los caracteres organolépticos, permitiendo además ser adaptado al tratamiento de grandes volúmenes de aceite. El refinado produce un aceite comestible con las características deseadas por los consumidores, como sabor y olor suaves, aspecto limpio, color claro, estabilidad frente a la oxidación e idoneidad para freír. Los dos principales sistemas de refinado son: el refinado químico y el refinado físico. Los mismos se emplean para extraer los ácidos grasos libres. La refinación consta de varias etapas en las que se eliminan fosfolípidos, pigmentos, metales, hidroperóxidos, ceras y ácidos grasos libres. Las diferentes etapas de un proceso típico de refinación son: desgomado, neutralización, descerado, blanqueo y desodorizado. De este modo se obtiene un aceite refinado apto para ser envasado y comercializado.

1.2.1. Desventajas del proceso convencional de obtención del aceite de soja

En el procesamiento convencional de obtención de aceite de soja existen ciertas desventajas:

- Gran consumo de energía;
- Pérdida de aceite neutro;
- Gran consumo de agua y agentes químicos, lo que conlleva a un aumento en los costos de operación;
- Pérdida de nutrientes debido a la exposición a elevadas temperaturas;
- Elevada generación de efluentes.

Estas desventajas posibilitan la investigación de posibles tratamientos alternativos que permitan refinar los aceites.

1.3. Procesos de separación por membranas

Uno de los problemas de la industria en general es la separación, concentración y purificación de las sustancias químicas presentes en una mezcla. En los últimos años a las técnicas convencionales de separaciones como destilación, cristalización, extracciones con solventes, se han incorporado nuevos procesos que usan membranas poliméricas e inorgánicas como barrera de separación.

Una membrana puede ser considerada como una barrera o película permeoselectiva entre dos medios fluidos, que permite la transferencia de determinados componentes de un medio al otro a través de ella y evita o restringe el paso de otros componentes

(Santamaría, 2005). El transporte de componentes a través de la membrana se logra mediante una fuerza impulsora, la cual puede deberse a:

- Un gradiente de concentración;
- Un gradiente de presión;
- Un gradiente de potencial químico.

En la figura 1-3 se muestra un esquema de la separación por membranas.

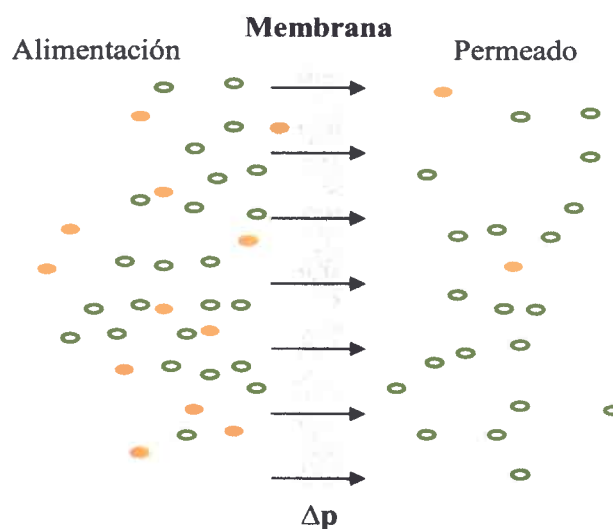


Figura 1-3. Representación esquemática de la separación de dos fases a través de membranas

La corriente de alimentación retenida por la membrana se denomina “Retenido”, mientras que la corriente de alimentación que atraviesa la membrana se denomina “Permeado”.

La eficiencia de una membrana se define a partir de dos factores: flujo y selectividad. El flujo es el volumen de fluido que pasa a través de la membrana por unidad de área y tiempo (flujo permeado/área de membrana). La selectividad de la membrana puede ser expresada a través de dos parámetros: la retención (%R) o el factor de separación (α). Para mezclas acuosas es más conveniente expresar la selectividad en términos de retención del soluto. El porcentaje de retención varía entre 100% (retención completa del soluto; este es el caso de una membrana semipermeable “ideal”) y 0% (tanto el soluto como el solvente pasan libremente a través de la membrana). La selectividad de

las membranas para mezclas de gases y mezclas de líquidos orgánicos es expresada usualmente en términos del factor de separación α . Cuando el factor de separación (α) es >1 existe una separación del producto enriquecida en el permeado, mientras cuando $\alpha <1$ existe una separación del producto enriquecida en el retenido. (Mulder, 1996).

Las membranas se pueden clasificar por:

1. Su naturaleza:
 - Biológicas
 - Sintéticas
 - Orgánicas (poliméricas o líquidas)
 - Inorgánicas (cerámicas o de metal)
 - Mixtas.
2. Su morfología o estructura:
 - Porosas
 - Simétricas
 - Asimétricas
 - No porosas
 - Densas
 - Compuestas
3. Aplicación: separación de fase: gas-gas, gas-líquido, líquido-líquido, etc.
4. Mecanismo de acción de la membrana: adsorción-difusión, intercambio iónico, osmótico, membranas inertes no selectivas

En el caso de procesos de separación con membranas impulsados por presión, de acuerdo con el tamaño físico de las especies a separar, los procesos con membranas pueden clasificarse en: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI) (Figura 1-4). A medida que se reduce el tamaño de poro, la resistencia a la transferencia de materia se hace mayor, por lo que la presión aplicada debe aumentar.

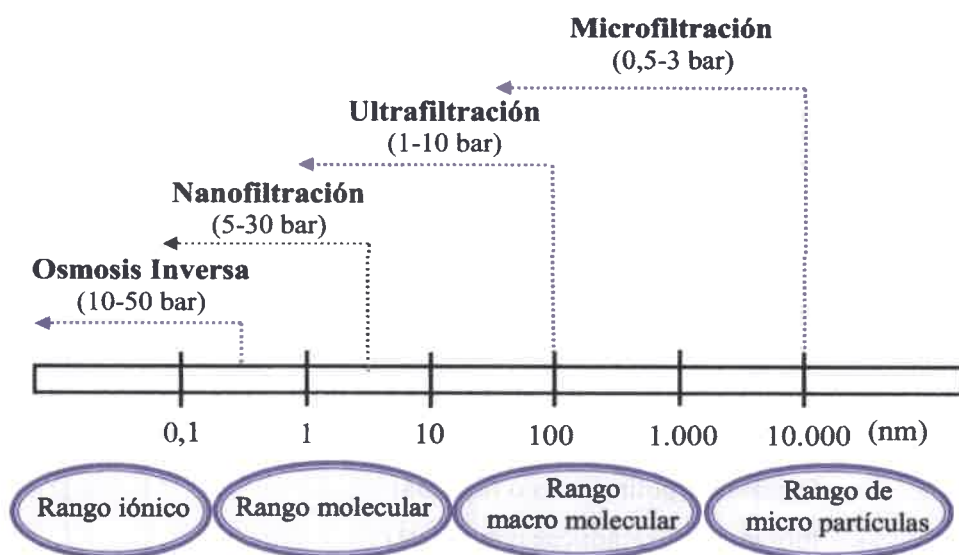


Figura 1-4. Procesos de separación según el rango de tamaño a separar

1.3.1. Membranas de nanofiltración: aplicación industrial

Nanofiltración es un proceso de membranas localizado entre la ultrafiltración (UF) y la Ósmosis Inversa (OI) con respecto a la discriminación de tamaño a separar. Éste tiene la ventaja de operar a bajas presiones comparado con OI y retenciones más elevadas que UF. Se trata de un proceso impulsado por presión que se ha introducido inicialmente para la purificación de agua. En NF, la separación se basa en el tamaño y carga de los componentes permeados. Este proceso se caracteriza por tener un bajo corte de peso molecular MWCO (aproximadamente de 100 a 1000 Da) y alta retención de iones multivalentes respecto de iones monovalentes (Pereyra, 2007).

A manera de resumen, una membrana de NF retiene solutos que en la membrana de UF (oligómeros, moléculas de relativamente bajo peso molecular y iones multivalentes) pasarían y deja pasar iones monovalentes que la OI retendría (ver figura 1-5).

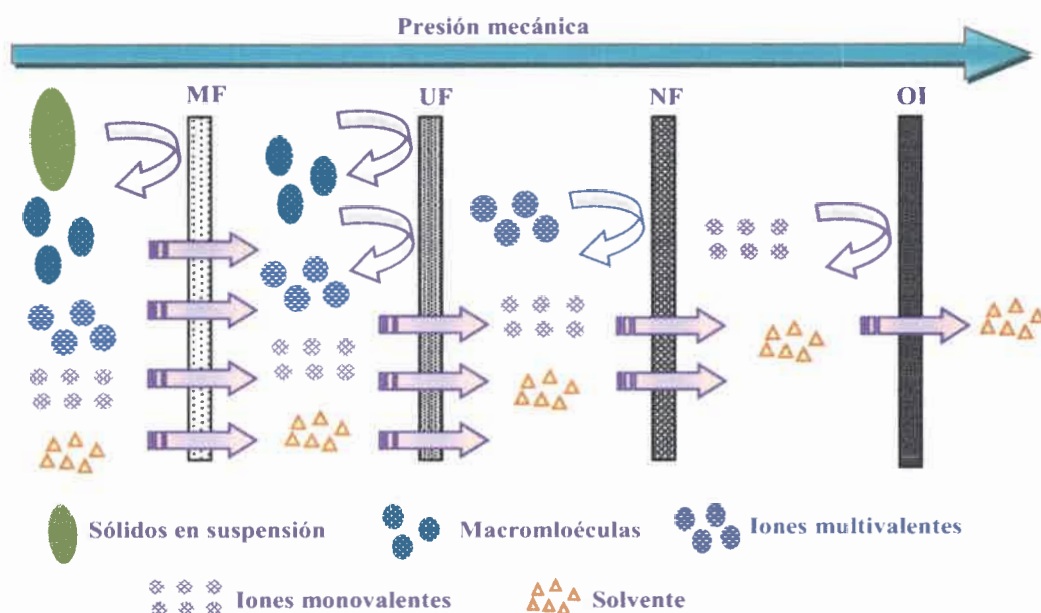


Figura 1-5. Procesos de separación por membranas impulsados por presión

En la Tabla I-3 se muestran las posibles aplicaciones de nanofiltración en diferentes industrias.

Tabla I-3. Posibles aplicaciones de nanofiltración

Industria	Aplicación
Alimentos	<ul style="list-style-type: none"> • Separación de lactosa a partir de suero (Cuartas-Uribe y col., 2009; Alkhatim y col., 1998). • Desgomado de aceite vegetal (Koris y Vatai, 2002) • Desacidificación de aceite vegetal (Zwijnenberg y col., 1999) • Separación de mezclas aceite/solvente (Stafie, 2004; Riberio y col., 2006; Tres y col., 2009; Saravanan y col., 2006)
Textil	<ul style="list-style-type: none"> • Reutilización de agua en dril de algodón (Amar y col., 2009). • Eliminación y reutilización de agua de efluentes textiles (Riera-Torres y col., 2010; Van der Bruggen y col., 2001; Van der Bruggen y col., 2004). • Separación de mezclas de aminoácidos (Hong y col., 2006; Timmer y col., 1998).
Química	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperación de efluentes de blanqueo (Geraldés y col., 1995; Rosa y col., 1995). • Separación y concentración de bromuros (Lin, 1995). • Recuperación de Cromo III (Ortega y col., 2005).

	<ul style="list-style-type: none"> • Extracción de CO₂ (Sarrade y col., 1998)
Productos metálicos	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de iones metálicos (Ortega y col., 2008; Eriksson y col., 1996). • Eliminación de níquel (Ahn y col., 1999).
Producción de agua	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de plaguicidas (Van der Bruggen y col., 1998). • Tratamiento de agua potable (Radjenovic y col., 2008)

La mayoría de los ejemplos mencionados en la Tabla 1-3 están en desarrollo. Esto significa que estos procesos pueden optimizarse, utilizando membranas con mejores propiedades para que la aplicación pueda ser posible. Un mayor rendimiento de estos procesos se traducirá en un impacto económico.

1.3.2. Antecedentes e investigaciones previas en la tecnología de membranas en soluciones no acuosas: Producción de aceite vegetal

Los primeros hitos científicos relativos a la tecnología de membranas comienzan en el siglo XVIII, cuando Nollet (1748) descubre el fenómeno de ósmosis en membranas naturales. Sin embargo, en la segunda mitad del siglo XX, Loeb y Sourirajan (1962) desarrollaron membranas poliméricas asimétricas de acetato de celulosa con flujos de agua y separaciones relativamente altos, lo que hizo a la ósmosis inversa un proceso posible y práctico (Williams, 2003). A partir del desarrollo de estas membranas, esta tecnología ha crecido considerablemente en diferentes aplicaciones industriales.

Actualmente se fabrican membranas compuestas de dos tipos de materiales: con material orgánico, como acetato de celulosa (AC), poliamida (PA), polisulfona (PSf) y polifluoruro de vinilideno (PVDF) entre otros; y con material inorgánico como metales y cerámicos (Coutinho, 2009).

Los procesos de membranas ofrecen sustanciales ventajas con respecto a los procesos convencionales de separación. Una de ellas es que la separación se puede realizar a temperatura ambiente y por lo tanto, es adecuada para productos sensibles al calor, resultando un producto de mejor calidad. Además, el costo de operación, mantenimiento y mano de obra es menor que en los procesos térmicos; se puede separar en forma continua o discontinua, y permite la combinación con otros procesos. (Tres y col., 2009).

Una de las industrias donde tienen lugar estos procesos de separación es la industria oleaginosa (Rafe y col., 2009). La tecnología de membrana puede ser usada en varias

áreas de la industria del aceite vegetal. Algunas de sus aplicaciones que involucran la extracción y refinamiento de aceites vegetales se encuentran en pleno desarrollo. Entre ellas se incluye la recuperación de solvente mediante OI o NF (Ribeiro y Col., 2006), desgomado por UF y NF (Ochoa y col., 2001; Ribeiro y col., 2008; Koris y Vatai, 2002), deacidificación por NF (Bhosle y col., 2005), desparafinado por MF (Manjula y col., 2009), recuperación de catalizadores de hidrogenación por MF, producción de nitrógeno para aplicaciones en separaciones gaseosas (SG) y tratamiento de aguas residuales por MF, NF y OI (Owen, 1995). Sin embargo, el desarrollo de esta tecnología alternativa depende de la estabilidad química de la membrana utilizada (Araki, 2010).

Al presente, el uso de membranas en el proceso de obtención de aceites vegetales es limitado en comparación con otras industrias. La necesidad de contar con membranas especiales resistentes al ataque de solventes y la gran escala de producción asociada a este tipo de industrias han contribuido negativamente para su utilización.

Diferentes autores estudiaron el comportamiento de membranas orgánicas e inorgánicas. Ochoa y col. (2001) utilizaron membranas poliméricas para el desgomado de aceite crudo de soja, y analizaron la retención de fosfolípidos, flujo permeado y estabilidad de las membranas en hexano. Sus resultados indicaron una gran eficiencia de esta tecnología para la remoción de fosfolípidos a partir de miscelas aceite crudo de soja/hexano. Guizard y col. (2002) identificaron la influencia de las interacciones interfaciales de flujo de solvente utilizando membranas cerámicas. Aseguran que estas interacciones poseen elevada complejidad, lo que afecta la permeabilidad de solventes orgánicos. Indican que la rigidez de la red de poros y la ausencia de fenómenos de absorción son las principales diferencias con las membranas poliméricas. Ribeiro y col. (2008) utilizaron membranas cerámicas para el desgomado de aceite de soja. Demostraron que el aumento en la presión de transmembra influye en la disminución de contenido de fósforo y mejora el flujo permeado. Rafe y col. (2009) investigaron el comportamiento de membranas de polisulfona amida en presencia de hexano para su aplicación en el procesamiento de aceite comestible. Observan una leve disminución del flujo de solvente en el tiempo, por lo que concluyen que existe interacción entre el solvente y el material de la membrana y/o adsorción del hexano en la superficie de la membrana.

El método de separación está definido principalmente en función de las características del material a separar, de la calidad del producto deseado y de la

economía del proceso. De los procesos de separación con membranas utilizados en la industria, NF tiene la ventaja de operar a baja presión comparado con OI y produce mayores retenciones que UF. Nanofiltración de solventes orgánicos (OSN) o membranas de nanofiltración resistentes a solventes (SRNF) es un área de gran crecimiento en la tecnología de membranas, debido a su gran potencial y ventajas con respecto a los métodos tradicionales de separación, como destilación o extracción (Volkov, 2009).

En los últimos años, han sido publicados diferentes artículos referidos a las aplicaciones de membranas de nanofiltración en medios no acuosos. Machado y col. (1999) estudiaron las propiedades de transporte de la permeación de diferentes solventes (alcoholes, parafinas, cetonas, acetatos y agua) a través de membranas compuestas de SRNF. Luego, (Machado y col., 2000) plantearon que el modelo de transporte que describe las interacciones membrana-solvente es gobernado por esfuerzos viscosos y superficiales. Bhanushali y col. (2001-2002) informaron el comportamiento de membranas comerciales hidrofóbicas e hidrofílicas (NF-OI), con diferentes solventes orgánicos (alcoholes y alcanos). Staffie (2004) investigó las características de permeación de mezclas de diferentes concentraciones de aceite de girasol/hexano y poliisobutileno (PIB)/hexano en membranas poliméricas (NF). Para cada sistema se estudió el efecto de la presión de transmembrana aplicada y las características de retención de una membrana compuesta de poliacrilonitrilo (PAN) /polidimetilsiloxano (PDMS). Stamatialis y col. (2006) estudiaron las interacciones soluto-solvente-membrana en la permeación de membranas de SRNF. Utilizaron dos membranas compuestas diferentes, cubiertas con polímeros hidrofóbico (PDMS) e hidrofílico ((Polietilénóxido (PEO)-PDMS-PEO) respectivamente. Ribeiro y col. (2006) estudiaron la OI, UF y NF en la recuperación de solvente de miscelas aceite de soja/hexano, utilizando membranas poliméricas de polisulfona y polisulfonamida disponibles comercialmente.

1.4. Proceso alternativo para la obtención de aceite vegetal, utilizando tecnología de membranas

La tecnología de membrana se encuentra aún en su fase de desarrollo y cada vez más aplicaciones se encuentran en el procesamiento de alimentos. Con respecto a la industria alimenticia, el enfoque de esta tecnología se encuentra actualmente en la producción de membranas más adecuada para los procesos y productos determinados, o incluso en

mejorar la calidad de los productos existentes. Las investigaciones sobre el uso de la tecnología de membranas para los aceites está dirigida a la recuperación de solventes de la miscela, desgomado, blanqueo, desacidificación, la hidrólisis de las grasas y aceites, la síntesis de lípidos estructurados en un reactor de membrana, la concentración de compuestos minoritarios y la separación de emulsiones (Coutino y col., 2009). En la figura 1-6 se muestra el sistema propuesto para la refinación de aceite utilizando tecnología de membranas.

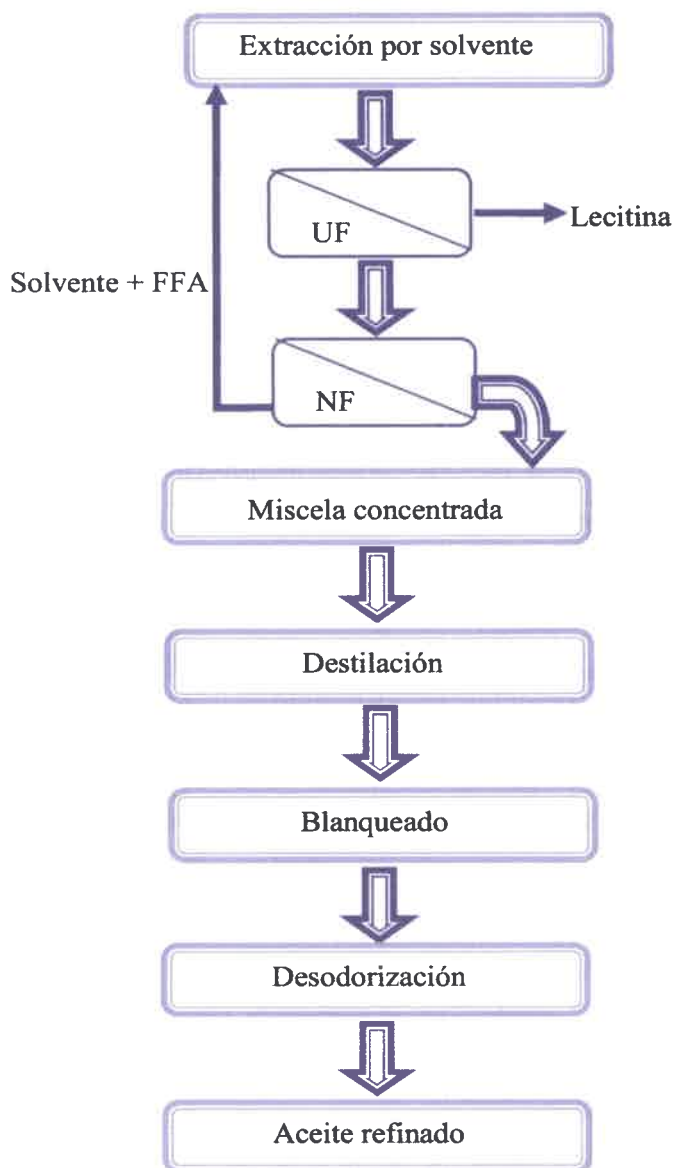


Figura 1-6. Proceso propuesto para la refinación de aceite utilizando tecnología de membranas

En este trabajo se hará hincapié en la etapa de recuperación de solvente y simultánea desacidificación a partir de la miscela aceite/solvente. *Con esta propuesta, se estaría intentando brindar una alternativa a las desventajas planteadas del proceso convencional (expuestos en 1.2.1), ya que no se incorporaría químicos ni agua al proceso y se reducirían los costos energéticos preservando las propiedades nutricionales del aceite.*

- **Recuperación de solvente y desacidificación**

La aplicación de procesos con membranas para la recuperación de solvente a partir de una miscela aceite/solvente, puede llevarse a cabo luego que la miscela haya sido desgomada con membranas de UF (proceso posterior a la extracción del aceite a partir de la semilla), resultando un aceite crudo para su posterior refinado. Ya en 1990, Koseoglu y Engalgau proponen un proceso híbrido para recuperación de hexano, combinando el uso de membranas de UF, con la destilación convencional.

La viabilidad de la recuperación de solvente usando la tecnología de membranas, se basa en las características y propiedades de la mezcla a separar (Wu y Lee, 1999):

- Los triglicéridos presentan una masa molar aproximadamente de 900 g/mol con un volumen molar de $\approx 980,39 \text{ cm}^3/\text{mol}$, mientras que la masa molar del hexano es de 86 g/mol y su volumen molar de $\approx 131,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
- Se estima que el tamaño molecular de los triglicéridos en hexano y del mismo hexano es de 16,2 y 7,5 Å respectivamente;
- La difusividad del hexano es mayor que la del aceite de soja y la relación entre ellos es mayor a menor tamaño de poro.

En la figura 1-7 se muestra un diseño de la recuperación de solvente utilizando un proceso combinado de membrana/destilación (Koseoglu y Engalgau, 1990). La propuesta de recuperación de solvente a partir de miscelas utilizando tecnología de membranas se basa en la utilización de membranas de nanofiltración. Luego de filtrar la miscela usando estas membranas, el permeado (que contiene mayormente hexano) es reciclado al extractor y el retenido (corriente rica en aceite) es procesado por destilación para recuperar el solvente remanente.

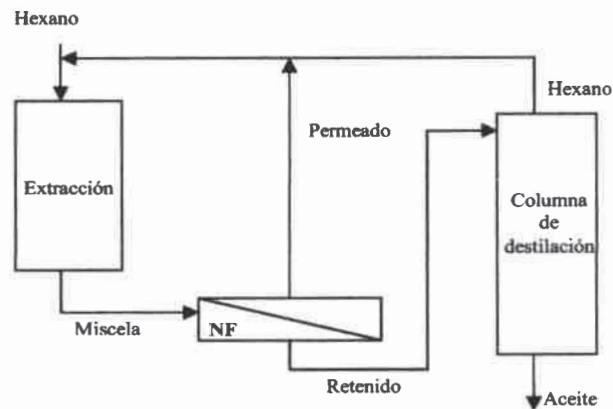


Figura 1-7. Proceso de recuperación de solvente propuesto utilizando tecnología de membranas. (Ref. Koseoglu y Engelgau, 1990)

La recuperación de solvente utilizando tecnología de membranas fue dada por Snape y Nakajima en 1996, quienes proponen que la miscela de aceite/hexano, proveniente del desgomado por ultrafiltración, podría ser alimentada bajo un proceso de nanofiltración con el fin de maximizar la recuperación de disolvente, el resto ser separado por destilación (figura 1-8).

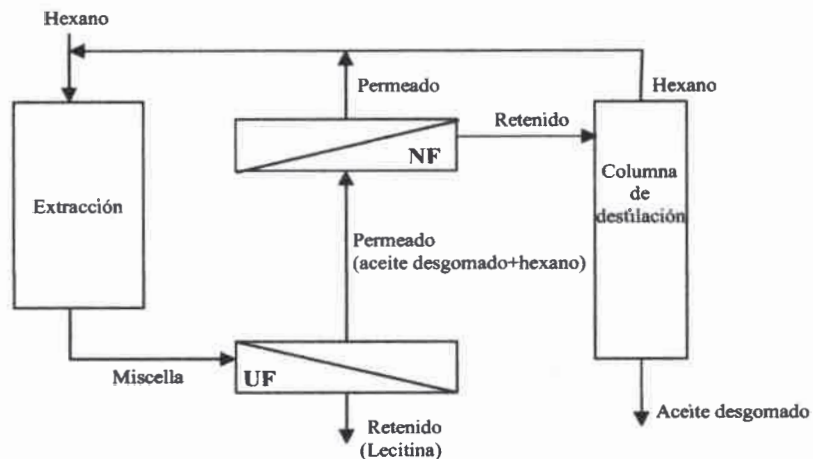


Figura 1-8. Proceso de recuperación de solvente luego de desgomado por UF. Ref. (Snape y Nakajima, 1996)

Utilizando etapas múltiples de membranas de alta y baja retención, cerca del 54% del solvente puede ser recuperado en estado puro con un flujo razonablemente alto. Si se lleva a cabo una desolventización con membranas, aproximadamente 2,1 trillones de KJ

de energía por año pueden ser ahorrados en US por la reducción de la capacidad requerida de evaporación, además se reducen los costos de capital debido a que los evaporadores son más pequeños.

- **Desgomado**

En contraste con el proceso tradicional, la etapa de desgomado puede ser reemplazada directamente por tecnología de membranas. Este proceso permite la eliminación de fosfolípidos en las primeras etapas del proceso de extracción (disminuyendo el ensuciamiento de los equipos de destilación), no requiere el uso de agua o soluciones ácidas (disminuyendo la generación de efluentes), disminuye las pérdidas de aceite neutro y reduce el costo energético asociado al proceso. Varias investigaciones se han enfocado en el desgomado de miscelas aceite/solvente (Lin y col., 1997; Ochoa y col., 2001; Ribeiro y col., 2006), obteniendo buenos resultados a nivel de laboratorio; como así también en el desgomado a partir aceites crudos desolventizado (Subramanian y col., 1997). En el primer caso, la mayor dificultad se presenta en la baja estabilidad de las membranas en solventes orgánicos. En el segundo caso el mayor inconveniente fue causa del bajo flujo de permeado como consecuencia de la alta viscosidad del aceite. Varios autores afirman que las membranas poliméricas de UF y membranas compuestas densas pueden ser adecuadas para el desgomado de aceites vegetales. Además estas membranas retienen fosfolípidos hidratables y no hidratables, resultando la retención de prácticamente todos estos compuestos (Subramanian y col., 1997; Pagliero y col., 2004,2007).

- **Desacidificación**

La etapa de desacidificación convencional representa el principal impacto económico en el procesamiento de aceites vegetales. El uso de soluciones cáusticas para remover insaponificables y los ácidos grasos libres es efectivo, pero puede causar saponificación de lípidos neutros y su eliminación en el jabón formado (Koseoglu y Engalgau, 1990).

La desacidificación utilizando tecnología con membranas puede superar los problemas de la refinación alcalina y puede reducir la cantidad de energía consumida.

En esta etapa de refinación de aceite, algunos autores proponen utilizar membranas de nanofiltración para una separación parcial de ácidos grasos (Raman y col., 1996; Zwijnenberg y col., 1999). El proceso de desacidificación se puede realizar

directamente partiendo de la miscela aceite/hexano utilizando membranas de NF, con este proceso se logra reducir aproximadamente el 40 % de los FFA presentes en el aceite, la mayor desventaja es que las membranas deben ser resistentes al hexano.

Otra alternativa, es combinar una extracción con solvente y el uso de membranas de NF. Los FFA son extraídos del aceite con un solvente adecuado (metanol, etanol, acetona). Luego la mezcla solvente-FFA es procesada por medio de una membrana OI o NF para recuperar el solvente. El extracto FFA-solvente es procesado con membranas de NF (Kale y col., 1999; Fornasero y col., 2013).

- **Blanqueo**

El alto costo del proceso de clarificación con tierras de diatomeas, las pérdidas de aceite y subsecuentes problemas asociados con los residuos generados, han llevado a un cierto interés en la aplicación de la tecnología de membranas en sustitución del proceso tradicional de eliminación de los pigmentos (Snape y Nakajima, 1996).

El proceso de desgomado con membranas reduce significativamente los componentes que dan color al aceite. Esta reducción es tal que un proceso extra para el blanqueado puede ser innecesario.

Koseoglu and Engelgau (1990) llevaron a cabo experimentos de desgomado con membranas de ultrafiltración. El color de permeado se redujo en un promedio del 10% en el caso de la clorofila y β -caroteno comparado con el color del aceite crudo de girasol, soja, colza y maní. De las quince membranas probadas solo cinco fueron estables en hexano pero sus identidades no fueron reveladas por razones comerciales.

Subramanian y Col. (1998) procesaron aceite crudo de soja y colza con membranas poliméricas compuestas comerciales (NTGS-1100, NTGS-2100, Nitto Denko Corporation, Japan). Demostraron que el proceso de membranas es efectivo para la reducción del contenido de fosfolípidos, pigmentos y productos de oxidación, manteniendo los tocoferoles en el aceite. Este proceso no fue eficaz para la separación de FFA.

Pagliari y col. (2004, 2007) realizaron el desgomado de miscelas de aceite de soja y girasol con membranas de ultrafiltración. Observaron que la retención de fosfolípidos fue mayor que el 95 % y además una importante reducción de las sustancias coloreadas (pigmentos) que quedaron atrapadas en las miscelas inversas de fosfolípidos.

1.5. Comparación entre el proceso convencional y proceso alternativo de obtención de aceite vegetal

Proceso convencional	Proceso propuesto usando tecnología de membranas
<p>Mayor consumo de energía: La industria productora de aceite de soja consume 2,2 trillones KJ por año de energía en Estados Unidos en la etapa de recuperación de solvente a partir de miscelas. Además 16 trillones de KJ (más del 50% de la energía total consumida) es utilizada en el toaster-desolventizador y en columnas de destilación (Koseoglu y Engelgau, 1990).</p>	<p>La tecnología de membranas demanda bajo consumo energético y por lo tanto los costos de operación son relativamente bajos, presentan pocas exigencias de trabajo y espacio, además una amplia versatilidad de operación.</p>
<p>Durante la etapa de purificación, se pierden grandes cantidades de aceite neutro.</p>	<p>No se tienen pérdidas de aceite.</p>
<p>Se utilizan grandes cantidades de agua y químicos, lo que aumenta el costo de producción.</p>	<p>Bajo costo operativo frente a métodos convencionales. No requiere adición de productos químicos</p>
<p>Varias de las etapas de procesamiento resultan en descargas altamente contaminadas, aumentando los costos totales.</p>	<p>Es una tecnología confiable, de bajo impacto ambiental que brinda alta calidad del producto</p>
<p>Debido a las extremas condiciones de procesamiento durante la extracción y refinación, puede ocurrir una importante pérdida de nutrientes.</p>	<p>Por lo general, esta tecnología no requiere de la adición de productos químicos agresivos, se puede realizar a temperatura ambiente y es especialmente eficiente.</p>

1.6. Objetivos

El principal objetivo planteado en este trabajo de tesis, es el análisis y desarrollo de procesos separativos usando membranas poliméricas, adecuados para su implementación en el procesamiento de aceites vegetales.

Específicamente se pretende:

- a) Evaluar la resistencia a solventes orgánicos de membranas poliméricas sintetizadas en el laboratorio (producidas por el grupo de trabajo) y membranas poliméricas comerciales;
- b) Aplicar las membranas seleccionadas a la separación de la mezcla aceite de soja- hexano;
- c) Implementar un modelo matemático que permita interpretar y predecir el comportamiento de las membranas durante la aplicación mencionada;
- d) Diseñar un modelo adecuado en cascada que permita la simultánea recuperación de solvente y separación de FFA.
- e) Lograr la formación integral teórico-experimental en relación a los fenómenos involucrados en el transporte de mezclas aceite/hexano a través de membranas poliméricas.

1.7. Estructura de la tesis

El estudio de membranas de nanofiltración resistentes a solventes (SRNF) ha acentuado considerablemente en la última década. En la mayoría de los casos se han aplicado membranas SRNF comerciales, de manera que sus propiedades fisicoquímicas no son conocidas por completo. En este trabajo de investigación se trabaja con membranas SRNF comerciales y elaboradas en nuestro laboratorio. Básicamente, esta tesis abarca tres aspectos de la ingeniería de materiales y de procesos: el estudio tanto de la estabilidad de las membranas compuestas en solventes orgánicos como de los parámetros que afectan al flujo de miscela aceite/solvente y los parámetros que afectan a la simultánea recuperación de solvente y la eliminación de ácidos grasos libres y la evaluación de un sistema de cascadas para una posible aplicación industrial.

Capítulo II: Preparación y caracterización de membranas

En este capítulo se describe el proceso de preparación de las membranas poliméricas asimétricas y compuestas. Se presenta la caracterización estructural y química de las mismas por: microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS); así como también la caracterización funcional por: medidas de ángulo de contacto y corte de peso molecular (MWCO)

Capítulo III: Permeación de solventes en membranas SRNF

En este capítulo se muestra el comportamiento de las membranas SRNF frente a diferentes solventes (etanol, isopropanol y hexano). Se estudian ocho membranas de NF diferentes (una membrana comercial y siete membranas preparadas en nuestros laboratorios). Se analiza el flujo de solvente frente a las variaciones de presión y temperatura, obteniendo la permeabilidad de las mismas. Se realiza la interpretación y análisis de los resultados obtenidos, mediante la aplicación del modelo de flujo viscoso (Hagen-Poiseuille). Finalmente, se elabora para cada membrana, un modelo de regresión junto con un análisis de ANOVA, con el fin de corroborar el nivel de significancia de los resultados obtenidos en forma experimental.

Capítulo IV: Recuperación de solvente y desacidificación a partir de mezclas aceite de soja/hexano utilizando membranas de nanofiltración

En este capítulo se investiga la aplicación concreta que se plantea en este trabajo, esto es la simultánea recuperación de solvente y separación de FFA a partir de mezclas de aceite de soja/hexano. Para ello se analizarán el efecto de diferentes variables operacionales tales como: la concentración de la alimentación, la presión de transmembrana y la temperatura sobre la permeoselectividad de las membranas sintetizadas y comerciales, utilizando una celda de permeación de extremo cerrado. La retención de aceite de soja se estudia en base a los resultados de concentración obtenidos a partir de cada experiencia realizada. También se realiza un análisis de la desacidificación del aceite de soja. La clave está en obtener un permeado con baja concentración de aceite y alta concentración de ácidos grasos libres (FFA). Se realiza la interpretación y análisis de los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo viscoso.

Capítulo V: Modelado del proceso de recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de soja/hexano mediante cascadas de membranas

En este capítulo se diseñan dos modelos de procesos continuos en cascadas, para la recuperación de solvente a partir de mezclas de aceite de soja/hexano, usando módulos de membranas planas enrolladas en espiral, en donde las membranas empleadas en la construcción del módulo son las sintetizadas en el desarrollo de esta investigación, preferentemente aquellas que presentaron mejores condiciones de permeoselectividad.

Capítulo VI: Conclusiones y metas futuras

Se resumen las conclusiones y los principales logros obtenidos en la ejecución de esta tesis, como así también las sugerencias y propuestas de metas futuras.

Al final del trabajo se presenta la bibliografía utilizada, a partir de la cual se logra profundizar ampliamente en los temas mencionados.

CAPÍTULO II: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

2.1. Clasificación de las membranas

Una membrana puede ser considerada como una barrera permeoselectiva que logra separar dos o más componentes a partir de una mezcla. Como se mencionó en el capítulo I, las membranas pueden clasificarse de diferentes maneras. Algunos de los criterios de clasificación más habituales son: la naturaleza, estructura y mecanismo de transporte, como se muestra en la tabla II-1.

Tabla II-1. Clasificación de membranas

NATURALEZA	Naturales	Biológicas	Bicapas lipídicas	
		No Biológicas	Arcillas	
	Sintéticas	Inorgánicas	Metálicas	
			Vítreas Cerámicas	
		Orgánicas	Porosas Densas	
			Líquidas	De volumen De emulsión Soportadas
Compuestas	Por capas superpuestas Por inclusión Por mezclas de polímeros			
	ESTRUCTURA	Microscópica	Según porosidad	Densas (no porosas) Microporosas Mesoporosas Macroporosas
Según configuración			Simétricas Asimétricas	
Macroscópicas		Laminares		
		Tubulares De fibras huecas		
TRANSPORTE		Porosas	Flujo de fase gaseosa	Tipo Knudsen De flujo viscoso
			Flujo de fase líquida	
	Densas	Difusión		
		Solución-difusión		
De intercambio iónico	Intercambio catiónico			
	Intercambio aniónico			
	Difusión			

Macanás de Benito (2006), Palacio Martínez (1999).

2.1.1. Clasificación según la naturaleza de la membrana

➤ Membranas biológicas

Las membranas biológicas son aquellas que forman parte de los seres vivos. Existen principalmente en las células. Estas membranas se comportan como membranas semipermeables y permiten el paso de pequeñas moléculas, tanto polares como no polares, utilizando diferentes mecanismos de transporte. Por este motivo, se puede decir que las membranas biológicas tienen permeabilidad selectiva.

➤ Membranas sintéticas

Las membranas sintéticas pueden clasificarse según un amplio número de materiales: *orgánicos* (polímeros), *inorgánicos* (metales, cerámicas, vidrios, etc), *mixtas* (poseen material orgánico e inorgánico). Las membranas orgánicas pueden ser prácticamente de cualquier polímero. Más adelante se detallaran los materiales más comúnmente utilizados en membranas orgánicas, para su aplicación con solventes. Existen ciertos factores básicos que hacen imprescindibles a los polímeros, en ciertas aplicaciones industriales y tecnológicas. Entre ellos se pueden destacar los siguientes:

- Existe la posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, lo cual incide en la selectividad y permeabilidad de las membranas.
- Los polímeros adoptan fácilmente diferentes formas físicas, lo cual es una gran ventaja en el plano tecnológico.
- La gran variedad de polímeros existentes permite elegir aquellos mas adecuados para el diseño de una membrana, en un proceso determinado.

La materia inorgánica, en general posee mayor estabilidad química, mecánica y térmica, en comparación con las membranas poliméricas. Sin embargo tienen la desventaja de ser muy frágiles y más costosas que las membranas orgánicas. Esto explica porque su principal campo de aplicación está limitado a la industria química, para el tratamiento de fluidos agresivos o de elevadas temperaturas, y a las industrias farmacéuticas y lácteas donde es necesaria la esterilización térmica. Las membranas cerámicas son las más utilizadas entre las membranas inorgánicas. Los materiales cerámicos más utilizados son: óxidos, nitruros o carburos de metales, tales como el aluminio, zirconio o titanio.

Las membranas mixtas son membranas compuestas preparadas a partir de una mezcla de polímero con un material inorgánico. Cuando el material se dispersa en

forma homogénea sobre una matriz polimérica a muy bajas proporciones, se logra una mejora en la estabilidad térmica así como en las propiedades mecánicas del material y en las propiedades de separación.

2.1.2. Clasificación según la estructura de la membrana

Las membranas orgánicas se pueden clasificar en dos grupos, según su porosidad: *Densas* o *Porosas*. Las membranas densas consisten principalmente en una película homogénea a través de la cual una mezcla de especies químicas es transportada bajo una fuerza impulsora de presión, concentración o gradiente de potencial eléctrico (Marchese, 1995). Aunque no tienen poros propiamente dichos, en ellas se puede hablar de un diámetro de poro equivalente (por ejemplo, utilizando el mayor tamaño de molécula que es capaz de atravesarla).

Las membranas porosas se asemejan a una barrera perforada, donde esta es atravesada por partículas de tamaño menor al tamaño de poro. Desde el punto de vista de la configuración de la membrana, estas pueden clasificarse en:

- *Simétricas*: Son muy usadas en MF u UF. También son utilizadas en otros procesos tales como separación de gases, donde membranas densas son requeridas como soporte poroso para la formación de membranas compuestas.
- *Asimétricas*: poseen una estructura en la cual una capa fina de piel densa (0,1-0,25 μm) está íntegramente unida en serie con una subestructura porosa gruesa (100 μm). La capa de piel determina la permeoselectividad de la membrana asimétrica.

En la figura 2-1 se representan las diferentes configuraciones de las membranas simétricas y asimétricas. En las primeras, sus propiedades morfológicas (diámetro de poro, porosidad, tortuosidad, etc) y funcionales (permeabilidad, retención, etc) no dependen de la cara de la membrana que se elija para realizar un análisis, ya que poseen similar tamaño de poro en toda la membrana. Las membranas asimétricas poseen propiedades morfológicas y/o funcionales diferentes en ambas caras de la membrana y pueden ser *homogéneas* o *compuestas*. Las membranas homogéneas son fabricadas a partir de un único polímero, mientras que las compuestas surgen de la superposición de capas de diferentes materiales. En general, éstas últimas están formadas por dos capas de diferente porosidad (capa porosa y capa fina o selectiva). La capa porosa tiene como finalidad dar consistencia mecánica a la membrana, afectando lo menos posible a sus

propiedades de permeabilidad y retención. Para esto, su permeabilidad debe ser muy alta y el tamaño de sus poros muy superior al de la capa fina (figura 2-2). La capa fina es la que determina las propiedades de selectividad y permeabilidad en una membrana compuesta (MC). Esta capa está soportada por la membrana porosa, lo que permite reducir mucho su espesor, contribuyendo al aumento en la permeabilidad de la membrana (el espesor de la capa selectiva es inversamente proporcional a la permeabilidad de la MC).

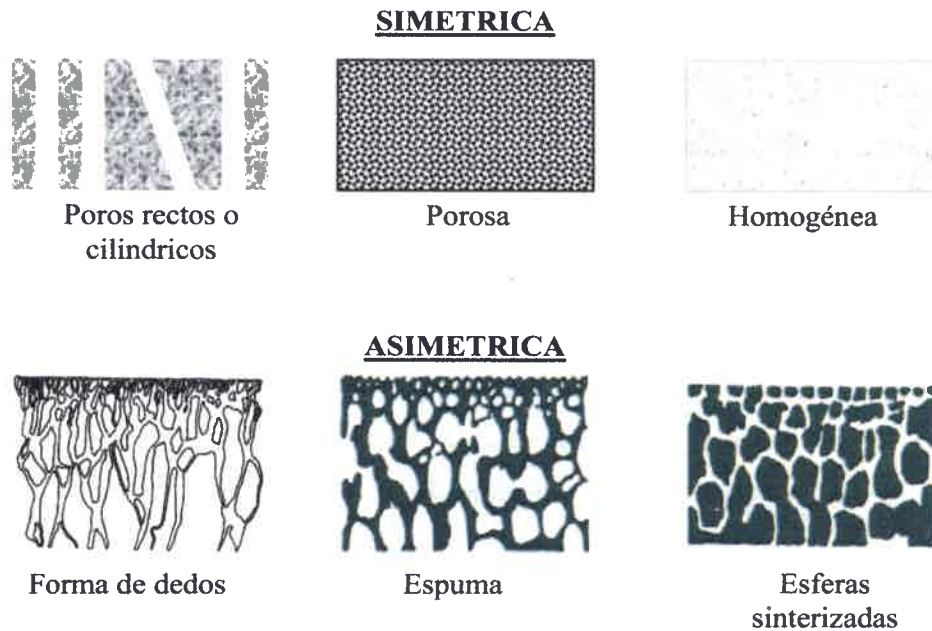


Figura 2-1. Diferentes configuraciones de membranas simétricas y asimétricas

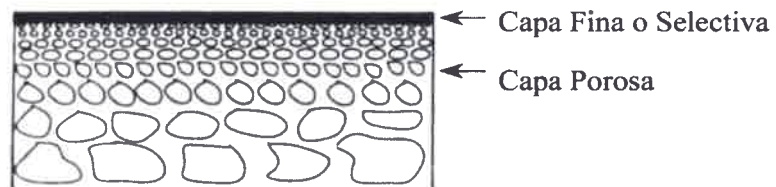


Figura 2-2. Representación esquemática de la MC

2.2. Materiales utilizados para la síntesis de membranas orgánicas

Como se mencionó en el capítulo I, las membranas pueden clasificarse de diferentes maneras, dependiendo de su estructura, naturaleza, funcionalidad, etc. Una forma de

clasificarlas es: biológicas o sintéticas. Las primeras, se caracterizan por ser de la naturaleza (cada célula viva se encuentra rodeada de una membrana), mientras que las segundas pueden ser orgánicas (poliméricas) o inorgánicas (cerámicas). En el caso de las membranas orgánicas, la elección de un determinado polímero como material de la membrana no es arbitraria, sino que se basa en ciertos factores estructurales tales como peso molecular, flexibilidad e interacción entre cadenas, etc. Estas membranas tienen un buen desempeño en cuanto a propiedades de separación y costos. Si se fabrican con materiales altamente polares (con alta afinidad con el agua) como ésteres celulósicos, poliamidas alifáticas, etc; se denominan hidrofílicas. Si, en cambio, están hechas de materiales apolares (con baja afinidad por el agua) como polietileno, polipropileno, etc, serán hidrofóbicas. En la tabla II-2 se listan algunos polímeros utilizados con frecuencia según el proceso de separación. Básicamente todos los polímeros pueden ser usados como barrera de separación, pero sus propiedades físicas y químicas son un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de llevar a la práctica este tipo de procesos.

Para membranas de MF/UF/NF, la selección de materiales está principalmente determinada por los requerimientos del proceso, la tendencia al ensuciamiento y la estabilidad química y térmica; mientras que los polímeros utilizados para SG/PV, la selección de material está principalmente determinada por el rendimiento de la membrana (selectividad y flujo).

Las membranas de AC, en las que se reemplaza un grupo hidroxilo por grupos acetilos, fueron las primeras en utilizarse y han sido denominadas “de primera generación”. Poseen baja adsorción de proteínas y por lo tanto menor tendencia al colmatado que otros polímeros. Son de fácil fabricación y bajo costo. Trabajan en un rango limitado de pH (3-8), temperatura (<50) y concentraciones de cloro (10-50 mg/l). Tienen un tiempo de vida medio de 6 meses por lo que se dejaron de usar en los últimos años (Zapata Montoya, 2006).

Posteriormente a las membranas de acetato de celulosa se fabricaron membranas de poliamida, las cuales tienen mayor resistencia a la temperatura, al ataque químico, a pHs y al daño mecánico. Pero presentan sensibilidad al cloro, baja permeabilidad y problemas de adsorción, en particular a proteínas porque son menos hidrofílicas que las membranas de AC.

Tabla II-2. Materiales utilizados para la síntesis de membranas poliméricas

Material polimérico	Proceso de separación						
	D	MF	UF	NF/RO	SG	PV	ED
Polimetilmetacrilato (PMMA)	x						
Policarbonato (PC)	x	x			x		
Poliacrilonitrilo (PAN)	x	x	x				
Alcohol polivinílico (PVA)	x	x	x			x	
Acetato de celulosa (AC)	x	x	x	x	x		
Derivados celulósicos		x					
Poliamida (alifática)		x					
Poliéster		x					
Polipropileno (PP)		x					
Politetrafluoruroetileno (PTFE)		x					x
Polifluoruro de vinilideno (PVDF)		x					
Poliétileno (PE)		x			x	x	
Celulosa regenerada		x	x				
Polietersulfona (PES)		x	x				
Cloruro de polivinilo (PVC)		x	x				x
Polisulfona (PSf)		x	x	x			
Triacetato de celulosa (CTA)		x	x	x			
Poliamida aromática (PA)		x	x	x			
Sulfuro de polifenileno (PPS)			x				
Óxido de polifenileno (PPO)			x		x		
Nitrato de celulosa (NC)			x				
Poliamidaimida (PAI)			x		x		
Poliimida (PI)			x	x	x		
Polifurfural (PFU)				x			
Polibencimidazol (PBI)				x			
Polieteramida (PEA)				x			
Polieterimida (PEI)				x	x		
Polieteretercetona (PEEK)					x		
Polidimetilsiloxano (PDMS)					x	x	
Polieteretercetona sulfonada (SPEEK)					x		x
Perfluorurocarbono (PFC)							x

Otras membranas que tienen un amplio rango de aplicación son las de PSf. Éstas forman parte de las denominadas “de segunda generación”. En ellas la carga en la

superficie de la membrana depende del pH de la solución en contacto con ella. Poseen buena estabilidad térmica, resistencia a pHs extremos (1-13) y a concentraciones de cloro relativamente elevadas (5-200 mg/l según el tiempo de exposición), lo que ofrece garantía en cuanto a su desempeño durante el proceso de limpieza. Tienen cierta sensibilidad al compactado debido a que no soportan presiones superiores a los 25 bar.

Otros materiales ampliamente utilizados para la síntesis de membranas orgánicas, son los polímeros acrílicos y los fluorados. Entre los acrílicos más usados, encontramos el ácido acrílico y el poliacrilonitrilo, ya sean solos o asociados (ácido acrílico sobre poliamidas o polialcoholes) o formando copolímeros. Ofrecen buena estabilidad térmica, química y la posibilidad de almacenamiento en seco. Por el contrario, su estabilidad mecánica es limitada y se encuentra dificultad para obtener membranas de pequeños diámetros de poro. En cuanto a los polímeros fluorados, se emplean principalmente en MF/UF/NF, siendo los más comunes el polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el politetrafluoroetileno (PTFE), ya sea de forma aislada, formando uniones con otros polímeros o en forma de copolímeros unidos. Tanto su resistencia térmica como su estabilidad química son excelentes, aunque la permeabilidad es reducida, debido a su carácter hidrofóbico, siendo difícil obtener diámetros de poro pequeños (Martinez Férrez, 2004).

2.3. Métodos de preparación de membranas poliméricas

2.3.1. Preparación de membranas asimétricas

Los métodos más utilizados para la preparación de membranas poliméricas son:

- Inversión de fases
 - Precipitación por inmersión
 - Precipitación térmica
 - Precipitación por evaporación controlada
- Deposición y recubrimiento
 - Polimerización interfacial
 - Polimerización por plasma
 - Recubrimiento por inmersión
 - Formación dinámica
 - Gelificación

- Vitrificación
- Sinterización
- Deformación mecánica
- Revelado de trazas nucleares

❖ **Método de inversión de fase**

El método de inversión de fase es un método de fabricación de membranas asimétricas en el cual una solución de un polímero (donde el sistema solvente es la fase continua) se invierte en una red macromolecular tridimensional hinchada o gel (donde el polímero es la fase continua) (Marchese, 1995).

Éste método involucra cuatro procesos:

1. Proceso seco
2. Proceso húmedo
3. Proceso térmico
4. Proceso de polímero asistido

El más habitual de los procesos mencionados es el proceso húmedo. En esta técnica el polímero es disuelto en un solvente adecuado o una mezcla de solventes, luego se moldea la solución polimérica sobre un soporte no tejido, se deja evaporar el solvente (o no) un cierto tiempo y luego se sumerge la película en un no solvente miscible con el solvente pero inmisible con el polímero, produciéndose la separación de fase que consiste en una fase rica en polímero (da origen a la estructura de la membrana) y otra fase pobre en polímero (dando origen a los poros de la membrana). Al introducir la solución distribuida uniformemente sobre un soporte en un baño de coagulación, se forma la membrana. Para ello se utiliza el procedimiento sintetizado en la figura 2-3. Los factores más importantes que afectan a la estructura de la membrana obtenida a partir del proceso de inversión de fase húmeda son: 1) aumento del tiempo de evaporación de la solución moldeada previo a la inmersión en el medio no solvente; 2) afinidad del medio de gelación por los componentes de moldeado; 3) temperatura del baño de gelación; 4) concentración de la solución de moldeado y las variables ambientales tales como temperatura y humedad; 5) posibles tratamientos a los que puede ser sometido el gel primario luego de ser formado, tales como recocido térmico, presurización y contracción con solventes.

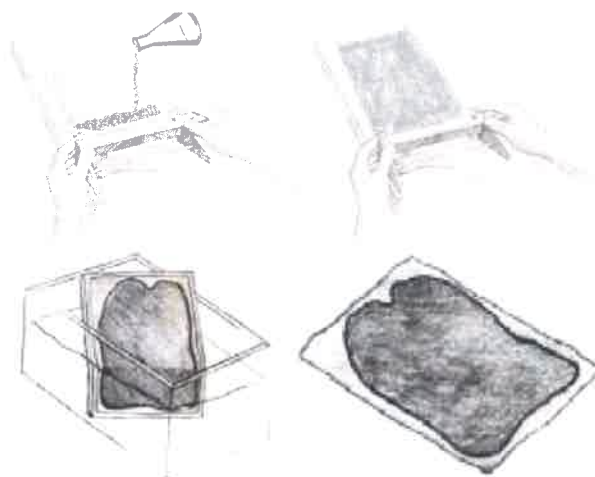


Figura 2-3. Esquema del proceso de inversión de fase húmedo

El mecanismo del proceso de inversión de fase puede ser representado mediante un diagrama de fase. Dado que el sistema está formado por un polímero, solvente y no solvente, todas las composiciones de tal sistema ternario pueden ser descritas por un diagrama de fase ternario, el cual es válido a presión y temperatura constante. En la figura 2-4 se muestra un diagrama de fase ternario para un sistema polímero-solvente-no solvente. Las esquinas del diagrama representan los componentes puros: polímero, solvente y no solvente (Marchese, 1995). Cualquier punto sobre la línea de los lados del triángulo representa una mezcla de dos componentes, mientras que cualquier punto dentro del triángulo representa una mezcla de tres componentes.

Los elementos esenciales del diagrama son:

- Laguna de miscibilidad: en su interior, ninguna mezcla permanente es posible a una dada presión y temperatura
- Curva binodal: separa la región homogénea y la laguna de miscibilidad
- Curva espinodal: la curva espinodal se encuentra dentro de la curva binodal, lo que denota el estado de equilibrio de mínima energía del sistema
- Punto crítico: es el punto donde la curva binodal y espinodal se interceptan
- Línea A-D: Formación de piel densa
- Línea A-M: formación de subestructura

A su vez podemos identificar cuatro regiones (Saavedra y Romero) en el diagrama representado en la figura 2-4:

- Región I: la solución es homogénea (los tres componentes son totalmente miscibles)
- Región II: donde tiene lugar la separación líquido-líquido (la fase pobre en polímero y la fase rica en polímero) delimitada por las curvas binodal y espinodal
- Región III: donde se produce la separación líquido-sólido
- Región IV: debido a la elevada concentración de polímero, solo existe una fase sólida

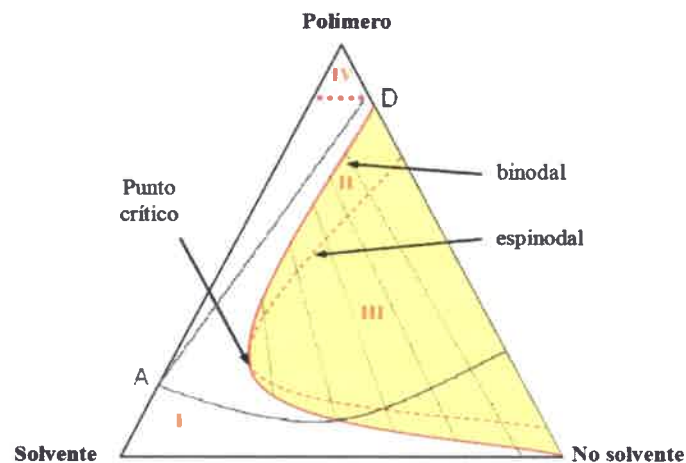


Figura 2-4. Diagrama ternario de un sistema polímero-solvente-no solvente

2.3.2. Preparación de membranas compuestas (MC)

Teniendo en cuenta que existe una relación inversa entre el flujo permeado y el espesor efectivo de la capa fina, la preparación de membranas delgadas influye de manera significativa en la permeabilidad de las mismas. Sin embargo las películas delgadas de PDMS o AC no suelen ser lo suficientemente fuertes como para soportar ciertas presiones de transmembrana. Por este motivo resulta necesaria la presencia de un soporte que le brinde a la membrana resistencia mecánica, garantizando la estabilidad de la misma.

Las membranas compuestas, en general son preparadas por un proceso de cubrimiento de la superficie de la membrana asimétrica. Las características fundamentales de estas membranas se muestran en la figura 2-2. A partir de la membrana soporte se prepara la membrana compuesta con una solución adecuada polímero/solvente. El espesor de la capa fina va a depender básicamente de la

concentración de la solución polimérica y el equilibrio entre las fuerzas viscosas, capilares y de inercia (Mulder, 1996). La primera capa actúa como capa permeoselectiva y la segunda como soporte poroso. En la selección de los materiales de la capa selectiva, se debe tener en cuenta la mayor afinidad del material de esta capa con el solvente y el soluto que se desea separar (en este trabajo: hexano y FFA), y una baja afinidad con el soluto (aceite). El soporte debe tener un tamaño de poro adecuado, evitando producir una resistencia adicional a las especies permeantes. Cuando el soporte tiene tamaño de poro grande y/o cuando la viscosidad de la solución de la capa fina es demasiado baja, puede suceder el fenómeno de intrusión en los poros.

2.4. Técnicas de Caracterización de las Membranas

Las membranas pueden diferenciarse significativamente en su estructura y constitución, de manera que su comportamiento funcional es diferente. Para ello es necesario caracterizar las membranas de modo que se puedan ajustar a cada uno de los procesos buscando una mejor optimización. Cualquier cambio en los parámetros de formación de la membrana puede modificar su estructura y, consecuentemente, producir efectos drásticos en los procesos en los que interviene. De acuerdo con lo dicho, se puede definir *caracterización de una membrana* como el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través de métodos y técnicas adecuadas.

Los parámetros de caracterización se dividen en dos grandes grupos: parámetros estructurales y parámetros funcionales. Los primeros analizan la distribución estadística del tamaño de poro, la morfología y el tamaño medio de poro, la densidad superficial de poro (número de poro por unidad de área de la membrana), la porosidad volumétrica (la fracción del volumen total de la membrana que está ocupada por los poros), rugosidad y tortuosidad. Mientras que los parámetros funcionales estudian la permeabilidad, ángulo de contacto, coeficientes de retención y factores de separación, coeficiente de difusión, características de adsorción, así como diferentes técnicas de compatibilidad química, mecánica y física. Para determinar estos parámetros se utilizan diversas técnicas experimentales de caracterización que permiten evaluar las propiedades de la membrana. Las más importantes se describen a continuación.

2.4.1. Caracterización estructural y química

a) Microscopía electrónica por barrido (SEM)

Ésta técnica permite la obtención de imágenes de la superficie y/o de una serie de cortes transversales y/o longitudinales. Dichas imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos. Esto produce interacciones entre el material y el haz electrónico, lo cual permite identificar materiales presentes en la muestra, así como la caracterización física de los poros y orificios de la superficie. A partir de estas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño de poro medio y la distribución de tamaño de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura del poro, el espesor de la membrana, etc. (Almandóez, 2009).

En general la investigación de la estructura de las membranas por microscopía electrónica es un trabajo delicado y difícil. Además, la interpretación de las microfotografías puede llegar a ser difícil ya que la información es solo local y el procesamiento de datos puede llevar un tiempo prolongado (Marchese, 1995). Algunos problemas son:

- Algunos poros de la superficie pueden estar aislados (ciegos) y no conectados a la red porosa.
- La resolución del método es demasiada baja para poder detectar poros muy pequeños.
- Las técnicas de preparación pueden crear alteraciones que tienen una fuerte incidencia en los resultados finales.

b) Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Esta técnica permite el estudio de materiales tanto conductores como no conductores, alcanzando una escala de nanómetros. Fue desarrollada por Binnig y col. (1986) y su principal ventaja frente a microscopía electrónica es que no es necesaria la preparación previa de la muestra. También proporciona información topográfica, permitiendo estudiar la distribución de tamaño de poro y rugosidad superficial de las membranas.

c) Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Esta técnica es combinada con SEM y permite el análisis de la composición de una muestra sólida. Usualmente se utiliza la combinación SEM-EDS para proporcionar

información acerca del tamaño, forma, estructura y composición química del material de las membranas. También se puede utilizar esta técnica para analizar la capa de ensuciamiento, así como los defectos de la membrana.

d) Métodos basados en el punto de burbuja

Este método fue introducido por Bechhold y está basado en la medida de presión necesaria para hacer fluir aire a través de una membrana porosa llena de líquido. Este método se utiliza frecuentemente para estimar el tamaño de poro medio y la distribución de tamaño. Sin embargo, posee algunos inconvenientes. Por un lado, a menudo se desconoce el ángulo de contacto del fluido con el material; además en muchos casos se debe utilizar líquidos que no son los usualmente utilizados en operaciones con membranas y pueden modificar ligeramente su estructura.

e) Porosimetría de mercurio

Este método está basado en el mismo principio que el método anterior (d), con la salvedad que en este caso se utiliza mercurio para llenar la membrana inorgánica seca. El mercurio es un líquido que no moja la membrana, cuyo ángulo de contacto con un sólido es mayor a 90° ($\theta \approx 140^\circ$), por lo que debe aplicarse un exceso de presión para que el líquido penetre en los poros del sólido. Esto lleva a una mayor rapidez del ensayo y simplicidad. Pero tiene la desventaja que, para poros pequeños, la presión de trabajo suele ser tan grande que puede deformar el material y compactar la membrana.

f) Métodos de adsorción-desorción de gases

Esta técnica puede ser considerada como un método estándar en la ciencia de materiales de cerámicos porosos y catalizadores. Está basada en el análisis de Thompson (Lord Kelvin) quien descubrió la termodinámica de superficies curvadas en 1855. La teoría relaciona la presión de vapor reducida en un líquido con una superficie curvada, con la presión de vapor en el equilibrio con el mismo líquido plano. La ventaja de este método es que permite determinar el tamaño de poro de unos pocos angstroms; no obstante, por debajo de 2 nm ya no es aplicable el método y el proceso de llenado de poros ya no es una simple condensación capilar, sino que está fuertemente influenciado por la energía de interacción con el material.

g) Permoporometría

Esta técnica fue desarrollada por Eyrat (1984) y permite la medida de la distribución de tamaño de poros activos. La base de esta técnica está en el bloqueo controlado de los poros por condensación del vapor, que está presente en una mezcla de gases, y la medida simultánea de flujo de gas a través de los poros. Presenta los mismos inconvenientes que el método de punto de burbuja, aunque en estos casos el gas suele ser O_2 , o vapor de agua. El oxígeno en muchos casos da un ángulo de contacto próximo a cero en la mayoría de los materiales y no suele modificar la estructura de los mismos. El vapor de agua tiene ángulos de contacto mayores y normalmente éstos son conocidos. La mayor dificultad al aplicar este método es la determinación del espesor de la capa de adsorción (valor que es necesario conocer en función de la presión).

h) Termoporometría

Este método sugerido por Burn y col. (1997) está basado que el punto de solidificación de un vapor condensado en los poros es función de la curvatura de la interfase. La interfase sólido-líquido presenta una fuerte curvatura en el interior de los poros pequeños que produce una depresión en el punto de congelación (o de fusión) de agua (o hielo). De acuerdo a este concepto, el tamaño de un cristal de hielo confinado (el cual estará dado por el tamaño de poro) es inversamente proporcional al grado de bajo enfriamiento, puesto que el volumen de poro está relacionado de forma directa con la energía de transición aparente. Utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, differential scanning calorimeter) se puede observar la temperatura de transición de fase y calcular la distribución de tamaño de poro. Es una técnica muy similar a la de adsorción-desorción.

i) Desplazamiento Líquido-Líquido

La técnica de desplazamiento líquido-líquido combinada con el método de la presión de burbuja, permite encontrar la distribución de tamaño de poros del medio. Para realizar estas determinaciones, Erbe (1933) aplicó la técnica de Karpus en el cual a una presión mínima los poros grandes se vuelven permeables, permaneciendo los más pequeños impermeables. Luego el volumen de líquido que permea primero a través de la membrana es aquel que ha permeado a través de los poros más grandes. A medida que la presión aumenta, los poros más pequeños se hacen progresivamente permeables y

el líquido permea a través de los poros grandes y pequeños. Eventualmente, se alcanza una presión a la cual posteriores incrementos solamente incrementa la permeabilidad en forma proporcional a la presión. En estos puntos no son desalojados nuevos poros.

2.4.2. Caracterización funcional

a) Ángulo de contacto

Un factor importante en los procesos con membranas son las interacciones entre el material de membrana y las soluciones a separar. Tradicionalmente los procesos de membranas han sido estudiados en soluciones acuosas, en nuestro caso se desea transportar sistemas no-acuosos. El estudio de las interacciones polímero-solvente para un mejor entendimiento de los mecanismos de transporte de solventes orgánicos a través de membranas poliméricas es crítico. Diferentes parámetros pueden ser usados para representar las interacciones entre un polímero y un solvente (Bhanushali y col. 2001). Hay dos términos de gran importancia en la caracterización de las membranas que son la hidrofobicidad y la hidrofiliidad. Una de las medidas rutinarias utilizadas para superficies planas y densas es el ángulo de contacto. Determina la interacción entre un líquido y el material polimérico. Mediante este parámetro se proporciona información sobre la hidrofiliidad e hidrofobicidad de la superficie de la membrana. Existen varios métodos para determinar el ángulo de contacto de las membranas. En este trabajo se utilizó un anglómetro Micromeritics 1501 (figura 2-5), USA, que consta de un micrómetro STARRETT, un soporte de acrílico, una base para nivelar de aluminio y una jeringa hipodérmica de 3mL.

La técnica que utiliza este equipo consta de colocar el soporte con el micrómetro sobre la membrana y nivelar el mismo antes de realizar las mediciones correspondientes. Luego se mide la altura de la membrana (h_1), con una jeringa se deposita sobre la membrana una cantidad fija de agua destilada y se mide la altura de la gota (h_2). Finalmente, para conocer la altura del líquido se realiza la diferencia entre las alturas medidas:

$$h = h_2 - h_1 \quad (2-1)$$

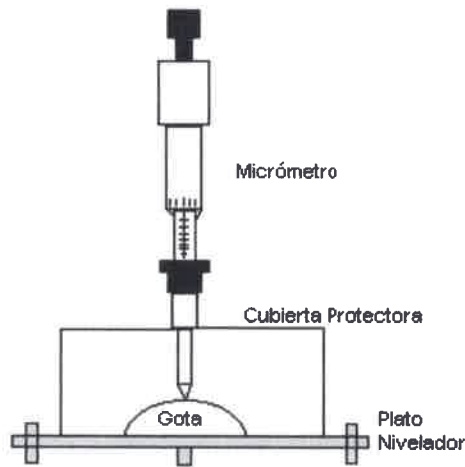


Figura 2-5. Anglómetro Micromeritics Modelo 1501

Para calcular el ángulo de contacto se parte de dos ecuaciones:

- Cuando la gota se esparce sobre la membrana (figura 2-6)

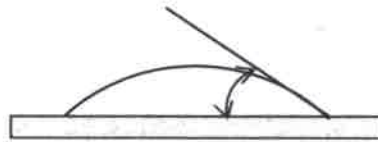


Figura 2-6. Ejemplo de membrana hidrofílica y gota de agua

$$\cos \theta = 1 - \frac{\sqrt{\beta h^2}}{\sqrt{1 - \frac{\beta h^2}{2}}} \quad 0 \leq \theta \leq 90 \quad (2-2)$$

- Cuando la gota no moja (figura 2-7)

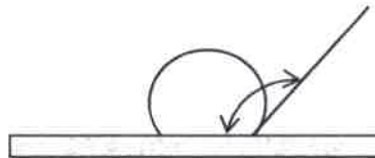


Figura 2-7. Ejemplo de membrana hidrofóbica y gota de agua

$$\cos \theta = -1 + \frac{\sqrt{4 - 2\beta h^2}}{\beta h^2} \quad 90 \leq \theta \leq 180 \quad (2-3)$$

Donde $B = \rho g/2\gamma$, siendo g la aceleración de la gravedad (980 cm/s^2), ρ la densidad de agua destilada ($0,9971 \text{ g/cm}^3$), γ es la tensión superficial del agua destilada ($71,97 \text{ erg/cm}^2$) a la temperatura de trabajo.

b) Corte de peso molecular (MWCO)

La determinación del corte de peso molecular es una técnica de caracterización en condiciones semejantes a las que se realiza en un proceso normal de UF-NF, mediante el empleo de una solución tipo, generalmente de dextrans, polietilenglicol o colorantes de distintos pesos moleculares. El factor más importante que afecta a la separación, es la relación existente entre el tamaño de poro y el tamaño de las moléculas. Sin embargo, en la práctica es difícil definir exactamente el límite inferior del tamaño de las moléculas que pueden ser separadas con un 100% de eficiencia por la membrana semipermeable con un tamaño de poro característico. Por ello se define el punto de retención de una membrana o corte de peso molecular, como aquel que corresponde al peso molecular por encima del cual se retiene el 90% de las moléculas. Para las moléculas de peso molecular inferior se establece un coeficiente de retención o rechazo observado de la membrana (R) que indica la fracción de las mismas que son retenidas. Matemáticamente este coeficiente se define como:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \cdot 100 = (1 - S) \cdot 100 \quad (2-4)$$

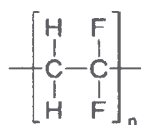
donde C_p es la concentración de soluto en el permeado y C_r es la concentración de soluto en el retenido y S el coeficiente de tamizado observado.

2.5. Preparación y Caracterización de las Membranas

2.5.1. Preparación de las membranas

2.5.1.1. Síntesis de membranas asimétricas soportes

En este trabajo el polímero seleccionado para la elaboración de la membrana asimétrica (MA) es el polidifluoruro de vinilideno (PVDF), Solef 1015 provisto Solvay (Bélgica). Dicho polímero posee una cadena lineal con fórmula general:



Cuyas propiedades resultan adecuadas para el proceso en cuestión:

- Buena resistencia mecánica
- Rigidez
- Alta tenacidad
- Excelente resistencia química
- Resistencia al desgaste
- Resistencia a los rayos UV
- Inercia fisiológica

Las MA fueron preparadas por el método de inversión de fase mediante el siguiente procedimiento:

- 1- Se prepararon las soluciones poliméricas disolviendo el polímero (PVDF) (Solvay, Bélgica) en dimetilformamida (DMF) (Aldrich, Argentina) a una temperatura de 50 °C.
- 2- Las soluciones poliméricas fueron moldeadas en forma de láminas planas a temperatura ambiente. Para ello la solución fue extendida con un extensor de película sobre el soporte no-tejido (Viledon), el cual está adherido sobre una placa de vidrio.
- 3- Posteriormente se dejó evaporar el solvente durante 5 segundos y luego la placa de vidrio con la membrana húmeda soportada se introdujo en un recipiente termostatzado de 4.5 litros de capacidad, conteniendo el no solvente (agua bidestilada).
- 4- Se dejó reposar la membrana en el baño de agua por dos horas para eliminar el solvente atrapado en el interior de la membrana y finalmente se realizó un post-tratamiento (recocido) con agua a 100 °C durante 10 minutos. Se fijaron las mismas condiciones operacionales en la síntesis de las distintas membranas. En la tabla II-3 se detallan las condiciones operacionales utilizadas para la elaboración de la membrana asimétrica de PVDF.

Tabla II-3. Variables operacionales utilizadas para la elaboración MA de PVDF

Concentración de polímero	23% p/p
Temperatura de moldeo	25 °C
Humedad relativa ambiente	50-60 %
Espesor húmedo	330 µm
Tiempo de evaporación	5 segundos
Temperatura del baño de coagulación	25 °C

2.5.1.2. Preparación de membranas compuestas

Para la preparación de las membranas compuestas (MC), se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de acetato de celulosa (AC, Aldrich, Argentina) en cloroformo, y polidimetilsiloxano, PDMS (Siloc, Anaeróbicos S.A., Argentina), policarbonato (PC, Lexan General Electric) y glicerol (Biopack, Argentina) en hexano.

La membrana asimétrica soporte de PVDF fue adherida sobre una placa de vidrio y mediante un extensor de película se extendió la solución siliconada o AC, dejando evaporar el solvente a temperatura ambiente. La reacción de entrecruzamiento del PDMS fue completado a 60 °C por un período de 4 hs. Las membranas sintetizadas se detallan en la tabla II-4.

Tabla II-4. Membranas compuestas

Membrana	C _{PVDF}	C _{SILOC}	C _{PC}	C _{GL}	C _{AC}
PVDF-10SI	23 %	10 %	-	-	-
PVDF-12SI	23 %	12 %	-	-	-
PVDF-15SI	23 %	15 %	-	-	-
PVDF-10SI-1PC	23 %	10 %	1 %	-	-
PVDF-10SI-2PC	23 %	10 %	2 %	-	-
PVDF-10SI-2GL	23 %	10 %	-	2 %	-
PVDF-AC	23 %	-	-	-	0,2 %
Solsep 030306	-	-	-	-	-

2.5.2. Caracterización estructural y química de las membranas

2.5.2.1. Caracterización por SEM y EDS

A las membranas preparadas en nuestro laboratorio (PVDF-10SI, PVDF-12SI, PVDF-15SI, PVDF-10SI-1PC, PVDF-10SI-2PC, PVDF-10SI-2GL y PVDF-AC) y a la membrana comercial (Solsep 030306) se les realizó el análisis de micrografía SEM para observar la superficie de las mismas y EDS a fin de determinar el análisis elemental de dicha superficie. Esto se logró mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM) LEO 1450VP, y se realizó un análisis de la dispersión de rayos X utilizando un equipo Génesis EDS 2000 (EDAX). Para los estudios de SEM, se obtuvieron secciones transversales a partir de la fractura de la muestra luego de la inmersión en nitrógeno líquido. Las muestras fueron cementadas en un portamuestra y después de ser cubiertas con oro fueron observadas en el microscopio. En la figura 2-8 se muestran las imágenes de la superficie obtenidas por SEM correspondientes a las membranas estudiadas. En las imágenes superficiales se pueden observar zonas claras y oscuras, las cuales denotan que el cubrimiento no fue uniforme en la superficie de las membranas. Se puede observar en las superficies de las membranas con cubrimiento de goma siliconada, que a mayor concentración de la misma, las superficies se presentan más uniformes. La figura 2-9 muestra los cortes transversales de las membranas estudiadas. Este tipo de estructuras son típicas de las membranas compuestas, las cuales están formadas por una capa densa que descansa sobre una MA soporte. De los cortes transversales de las membranas cubiertas con goma siliconada, se observa que a medida que aumenta la concentración de polidimetilsiloxano, el espesor de la capa selectiva es mayor. La misma apreciación puede observarse al comparar las membranas con PC en diferentes concentraciones.

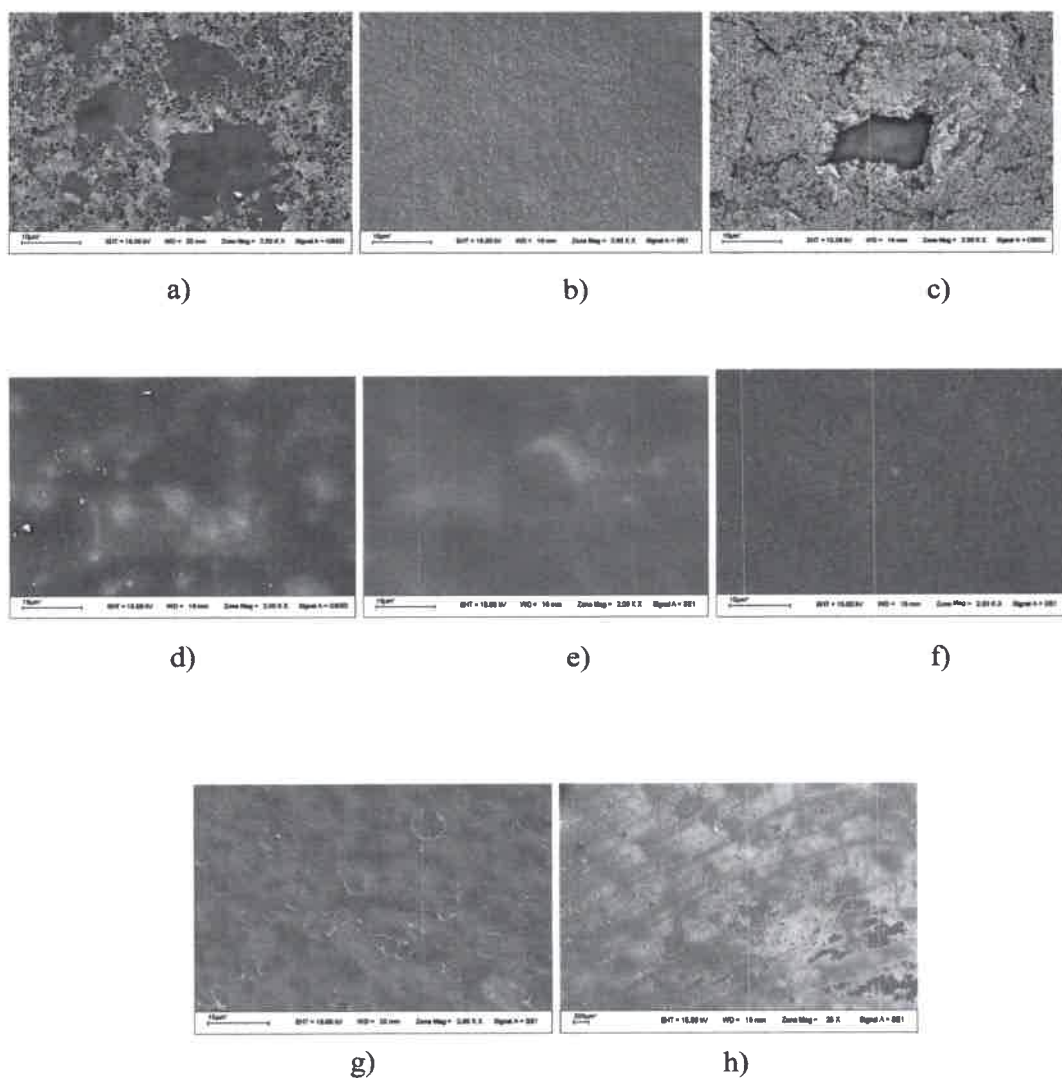


Figura 2-8. Superficies de membranas compuestas: a) PVDF-10SI, b) PVDF-12SI, c) PVDF-15SI, d) PVDF-10SI-1PC, e) PVDF-10SI-2PC, f) PVDF-10SI-2GL, g)PVDF-AC, h) Solsep 030306

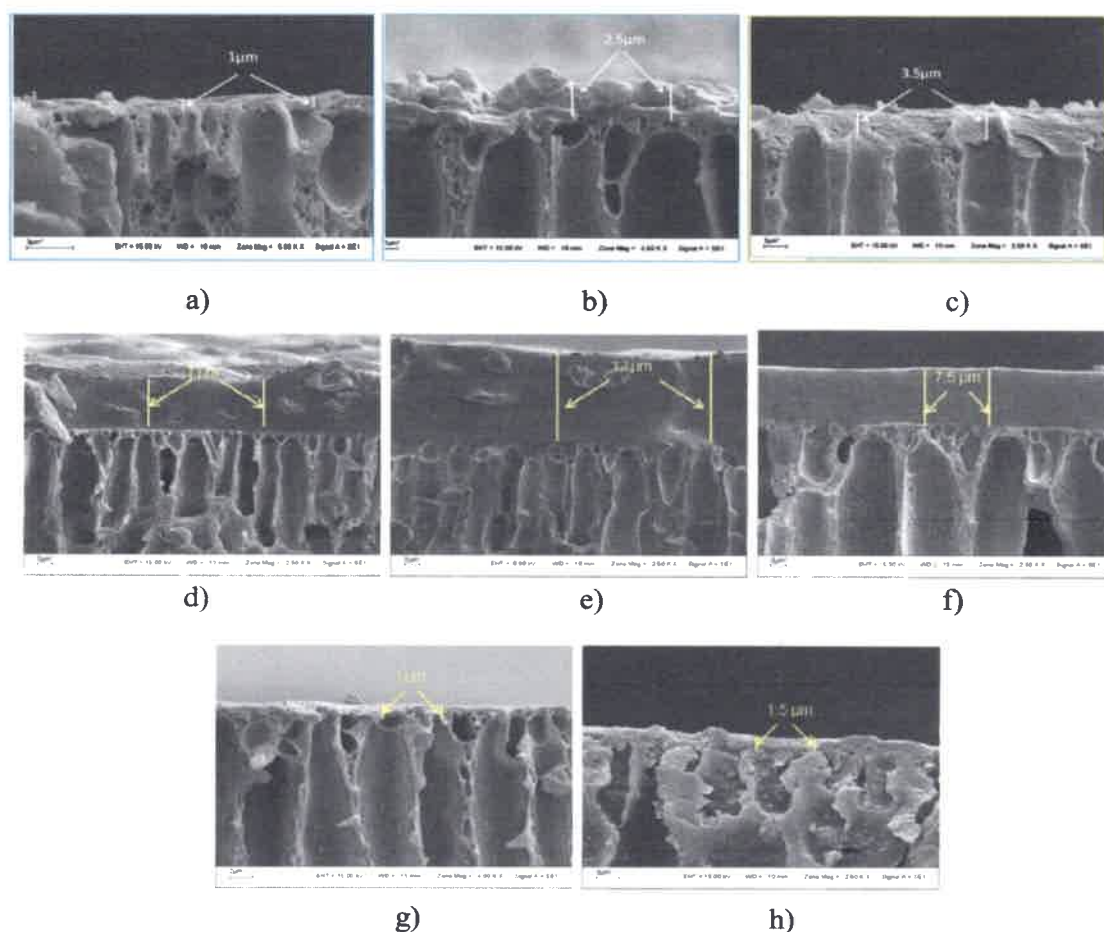


Figura 2-9. Corte transversal de membranas compuestas: a) PVDF-10SI, b) PVDF-12SI, c) PVDF-15SI, d) PVDF-10SI-1PC, e) PVDF-10SI-2PC, f) PVDF-10SI-2GL, g)PVDF-AC, h) Solsep 030306

A fin de establecer si zonas porosas de PVDF fueron dejadas expuestas en la superficie (determinándose la ausencia de Silicio), se realizaron medidas de EDS. En la tabla II-5 puede observarse la relación de peso de los componentes encontrados en cada una de las membranas, analizando áreas de 80 x 115 mm por triplicado. Las membranas PVDF-10SI y PVDF-15SI presentan diferentes composición de los elementos en las zonas brillantes y oscuras, esto indicaría que el cubrimiento no fue uniforme en toda la superficie, mientras que las otras membranas muestran un porcentajes similares de los elementos, lo que indicaría un cubrimiento más homogéneo. Sin embargo, tanto la membrana cubiertas con goma siliconada como la PVDF-AC, el flúor (F) también está presente en mayor o menor medida. Esto último puede deberse a que la técnica EDS puede detectar elementos debido a la penetración de la radiación, como es el caso de

membranas con capas selectivas muy delgadas. La membrana de Solsep 030306 presenta además de Si, Ti en superficie.

Tabla II-5. Relación de peso en membranas

Membrana	Compuesto	Wt% (SD) Zona	
		Clara	Oscura
PVDF-10SI	C	20,5 (1,3)	58,0 (6,1)
	O	5,60 (2,0)	5,30 (3,9)
	F	25,1 (4,7)	29,4 (1,9)
	Si	18,8 (3,1)	7,30 (3,9)
PVDF-12SI	C	44,8 (7,2)	52,0 (4,1)
	O	12,2 (4,5)	7,90 (3,6)
	F	6,20 (2,4)	10,9 (3,7)
	Si	36,8 (5,2)	29,2 (4,6)
PVDF-15SI	C	32,4 (8,3)	64,6 (0,3)
	O	17,3 (4,0)	2,70 (1,1)
	F	5,20 (3,4)	23,0 (1,4)
	Si	45,1 (9,5)	9,70 (0,5)
PVDF-10SI-1PC	C	29,9 (1,2)	27,9 (1,9)
	O	11,2 (3,5)	11,1 (3,7)
	Si	58,9 (4,9)	61,0 (1,3)
PVDF-10SI-2PC	C	28,0 (1,9)	22,8 (1,3)
	O	7,20 (1,0)	7,30 (0,7)
	Si	64,8 (1,6)	70,0 (2,3)
PVDF-10SI-2GL	C	20,9 (1,6)	
	O	16,2 (0,9)	
	Si	62,9 (1,9)	
PVDF-AC	C	57,9(3,1)	57,4 (2,5)
	O	3,20 (1,2)	3,10 (0,8)
	F	38,9 (9,5)	39,5 (3,7)
Solsep 030306	C	68,3 (1,6)	66,8 (1,3)
	O	16,4 (2,1)	17,5 (1,9)
	Si	4,80 (0,8)	5,40 (1,0)
	Ti	10,5 (1,1)	10,3 (0,6)

2.5.3. Caracterización funcional

2.5.3.1. Ángulo de contacto

La performance de las membranas no solo depende de la alimentación, hidrodinámica y los obstáculos estéricos, sino también de la naturaleza química de la

superficie de la membrana y de las interacciones químicas de membrana-soluto-solvente (Rosa y col., 1997). Por este motivo, las membranas en estudio fueron caracterizadas mediante medidas de ángulo de contacto. Un ángulo de contacto inferior a 90° denota hidrofiliidad mientras ángulos mayores indican hidrofobicidad. Un aumento del ángulo de contacto implica un incremento del carácter hidrofóbico del material.

A modo de ejemplo, en la figura 2-10 se muestran tres fotografías de las membranas PVDF-15SI, PVDF-10SI y PVDF-AC, en donde se puede apreciar la diferencia en su carácter hidrofóbico-hidrofílico.

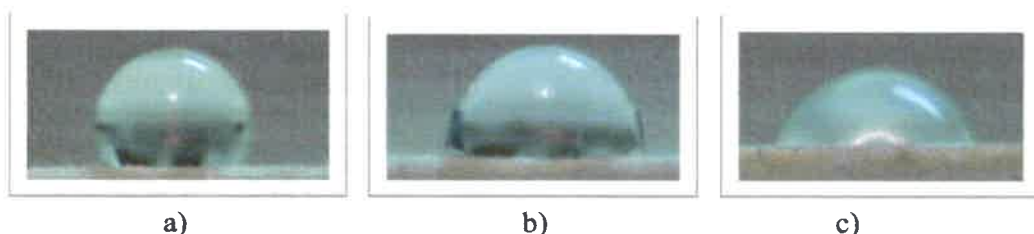


Figura 2-10. a) y b) Fotografías de la gota de agua sobre las membranas PVDF-15SI y PVDF-10SI respectivamente (carácter hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$)). c)) Fotografía de la gota de agua sobre la membrana PVDF-AC de carácter hidrofílico ($\theta < 90^\circ$)

En la tabla II-6 se muestran los resultados obtenidos a partir de mediciones de ángulo de contacto.

Se puede observar que, excepto la membrana PVDF-AC, todas presentan carácter hidrofóbico, es decir, poseen mayor afinidad con soluciones no-acuosas. De las membranas cubiertas con PDMS se observa que a mayor concentración de cubrimiento, el ángulo de contacto aumenta (de 103° a 124°) indicando un mayor carácter hidrofóbico. En contraste a estos resultados, la membrana PVDF-AC presentó mayor carácter hidrofílico (ángulo de contacto de 68°).

El agregado de policarbonato o glicerina a una fase PDMS produjo una gama de variedad en el carácter hidrofóbico de las membranas preparadas lográndose ángulos de contacto intermedios entre los extremos logrados usando solo goma siliconada.

Tabla II-6. Medidas de ángulo de contacto

Membrana	Ángulo de contacto (θ)
PVDF-10SI	102,8±2,8
PVDF-12SI	116,9±3,5
PVDF-15SI	118,2±4,1
PVDF-10SI-1PC	118,8±2,1
PVDF-10SI-2PC	112,0±1,8
PVDF-10SI-2GL	111,2±2,3
PVDF-AC	58,1±3,3
Solsep 030306	95,0±2,7

2.5.3.2. Determinación de corte de peso molecular (MWCO)

Para la determinación del MWCO de las membranas, se utilizaron dos colorantes: azul de metileno (AM) (PM 374 g/gmol, 99%) y rosa de bengala (RB) (PM 1017 g/gmol, 99%). AM fue adquirido de Anedra S.A. (Argentina), y RB de Laboratorios Cicarelli (Argentina). Estos colorantes son insolubles en hexano, por lo que se realizaron disoluciones en etanol.

En primer lugar se realizó para los colorantes, una curva de calibración Abs vs C (anexo A-I). Para ello se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de rosa de bengala/etanol y azul de metileno/etanol, y con un espectrofotómetro UV /Visible de absorción (Metrolab 330) se determinó la absorbancia de dichas muestras a 548 y 664 nm de longitud de onda respectivamente (Buonomenna y col., 2011).

Para la realización de los ensayos de permeación y rechazo de los colorantes se utilizó una celda de extremo cerrado, detallada y esquematizada en la sección 3.3.1, figura 3-1 (capítulo III). Luego se permearon las mezclas de colorantes/etanol ($5 \cdot 10^{-5}$ M de rosa de bengala/etanol y $7 \cdot 10^{-5}$ M de azul de metileno/etanol) durante media hora a una temperatura de 30 °C y a una presión de 10 bares.. Finalmente se determinó la absorbancia de permeado y retenido, y a partir de las curvas de calibración, se determinó la concentración de dichas corriente.

En la tabla II-7 se muestran los resultados de rechazos de los colorantes y cortes de pesos moleculares de las membranas, obtenidos de los ensayos de permeación, determinados a partir de la ecuación 2-4. Las mayores retenciones de rosa de bengala (>90%) se observaron en las membranas PVDF-12SI, PVDF-15SI y PVDF-10SI-2GL. A pesar de que existen varios factores que podrían afectar a la retención de los colorantes permeados a través de las membranas (hinchamiento, solubilidad, afinidad, etc) se puede asumir que el MWCO de estas membranas es cercano a 1000 Da. Los porcentajes de retención obtenidos para las membranas PVDF-10SI (%R~68%), PVDF-10SI-1PC (%R~60%) y PVDF-AC (%R~63%) indican que tienen MWCO mayor a 1000 Da.

Tabla II-7. Retención de colorantes y MWCO

Membrana	%R		MWCO (Da)
	AM	RB	
Soporte PVDF	-	-	8460 ^a
PVDF-10SI	31,95±2,5	67,96±3,7	>1000
PVDF-12SI	74,82±3,5	92,05±4,6	~1000
PVDF-15SI	88,84±5,1	96,09±5,3	~1000
PVDF-10SI-1PC	86,45±4,6	59,99±4,3	>1000
PVDF-10SI-2GL	95,73±5,3	89,37±3,5	~1000
PVDF-AC	28,9±4,3	62,5±6,2	>1000
SOLSEP 030306	51,46±3,1	5,19±4,1	1000 ^b

^a Firman y col. (2013)

^b Darvishmanesh y col.(2011)

En la tabla II-7 pueden observarse dos tipos de tendencias definidas. En las membranas de la tríada de Silicona y PVDF-AC, la retención de RB es mayor que AM, en total acuerdo a los pesos moleculares de los solutos. En el resto de las membranas preparadas puede observarse una conducta diferente (las retenciones de RB son menores a aquellas de AM). En el próximo capítulo se discutirá sobre los mecanismos de permeación involucrados, pero tratándose de membranas con una capa selectiva donde los poros no pueden ser efectivamente distinguidos espacio intercatenario dado por un volumen libre o son de unos pocos nanómetros, podrían hacerse consideraciones como las realizadas recientemente por Postel y col. (2013), donde se basaron en los

parámetros de solubilidad de los solutos, membranas y solventes para explicar el efecto que tienen las polaridades de los mismos en la retención. En el anexo A-II se detallan los parámetros de solubilidad calculados para las membranas preparadas, los solutos RB, AM y etanol. Tomando la diferencia en los parámetros de solubilidad de las membranas de cubiertas con Silicona y el soluto $|(\delta_M - \delta_{RB})| = 6,2$ y $|(\delta_M - \delta_{AM})| = 8,70$ mientras que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los solutos con el solvente es $|(\delta_{ET} - \delta_{RB})| = 1,1$ y $|(\delta_{ET} - \delta_{AM})| = 1,4$ respectivamente. Consecuentemente estos solutos tienen una elevada afinidad por el solvente y una baja interacción con el material de membrana, produciéndose el tamizado de acuerdo a los PM de los solutos. Similar conducta se observa en PVDF-AC donde las diferencias de parámetros de solubilidad son $|(\delta_M - \delta_{RB})| = 10,44$ y $|(\delta_M - \delta_{AM})| = 7,94$.

En las membranas de PVDF-10SI-1PC y PVDF-10SI-2GL las diferencias de los parámetros de solubilidad membrana - soluto se achican, $|(\delta_M - \delta_{RB})| = 5,73$ y $|(\delta_M - \delta_{AM})| = 8,23$, y $|(\delta_M - \delta_{RB})| = 3,20$ y $|(\delta_M - \delta_{AM})| = 5,70$ respectivamente. Claramente esto indica una mayor afinidad del soluto con la membrana, en particular del colorante RB. Al no conocer el material superficial de la membrana de SOLSEP, no se pudo calcular el parámetro de solubilidad de la membrana.

Estas membranas con diferentes propiedades, tanto estructurales (distintos espesores de capa selectiva) como químicas (EDS) y funcionales (diferentes corte de pesos moleculares e hidrofiliidad) serán utilizadas en el análisis de la permeabilidad de solvente puro (hexano) y en su capacidad permeoselectiva a la mezcla aceite/hexano.

2.6. Conclusiones

En este capítulo se sintetizaron membranas de nanofiltración resistentes a solventes orgánicos. Se realizó la caracterización estructural y funcional de las membranas por diferentes técnicas. Las conclusiones arribadas de este trabajo experimental son las siguientes:

- Se prepararon siete membranas poliméricas SRNF. El polímero seleccionado para la elaboración de la MA es el PVDF. Para la síntesis de las MC, se seleccionaron los siguientes polímeros teniendo en cuenta las afinidades de los mismos con la solución en estudio: PDMS, AC y PC. Se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de acetato de celulosa en cloroformo, y polidimetilsiloxano, policarbonato y glicerol en

hexano. A modo de comparación, se sumó a este grupo de membranas, una membrana referente de uso comercial SOLSEP 030306.

- Para la caracterización funcional y química, se realizaron estudios de SEM y EDS:

- SEM: En dicho estudio se observaron imágenes superficiales y de cortes transversales. Las primeras presentan evidencia de zonas en donde el cubrimiento no fue uniforme. Se puede observar en las superficies de las membranas con cubrimiento de goma siliconada, que a mayor concentración de la misma, las superficies se presentan más uniformes. Los cortes transversales de las membranas muestran estructuras típicas de las membranas compuestas, las cuales están formadas por una capa densa que descansa sobre una MA soporte. De los cortes transversales de las membranas cubiertas con goma siliconada, se observa que a medida que aumenta la concentración de PDMS, el espesor de la capa selectiva es mayor. La misma apreciación puede observarse al comparar las membranas con PC en diferentes concentraciones.

- EDS: Se obtuvieron valores de la relación de peso de los componentes encontrados en cada una de las membranas. Las membranas PVDF-10SI y PVDF-15SI presentan diferentes composición de los elementos en las zonas brillantes y oscuras, esto indicaría que el cubrimiento no fue uniforme en toda la superficie, mientras que las otras membranas muestran un porcentajes similares de los elementos, lo que indicaría un cubrimiento más homogéneo. Sin embargo, tanto la membrana cubiertas con goma siliconada como la PVDF-AC, el Fluor (F) también está presente en mayor o menor medida. Esto último puede deberse a que la técnica EDS puede detectar elementos debido a la penetración de la radiación, como es el caso de membranas con capas selectivas muy delgadas. La membrana de Solsep 030306 presenta además de Si, Ti en superficie.

- Para la caracterización funcional de las membranas, se realizaron estudios de:

- Ángulo de contacto: se puede observar que, excepto la membrana PVDF-AC, todas presentan carácter hidrofóbico, es decir, poseen mayor afinidad con soluciones no acuosas. De las membranas cubiertas con PDMS se observa que a mayor concentración de cubrimiento, el ángulo de contacto aumenta indicando un mayor carácter hidrofóbico. En contraste a estos resultados, la membrana PVDF-AC presentó mayor carácter hidrofílico (ángulo de contacto de 68°).

- Determinación de corte de peso molecular: Se utilizaron los colorantes rosa de bengala y azul de metileno. Las mayores retenciones de rosa de bengala (>90%) se observaron en las membranas PVDF-12SI, PVDF-15SI y PVDF-10SI-2GL.

Del análisis de los parámetros de solubilidad de los solutos (RB y AM), membranas y solvente (etanol), se observó que en las membranas cubiertas con PDMS, los solutos presentan una elevada afinidad por el solvente y una baja interacción con el material de membrana, produciéndose el tamizado de acuerdo a los PM de los solutos. Similares resultados se observaron para la PVDF-AC. Mientras que en las membranas de PVDF-10SI-1PC y PVDF-10SI-2GL las diferencias de los parámetros de solubilidad membrana - soluto se achican, lo que esto indica una mayor afinidad del soluto con la membrana, en particular del colorante RB. Al no conocer el material superficial de la membrana de SOLSEP, no se pudo calcular el parámetro de solubilidad de la membrana.

**CAPÍTULO III: PERMEACIÓN DE SOLVENTES EN
MEMBRANAS SRNF**

3.1. Introducción

Diferentes autores han estudiado el flujo de solventes en membranas poliméricas de SRNF, pero aún no se ha logrado encontrar la membrana más adecuada que brinde características de elevada permeabilidad y resistencia química. Machado y col. (1999) caracterizaron las propiedades de transporte de la permeación de diferentes solventes (alcoholes, parafinas, cetonas, acetatos y agua) a través de membranas de NF resistentes a solventes (MPF-50 y MPF-60). Aseguran que tanto la viscosidad como la tensión superficial son los principales parámetros que influyen en el flujo de permeado de solventes tanto puros como mezclas. Luego, basados en estas investigaciones, Machado y col. (2000), desarrollaron un modelo de transporte que describe las interacciones solvente-membrana.

Bhanushali y col. (2001-2002) destacan la importancia de la comprensión de las interacciones polímero-solvente mediante el estudio del comportamiento de membranas comerciales hidrofóbicas e hidrofílicas (NF-RO), con diferentes solventes orgánicos (alcoholes y alcanos). Van der Bruggen y col. (2002) estudiaron el flujo de diferentes solventes (agua, etanol y hexano) en membranas de NF comerciales (N30F, NF-PES-10, MPF-44 y MPF-50). Demostraron que un aumento de la polaridad del solvente disminuye el flujo en membranas hidrofóbicas y causa el efecto inverso en membranas hidrofílicas. Ellos atribuyen dicho efecto a que la polaridad de solventes orgánicos está fuertemente relacionada con la tensión superficial. Además, aseguran que las membranas utilizadas se mantuvieron estables en los solventes orgánicos utilizados, excepto la MPF-44 (hidrofílica), la cual resultó incompatible con el hexano.

Robinson y col. (2004) examinaron el flujo de solvente en membranas compuestas de polidimetilsiloxano (PDMS) y analizaron el efecto de hinchamiento de las mismas debido a interacciones solvente-membrana. Silva y col. (2005) estudiaron el transporte de solventes orgánicos puros y sus mezclas (metanol, tolueno, acetato de etilo) en membranas de NF (STARTMEM y MPF-50). Concluyen que es posible predecir flujos de mezclas de solventes utilizando datos de solventes puros y presentan un adecuado modelo de solución-difusión.

Darvishmanesh y col. (2009) desarrollaron un nuevo modelo semi-empírico basado en el modelo tradicional de solución-difusión para estimar el flujo de solvente a través de la membrana. Encontraron que la permeabilidad del solvente depende de la viscosidad, de la constante dieléctrica y de la tensión superficial. Se midió la permeación de una serie

homóloga de seis alcoholes primarios (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-hexanol) a través de una membrana polimérica hidrofóbica comercial (Solsep 030505). Los datos experimentales fueron validados por el modelo. También el modelo fue comprobado para un amplio rango de solventes utilizando datos experimentales de flujo de solventes puros a través de una membrana polimérica hidrofóbica (MPF-50) y una membrana cerámica hidrofílica (HITK 275).

De Souza Araki y col. (2010) evaluaron seis membranas poliméricas (30 y 50 kDa PVDF (polifluoruro de vinilideno); 10 kDa PES (polietersulfona); 0,05 μm PC (policarbonato); 0,05 μm y 0,025 μm CME (ésteres mixtos de celulosa)). Analizaron la permeabilidad en agua, etanol y hexano con el fin de caracterizar hidrofobicidad, hidrofiliidad y resistencia a hexano. Para realizar dichas experiencias en el laboratorio, trabajaron a 4 bares de presión, velocidad de agitación de 200 rpm y temperatura de 40 ° C. La membrana de PVDF de 50 kDa presentó las mejores características de permeación en agua. Las membranas de PC y PES fueron caracterizadas como menos hidrofílicas, mientras que las otras membranas fueron más hidrofóbicas.

En este capítulo se presentan los resultados de permeación con solventes puros (etanol, isopropanol y hexano) obtenidos en las membranas en estudio (PVDF-10SI, PVDF-12SI, PVDF-15SI, PVDF-10SI-1PC, PVDF-10SI-2PC, PVDF-AC, Solsep 030306) y se analiza el comportamiento del flujo permeado frente a cambios de presión y temperatura, obteniendo la permeabilidad de las mismas. También se realiza la interpretación y análisis de los resultados obtenidos, mediante la aplicación del modelo de flujo viscoso (Hagen-Poiseuille). Finalmente, se elabora para cada membrana, un modelo de regresión junto con un análisis de ANOVA, con el fin de corroborar el nivel de significancia de los resultados obtenidos en forma experimental.

3.2. Teorías del Flujo Permeado de Solventes

El mecanismo de transferencia de masa en una membrana explica cómo un conjunto de moléculas de una o varias especies se transfieren a lo largo de la misma. La transferencia de masa a través de la membrana depende de las condiciones de presión y temperatura, así como de las características estructurales de la membrana (tamaño de poro, porosidad, etc) y de las propiedades de las moléculas que se permean (peso molecular, calor de adsorción, polaridad, etc.).

Algunos autores han propuesto modelos de transporte en membranas SRNF, pero la gran mayoría de ellos son una extensión de los modelos ya existentes para NF en sistemas acuosos (Bhanushali, y col., 2001; Machado y col., 1999; Wang y col., 2007; Silva y col., 2008). Sin embargo, esta extensión no siempre es sencilla debido a que los solventes orgánicos poseen una amplia gama de polaridad, viscosidad y tensión superficial. La predicción de las características de separación de sistemas orgánicos es mucho más difícil, dado que las propiedades fisicoquímicas del soluto y sus interacciones con la membrana y el solvente afectan de manera significativa al transporte de masa a través de la membrana de NF (Stafie, 2004). Si bien no es fácil determinar teóricamente los mecanismos que influyen en el transporte de un solvente puro a través de membranas, en las aplicaciones ingenieriles, este transporte puede interpretarse mediante dos mecanismos principales, los cuales están vinculados al tipo de estructura de la membrana (densa o porosa); i) mecanismo de solución-difusión, e ii) mecanismo de flujo viscoso.

3.2.1. Modelo de solución-difusión

El modelo de solución-difusión es ampliamente utilizado para describir los sistemas de permeación de gases, destilación de membrana, y pervaporación, en donde la premisa para tales procesos es que el transporte es impulsado por el gradiente de concentración (o actividad) en la membrana. El modelo más simple y ampliamente utilizado para describir el transporte de componentes puros a través de la membrana es la Ley de Fick, donde el flujo de la especie i es proporcional al gradiente de concentración de acuerdo a:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i^m}{dx} \quad (3-1)$$

donde D_i y C_i^m son el coeficiente de difusión y la concentración de la especie i en la membrana respectivamente y dx es la variación del espesor de la membrana en la componente x . Este modelo simple de difusión puede ser utilizado para describir el transporte de gas, líquido y soluto a través de la membrana. En muchos casos el gradiente de concentración en la membrana puede asumirse lineal reduciendo la ecuación a la siguiente forma sencilla

$$J_i = D_i \frac{C_{i1}^m - C_{i2}^m}{\delta} \quad (3-2)$$

donde δ es el espesor de la membrana o de capa activa, los subíndices 1 y 2 denotan la concentración del componente en la cara de la membrana con alta y baja concentración respectivamente. Generalmente se asume que existen condiciones de equilibrio en las interfases membrana-solución. Para describir la relación de equilibrio entre la concentración en el seno (C_i) y en la membrana (C_i^m), se han propuesto varias isothermas de sorción (modelo de absorción Dual, modelo UNIQUAC, etc.). Sin embargo, usualmente se asume comportamiento ideal (Ley de Henry), y en este caso el modelo de solución-difusión es escrito simplemente como:

$$J_i = P_i \frac{C_{i1} - C_{i2}}{\delta} \quad (3-3)$$

con C_{i1} y C_{i2} las concentraciones del componente i de fase líquida en la interfase de la membrana en el lado de alta y baja concentración respectivamente. $P_i = D_i k_i$ es el coeficiente de permeabilidad del componente permeante i , parámetro característico para el sistema soluto-membrana, en donde k_i es el coeficiente de solubilidad del componente i en la membrana.

3.2.2. Mecanismo de flujo viscoso

Si bien existen diversas técnicas que permiten estimar las características estructurales de las membranas de MF-UF-NF-OI (tamaño de poro, densidad de poro y porosidad) la predicción de flujos y selectividades de estas membranas a partir de estos parámetros a veces difieren significativamente de aquellos hallados experimentalmente. Esta discrepancia es más grande a medida que el tamaño de poro de la membrana es más pequeño, cuando existe una distribución de tamaños de poros, y cuanto más intrincado es el interconectado de estos poros.

En muchos de los casos el transporte del solvente puro es directamente proporcional a la presión aplicada y los modelos que pueden describir el flujo convectivo a través de los poros de la membrana son los de Kozeny-Carman y la ecuación de Hagen-Poiseuille. Cuando se opera con solvente puro, la resistencia de membrana es relativamente baja, y

consecuentemente el flujo de solvente es alto, alrededor de 100-500 Lm² h⁻¹ bar⁻¹ para UF-NF y superiores a 500 para MF. En el caso sencillo de una membrana limpia con poros cilíndricos y rectos de longitud l_o, el flujo de solvente J_{v,o} puede representarse mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille como (Bird y col., 1960):

$$J_{v,o} = \frac{\epsilon r_o^2 \Delta P}{8\mu l_o} = \frac{\Delta P}{\mu R_o} \quad (3-4)$$

en donde ϵ es la porosidad de la membrana, r_o el radio del poro, l_o es el espesor de la membrana o longitud de los poros, ΔP la presión de transmembrana o fuerza impulsora, μ la viscosidad del solvente, y $R_o = 8l_o/\epsilon r_o^2$ la resistencia intrínseca de la membrana virgen (limpia) y es una constante de la membrana que no depende de la composición de la alimentación o de la presión aplicada.

Para el caso más general en donde existe una distribución de tamaños de poro, como así también otros efectos adicionales (tortuosidad, hidrofobicidad, polaridad del solvente, espesor de capa activa, etc.), la ecuación (3-4) puede escribirse como:

$$J_{v,o} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (3-5)$$

donde R_m es la resistencia intrínseca de la membrana para el solvente particular utilizado. Esta última ecuación es conocida como la Ley de Darcy para flujo unidimensional. A menudo esta resistencia es referida como la permeabilidad hidráulica, L_h:

$$L_h = \frac{1}{\mu R_m} = \frac{J}{\Delta P} \quad (3-6)$$

3.3. Determinación Experimental de Flujos

3.3.1. Equipamiento experimental

Las experiencias de permeación se realizaron en una celda de extremo cerrado (Sterlitech HP 4750, USA) de acero inoxidable 316L, de 5,1 cm de diámetro y 19,9 cm de alto (figura 3-1.). La parte superior e inferior de la celda son desmontables para simplificar

el cambio de solución y membrana. En la figura 3-2. se muestra un esquema del equipamiento experimental utilizado para llevar a cabo las experiencias de permeación. La membrana es soportada sobre un disco poroso de base circular de acero inoxidable, el cual cumple la función de distribuir el flujo permeado de manera uniforme. Para sellar estas partes se utilizan o-rings. El diámetro de la membrana fue de 4,9 cm, dando un área activa de la misma de $14,6 \text{ cm}^2$ y el volumen de la celda es de 300 ml. En la superficie de la membrana se encuentra un agitador magnético (también desmontable), el cual logra minimizar la formación de una capa de mayor concentración en la región adyacente (fenómeno de polarización por concentración). La celda es presurizada con nitrógeno mediante un cilindro de gas con una válvula de regulación de presión, que provee la fuerza impulsora para la permeación, un manómetro indicador de la presión. Para el calentamiento se utilizó una platina colocada en la base de la celda marca Biblock Scientific, modelo AM 3002 con control de temperatura (Heidolph, modelo EKT 3001 G) y una termocupla para medir la temperatura de operación junto con el regulador de presión y la termocupla. El permeado fue colectado en un recipiente de vidrio (probeta).

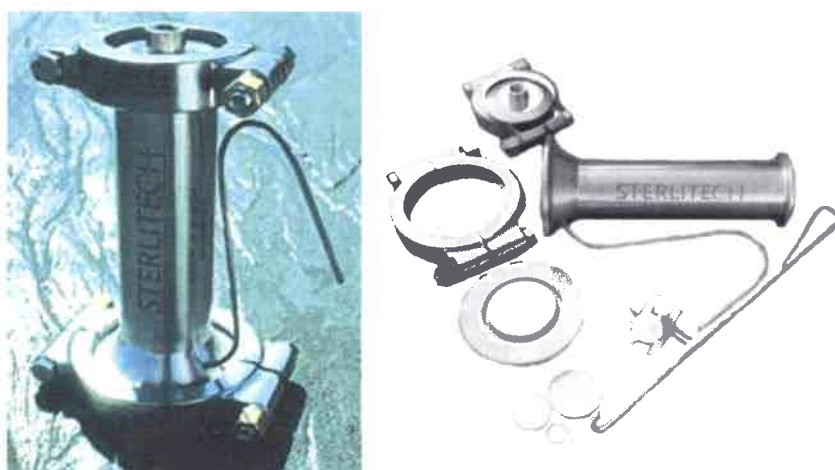


Figura 3-1. Esquema de la celda de permeación con extremo cerrado

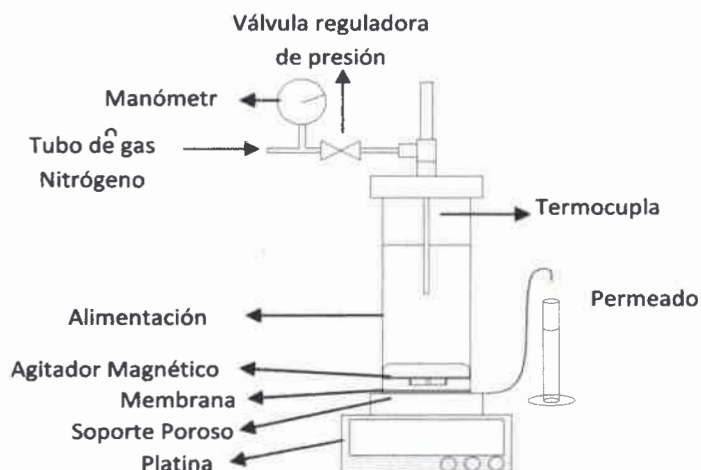


Figura 3-2. Esquema del equipo de permeación de solventes

3.3.2. Pretratamiento de las membranas de SRNF

Las primeras membranas de NF utilizadas con solventes orgánicos fueron desarrolladas para aplicaciones acuosas. Las características de las membranas (determinadas con soluciones acuosas) fueron usadas directamente para estimar el rendimiento en soluciones no acuosas. La misma membrana tuvo diferente rendimiento en diferentes solventes orgánicos. Las membranas poliméricas tienen distinto grado de hinchamiento o contracción en diferentes solventes produciendo una ampliación o reducción del tamaño de poros de la misma. Por eso es necesario el acondicionamiento de las membranas en el medio que van a ser utilizadas (Zhao y col., 2006).

En este estudio a las membranas se les realizó un pretratamiento. El proceso consistió en sumergir la membrana en solventes puros y mezclas de solventes de polaridad decreciente con el objeto de minimizar la acción del hexano sobre la estructura (figura 3-3). Las membranas fueron cortadas en forma de disco y colocadas en un módulo de acero inoxidable. Los solventes utilizados para el pretratamiento fueron: etanol, isopropanol y hexano (Ochoa y col., 2001).

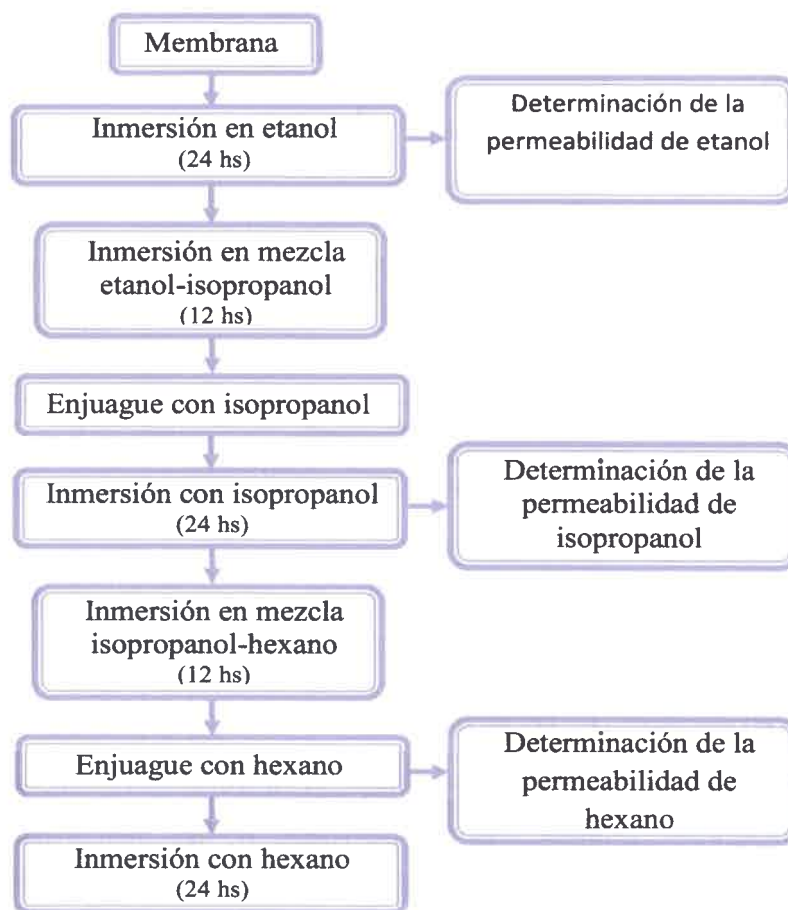


Figura 3-3. Esquema de pretratamiento de membranas de SRNF

3.3.3. Experiencias de permeación con solventes

Luego del acondicionamiento de las membranas, para determinar la permeabilidad de los solventes, se midió el flujo de permeado a diferentes presiones de transmembra y temperaturas. Las temperaturas de operación fueron de 30 °C, 40 °C y 50 °C, las cuales fueron controladas por medio de la platina calefactora. La presión se varió entre 5 y 20 bares, estos valores se lograron por medio de la válvula de regulación de presión que se encuentra en la descarga del tubo de nitrógeno. Para cada condición operacional se dejó permear el solvente durante 30 minutos. El flujo a través de la membrana se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3-7)$$

donde J es el flujo de permeado ($Lm^{-2}h^{-1}$), $\Delta V/\Delta t$ es la variación de volumen con respecto al tiempo (L/h) y A es el área de la membrana (m^2). En el anexo A-III, se muestran los datos experimentales obtenidos de flujo de permeado en función de la presión de transmembra y temperatura para cada uno de los solventes y membranas estudiadas.

3.3.3.1. Comportamiento de flujo permeado en función del tiempo

En la figura 3-4 se puede observar el comportamiento del flujo de solvente permeado en el tiempo, en condiciones constantes de presión y temperatura ($\Delta p=20$ bar, $T=30^\circ C$), en las membranas estudiadas. La membrana PVDF-10SI-2PC no permeó etanol e isopropanol, y los flujos de hexano permeados fueron los más bajos, comparados con el resto de las membranas. En general el flujo de hexano > etanol > isopropanol, excepto en la PVDF-AC debido a la capa de acetato de celulosa que le infiere un comportamiento más hidrofílico. En la SOLSEP 030306 los resultados obtenidos de flujos de etanol e isopropanol permeados fueron muy similares. Estos comportamientos se observan a las diferentes condiciones de presión y temperaturas constantes estudiadas.

3.3.3.2. Efecto de la presión sobre el flujo permeado

Los resultados experimentales obtenidos muestran una dependencia lineal entre el flujo de solvente permeado y el gradiente de presión aplicado. En la figura 3-5 se observa que el flujo de hexano aumenta en forma continua a medida que aumenta la presión de transmembra. Este comportamiento fue similar para todos los solventes utilizados, en el rango de presión y temperatura estudiadas, cuyos datos se encuentran informados en el anexo A-III.

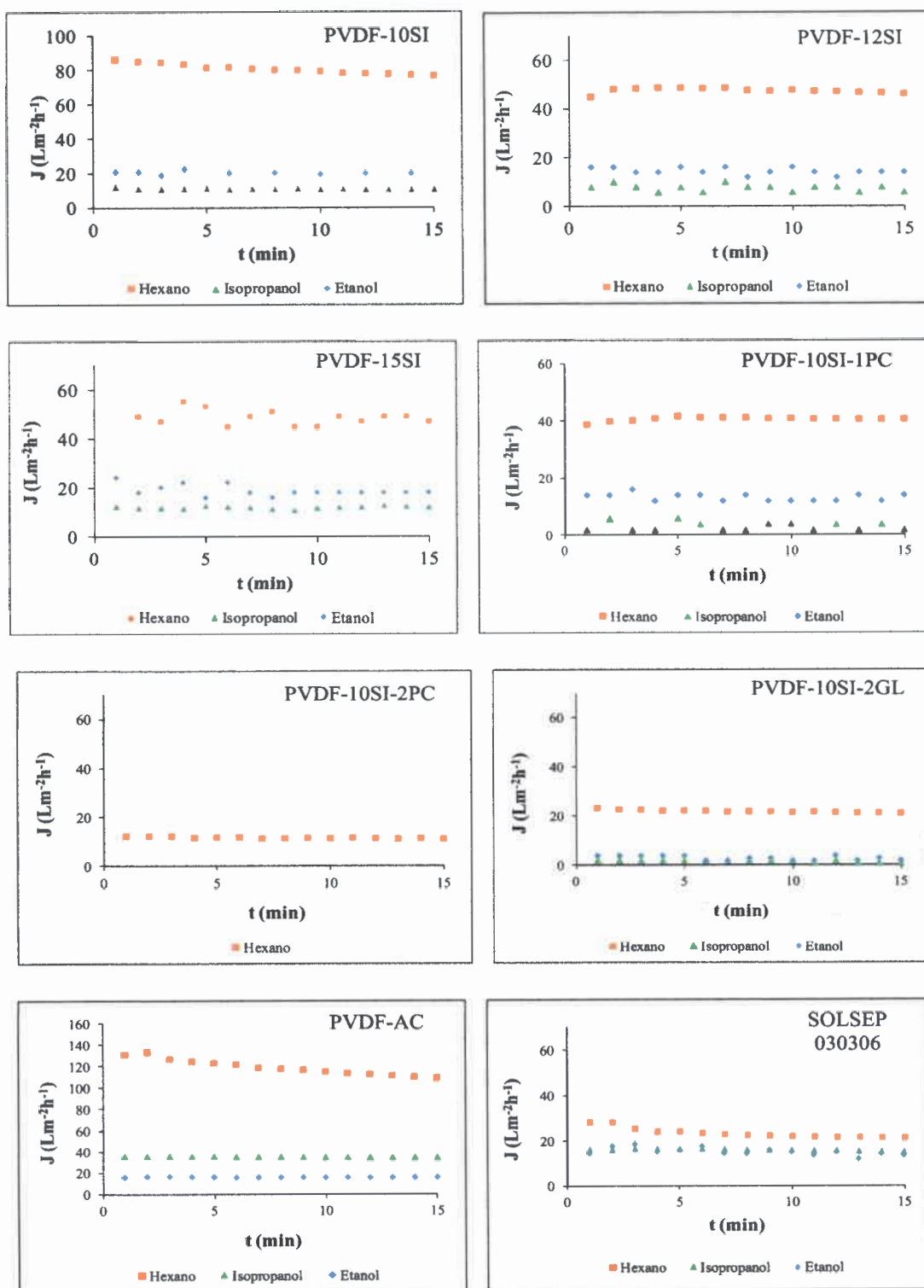


Figura 3-4. Comportamiento de flujo de solventes en el tiempo ($\Delta p = 20$ bar, $T = 30^\circ C$)

CAPÍTULO III: PERMEACIÓN DE SOLVENTES EN MEMBRANAS SRNF

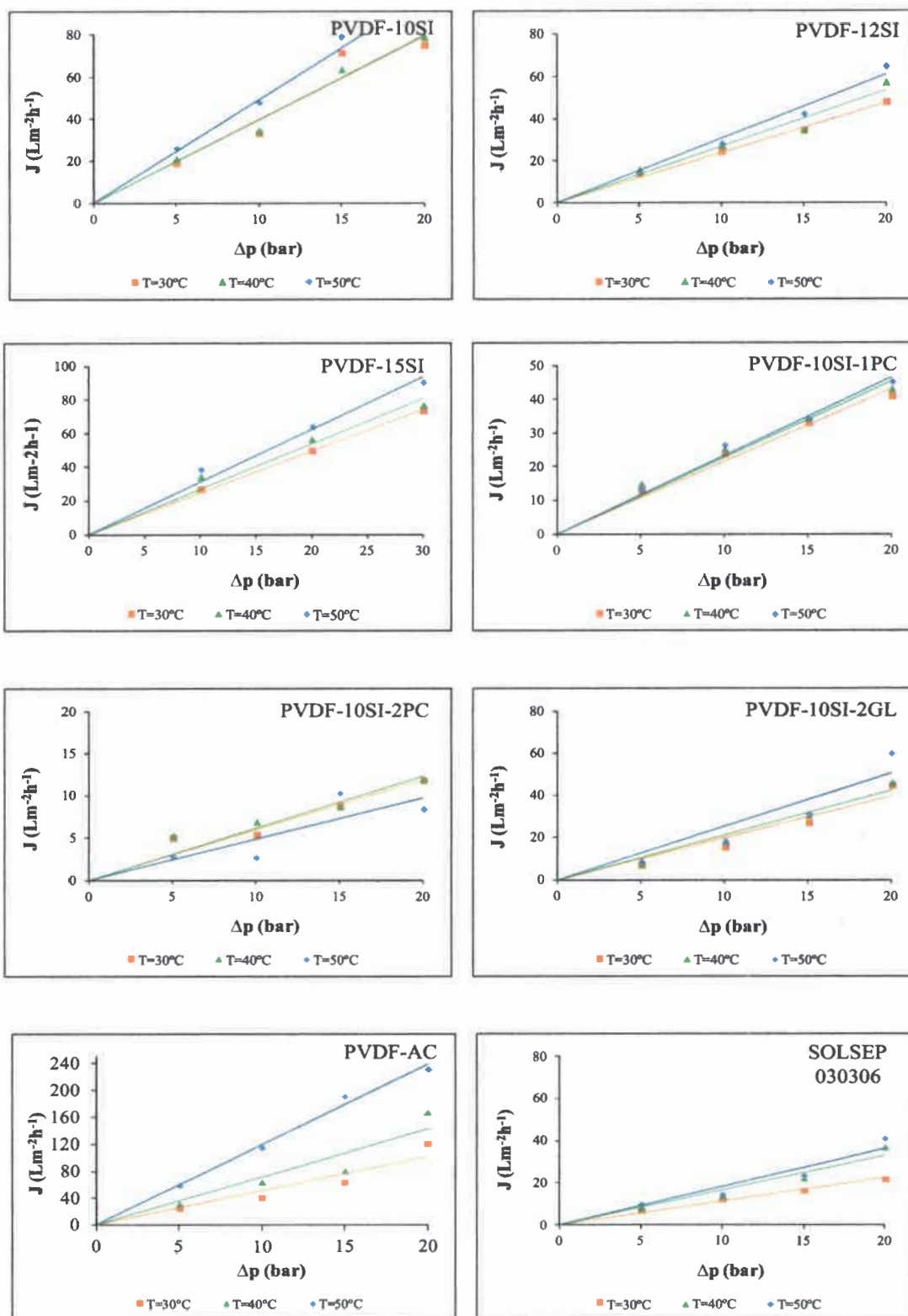


Figura 3-5. Efecto de la presión de transmembrana y temperatura en el flujo de hexano

3.4. Interpretación Teórica de los Flujos Permeados

3.4.1. Análisis del efecto de la presión

La literatura sugiere que los mecanismos de transporte en membranas SRNF son dependientes de los parámetros operacionales y de las interacciones polímero-solvente, tensión superficial, parámetros de solubilidad y viscosidad. En general, cuando estas membranas son utilizadas en los procesos de permeación de gases, pervaporación y destilación por membranas, los resultados experimentales pueden ser descritos por el modelo solución-difusión; mientras que cuando las membranas SRNF se utilizan en procesos de Permeación con solventes orgánicos a altas presiones, pueden ser modeladas tanto por el mecanismo solución-difusión o por flujo viscoso o una combinación de ambos.

Analizando la expresión obtenida en el modelo de solución-difusión (ecuación 3-3), se puede observar que la fuerza impulsora del proceso de transferencia está gobernada por la diferencia de concentración o actividad de la especie permeante en ambos lados de la membrana. Para el caso de componentes puros, esta expresión es adecuada solo cuando ambas fases o al menos una de ellas, están en el estado gaseoso o vapor (caso de permeación de gases, pervaporación, destilación por membranas, etc.). En la permeación de solventes puros, tanto la fase de permeado como la de alimentación que están en contacto con ambas caras de la membrana son líquidos puros, por lo tanto la concentración o la actividad en ambos lados de la membrana es la misma. Esto indicaría que la fuerza impulsora del sistema es cero, por lo que el modelo de solución-difusión no es adecuado para interpretar el comportamiento del flujo permeado de solventes puros a través de membranas densas. Sin embargo, varios autores han estudiado el comportamiento de la absorción y difusión de solventes orgánicos a través de membranas de PDMS, y aseguran que en esta etapa es determinante la interacción solvente-polímero. Cuando la absorción del solvente en el polímero no es ideal, no puede aplicarse la Ley de Henry (Robinson y col., 2004). En este caso, el parámetro de solubilidad δ es un buen método de estimación de la afinidad del solvente por un polímero en particular.

La dependencia lineal del flujo con la presión de transmembrana mencionada en la sección anterior, hace suponer que el proceso de transferencia del solvente es un proceso impulsado por presión. Si bien las membranas compuestas de NF sintetizadas constan de un cubrimiento denso o con imperfecciones de unos pocos nanómetros ($MWCO \geq 1000Da$, tabla II-7, capítulo II), se puede considerar que la membrana se comporta como si tuviera poros físicos a través de los cuales el solvente hexano es transferido en presencia de un

gradiente de presión. A partir de estas consideraciones es válido considerar que el flujo permeado es de tipo viscoso y que el mecanismo de transferencia del solvente está regido por ley de Darcy, a través de sus ecuaciones (3-5) y (3-6).

De los gráficos de flujo en función de presión de transmembrana de la figura 3-5 se obtiene una línea recta que pasa por el origen. La pendiente de dicha línea es la permeabilidad hidráulica, L_h , y su valor sirve para caracterizar el sistema particular solvente-membrana. En la tabla III-1 se encuentran tabuladas las permeabilidades hidráulicas de etanol, isopropanol y hexano para cada membrana y temperatura de operación. Estos datos experimentales fueron ajustados mediante regresión lineal ($R^2=0,98-0,99$). Se observa que para un mismo solvente, la permeabilidad aumenta con el aumento de temperatura. Este efecto es atribuido a que a medida que aumenta la temperatura disminuye la viscosidad del solvente, lo que produce un aumento de flujo permeado.

Tabla III-1. Resultados experimentales de permeabilidad de solventes

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad L_h ($Lm^{-2} h^{-1}bar^{-1}$)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
PVDF-10SI	30	1,01 ± 0,14	0,46 ± 0,08	3,61 ± 0,34
	40	1,34 ± 0,08	0,64 ± 0,08	3,96 ± 0,32
	50	1,58 ± 0,15	0,75 ± 0,04	4,91 ± 0,37
PVDF-12SI	30	0,66 ± 0,10	0,40 ± 0,06	2,25 ± 0,22
	40	0,85 ± 0,13	0,49 ± 0,08	2,59 ± 0,26
	50	1,44 ± 0,24	0,63 ± 0,07	3,03 ± 0,29
PVDF-15SI	30	0,79 ± 0,08	0,45 ± 0,09	1,85 ± 0,29
	40	0,98 ± 0,12	0,53 ± 0,07	2,02 ± 0,23
	50	1,11 ± 0,10	0,63 ± 0,09	2,70 ± 0,30
PVDF-10SI-1PC	30	0,57 ± 0,06	0,10 ± 0,10	2,15 ± 0,14
	40	0,71 ± 0,07	0,14 ± 0,10	2,27 ± 0,16
	50	1,10 ± 0,05	0,18 ± 0,04	2,32 ± 0,01
PVDF-10SI-2PC	30	-	-	0,66 ± 0,08
	40	-	-	0,72 ± 0,11
	50	-	-	0,78 ± 0,38

PVDF-10SI-2GL	30	0,12 ± 0,04	0,08 ± 0,01	0,97 ± 0,10
	40	0,15 ± 0,07	0,10 ± 0,04	1,18 ± 0,07
	50	0,30 ± 0,08	0,14 ± 0,02	1,67 ± 0,59
PVDF-AC	30	0,81 ± 0,08	1,65 ± 0,36	4,76 ± 0,44
	40	1,02 ± 0,11	1,89 ± 0,33	5,53 ± 0,45
	50	1,19 ± 0,21	3,44 ± 0,42	6,79 ± 0,52
Solsep 030306	30	0,75 ± 0,09	0,75 ± 0,06	1,12 ± 0,09
	40	1,12 ± 0,05	1,18 ± 0,11	1,66 ± 0,16
	50	1,34 ± 0,15	1,34 ± 0,19	1,82 ± 0,15

En la tabla III-2 se muestran las propiedades físicas y químicas de los solventes utilizados (etanol, isopropanol y hexano). De los parámetros informados en la tabla, hay dos de ellos que tienen una incidencia importante en el flujo de solvente, uno la viscosidad y el otro el momento dipolar. Las permeabilidades de solventes para una membrana determinada, aumentan con la disminución de la viscosidad del solvente (ecuación 3-5). El momento dipolar es una medida de la polaridad del solvente, parámetro que puede afectar las propiedades estructurales de las membranas debido a las interacciones solvente-membrana. Los solventes polares tienen mayor flujo en membranas de carácter hidrofílico y los solventes no polares tienen mayor flujo en membranas de carácter hidrofóbico. Esto puede resumirse en:

Mayor viscosidad del solvente → Menor flujo permeado

Mayor momento dipolar del solvente → Menor flujo permeado

Los resultados de permeabilidades muestran un comportamiento acorde con lo planteado, el solvente con menor viscosidad y menor momento dipolar (hexano) alcanzó las mayores permeabilidades para todas las membranas ensayadas. El solvente isopropanol con viscosidad aproximadamente el doble a aquella del etanol, con valores de momentos dipolares cercanos, presentó las permeabilidades menores para todas las membranas estudiadas. Esto no se cumple para la membrana PVDF-CA que tienen mayor permeabilidad que todas las otras membranas compuestas, una posible explicación de este comportamiento es que la membrana PVDF-CA tiene mayor tamaño de poro efectivo (menor rechazo de colorantes, %R_{AM}=28,9 y %R_{RB}=62,5) y menor espesor de la capa selectiva (1µm). La membrana PVDF-10SI-2PC no permeó etanol e isopropanol, y los

flujos obtenidos de permeado de hexano fueron los más bajos, comparados con el resto de las membranas, esto se puede explicar ya que esta membrana posee un espesor de capa efectiva de aproximadamente 12 μm y es una membrana de carácter hidrofóbico ($\theta=112$) por lo cual el único solvente que permeó fue hexano.

Tabla III-2. Propiedades físicas y químicas de los solventes utilizados

Propiedad	Solvente		
	Etanol	Isopropanol	Hexano
Estado de agregación	Líquido	Líquido	Líquido
Apariencia	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Densidad (g/ml)	0,789	0,786	0,655
Masa molar (g/mol)	46,07	60,09	86,18
Pto Fusión ($^{\circ}$)	-114	-88	-95
Pto Ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	78	82	69
Viscosidad (cP 25 $^{\circ}\text{C}$)	1,074	2,08	0,294
Momento dipolar (D)	1,69	1,66	~ 0

Se realizaron las gráficas de J vs $\Delta p/\mu$ de acuerdo a la ley de Darcy (ecuación 3-5), cuyos representaciones se encuentran en el anexo A-IV. Estas gráficas muestran una adecuada linealidad acorde la ley de Darcy, obteniéndose los valores de la inversa de la resistencia intrínseca de las membranas ($1/R_m$) a partir de las pendientes. Los valores de resistencia intrínseca están condensados en la tabla III-3. En el caso de las membranas PVDF-SI, a mayor cubrimiento de goma siliconada, mayor es la resistencia intrínseca de la membrana, como consecuencia del mayor espesor de la capa selectiva. El mismo efecto puede observarse en las membranas de PVDF-SI-PC: a mayor cubrimiento de PC, mayor es la R_m .

Tabla III-3. Resistencias intrínsecas de las membranas

Membrana	Resistencia intrínseca $R_m \times 10^{-14} (\text{m}^{-1})$		
	Etanol	Isopropanol	Hexano
PVDF-10SI	3,05	4,22	3,33
PVDF-12SI	4,59	5,55	4,76
PVDF-15SI	4,35	4,95	5,00
PVDF-10SI-1PC	5,68	11,0	5,67
PVDF-10SI-2PC	-	-	18,2
PVDF-10SI-2GL	0,12	23,7	11,4
PVDF-AC	3,84	1,11	2,50
Solsep 030306	3,72	2,37	8,70

En conclusión, las medidas realizadas indican un mecanismo de permeación hidráulica predominantemente. Sin embargo, las membranas empleadas poseen una capa densa superficial o con pequeñas imperfecciones de unos pocos nanómetros. Esta discusión aún sigue sin resolverse (Darvishmanesh y col., 2009; Ogieglo y col., 2013; Robinson y col., 2004). Los solventes producen un efecto hinchante en las membranas de NF, produciendo la alteración de la estructura de membrana (deformación elástica) y en el caso de membranas preparadas en este trabajo, permitiendo una mayoritaria contribución del flujo viscoso a un modo de transporte mixto en el cual probablemente pueda darse una contribución del tipo solución-difusión.

3.4.2. Análisis del efecto de la temperatura

La temperatura es un parámetro que influye en el flujo de solvente permeado. En la tabla III-1 se puede observar que las permeabilidades de los solventes aumentan con el incremento de la temperatura de trabajo. Este comportamiento puede ser atribuido a que al aumentar la temperatura se produce una disminución de la viscosidad del fluido y un aumento en la movilidad molecular, por lo que se produce un aumento en la difusividad (Coutinho, 2009).

La dependencia de la permeabilidad del solvente con la temperatura a través de las membranas es un proceso que puede ser representado mediante la ecuación de Arrhenius:

$$L_h = A_s * e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3-8)$$

donde L_h es la permeabilidad del solvente en ($Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$), A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación del sistema (Kcal/mol), R es la constante de los gases ideales ($1,987 \text{ cal/K}^*mol$) y T es la temperatura del sistema en K. Aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$\ln(L_h) = \ln(A_s) - \frac{E_a}{RT} \quad (3-9)$$

Se puede observar que la ecuación (3-4) tiene la forma de una línea recta con pendiente E_a/R y ordenada al origen $\ln(A_s)$. En el anexo A-IV se muestran las representaciones gráficas de la ecuación (3-9) ($\ln(L_h)$ vs $1/T$) para las distintas membranas y solventes

CAPÍTULO III: PERMEACIÓN DE SOLVENTES EN MEMBRANAS SRNF

estudiados. Al observar estas graficas se aprecia el comportamiento lineal del $\ln(L_h)$ con $1/T$, confirmando que es una función del tipo Arrhenius. En la tabla III-4 se tabulan los resultados obtenidos de los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Tabla III-4. Resultados experimentales de los parámetros de Arrhenius

Membrana	Solvente	E_a (Kcal/mol)	A_s ($Lm^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)
PVDF-10SI	Etanol	4,36	1.442,31
	Isopropanol	4,77	1.305,05
	Hexano	2,98	497,20
PVDF-12SI	Etanol	7,56	178.082,10
	Isopropanol	4,41	603,05
	Hexano	2,89	273,41
PVDF-15SI	Etanol	3,32	197,35
	Isopropanol	3,27	102,62
	Hexano	0,36	774,33
PVDF-10SI-1PC	Etanol	6,37	21.676,85
	Isopropanol	5,73	1361,03
	Hexano	0,74	7,43
PVDF-10SI-2PC	Etanol	-	-
	Isopropanol	-	-
	Hexano	1,63	10,08
PVDF-10SI-2GL	Etanol	8,86	271.034,12
	Isopropanol	5,43	646,77
	Hexano	5,27	5949,13
1PVDF-AC	Etanol	3,75	414,05
	Isopropanol	7,10	198.789,15
	Hexano	3,45	1.446,64
Solsep 030306	Etanol	5,67	9.480,57
	Isopropanol	5,68	9.808,45
	Hexano	4,75	3.143,21

3.5. Análisis estadístico para flujo de solventes

Para realizar el análisis estadístico se seleccionaron las dos membranas que presentaron mejores características permeoselectivas: PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC.

Para el modelado y análisis operacional, se utilizó el modelo de superficie de respuesta. Las variables independientes son la temperatura y la presión, la variable dependiente es el flujo de solvente permeado.

Con el fin de evaluar si la relación de las variables es o no significativa, se llevó a cabo un análisis de ANOVA. Los p-valores fueron utilizados para comprobar la importancia de cada coeficiente en la regresión. Cuanto menor sea el p-valor, mayor será la significancia

del coeficiente correspondiente. El ajuste del modelo se evaluó a través del coeficiente de correlación R^2 .

3.5.1. Análisis estadístico para el flujo de hexano permeado

A continuación se muestran los resultados del análisis estadístico para las membranas PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC, utilizando hexano como solvente:

- **Membrana PVDF-12SI**

En la Tabla III-5 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 94,8506% de la variabilidad en el flujo de solvente permeado. El estadístico R^2 ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 90,5595%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 8,55865. El error absoluto medio (MAE) de 4,63014 es el valor medio de los residuos.

El mayor p-valor corresponde al término $T \cdot \Delta p$. Para simplificar la regresión, podemos decir que dicho término no son estadísticamente significativos para un nivel de confianza de 90% o superior, debido a que sus p-valores son superiores a 0,10. Por lo tanto podría considerarse la eliminación del mismo.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 3-6) se puede apreciar el mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla III-5. Regresión lineal de flujo de Hexano-PVDF-12SI

Regresión lineal	$J=34,1848-2,9755 \cdot T-5,10223 \cdot \Delta p+5,10223 \cdot \Delta p^2+0,04595 \cdot T^2+0,00752 \cdot \Delta p \cdot T$					
R^2 %	94,8506					
R^2 ajustado %	90,5595					
p-valor	T	Δp	T^2	Δp^2	$T \cdot \Delta p$	Constante
	0,5108	0,1747	0,4144	0,7212	0,8941	0,7072

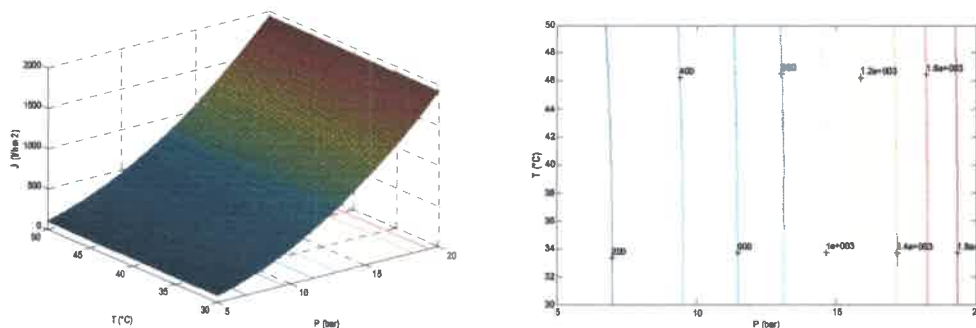


Figura 3-6. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de hexano (PVDF-12SI)

En la tabla III-6 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla III-6. Análisis de varianza para el modelo de flujo de hexano-PVDF-12SI

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	8095,54	5	1619,11	22,10	0,0008
Residuo	439,503	6	73,2504		
Total (corr.)	8535,05	11			

- **Membrana PVDF-10SI-1PC**

En la Tabla III-7 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R² indica que el modelo explica un 98,5349% de la variabilidad en el flujo de solvente permeado. El estadístico R² ajustado es 97,314%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 2,02196. El error absoluto medio (MAE) de 1,16551 es el valor medio de los residuos.

Dado que el p-valor más alto en las variables independientes corresponde a la variable T (0,9703), para decidir la simplificación del modelo podemos decir que dicho término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior. Por tanto, se podría considerar quitar T del modelo. En base a este análisis, podemos observar que la presión (Δp) posee mayor significancia en la regresión.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 3-7) se puede apreciar un mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla III-7. Regresión lineal de flujo de hexano-PVDF-10SI-1PC

Regresión lineal	$J=0,5575-0,039*T+0,0029125*T^2-0,01477*T*\Delta p+2,5912*\Delta p+0,00373333*\Delta p^2$					
R ² %	98,5349					
R ² ajustado %	97,314					
p-valor	T	Δp	T ²	Δp^2	T* Δp	Constante
	0,9703	0,0162	0,8216	0,8782	0,2920	0,9792

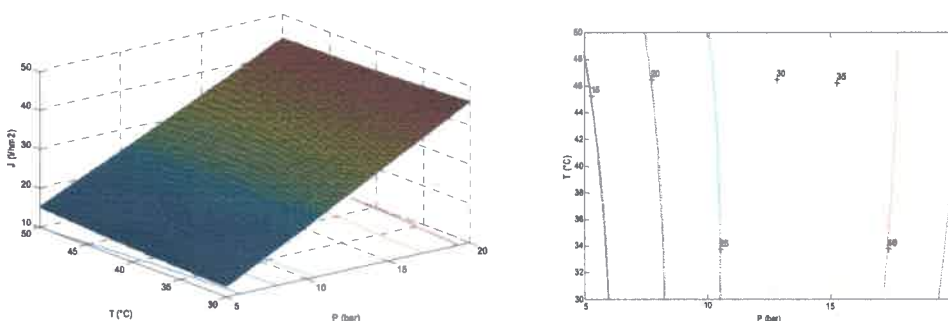


Figura 3-7. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de hexano (PVDF-10SI-1PC)

En la tabla III-8 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla III-8. Análisis de varianza para el modelo de flujo de hexano-PVDF-10SI-1PC

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	1649,75	5	329,95	80,71	0,0000
Residuo	24,5299	6	4,08831		
Total (corr.)	1674,28	11			

3.5.2. Análisis estadístico para el flujo de isopropanol permeado

A continuación se muestran los resultados del análisis estadístico para las diferentes membranas en estudio, utilizando isopropanol como solvente:

- **Membrana PVDF-12SI**

En la Tabla III-9 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R² indica que el modelo explica un 99,2941% de la

variabilidad en el flujo de solvente permeado. El estadístico R^2 ajustado es 98,7059%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 0,311843. El error absoluto medio (MAE) de 0,185333 es el valor medio de los residuos.

Se puede observar que las variables independientes poseen p-valores inferiores a 0,01. El p-valor más alto en dichas variables es de 0,0814 perteneciendo a T. Debido a que el p-valor es inferior a 0,01, ese término es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90%. Por este motivo no se recomienda eliminar este término del modelo, para el nivel de confianza con el que se trabaja en este estudio.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 3-8) se puede apreciar la importancia del efecto, tanto de la temperatura como de la presión, sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla III-9. Regresión lineal de flujo de isopropanol-PVDF-12SI

Regresión lineal	$J=9,6208-0,3245*T+0,004*T^2-0,408367*\Delta p+0,0136333*\Delta p^2+0,01174*\Delta p*T$					
R^2 %	99,2941					
R^2 ajustado %	98,7059					
p-valor	T	Δp	T^2	Δp^2	$T*\Delta p$	Constante
	0,0814	0,0148	0,0811	0,0091	0,0010	0,0227

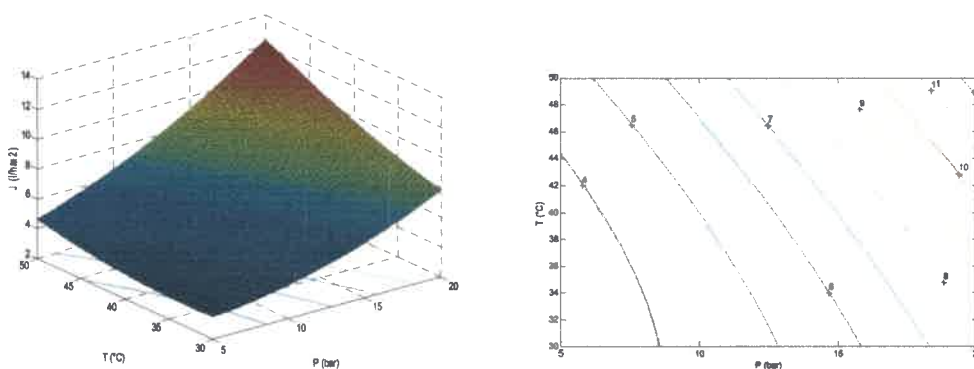


Figura 3-8. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de isopropanol (PVDF-12SI)

En la tabla III-10 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla III-10. Regresión Análisis de varianza para el modelo de flujo de isopropanol

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	82,076	5	16,4152	168,80	0,000
Residuo	0,582475	6	0,0972458		
Total (corr.)	82,6595	11			

- **Membrana PVDF-10SI-1PC**

En la Tabla III-11 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 97,5073% de la variabilidad en J. El estadístico R^2 ajustado es 95,43%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 0,237467. El error absoluto medio (MAE) de 0,125986 es el valor medio de los residuos.

El p-valor más alto en las variables independientes es 0,3921, perteneciendo al término T. Puesto que el p-valor es superior o igual a 0,10, este término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior. Por tanto, podría ser eliminado del modelo.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 3-9) se puede apreciar la importancia del efecto de la presión sobre el flujo de isopropanol permeado.

Tabla III-11. Regresión lineal de flujo de isopropanol-PVDF-10SI-1PC

Regresión lineal	$J=3,4125-0,108*T+0,0017625*T^2-0,1242*\Delta p+0,00473333*\Delta p^2+0,00367*T*\Delta p$					
R^2 %	97,5073					
R^2 ajustado %	95,43					
p-valor	T	Δp	T^2	Δp^2	$T*\Delta p$	Constante
	0,3921	0,2221	0,2674	0,1323	0,0488	0,2027

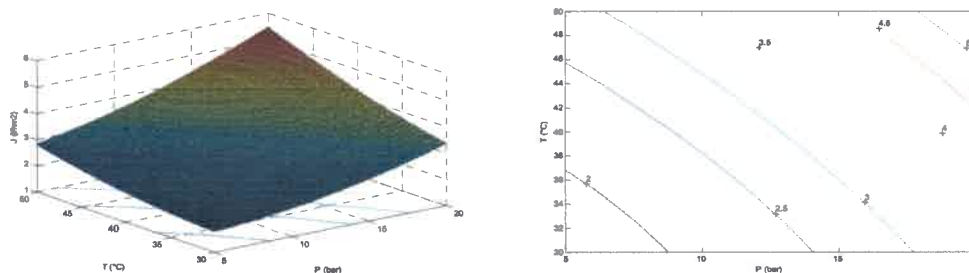


Figura 3-9. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de isopropanol (PVDF-10SI-1PC)

En la tabla III-12 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla III-12. Regresión Análisis de varianza para el modelo de flujo de isopropanol

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	13,0129	5	2,60259	46,94	0,0001
Residuo	0,332668	6	0,554446		
Total (corr.)	13,3456	11			

3.5.3. Análisis estadístico para el flujo de etanol permeado

A continuación se muestran los resultados del análisis estadístico para las diferentes membranas en estudio, utilizando etanol como solvente:

- **Membrana PVDF-12SI**

En la Tabla III-13 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 99,22% de la variabilidad en el flujo de solvente permeado. El estadístico R^2 ajustado es 98,5699%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 1,07636. El error absoluto medio (MAE) de 0,648292 es el valor medio de los residuos.

Se puede observar que las variables independientes poseen p-valores inferiores a 0,01. El p-valor más alto en dichas variables es de 0,5633 perteneciendo a Δp^2 . Debido a que el p-valor es inferior a 0,01, ese término es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90%. Por este motivo no se recomienda eliminar este término del modelo, para el nivel de confianza con el que se trabaja en este estudio.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 3-10) se puede apreciar la importancia del efecto, tanto de la temperatura como de la presión, sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla III-13. Regresión lineal de flujo de etanol-PVDF-12SI

Regresión lineal	$J = -19,3875 + 0,8005 * T - 0,0091125 * T^2 + 0,6568 * \Delta p - 0,0076 * \Delta p^2 + 0,02387 * T * \Delta p$					
R^2 %	99,22					
R^2 ajustado %	98,5699					
p-valor	T	Δp	T^2	Δp^2	$T * \Delta p$	Constante
	0,1856	0,1662	0,2161	0,5633	0,0127	0,1259

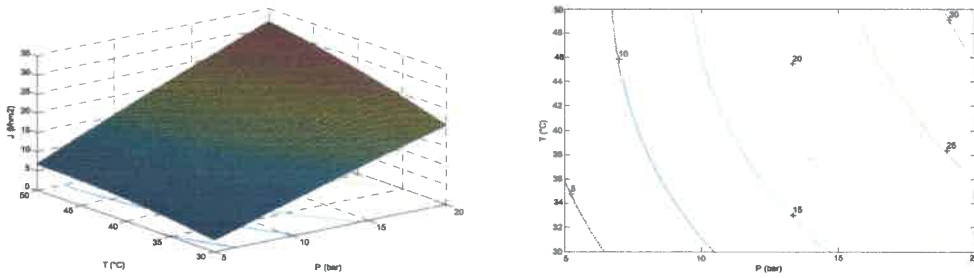


Figura 3-10. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de etanol (PVDF-12SI)

En la tabla III-14 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla III-14. Análisis de varianza para el modelo de flujo de etanol-PVDF-12SI

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	884,193	5	176,839	152,64	0,000
Residuo	6,95137	6	115856		
Total (corr.)	891,144	11			

- **Membrana PVDF-10SI-1PC**

En la Tabla III-15 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 96,3122% de la variabilidad en J. El estadístico R^2 ajustado es 93,2391%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 1,78183. El error absoluto medio (MAE) de 1,0415 es el valor medio de los residuos.

El p-valor más alto en las variables independientes es 0,3636, perteneciendo al término T^2 . Puesto que el p-valor es superior o igual a 0,10, este término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior. Por tanto, podría ser eliminado del modelo.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 3-11) se puede apreciar la importancia del efecto de la presión sobre el flujo de etanol permeado.

Tabla III-15. Regresión lineal de flujo de etanol-PVDF-10SI-1PC

Regresión lineal	$J=25,25-0,95025*T+0,010725*T^2-1,9062*\Delta p+0,063*\Delta p^2+0,0327*T*\Delta p$					
R ² %	96,3122					
R ² ajustado %	93,2391					
p-valor	T	Δp	T ²	Δp^2	T* Δp	Constante
	0,3249	0,0328	0,3636	0,0222	0,0273	0,2116

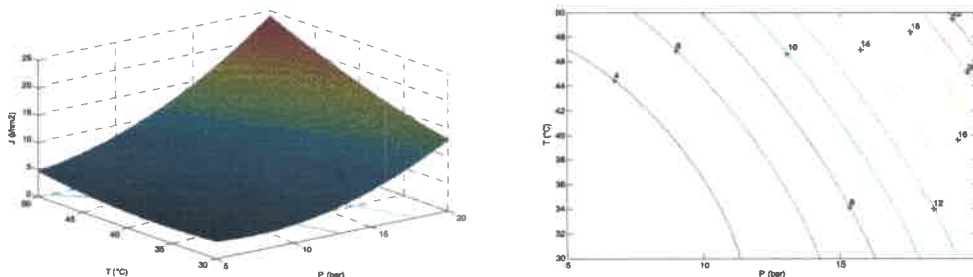


Figura 3-11. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de etanol (PVDF-10SI-1PC)

En la tabla III-16 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla III-16. Análisis de varianza para el modelo de flujo de etanol-PVDF-10SI-1PC

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	497,507	5	99,5013	31,34	0,0001
Residuo	19,0495	6	3,17491		
Total (corr.)	516,556	11			

3.6. Conclusiones

En este capítulo se estudió el comportamiento de las membranas compuestas preparadas y la membrana comercial (SOLSEP 030306) frente a los solventes orgánicos. Para lo cual se realizaron experiencias de permeación con los diferentes solventes. Los resultados de flujo fueron analizados e interpretados mediante el modelo de flujo viscoso. De este análisis se puede concluir que:

- Todas las membranas estudiadas muestran una dependencia lineal entre el flujo permeado de solvente y el gradiente de presión aplicado, lo que indica que no existe compactación de la membrana en el rango de presión analizado

- Los resultados de permeabilidad hidráulicas para las membranas compuestas mostraron la siguiente tendencia: hexano>etanol>isopropanol, excepto en la PVDF-AC que tiene mayor permeabilidad en todos los solventes, una posible explicación de este comportamiento es que la membrana PVDF-CA tiene mayor tamaño de poro efectivo (menor rechazo de colorantes, $\%R_{AM}=28,9$ y $\%R_{RB}=62,5$) y menor espesor de la capa selectiva ($1\mu\text{m}$).
- La membrana PVDF-10SI-2PC no permeó etanol e isopropanol, y los flujos de hexano permeados fueron los más bajos, comparados con el resto de las membranas, esto se puede explicar ya que esta membrana posee un espesor de capa efectiva de aproximadamente $12\mu\text{m}$ y es una membrana de carácter hidrofóbico ($\theta=112$) por lo cual el único solvente que permeó fue hexano.
- Para un mismo solvente, la permeabilidad aumenta con el aumento de temperatura. Este comportamiento puede ser atribuido a que al aumentar la temperatura se produce una disminución de la viscosidad del fluido y un aumento en la movilidad molecular (del solvente y de las cadenas de polímero), por lo que se produce un aumento en la difusividad. El efecto de la temperatura sobre la permeabilidad fue interpretado adecuadamente mediante la correlación de Arrhenius.
- Se obtuvieron regresiones lineales de los flujos de solventes permeados en función de la presión y la temperatura, para las dos membranas que presentaron mejores características permeoselectivas: PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC. A partir del análisis de los p-valores, se observó que en general la presión de transmembrana posee mayor significancia en la regresión. Además, del análisis de ANOVA para las regresiones indican que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

**CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y
DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE
MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO
UTILIZANDO MEMBRANAS DE
NANOFILTRACIÓN**

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

4.1. Introducción

Los aceites comestibles y las grasas son recursos renovables disponibles en todo el mundo, y poseen diferentes aplicaciones. Sin embargo, a pesar de algunas excepciones, el aceite crudo no puede ser comercializado sin un proceso de refinación. Los aceites comestibles crudos necesitan ser refinados para obtener las propiedades correspondientes para aplicaciones comerciales. Este proceso implica la eliminación de ciertos componentes, tales como: fosfolípidos, ácidos grasos libres, pigmentos, ceras, etc. (Tres y col., 2009).

La aplicación de la tecnología de membranas en los aceites vegetales se asocia con la recuperación de hexano de la miscela generada en el proceso de extracción, el desgomado del aceite crudo a partir de mezclas aceite/hexano y las etapas subsiguientes de refinación, como la desacidificación y clarificación, que se pueden hacer por ultrafiltración y nanofiltración (Araki y col., 2010). En la etapa de recuperación de hexano a partir de la miscela generada durante la extracción, tradicionalmente se utiliza la evaporación/condensación para recuperar y reutilizar este solvente en el proceso, en este proceso se requiere una cantidad considerable de energía (aproximadamente 530 kJ/kg aceite) (Norman y col., 2008). Además, las elevadas temperaturas producen un riesgo en daños térmicos y los vapores explosivos pueden generar problemas de seguridad (Raman y col., 1996). Estas limitaciones pueden ser parcialmente superadas por la tecnología de membranas. El refinado físico o con membranas resulta ventajoso frente al refinado químico ya que de este modo se logra disminuir considerablemente las pérdidas de aceite neutro (Manjula y col., 2009), además del ahorro energético, eliminación de efluentes, mejoramiento de las condiciones de seguridad y ambientales (Darvishmanesh y col., 2011).

Una membrana ideal para la recuperación de solvente debería combinar propiedades específicas, como alta retención de aceite y un flujo de permeado adecuado, así como resistencia mecánica, térmica y química. Pero además, debería poseer una baja retención de ácidos grasos libres (FFA). En la industria aceitera el proceso de desacidificación es importante, no solo para la aceptación de los consumidores de la calidad del producto final, sino también por su impacto económico en el proceso de producción. Los FFA imparten cualidades indeseables al aceite crudo: olor y sabor desagradables. Además, pueden causar corrosión y contaminación cuando los aceites son usados industrialmente e interferir con posteriores procesamientos de los glicéridos si son llevados a cabo conversiones químicas (producción de biodiesel o transesterificaciones).

Existen tres tipos de desacidificaciones: física, química y enzimática. Cada uno de estos procesos tienen sus desventajas entre las que se pueden mencionar, gran demanda energética, generación de efluentes y pérdidas de aceite neutro. La tecnología de membranas puede ser una alternativa a estos procesos, si se logra preparar membranas con las cualidades adecuadas para la recuperación de hexano y la separación de aceite-FFA a partir de mezclas de aceite de soja crudo y hexano.

Diferentes autores han utilizado la tecnología de membranas para recuperar solvente a partir de mezclas aceite-solvente y/o para la desacidificación de aceites vegetales. Raman y col. (1996) demostraron que las membranas de nanofiltración resistentes a solventes orgánicos (SRNF) podrían aplicarse con éxito para la desacidificación de aceite vegetal. Ellos, luego de extraer con metanol los ácidos grasos libres (FFA) de un aceite vegetal crudo con metanol, separaron los FFA del metanol utilizando membranas de NF comerciales. De este modo obtuvieron valores de retención de FFA >90%.

Zwijnenberg y col. (1999) estudiaron la separación de diferentes mezclas de aceite/acetona (aceites de: girasol, palma, colza y de resinas), con dos membranas SRNF (una con cubrimiento de poliamida- β -éter-copolímero y la otra con celulosa), y obtuvieron una retención del 80-95% de aceite en el rango de concentración estudiado. En base a estos resultados, aseguran que las membranas en estudio son aplicables para la separación de aceite/acetona. También lograron separar mezclas de aceite y FFA, obteniendo una corriente de permeado con casi la totalidad de los FFA en acetona y solo algunas trazas de aceite. De este modo lograron hacer factible la eliminación de FFA, reduciendo al mínimo las pérdidas de aceite en la etapa de desacidificación.

Wu y Lee (1999) investigaron la eliminación de hexano a partir de mezclas aceite de soja/hexano, utilizando membranas cerámicas de UF. La concentración de aceite disminuyó del 33% p/p en la alimentación al 27% p/p en el permeado, obteniendo cerca del 20% de retención. Stafie (2004) estudiaron la permeación de mezclas de aceite de girasol/hexano en membranas de poliacrilonitrilo (PDMS/PAN). Ellos obtuvieron buenos rendimientos a $\Delta p = 7$ bar y $T = 22^\circ\text{C}$. Para mezclas de 8-30% de aceite, los flujos permeados fueron de 12,5 y 2,5 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ respectivamente, con una retención de aceite entre 80-96%.

Tres y col. (2009) analizaron seis membranas comerciales de UF y NF (cut-off 1-5 KDa), para la separación de aceite de soja refinado de n-butano. Utilizaron muestras de mezcla aceite de soja/n-butano 1:3 (p/p) y 1:1 (p/p) para la alimentación, en un rango de presión de transmembrana 1-10 bar. Los porcentajes de retención que obtuvieron variaron

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

en el rango de 52,8 a 99,1 %, y el flujo de n-butano obtenido fue de $2730 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Solo dos de las seis membranas en estudio presentaron buena separación. La mejor separación se obtuvo con la membrana de 4 KDa (99,1% de retención y flujo permeado de $26,1 \text{ gm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ de aceite de soja y $176,7 \text{ gm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ de n-butano). Pagliero y col. (2011) evaluaron la recuperación parcial de solventes a partir de mezclas de aceite de girasol/hexano. Se prepararon membranas compuestas de PVDF como soporte y PDMS o acetato de celulosa (AC) como capa selectiva. La mejor separación fue obtenida a una presión 7,8 bar, velocidad lineal de 0.8 m/s temperatura de 50 °C y para una concentración de aceite en la alimentación de 25% p/p, alcanzando un flujo de permeado de $12 \text{ l/m}^2 \text{ h}$ y un 46 % de retención del aceite.

Cai y col. (2011) utilizaron membranas SRNF de PDMS/PVDF para recuperar hexano a partir de mezclas de aceite de soja/hexano (1:3 % p/p), y obtuvieron una retención de aceite del 96,1%, para un flujo permeado de $2,52 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ a 1,7 MPa de presión. Darvishmanesh y col. (2011) estudiaron cuatro membranas comerciales de SRNF (Desal-DK, NF30, STARMEMTM122 y SOLSEP 030306) para recuperar solvente a partir de mezclas de aceite de soja/solvente (10, 20, 30 % p/p de aceite). Ellos realizaron una selección de solventes con el fin de comparar aquellos que puedan ser obtenidos a partir de recursos renovables (como etanol, isopropanol y acetona) con el solvente tradicionalmente utilizado (hexano). Las membranas Desal-DK y NF30, presentaron bajos rendimientos, mientras que para la membrana STARMEMTM122, utilizando una miscela de 30% de aceite comestible/acetona, obtuvieron un flujo de $16,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y 70 % de retención de aceite. Para la membrana SOLSEP 030306, utilizando la misma miscela, observan un flujo de $4,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y un 78% de retención (la presión de transmembrana fue 20 bar).

El presente capítulo tiene por objetivo la recuperación de solvente y eliminación simultánea de ácidos grasos libres, a partir de mezclas de aceite de soja/hexano, utilizando las membranas de NF preparadas en nuestros laboratorios y la membrana comercial (Solsep). Se examina experimentalmente la influencia de las variables operacionales (presión de transmembrana, temperatura y concentración) sobre la permeoselectividad de las membranas, así como la separación de ácidos grasos libres. Los resultados son interpretados mediante modelos teóricos y analizados en relación a la performance separativa de la mezcla hexano/aceite/FFA.

4.2. Teoría del Flujo Permeado de Soluciones

Los parámetros vinculados al flujo de soluciones permeantes pueden ser afectados por cuatro factores operacionales importantes (Marchese, 1995; Ochoa y col., 2001): i) la presión de transmembrana, ii) concentración de los solutos en la alimentación, iii) temperatura, y iiii) velocidad de flujo (o agitación) y régimen de flujo en el lado de alimentación. Este último efecto está explicitado en el desarrollo de modelos que describen el flujo a través de membranas de UF-NF. En general un aumento de temperatura lleva a flujos más altos, siempre y cuando no existan otros efectos no comunes en forma simultánea, tales como ensuciamiento de la membrana debido a la precipitación de sales no insolubles a mayores temperaturas.

De cualquier manera, cuando son agregados solutos al solvente, el comportamiento observado es totalmente diferente al del solvente puro. Cuando la presión se aumenta el flujo se incrementa, pero después que una presión mínima se ha alcanzado, el flujo no aumenta con el incremento de presión. Este flujo máximo es llamado flujo límite, J_{∞} .

La figura 4-1 muestra este comportamiento, el que puede resumirse como:

- a bajas presiones, bajas concentraciones de alimentación y altas velocidades de alimentación (condiciones en donde los efectos de polarización son mínimos) los flujos serán afectados por la presión de transmembrana.
- las desviaciones del modelo lineal flujo-presión será observado a altas presiones, independientemente de las otras condiciones operatorias (efecto de polarización por concentración).
- la independencia del flujo con la presión se logra cuando el flujo de alimentación es bajo y concentraciones de alimentación alta (consolidación de la capa gel-polarizada).

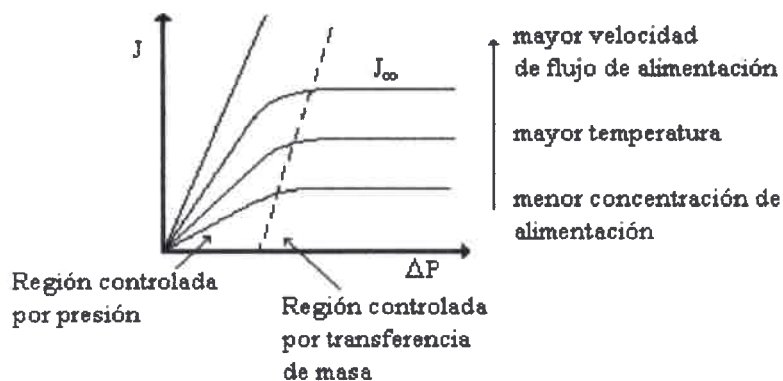


Figura 4-1. Flujo de permeado en función de la presión de transmembrana, ΔP

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

Operando en estado estacionario el flujo J será constante en el tiempo. Sin embargo, durante una operación real, solución con distintos componentes, el rendimiento de la membrana puede cambiar con el tiempo, y a menudo se observa un comportamiento típico en donde el flujo a través de la membrana decrece en el tiempo, tal como se muestra en la figura 4-2. La extensión con que este fenómeno ocurre depende fuertemente del tipo de problema de separación involucrado.

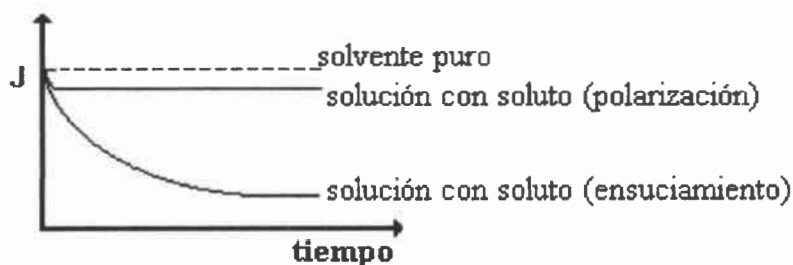


Figura 4-2. Comportamiento del flujo con el tiempo de operación

4.2.1 Ensuciamiento (fouling) de las membranas

La disminución del flujo mostrado en la figura 4-2, puede deberse a varios factores tales como: adsorción, formación de la capa gel, bloqueo de los poros y polarización por concentración (Figura 4-3). Estos fenómenos limitantes poseen las características que a continuación se detallan:

-Adsorción: la adsorción ocurre antes que la presión de transmembrana haya sido aplicada y que el proceso de membrana se hubiese iniciado. Esto se conoce como adsorción primaria (figura 4-3a). Tan pronto como la superficie de la membrana está en contacto con la solución (macromolecular) las moléculas de soluto se adsorberán en la superficie y en el interior de los poros superficiales de la membrana debido a interacciones físico-químicas.

-Bloqueo de Poros: Cuando existe una adsorción anormal en la superficie o en el poro (figura 4-3b) se produce el bloqueo del poro, generando una resistencia adicional al flujo (R_p) y disminuyendo la eficiencia del filtrado.

- 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 (figura 4-3c). Esta alta concentración de soluto cercana a la membrana genera una retrodifusión del soluto desde la pared hacia seno del líquido.

-Capa de gel: la concentración de las moléculas de soluto acumuladas sobre la superficie de la membrana, puede ser tan grande que llega a formarse una capa de gel, la cual ejerce una resistencia de capa-gel R_g (figura 4-3 d).

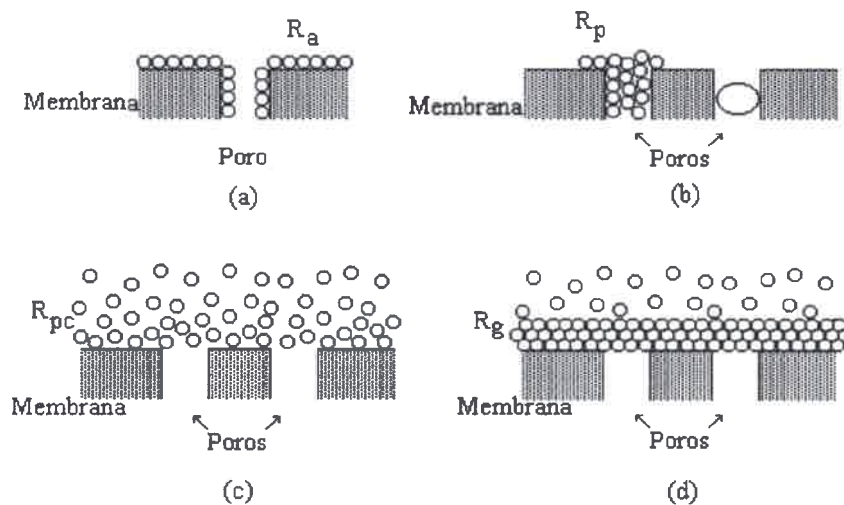


Figura 4-3. Distintos factores que afectan el flujo permeado de soluciones: (a) adsorción; (b) bloqueo de poros; (c) polarización por concentración; (d) capa de gel.

4.2.2. Modelos teóricos de permeación de soluciones

Existe en la bibliografía numerosos modelos que intentan interpretar el comportamiento del flujo permeado de soluciones a través de membranas poliméricas. En este punto se comentará brevemente aquellos modelos más utilizados: polarización por concentración, polarización-gel, presión osmótica y resistencias en serie.

- **Modelo de polarización por concentración – Teoría de la película:**

Como se mencionó en el apartado anterior, la alta concentración de soluto cercana a la membrana genera una retrodifusión del soluto desde la pared hacia seno del líquido (Ravanchi y col., 2009). En estas condiciones, el flujo permeado es fuertemente influenciado por la retrodifusión; este fenómeno es el responsable de la disminución de

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

flujo permeado a poco tiempo de iniciar la experiencia de permeación en procesos de UF y NF. Si bien este fenómeno de polarización siempre ocurre y es inherente a los procesos de separación por membrana, su efecto puede ser controlado ajustando las condiciones de diseño y de operación del sistema. El fenómeno de polarización por concentración se considera reversible y puede ser controlado por un módulo de membrana mediante un ajuste de velocidad o agitación de la alimentación. En la figura 4-4 se muestra el perfil de concentración en condiciones de estado estacionario para el fenómeno de polarización por concentración.

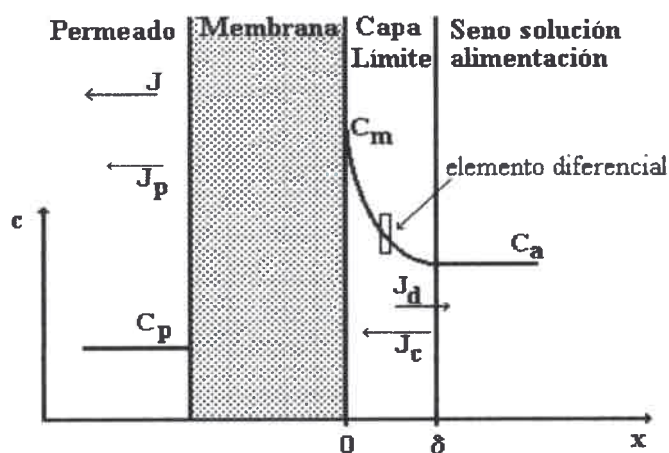


Figura 4-4. Fenómeno de polarización por concentración: Perfil de concentraciones en condiciones de estado estacionario

Dado que mediante el proceso de membranas se logra una separación, la concentración de soluto en el permeado (C_p) es menor a la concentración de soluto en la alimentación (C_A). De esta forma, los solutos retenidos se acumulan en la superficie de la membrana por lo que la concentración aumenta en forma gradual. Dicha acumulación genera un flujo difusivo hacia la alimentación. El flujo de soluto en la superficie de la membrana generado por convección será compensado por el flujo de soluto a través de la membrana más el flujo difusivo:

$$J.C + D \cdot \frac{dC}{dx} = J.C_p \quad (4-1)$$

donde J_C es el flujo convectivo de soluto a través de la membrana, J_{C_p} es flujo de soluto a través de la membrana (el soluto no es completamente retenido) y DdC/dx el transporte difusivo. Resolviendo la ecuación (4-1) con las condiciones de bordes, se obtiene la siguiente relación entre la densidad de flujo volumétrico permeado J_v y el módulo de polarización por concentración (C_m/C_A):

$$\frac{C_m}{C_A} = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k}\right)}{R_{int} + (1 - R_{int})\exp\left(\frac{J_v}{k}\right)} \quad (4-2)$$

La relación C_m/C_A (o C_m) aumenta con el aumento de flujo y el coeficiente de retención intrínseca $R_{in}=(1-C_p/C_m)$ y con la disminución del coeficiente de transferencia $k=D/\delta$.

- **Modelo de polarización – gel:**

Como los solutos tienen normalmente una cierta concentración a la cual ellos se comportan como geles, la polarización por concentración tendrá un valor máximo dependiendo de la concentración en el seno. Para un valor dado de k , determinado por las condiciones de flujo, el flujo de permeado será independiente de la presión cuando la concentración en la superficie de la membrana (C_m) iguala a la concentración del gel (C_g). A partir del momento en que el flujo de permeado se hace independiente de la presión, es decir cuando $C_m \rightarrow C_g$, un aumento de la presión por encima de este punto aumentará el flujo en forma temporaria lo que llevará a un aumento en la formación de la capa de gel en la superficie de la membrana. El estado estacionario será alcanzado cuando la resistencia hidráulica de la capa de gel haya disminuido el flujo de permeado a su valor original. Los dos fenómenos, polarización por concentración y formación de gel, con los perfiles de concentración se muestran en la figura 4-5. Bajo estas condiciones, capa de gel presente, la presión será uniforme desde el seno de la alimentación hasta la capa de gel, produciéndose una caída de presión desde la interfase gel-alimentación hasta la interfase membrana-permeado, tal como se ejemplifica en la figura.

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

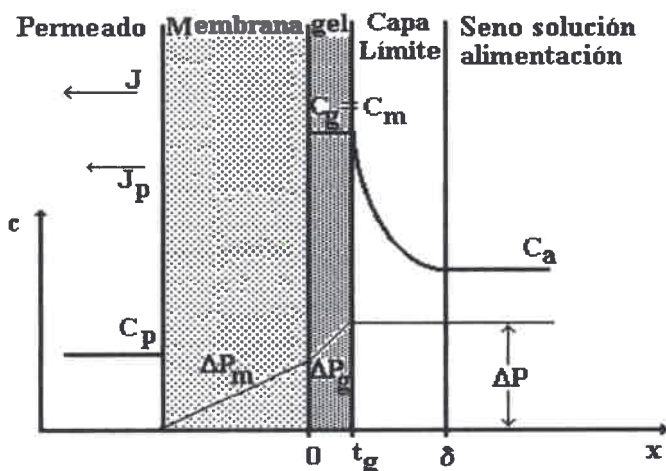


Figura 4-5. Esquema del modelo polarización-gel

Considerando que la UF-NF es un proceso en donde el flujo de permeado depende de la presión de transmembrana, la resistencia total al flujo estaría dada fundamentalmente por la resistencia intrínseca de la membrana (R_m) y la resistencia de la capa de gel (R_g). Por lo tanto la densidad de flujo volumétrico (J_v) puede expresarse en función de las resistencias de acuerdo a la ley de Darcy como:

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu_m (R_m + R_g)} \tag{4-3}$$

donde μ_m es la viscosidad de la mezcla y Δp presión de transmembrana. Como la difusividad de las macromoléculas es baja y el flujo de permeado en UF-NF es relativamente alto, la polarización por concentración puede ser muy acentuada, especialmente cuando la retención es alta. De acuerdo al modelo de la película esto significa que

$$\frac{C_m}{C_A} \approx \frac{C_m - C_p}{C_A - C_p} = e^{\left(\frac{J_v}{k}\right)} \gg 1 \tag{4-4}$$

A partir de la Ec. 4.4 con $C_m=C_g$, se tiene que

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu_m (R_{m,0} + R_g)} = k \ln \left(\frac{C_g}{C_A} \right) \quad (4-5)$$

donde k y C_g son los parámetros característicos del modelo.

- **Modelo de la presión osmótica:**

El transporte de líquidos a través de membranas porosas es más complicado a medida que la concentración de solutos, y por lo tanto la presión osmótica, de las soluciones de permeado y de alimentación es significativa. En estos casos suele aplicarse el modelo de la presión osmótica, en donde la desviación del flujo de solvente puro ocurre solamente debido a la presión osmótica, es decir que la fuerza impulsora neta estará dada por el aporte de la presión de transmembrana aplicada menos la diferencia de presión osmótica de las soluciones en ambos lados de la membrana, $\Delta\pi$. De aquí que la ecuación (4-3) queda expresada como:

$$J_v = \frac{\Delta p - \Delta\pi}{\mu_m (R_{m,0} + R_s)} \quad (4-6)$$

donde J_v es el flujo del solvente en presencia de solutos, R_s es la resistencia del soluto al transporte de materia, y μ_m la viscosidad de la solución o mezcla. El término de presión osmótica es generalmente despreciado en los procesos de UF. En NF la resistencia del soluto es despreciable y el flujo está dado por:

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu_m R_{m,0}} = B_1 (\Delta p - \Delta\pi) \quad (4-7)$$

siendo B_1 es el coeficiente de permeabilidad del solvente. La diferencia de presión osmótica está determinada por la naturaleza de los solutos en solución y su diferencia de concentración. El transporte de soluto, J_s , a través de membranas compuestas de OI puede describirse mediante la siguiente ecuación, para lo cual se ha considerado que no existen efectos de polarización por concentración:

$$J_s = \frac{D_i k_i}{\delta} (C_{i1} - C_{i2}) = B_2 (C_{i1} - C_{i2}) \quad (4-8)$$

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

donde B_2 es el coeficiente de permeabilidad del soluto.

- *Modelo de las resistencias en serie:*

Teniendo en cuenta los distintos mecanismos de ensuciamiento que se generan sobre y dentro de la membrana, ya analizados en la sección 4.2.2, el modelo de resistencias en serie considera que la restricción del pasaje de solvente y soluto a través de la membrana es generada por una sucesión de resistencias (recíproca a la permeabilidad) colocadas en serie. El tratamiento matemático parte de la consideración de que estas resistencias se comportan como un circuito eléctrico. Por lo tanto, la resistencia total que se opone al transporte de los distintos componentes de la solución, surge de la suma de las resistencias individuales, esto es, resistencia intrínseca de la membrana (R_m) y las producidas por las interacciones membrana-solvente-soluto y por la presencia del soluto, entre otras: resistencias de polarización por concentración (R_p), de formación de capa de gel (R_g), por bloqueo de poro (R_b), por adsorción primaria (R_a). La resistencia total de la membrana (R_T) puede escribirse como (Marchese, 1995; Ortíz Jerez y col., 2008):

$$R_T = R_m + R_p + R_g + R_b + R_a \quad (4-9)$$

La determinación experimental de cada resistencia es una tarea que implica una investigación minuciosa de los mecanismos de ensuciamiento intervinientes en el proceso, por lo que para los fines prácticos y de diseño, la representación teórica del flujo permeado se realiza aplicando la ley de Darcy, de acuerdo a

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu_m R_T} \quad (4-10)$$

4.3. Determinación experimental de Flujos y Retenciones

4.3.1. Equipamiento experimental

Existen dos tipos principales de hidrodinámica de filtración de soluciones: de extremo cerrado o de flujo cruzado (figura 4-6). En aplicaciones a escala industrial, el primer caso se utiliza en procesos con suspensiones con muy bajo contenido de sólidos, mientras que el

segundo caso puede ser usado para concentraciones mayores. En ambos tipos de filtración, las membranas se ven afectadas por el ensuciamiento. En módulos de extremo cerrado, en donde el flujo de alimentación es perpendicular al medio de filtración, la acumulación de solutos en la superficie de la membrana forma una torta (o capa de gel) que produce la disminución del flujo de permeado. Esta torta o ensuciamiento es disminuido con la ayuda de sistemas agitadores y baffles que producen turbulencia (mayores Reynolds). En la filtración de flujo cruzado, la dirección del flujo de alimentación es tangencial a la superficie de la membrana, por lo que la velocidad del flujo hace que las partículas que se depositan en la superficie de la membrana sean removidas, lo que evita la obstrucción rápida de los poros superficiales.

Si bien lo más adecuado es que las experiencias de permeación a escala laboratorio se lleven a cabo en un sistema continuo de flujo cruzado, por razones de seguridad (solvente hexano volátil e inflamable), las experiencias de permeación de miscela se realizaron en la celda de extremo cerrado detallada en la sección 3.3.1 del capítulo III (figuras 3-1 y 3-2).

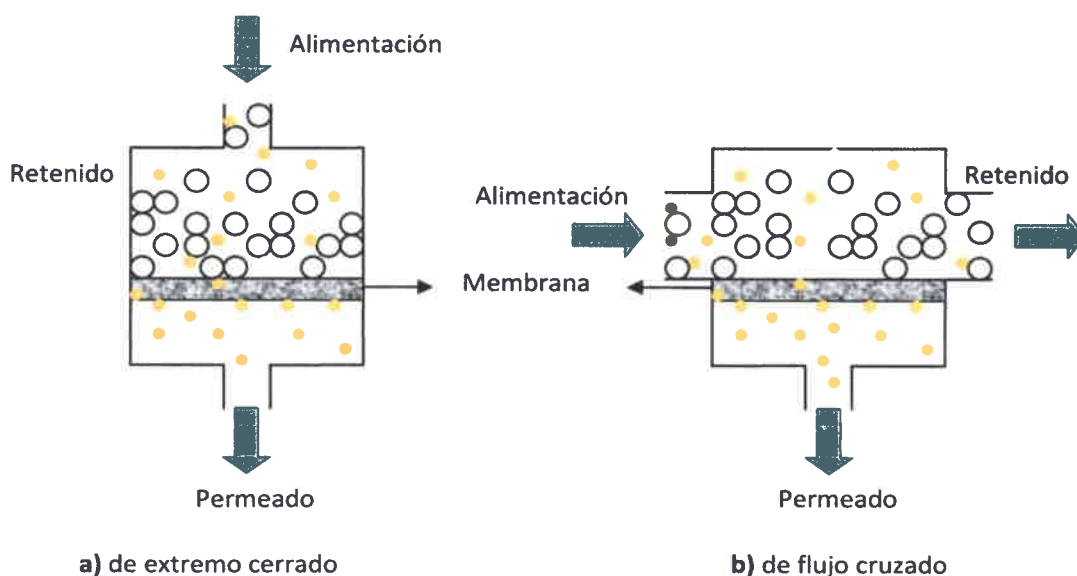


Figura 4-6. Modos de filtración en membranas

4.3.2. Materiales

El solvente utilizado fue hexano. El mismo fue provisto por Química Río Cuarto, Argentina (grado analítico). El aceite de soja crudo con peso molecular alrededor de 862,7 g/mol, fue provisto por OLCA SAIC (General Cabrera, Argentina).

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

Las soluciones de mezclas fueron preparadas variando la concentración de aceite de soja en hexano en un rango de 10-35 % p/p.

Las membranas utilizadas (PVDF-10SI, PVDF-12SI, PVDF-15SI, PVDF-10SI-1PC, PVDF-10SI-2PC, PVDF-10SI-2GL, PVDF-AC y Solsep 030306) se encuentran detalladas en el capítulo II.

4.3.3. Limpieza de las membranas

La limpieza es un paso vital en el mantenimiento de la permeabilidad y selectividad de una membrana y es necesario recuperar la capacidad original de ésta, para reproducir datos de flujos certeros.

En este estudio, el proceso de limpieza de la membrana se realizó mediante un enjuague con isopropanol, luego se lavó con hexano y finalmente se llenó la celda de el último solvente y se dejó permear durante 40 minutos a una presión de 20 bar y 30 °C de temperatura. Para corroborar el efecto de la limpieza, se midió la permeabilidad de la membrana en hexano.

4.3.4. Métodos analíticos

El flujo de miscela permeado a través de la membrana fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$J_m = \frac{1}{A} \frac{\Delta V_m}{\Delta t} \quad (4-11)$$

donde J_m es el flujo de miscela permeado ($Lm^{-2}h^{-1}$), ΔV_m el volumen permeado recolectado en el tiempo Δt (horas) y A es el área de la membrana (m^2).

Se realizaron pruebas preliminares de permeación de miscela con una concentración de aceite al 35% ($\Delta p=20bar$, $T=30^\circ C$) para determinar la velocidad de agitación a partir de la cual la transferencia de masa no era afectada. Los resultados indicaron que a partir de 400 rpm ($Re \sim 4,9 \times 10^6$) el efecto pelicular sobre el flujo fue despreciable, de aquí que todas las experiencias de permeación de miscela se realizaron a esta velocidad de agitación.

La presión de transmembra se varió entre 5-20 bar y la temperatura entre 30-50 °C. Se presurizó la celda a la presión de trabajo y se comenzaron a realizar mediciones de flujo

permeado. El volumen inicial de miscela en la celda fue de 270 cm³. La concentración de aceite de las muestras de alimentación, permeado y retenido fueron analizadas con un espectrofotómetro UV de absorción (Metrolab 330). Primeramente, se realizó una curva de calibración preparando miscelas de aceite de soja/hexano de diferentes concentraciones, luego se determinó la absorción de las muestras preparadas a una longitud de onda de 458 nm. Las concentraciones de miscela en la alimentación, en el permeado y en el retenido fueron obtenidas interpolando la curva de calibración (Whu and Lee, 1999).

La concentración de ácidos grasos libres (FFA) en la alimentación, en el permeado y en el retenido se determinó utilizando el método AOCS Ca 5a-40 con un titulador automático (848 Tirtino plus-Metrohm). El porcentaje de retención de aceite y de FFA se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_i}\right) \times 100 \quad (4-12)$$

donde C_p es la concentración de aceite ó de FAA en la corriente de permeado y C_i es la concentración de aceite en la corriente de retenido ó la concentración de FFA en la corriente de alimentación, para el cálculo de retención de aceite y FFA respectivamente.

4.4. Resultados experimentales de permeación con miscela

En la Figura 4-7 se representa la variación del flujo de permeado en función del tiempo, utilizando una miscela de aceite/hexano de 25% p/p, a una presión de transmbrana de 20 bar y temperatura de 30°C, para las ocho membranas en estudio. Esta figura muestra el comportamiento típico, en donde el flujo a través de la membrana decrece en el tiempo, en donde el grado de decaimiento de flujo depende del sistema membrana-solución involucrado. Se puede observar que, en las membranas preparadas en nuestros laboratorios (PVDF-SI, PVDF-SI-PC, PVDF-SI-GL y PVDF-AC), existe inicialmente una suave disminución del flujo (10-15%), esta disminución de flujo se puede atribuir en parte al efecto polarización por concentración (Ochoa y col., 2001). Para la membrana comercial (Solsep 030306) la disminución inicial del flujo es mucho más pronunciada, aproximadamente un 65% al cabo de los primeros 10 minutos. Darvishmanesh y col. (2011) encontraron que dicha membrana tiene un factor de compactación (α =permeabilidad inicial/final) en hexano de 0,57, lo cual contribuye al fuerte decaimiento del flujo de permeado. Finalmente, la disminución de flujo para todas las membranas es

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

cada vez menos notable a medida que transcurre el tiempo, disminuyendo muy suavemente a partir de los 40-50 minutos, hasta hacerse prácticamente constante a partir de los 60 minutos (J^*), período a partir del cual se considera que el sistema está operando en estado cuasi-estacionario.

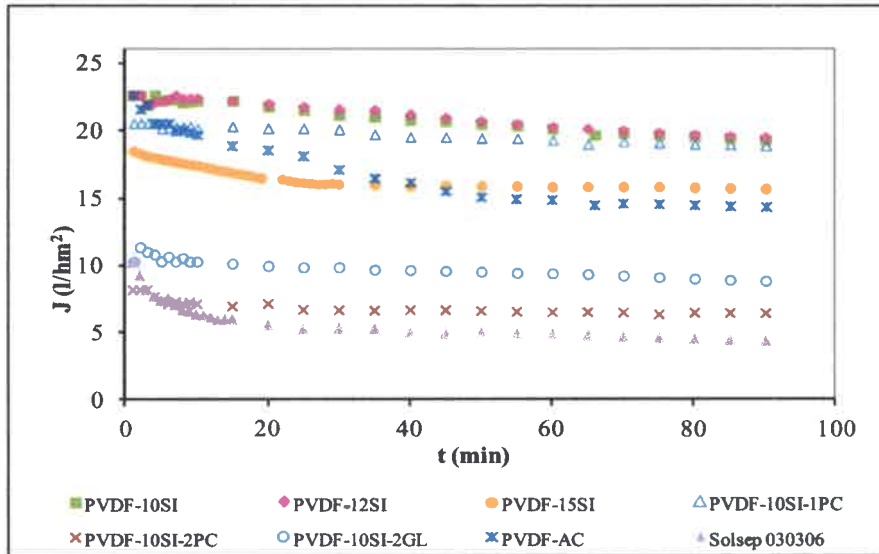


Figura 4-7. Flujo de mezcla permeado en función del tiempo ($\Delta p= 20$ bar, $T= 30$ °C)

4.4.1. Efecto de la presión y temperatura en el flujo permeado y la retención de aceite

El flujo de permeado es un factor importante en el proceso con membranas que tiene una incidencia directa sobre la economía del mismo (Miyagi y col., 2011). En las tablas IV-1 a IV-8 se muestran los resultados de flujo permeado y retención de aceite, a diferentes condiciones de presión y temperatura. En la confección de las tablas mencionadas se han informado los flujos permeados en condiciones cuasi-estacionaria (J^*) y una concentración en la alimentación del 25% p/p de aceite en hexano. Para estandarizar la información, los valores de flujos límites en estado estacionario informados corresponden a aquellos flujos obtenidos experimentalmente a un tiempo de operación $t=60$ segundos. Es de destacar que los flujos permeados en condiciones cuasi-estacionarias aumentan con el aumento de presión de transmembrana y con la temperatura. Esto indica que en condiciones estables de flujo el proceso de transferencia está operando en la región gobernada por el gradiente de presión (figura 4-1).

Los valores de retención de aceite en las membranas compuestas, obtenidos con la ecuación 4-12, varían entre un 20% al 84,6 %. Se observa que al aumentar la presión, el porcentaje de retención de aceite aumenta, por ejemplo, para la membrana PVDF-10SI, cuando la presión se aumenta desde 5 a 20 bar, la retención de aceite aumenta desde 60 a 77%. Este comportamiento puede atribuirse a que el efecto de polarización por concentración es mayor a medida que la presión aumenta. El efecto de la temperatura (para un Δp dado) muestra en general una pequeña disminución en el rechazo de aceite con el aumento de la temperatura, hecho que podría atribuirse a la disminución de la viscosidad de la mezcla y por lo tanto a un aumento en el coeficiente de difusión y solubilidad del aceite (Stafie y col., 2003).

Analizando los datos de las tablas IV-1 a IV-8, las membranas de PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC presentaron el mejor rendimiento en cuanto a la relación flujo permeado y rechazo de aceite para las condiciones operacionales $\Delta p=20$ bar y $T=30^{\circ}\text{C}$.

Tabla IV-1. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI)

T (°C)	Δp (bar)	J* ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	%R
30	5	6,1	60,5
	10	12,5	68,0
	15	16,5	76,1
	20	20,1	76,8
40	5	6,6	59,1
	10	14,0	67,7
	15	18,5	70,4
	20	22,9	74,0
50	5	7,3	55,7
	10	14,4	62,8
	15	18,7	69,4
	20	24,4	71,6

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

Tabla IV-2. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-12SI)

T (°C)	Δp (bar)	J* (Lm ⁻² h ⁻¹)	%R
30	5	5,68	76,5
	10	10,9	80,0
	15	15,9	84,6
	20	20,3	80,0
40	5	6,8	67,7
	10	13,5	70,0
	15	15,9	82,0
	20	20,9	72,7
50	5	6,99	64,9
	10	12,7	79,5
	15	17,0	80,6
	20	19,7	80,8

Tabla IV-3. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-15SI)

T (°C)	Δp (bar)	J* (Lm ⁻² h ⁻¹)	%R
30	10	7,8	81,3
	15	10,9	79,7
	20	15,6	80,3
40	10	8,1	80,5
	15	11,7	79,8
	20	16,1	78,7
50	10	10,5	80,1
	15	15,3	79,2
	20	19,1	77,3

Tabla IV-4. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI-1PC)

T (°C)	Δp (bar)	J* (Lm ⁻² h ⁻¹)	%R
30	5	5,58	52,3
	10	10,1	69,0
	15	16,9	76,0
	20	19,3	79,3
40	5	5,4	53,2
	10	11,4	69,1
	15	17,9	75,3
	20	20,9	78,7
50	5	5,7	54,5
	10	11,8	69,8
	15	17,5	76,4
	20	22,0	76,0

Tabla IV-5. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI-2PC)

T (°C)	Δp (bar)	J* (Lm ⁻² h ⁻¹)	%R
30	10	4,1	71,8
	15	4,1	79,5
	20	8,2	81,2
40	10	3,6	73,4
	15	5,6	77,5
	20	7,0	80,6
50	10	3,4	84,2
	15	6,2	72,9
	20	7,6	84,2

Tabla IV-6. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-10SI-2GL)

T (°C)	Δp (bar)	J* (Lm ⁻² h ⁻¹)	%R
30	10	4,4	77,1
	15	6,9	78,6
	20	9,4	81,7
40	10	5,4	73,1
	15	8,2	76,7
	20	11,0	79,8
50	10	5,2	72,2
	15	8,9	75,6
	20	11,6	72,8

Tabla IV-7. Flujo permeado y retención de aceite (PVDF-AC)

T (°C)	Δp (bar)	J* (Lm ⁻² h ⁻¹)	%R
30	5	7,2	38,5
	10	11,3	39,4
	15	14,2	44,3
	20	14,9	48,5
40	5	10,6	29,5
	10	13,2	36,7
	15	16,9	38,0
	20	19,0	55,0
50	5	11,9	29,7
	10	14,8	38,0
	15	18,4	41,3
	20	19,9	38,5

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

Tabla IV-8. Flujo permeado y retención de aceite (Solsep 030306)

T (°C)	Δp (bar)	J^* ($Lm^{-2}h^{-1}$)	%R
30	10	4,7	24,8
	15	4,7	32,5
	20	4,9	54,1
	25	5,8	24,6
40	10	5,2	25,5
	15	5,8	35,9
	20	6,8	35,7
	25	7,6	25,4
50	10	5,6	19,7
	15	6,5	30,7
	20	7,6	33,9
	25	9,5	30,1

4.4.1.1. Interpretación del efecto de la presión

En la sección 4.2 fueron analizados aquellos modelos más frecuentemente utilizados en la interpretación del flujo permeado de soluciones en los procesos de UF-NF. La aplicación del modelo de polarización por concentración (ecuación 4-2) no es posible aplicarlo a nuestros datos experimentales, debido a que no se cuenta con los valores de la concentración de soluto en la interfase membrana-solución (C_m).

Cuando el modelo de presión osmótica es analizado, la ecuación (4-6) indica que una gráfica de J^* versus el $\Delta p/\mu_m$ debería dar una línea recta que corta en el eje de las abscisas ($J^*=0$) en un punto en donde el valor de la presión es aquel de la presión osmótica $\Delta\pi$. El cálculo de viscosidad de miscela a las distintas temperaturas se encuentra en el anexo A-VI. Excepto para las membranas PVDF-AC y Solsep 030306, las demás membranas muestran un incremento prácticamente lineal de los flujos con el aumento de presión (ver gráficas en anexo A-VII), en donde la ordenada del origen posee un valor muy cercano a cero, revelando que $\Delta\pi \approx 0$. Esto indicaría de que, de existir algún efecto de presión osmótica, este sería despreciable frente a los valores de Δp empleados en las experiencias de permeación de miscelas.

El comportamiento lineal expuesto por el flujo con la presión, permite obtener la permeabilidad característica del sistema miscela-membrana (L_M), desde la ecuación (4-13). Los valores computados se encuentran en la tabla IV-9, siendo las membranas recubiertas

con goma siliconada y aquella de PVDF-10SI-1PC las que presentaron los mayores valores de permeabilidad de miscela.

$$L_m = \frac{1}{\mu_m R_T} = \frac{J^*}{\Delta p} \quad (4-13)$$

A partir de los resultados obtenidos, se propone utilizar el modelo de resistencias en serie (ecuaciones (4-9) y (4-10) con $J_v=J^*$) para explicar el efecto de la presión sobre el flujo permeado. El cálculo de viscosidad de miscela a las distintas temperaturas se encuentra en el anexo A-VI. Excepto para las membranas PVDF-AC y Solsep 030306, las demás membranas, muestran una buena correspondencia con la ley de Darcy (ecuación 4-10), ya que la variación de J^* vs $\Delta p/\mu$ es lineal y $J^*\approx 0$ para $\Delta p/\mu_m=0$ (anexo A-VIII). Las resistencias totales R_T obtenidas a partir de las pendientes de las regresiones lineales a $C_A=25\%$, se encuentran informadas en la Tabla IV-10. En esta tabla también se han incluido los valores de la resistencia intrínseca de la membrana (R_m), evaluados en el Capítulo 3 (Tabla III-3), y los valores de la resistencia debida al fenómeno general de ensuciamiento, $R_e = R_p + R_b + R_a + R_g$, calculada a partir de $R_e = R_T - R_m$. Los valores tabulados indican que las membranas PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC son las que presentaron menor ensuciamiento ($R_e (m^{-1})=3,94 \times 10^{14}$ y $2,95 \times 10^{14}$ respectivamente).

Del análisis general de los datos de flujo, rechazo de aceite, resistencia de ensuciamiento, y permeabilidad se concluye que las membranas PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC presentaron las mejores características permeoselectivas.

Tabla IV-9. Permeabilidades de la miscela ($C_A= 25 \% p/p$)

Membrana	T (°C)	$L_m(Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1})$
PVDF-10SI	30	1,07
	40	1,21
	50	1,26
PVDF-12SI	30	1,04
	40	1,10
	50	1,08
PVDF-15SI	30	0,63
	40	0,95
	50	1,27
PVDF-10SI-1PC	30	1,02
	40	1,10
	50	1,13

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

PVDF-10SI-2PC	30	0,37
	40	0,36
	50	0,38
PVDF-10SI-2GL	30	0,46
	40	0,55
	50	0,57
PVDF-AC	30	0,52
	40	0,58
	50	0,55
Solsep 030306	30	0,07
	40	0,16
	50	0,25

Tabla IV-10. Resistencias intrínseca, total y de ensuciamiento

Membrana	$R_m \times 10^{-14}$ (m^{-1})	$R_T \times 10^{-14}$ (m^{-1})	$R_e \times 10^{-14}$ (m^{-1})
PVDF-10SI	3,33	7,87	4,54
PVDF-12SI	4,76	8,70	3,94
PVDF-15SI	5,00	11,00	6,00
PVDF-10SI-1PC	5,67	8,62	2,95
PVDF-10SI-2PC	18,18	26,30	8,12
PVDF-10SI-2GL	11,40	17,54	6,14
PVDF-AC	2,50	15,90	13,40
Solsep 030306	8,70	47,60	38,90

4.4.1.2. Análisis del efecto de la temperatura

En las tablas IV-1-8 se destaca que el flujo de permeado aumenta con el incremento de la temperatura, lo cual puede ser debido esencialmente a una disminución de la viscosidad de la miscela y a un incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas de las membranas. Ambos efectos conllevan a un aumento en el coeficiente de difusión de las membranas y por lo tanto en su permeabilidad (Geens y col., 2006).

De la misma manera en que se analizó en el Capítulo III el comportamiento del flujo de solvente permeado frente a cambios en la temperatura, se puede representar la permeabilidad de la miscela a través de las membranas en función de la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius:

$$L_m = A_m * e^{\left(-\frac{E_a^m}{RT}\right)} \quad (4-14)$$

donde L_M es la permeabilidad de la miscela en ($Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$), A_m es el factor preexponencial, E_a^m es la energía de activación para la permeación, R es la constante de los gases ideales ($1,987 \text{ cal}^\circ K^{-1}mol^{-1}$) y T es la temperatura del sistema en $^\circ K$. Aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$\ln(L_m) = \ln(A_m) - \frac{E_a^m}{RT} \quad (4-15)$$

La ecuación (4-15) tiene la forma de una línea recta con pendiente E_a^m / R y ordenada al origen $\ln(A_M)$. En el anexo A-IX se presentan las aproximaciones de la ecuación de Arrhenius para la permeabilidad de miscela en las membranas estudiadas. En la tabla IV-11 se encuentran los datos obtenidos del factor preexponencial y energía de activación a partir de la aproximación con la ecuación de Arrhenius. A partir de la ecuación 4-15 y los parámetros obtenidos se puede predecir la permeabilidad de miscelas aceite de soja/hexano en el rango de temperaturas entre 303-323 $^\circ K$.

Tabla IV-11. Resultados experimentales de los parámetros de Arrhenius

Membrana	E_a^m (Kcal/mol)	A_m ($Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$)
PVDF-10SI	0,80	15,40
PVDF-12SI	0,19	1,96
PVDF-15SI	3,44	54176,36
PVDF-10SI-1PC	0,50	5,42
PVDF-10SI-2PC	0,12	1,80
PVDF-10SI-2GL	1,06	15,33
PVDF-AC	0,56	1,36
Solsep 030306	12,42	67120495

4.4.2. Influencia de la concentración de alimentación

En el procesamiento de miscelas aceite/hexano, una variable importante de estudio es la concentración de aceite que posee la misma. En la tabla IV-12 se muestran los datos de permeoselectividad de las membranas estudiadas utilizando diferentes concentraciones de

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

soluto en la alimentación a una presión de 20 bar y una temperatura de 30°C. Estas condiciones operacionales fueron seleccionadas teniendo en cuenta las conclusiones de mejor performance encontradas en los apartados anteriores.

Tabla IV-12. Efecto de la concentración de aceite en el flujo permeado y la retención de aceite de soja ($\Delta p= 20$ bar, $T=30^\circ\text{C}$)

Membrana	C_A (%p/p)	J* (Lm⁻²h⁻¹)	L_m (Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹)	%R
PVDF-10SI	10	33,2±2,5	1,66	62,5±4,4
	25	20,1±1,7	1,07	76,8±3,0
	35	14,7±1,9	0,73	74,8±2,7
PVDF-12SI	10	30,3±1,9	1,51	80,4±3,5
	25	20,3±1,2	1,04	80,0±4,1
	35	15,2±1,3	0,76	82,7±2,5
PVDF-15SI	15	21,5±1,7	1,07	80,6±3,0
	25	15,6±1,4	0,63	80,3±2,7
	35	11,7±1,1	0,58	79,7±4,3
PVDF-10SI-1PC	10	35,1±2,6	1,75	79,0±2,6
	25	19,3±1,5	1,02	79,3±2,9
	35	14,3±0,6	0,71	74,6±2,5
PVDF-10SI-2PC	10	10,4±0,7	0,52	80,0±3,0
	25	6,8±0,6	0,37	79,7±2,9
	35	4,6±0,5	0,23	75,0±2,7
PVDF-10SI-2GL	10	13,5±0,5	0,67	82,3±3,1
	25	9,42±0,6	0,46	81,7±3,0
	35	6,61±0,5	0,33	75,1±2,5
PVDF-AC	10	27,1±2,3	1,35	31,5±1,6
	25	14,9±1,5	0,52	48,5±2,4
	35	13,3±1,3	0,66	49,3±3,1
Solsep 030306	20	9,2±0,8	0,46	49,9±2,9
	25	4,9±0,9	0,24	54,1±2,3
	35	3,9±0,5	0,19	56,1±3,5

A partir de estos resultados se puede observar que la permeabilidad de la mezcla disminuye cuando la concentración de aceite en la alimentación aumenta. Un aumento en la concentración de mezcla, implica una mayor cantidad de solutos disueltos, por lo que aumenta la polarización por concentración y el ensuciamiento de la membrana, causando un aumento en la resistencia total de la membrana. Este efecto y el aumento de viscosidad

en la miscela, conduce a una disminución en el flujo permeado (J^*) a medida que aumenta la concentración de aceite en la alimentación.

4.4.3. Eliminación de FFA

En las experiencias de permeación de miscela con membranas, se realizó un estudio de separación de FFA. Se observó que las membranas Solsep 030306 y PVDF-AC retenían los FFA, mientras que en las otras membranas se logró realizar un estudio del impacto de las condiciones de operación sobre la separación de FFA y aceite. Para ello el factor de selectividad β definido previamente por Sarrade y col. (1998) y por Lai y col. (2008) fue utilizado para comparar la selectividad de la membrana. La relación de composición entre el permeado y el retenido brinda una información sobre la selectividad de acuerdo a:

$$\beta_i = \frac{C_{Pi}}{C_{Ri}} \quad (4-16)$$

donde β_i es el factor de selectividad, C_{Pi} y C_{Ri} son las concentraciones en corrientes de permeado y retenido, y el subíndice i indica si se hace referencia a aceite de soja o FFA.

Si el factor de selectividad es mayor que 1, el componente permeará a través de la membrana mientras si es menor será retenido por la membrana.

En las tablas IV-13 a IV-18 se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones de FFA en las corrientes de alimentación y permeado, y de β_i . En base a estos datos se muestra la retención negativa de los FFA utilizando miscela de 25% p/p aceite de soja/hexano.

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

Tabla IV-13. Concentraciones y retenciones de FFA, selectividades de aceite y FFA, utilizando mezclas 25% p/p (PVDF-10SI)

T (°C)	Δp (bar)	$C_{A(FFA)}$	$C_{P(FFA)}$	$C_{R(FFA)}$	%R _{FFA}	β_{aceite}	β_{FFA}
30	5	0,85	1,01	1,17	-18,82	0,39	0,86
	10	0,88	1,18	1,20	-34,01	0,32	0,98
	15	0,91	1,34	1,24	-47,25	0,24	1,08
	20	0,87	1,30	1,15	-49,40	0,23	1,13
40	5	0,84	1,17	1,16	-39,28	0,41	1,01
	10	0,89	1,30	1,21	-46,07	0,32	1,07
	15	0,85	1,34	1,16	-57,65	0,29	1,16
	20	0,85	1,39	1,12	-63,53	0,26	1,24
50	5	0,88	1,24	1,22	-40,91	0,44	1,02
	10	0,86	1,27	1,17	-47,67	0,37	1,09
	15	0,87	1,40	1,18	-60,92	0,30	1,19
	20	0,91	1,52	1,22	-67,03	0,28	1,25

Tabla IV-14. Concentraciones y retenciones de FFA, selectividades de aceite y FFA, utilizando mezclas 25% p/p (PVDF-12SI)

T (°C)	Δp (bar)	$C_{A(FFA)}$	$C_{P(FFA)}$	$C_{R(FFA)}$	%R _{FFA}	β_{aceite}	β_{FFA}
30	5	1,18	1,37	1,27	-16,10	0,23	0,93
	10	0,81	1,22	0,55	-49,70	0,19	1,48
	15	0,86	1,35	0,49	-56,65	0,15	1,76
	20	1,48	2,34	0,85	-58,12	0,20	1,75
40	5	0,84	1,32	0,51	-56,21	0,32	1,65
	10	0,77	1,30	0,47	-68,83	0,30	1,63
	15	0,82	1,38	0,46	-68,29	0,18	1,77
	20	0,73	1,44	0,41	-95,92	0,27	1,79
50	5	1,23	1,65	0,97	-34,15	0,35	1,27
	10	1,28	1,62	0,96	-26,56	0,20	1,33
	15	1,29	2,17	0,71	-68,22	0,19	1,82
	20	0,91	1,76	0,55	-93,41	0,19	1,64

Tabla IV-15. Concentraciones y retenciones de FFA, selectividades de aceite y FFA, utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-15SI)

T (°C)	Δp (bar)	$C_{A(FFA)}$	$C_{P(FFA)}$	$C_{R(FFA)}$	%R _{FFA}	β_{aceite}	β_{FFA}
30	10	1,06	1,73	1,86	-63,21	0,14	0,93
	15	1,02	1,46	1,40	-43,84	0,14	1,04
	20	0,98	1,23	1,02	-25,00	0,13	1,21
40	10	0,80	1,33	1,22	-66,25	0,15	1,09
	15	0,76	1,26	1,03	-65,79	0,14	1,22
	20	0,73	1,07	0,88	-46,57	0,13	1,22
50	10	0,85	1,36	1,06	-60,00	0,15	1,28
	15	1,01	1,62	1,37	-60,39	0,14	1,18
	20	0,95	1,62	1,36	-70,52	0,14	1,19

Tabla IV-16. Concentraciones y retenciones de FFA, selectividades de aceite y FFA, utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-10SI-1PC)

T (°C)	Δp (bar)	$C_{A(FFA)}$	$C_{P(FFA)}$	$C_{R(FFA)}$	%R _{FFA}	β_{aceite}	β_{FFA}
30	5	0,93	1,19	0,83	-27,96	0,48	1,44
	10	0,91	1,80	0,89	-98,89	0,31	2,03
	15	0,84	1,60	0,86	-89,88	0,24	1,85
	20	0,91	1,60	0,66	-75,00	0,21	2,43
40	5	1,03	1,58	0,92	-53,40	0,47	1,72
	10	0,97	1,55	0,91	-59,79	0,31	1,70
	15	0,69	1,23	0,65	-78,26	0,25	1,88
	20	0,67	1,22	0,63	-81,34	0,21	1,93
50	5	0,70	0,94	0,67	-35,25	0,45	1,40
	10	0,67	1,18	0,68	-76,12	0,30	1,73
	15	0,69	1,32	0,64	-91,30	0,24	2,06
	20	0,73	1,42	0,70	-95,86	0,24	2,03

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

Tabla IV-17. Concentraciones y retenciones de FFA, selectividades de aceite y FFA, utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-10SI-2PC)

T (°C)	Δp (bar)	$C_{A(FFA)}$	$C_{P(FFA)}$	$C_{R(FFA)}$	%R _{FFA}	β_{aceite}	β_{FFA}
30	10	0,76	1,28	0,78	-68,42	0,28	1,64
	15	0,80	1,55	0,80	-93,75	0,20	1,94
	20	0,70	1,22	0,64	-74,29	0,20	1,91
40	10	0,86	1,60	0,83	-86,047	0,27	1,93
	15	0,90	1,61	0,93	-78,89	0,22	1,74
	20	1,04	2,04	0,94	-96,15	0,19	2,16
50	10	0,56	1,05	0,75	-87,5	0,16	1,40
	15	0,59	1,11	0,79	-88,14	0,12	1,40
	20	0,80	1,45	0,77	-81,25	0,16	1,89

Tabla IV-18. Concentraciones y retenciones de FFA, selectividades de aceite y FFA, utilizando miscelas 25% p/p (PVDF-10SI-2GL)

T (°C)	Δp (bar)	$C_{A(FFA)}$	$C_{P(FFA)}$	$C_{R(FFA)}$	%R _{FFA}	β_{aceite}	β_{FFA}
30	10	0,68	1,85	0,80	-71,55	0,23	2,32
	15	0,82	1,60	0,78	-95,13	0,21	2,05
	20	0,69	1,135	0,52	-63,54	0,18	2,19
40	10	0,77	1,19	0,73	-55,21	0,27	1,64
	15	0,66	1,67	0,66	-55,65	0,23	2,53
	20	0,89	1,71	0,78	-92,65	0,20	2,18
50	10	0,81	1,35	0,79	-66,67	0,28	1,70
	15	0,74	1,36	0,79	-83,78	0,24	1,72
	20	0,76	1,26	0,76	-66,22	0,27	1,65

En las figuras 4-8 y 4-9 se grafica la selectividad de FFA y aceite en función de la presión para las distintas temperaturas estudiadas, para las membranas PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC, respectivamente (membranas con mejores condiciones de permeoselectividad).

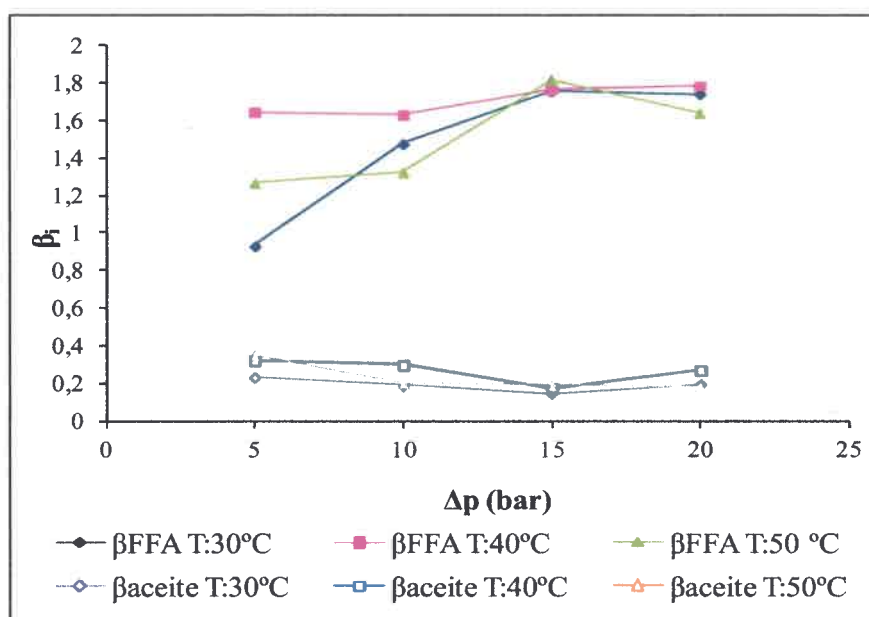


Figura 4-8. Efecto de la presión de transmembrana (Δp) y temperatura (T) sobre el factor de selectividad de FFA y del aceite para la membrana PVDF-12SI

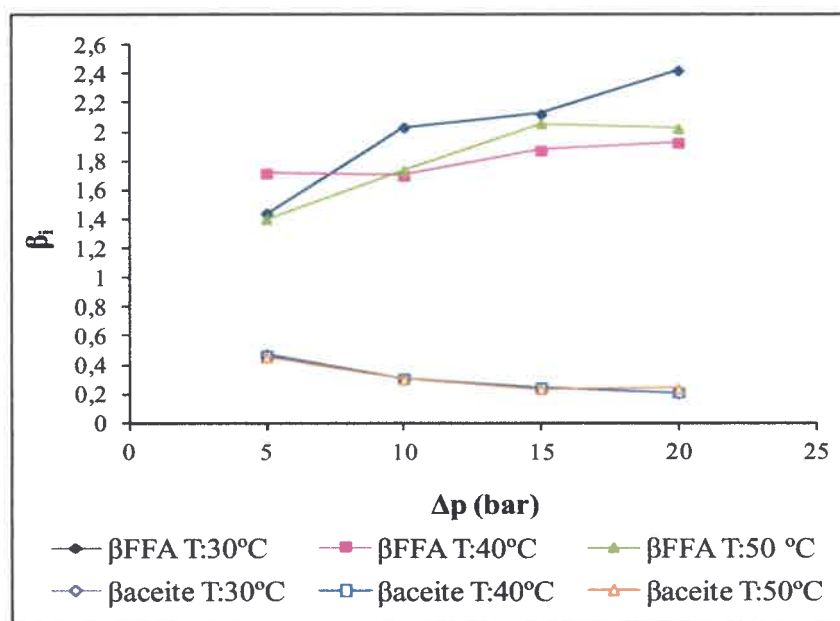


Figura 4-9. Efecto de la presión de transmembrana (Δp) y temperatura (T) sobre el factor de selectividad de FFA y del aceite para la membrana PVDF-10SI-1PC

En estas figuras se puede observar que un aumento de la presión produce un aumento en la separación de FFA del aceite. En general la eficiencia de separación de FFA aumenta

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

con el aumento de la presión de transmembra, manteniendo prácticamente constante a Δp mayores de 15 bar. Aunque las eficiencias de separación para el aceite, mostraron algunas variaciones, dentro del error experimental, por lo que β_{aceite} puede considerarse prácticamente constante al variar la presión y temperatura ($\beta_{\text{aceite}}=0,2-0,4$). Para las dos membranas (PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC), el mejor rendimiento de separación se logró a 15-20 bar donde se alcanzan valores de β_{FFA} mayores a 1,85 (mayor permeación de FFA), y β_{aceite} de 0,2 (mayor retención de aceite). Este comportamiento puede ser atribuido, entre otros factores, a:

- i. El peso molecular de los FFA (<300) es menor que el peso molecular del aceite de soja (>900)
- ii. Las diferentes afinidades de FFA/hexano y aceite/hexano.

Con el fin de analizar la afinidad soluto/solvente en la eficiencia de separación de aceite y FFA, se determinó el parámetro de solubilidad (δ_i) (Ver anexo A-II).

La diferencia entre los valores solubilidades $|\delta_{\text{FFA}}-\delta_{\text{hexano}}|=3$ es menor que $|\delta_{\text{aceite}}-\delta_{\text{hexano}}|=4$. Esto indica que el hexano es mejor solvente para el soluto FFA que para el aceite. Los FFA tienden a permanecer junto al hexano y al producirse un aumento de presión de transmembra mayor es la concentración del FFA en el permeado. Lai y col. obtienen para la membrana BW30 FilTec la mejor separación de FFA/aceite, con β_{FFA} tan elevados como 2,12 y tan bajos como 0,24 para aceite de soja utilizando CO_2 supercrítico y tecnologías de membranas. En este estudio se logran similares efectos de separación utilizando membranas resistentes a solventes. Es decir, un diseño apropiado de las membranas produce una separación eficiente de FFA y aceite sin necesitar de un proceso que recurra a las altas presiones utilizando fluidos supercríticos.

4.5. Análisis estadístico

Dado que las membranas PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC presentaron las mejores características permeoselectivas, se analizó de qué manera influyen las variables operacionales (presión y temperatura) en el flujo de miscela y retención de aceite.

Para el modelado y análisis operacional, se utilizó el modelo de superficie de respuesta. Las variables independientes son la temperatura y la presión, y la variable dependiente es el flujo de miscela permeado y porcentaje de retención de aceite.

Con el fin de evaluar si la relación de las variables es o no significativa, se llevó a cabo un análisis de ANOVA. Los p-valores fueron utilizados para comprobar la importancia de cada coeficiente en la regresión. Cuanto menor sea el p-valor, mayor será la significancia del coeficiente correspondiente. El ajuste del modelo se evaluó a través del coeficiente de correlación R^2 .

4.5.1. Análisis estadístico para el flujo de miscela permeado

- **Regresión lineal frente a cambios en la presión y temperatura ($C_A=25\%$ p/p) para PVDF-12SI**

En la tabla IV-19 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 99,0468% de la variabilidad en el flujo de miscela permeado. El estadístico R^2 ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 98,2525%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 0,710224. El error absoluto medio (MAE) de 0,402 es el valor medio de los residuos.

Dado que el p-valor más alto en las variables independientes corresponde a la variable $T*\Delta P$ (0,2023), para decidir la simplificación del modelo podemos decir que dicho término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior. Por tanto, se podría considerar quitar $T*\Delta p$ del modelo. En base a este análisis, podemos observar que la presión (término Δp) posee mayor significancia en la regresión.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 4-10) se puede apreciar un mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla IV-19. Regresión lineal de flujo de miscela, $C_A=25\%$ p/p (PVDF-12SI)

Regresión lineal	$J=-14,4417+0,6285*T+1,62463*\Delta p-0,0062875*T^2-0,0184333*\Delta p^2-0,00643*T*\Delta p$					
R^2 %	99,0468					
R^2 ajustado %	98,2525					
p-valor	T	Δp	T^2	Δp^2	$T*\Delta p$	Constante
	0,1256	0,0010	0,1984	0,0656	0,2023	0,0917

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

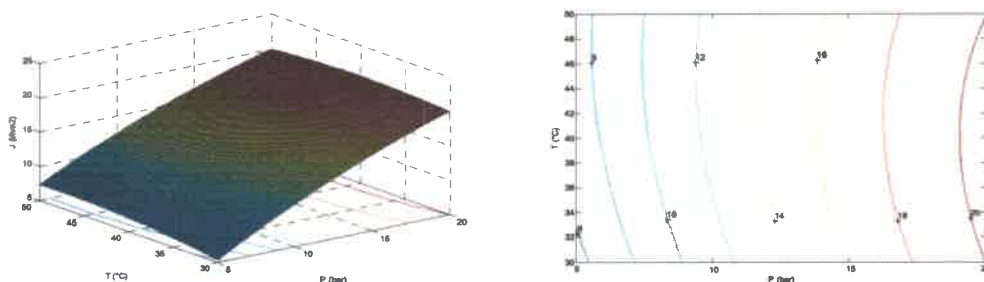


Figura 4-10. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-12SI)

En la tabla IV-20 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla IV-20. Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-12SI)

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	314,487	5	2,8973	124,69	0,0000
Residuo	3,02651	6	0,504418		
Total (corr.)	317,513	11			

• **Regresión lineal frente a cambios en la presión y temperatura ($C_A=25\% p/p$) para PVDF-10SI-1PC**

En la tabla IV-21 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 99,178% de la variabilidad en el flujo de miscela permeado. El estadístico R^2 ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 98,493%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 0,754115. El error absoluto medio (MAE) de 0,426778 es el valor medio de los residuos.

Dado que el p-valor más alto en las variables independientes corresponde a la variable T (0,5908), para decidir la simplificación del modelo podemos decir que dicho término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior. Por tanto, se

podría considerar quitar T del modelo. En base a este análisis, podemos observar que la presión (término ΔP) posee mayor significancia en la regresión.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (Figura 4-11) se puede apreciar un mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla IV-21. Regresión lineal de flujo de miscela, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-10SI-1PC)

Regresión lineal	$J = -5,74333 + 0,213 * T + 0,00664 * T * \Delta p + 1,33147 * \Delta p - 0,0224 * \Delta p^2 - 0,0029 * T^2$					
R ² %	99,178					
R ² ajustado %	98,493					
p-valor	T	Δp	T ²	Δp^2	T* Δp	Constante
	0,5908	0,0039	0,5532	0,0422	0,2133	0,4809

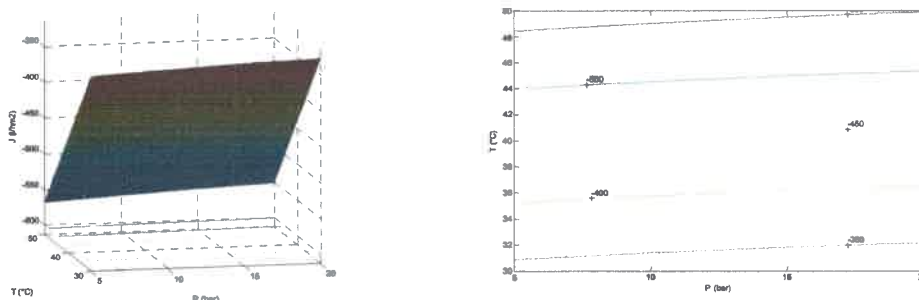


Figura 4-11. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-10SI-1PC)

En la tabla IV-22 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Tabla IV-22. Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela permeado, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-10SI-1PC)

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	411,682	5	82,3363	144,78	0,0000
Residuo	3,41213	6	0,568689		
Total (corr.)	415,094	11			

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

• **Regresión lineal frente a cambios en la presión y concentración (T=30°C) para PVDF-12SI**

En la tabla IV-23 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 99,9886% de la variabilidad en el flujo de miscela permeado. El estadístico R^2 ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 99,9428%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 0,170915. El error absoluto medio (MAE) de 0.0653509 es el valor medio de los residuos.

Dado que el p-valor más alto en las variables independientes corresponde al término $\Delta p * C_A$ (0,2396), para decidir la simplificación del modelo podemos decir que dicho término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior. Por tanto, se podría considerar quitar $\Delta p * C_A$ del modelo. En base a este análisis, podemos observar que la presión (término Δp) posee mayor significancia en la regresión.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (Figura 4-12) se puede apreciar un mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla IV-23. Regresión lineal de flujo de miscela permeado, T=30°C (PVDF-12SI)

Regresión lineal	$J=16,5066+1,08705*\Delta p-0,00687368*\Delta p*C_A-0,715211*C_A+0,0055*C_A^2$				
R^2 %	99,9886				
R^2 ajustado %	99,9428				
p-valor	C_A	Δp	C_A^2	$\Delta p*C_A$	Constante
	0,0578	0,0405	0,1138	0,2396	0,0493

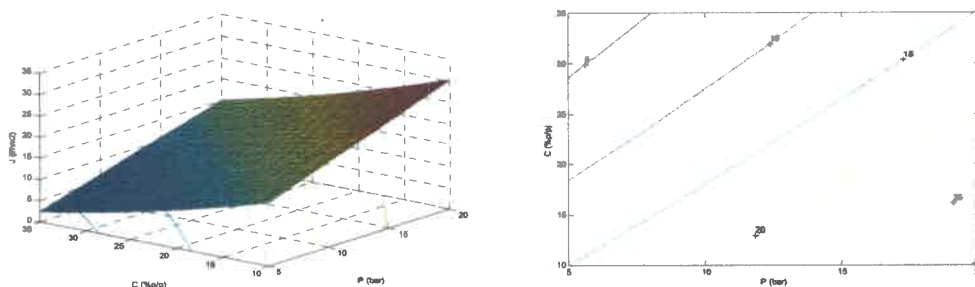


Figura 4-12. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela T=30°C (PVDF-12SI)

En la tabla IV-24 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,05 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95%.

Tabla IV-24. Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela, T=30°C (PVDF-12SI)

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	255,501	4	63,8753	2186,63	0,0158
Residuo	0,0292118	1	0,0292118		
Total (corr.)	255,531	5			

- **Regresión lineal frente a cambios en la presión y concentración (T=30°C) para PVDF-10SI-1PC**

En la tabla IV-25 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 96,3257% de la variabilidad en el flujo de miscela permeado. El estadístico R^2 ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 93,8762%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 0,170915. El error absoluto medio (MAE) de 0,0653509 es el valor medio de los residuos.

Dado que el p-valor más alto en las variables independientes corresponde al término Δp (0,0861), para decidir la simplificación del modelo podemos decir que dicho término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior. Por tanto, se podría considerar quitar Δp del modelo. En base a este análisis, podemos observar que la presión (término C_A) posee mayor significancia en la regresión.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (Figura 4-13) se puede apreciar un mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla IV-25. Regresión lineal de flujo de miscela permeado, T=30°C (PVDF-10SI-1PC)

Regresión lineal	$J=22,169-74,4816 \cdot C_A + 0,907333 \cdot \Delta p$		
R^2 %	96,3257		
R^2 ajustado %	93,8762		
p-valor	C_A	ΔP	Constante
	0,0034	0,0861	0,0452

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

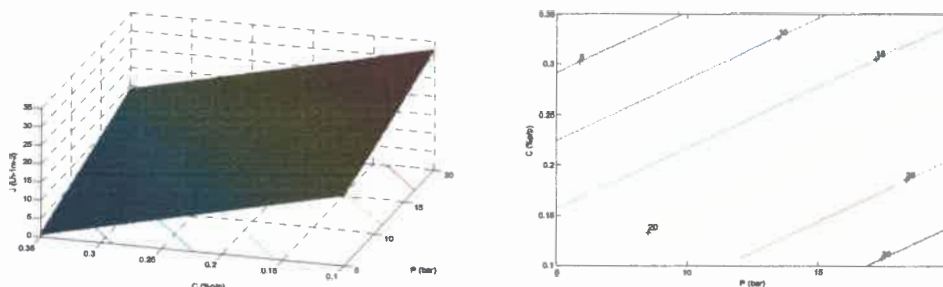


Figura 4-13. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el flujo de miscela
T=30°C (PVDF-10SI-1PC)

En la tabla IV-26 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,05 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95%.

Tabla IV-26. Regresión Análisis de varianza para el modelo de flujo de miscela permeado,
T=30°C (PVDF-10SI-1PC)

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	382,214	2	191,107	39,32	0,0070
Residuo	14,5792	3	4,85975		
Total (corr.)	396,793	5			

4.5.2. Análisis estadístico para el porcentaje de retención de aceite

- **Regresión lineal frente a cambios en la presión y temperatura (C_A=25% p/p) para PVDF-12SI**

En la tabla IV-27 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R² indica que el modelo explica un 85,3296% de la variabilidad en el flujo de miscela permeado. El estadístico R² ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 76,1044%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 3,26395. El error absoluto medio (MAE) de 1,87113 es el valor medio de los residuos.

Dado que el p-valor más alto en las variables independientes corresponde a la variable T*Δp (0,1484), para decidir la simplificación del modelo podemos decir que dicho término

no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior, debido a que es mayor a 0,10. Por tanto, se podría considerar quitar $T \cdot \Delta p$ del modelo. En base a este análisis, podemos observar que Δp^2 posee mayor significancia en la regresión.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (figura 4-14) se puede apreciar un mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla IV-27. Regresión lineal de retención de aceite de soja, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-12SI)

Regresión lineal	$R=161,358-4,8855 \cdot T+0,0532625 \cdot T^2+2,12163 \cdot \Delta p-0,115567 \cdot \Delta p^2+0,03423 \cdot T \cdot \Delta p$					
R^2 %	85,3296					
R^2 ajustado %	76,1044					
p-valor	T	Δp	T^2	Δp^2	$T \cdot \Delta p$	Constante
	0,0237	0,1443	0,0373	0,0220	0,1484	0,0028

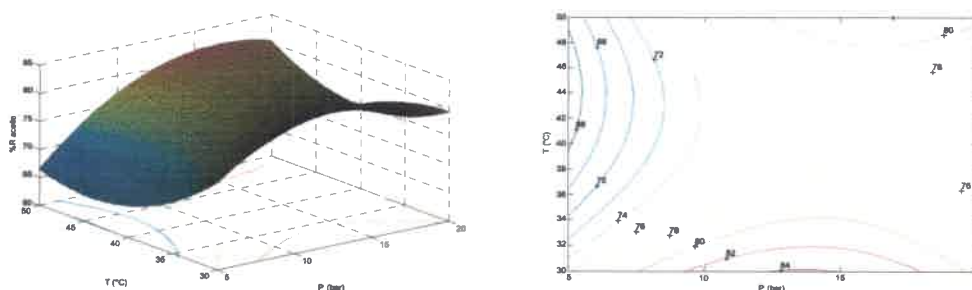


Figura 4-14. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para la retención de aceite, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-12SI)

En la tabla IV-28 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,05 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95%.

Tabla IV-28. Análisis de varianza para el modelo de retención de aceite, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-12SI)

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	371,79	5	74,3581	6,98	0,0174
Residuo	63,9203	6	10,6534		
Total (corr.)	435,711	11			

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

- **Regresión lineal frente a cambios en la presión y temperatura ($C_A=25\%$ p/p)**

para PVDF-10SI-1PC

En la tabla IV-29 se muestra la regresión lineal obtenida, el coeficiente de correlación y los p-valores. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 99,4684% de la variabilidad en el flujo de miscela permeado. El estadístico R^2 ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 99,0253%. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es 1,00145. El error absoluto medio (MAE) de 0,600278 es el valor medio de los residuos.

Dado que el p-valor más alto en las variables independientes corresponde a la variable T^2 (0,8912), para decidir la simplificación del modelo podemos decir que dicho término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior, debido a que es mayor a 0,10. Por tanto, se podría considerar quitar T^2 del modelo. En base a este análisis, podemos observar que la presión posee mayor significancia en la regresión.

A partir de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno (Figura 4-15) se puede apreciar un mayor efecto de la presión sobre el flujo de solvente permeado.

Tabla IV-29. Regresión lineal de retención de aceite de soja, $C_A=25\%$ p/p (PVDF-10SI-1PC)

Regresión lineal	$R=24,4917+ 0,1425*T+0,000875*T^2+5,75467*\Delta p-0,138667*\Delta p^2-0,0169*T*\Delta p$					
R^2 %	99,4684					
R^2 ajustado %	99,0253					
p-valor	T	Δp	T^2	Δp^2	$T*\Delta p$	Constante
	0,7845	0	0,8912	0	0,0371	0,0524

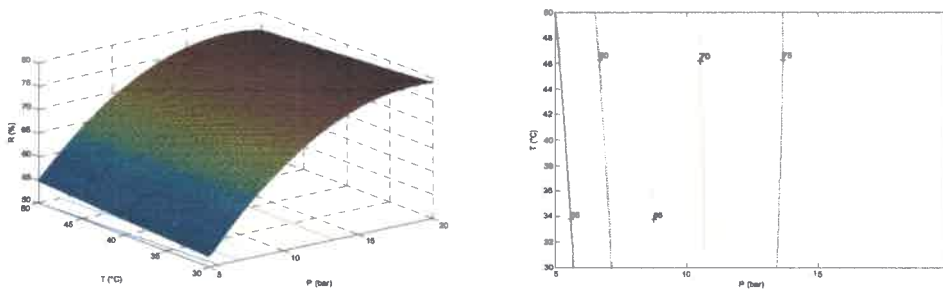


Figura 4-15. Superficie de respuesta y gráfico de contorno para la retención de aceite, $C_A=25\%p/p$ (PVDF-10SI-1PC)

En la tabla IV-30 se presenta el análisis de ANOVA para la regresión. Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,05 existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95%.

Tabla IV-30. Análisis de varianza para el modelo de retención de aceite, $C_a=25\%p/p$ (PVDF-10SI-1PC)

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	p-valor
Modelo	1125,83	5	225,116	224,51	0,0000
Residuo	6,01742	6	1,0029		
Total (corr.)	1131,85	11			

4.6. Conclusiones

En este capítulo se estudió la recuperación de solvente y eliminación simultánea de ácidos grasos libres, a partir de mezclas de aceite de soja/hexano, utilizando las membranas de NF preparadas en nuestros laboratorios y la membrana comercial (Solsep). Arribando a las siguientes conclusiones:

- Del análisis de la influencia de las variables operacionales sobre la permeoselectividad de las membranas se observa que:
 - el flujo permeado disminuye con el tiempo, debido al efecto polarización por concentración, disminuyendo muy suavemente a partir de los 40-50 minutos, hasta hacerse prácticamente constante a partir de los 60 minutos (J^*), período a partir del cual se considera que el sistema está operando en estado cuasi-estacionario.
 - los flujos permeados en condiciones cuasi-estacionarias aumentan con el incremento de la presión de transmembrana, esto indica que en condiciones estables de flujo, el proceso de transferencia está operando en la región gobernada por el

CAPÍTULO IV: RECUPERACIÓN DE SOLVENTE Y DESACIDIFICACIÓN DE ACEITE A PARTIR DE MEZCLAS ACEITE DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

gradiente de presión. Los resultados fueron analizados e interpretados mediante la aplicación del modelo de resistencias en serie.

- la permeabilidad de la mezcla aumenta con el incremento de temperatura. Este comportamiento puede ser atribuido a que al aumentar la temperatura se produce una disminución de la viscosidad del fluido y un aumento en la movilidad molecular (de los componentes de la mezcla y de las cadenas de polímero), por lo que se produce un aumento en la difusividad. El efecto de la temperatura sobre la permeabilidad fue interpretado adecuadamente mediante la correlación de Arrhenius.
 - la permeabilidad de la mezcla disminuye cuando la concentración de aceite en la alimentación aumenta. Un aumento en la concentración de mezcla, implica una mayor cantidad de solutos disueltos, por lo que aumenta la polarización por concentración y el ensuciamiento de la membrana, causando un aumento en la resistencia total de la membrana. Este efecto y el aumento de viscosidad en la mezcla, conduce a una disminución en el flujo permeado (J^*) a medida que aumenta la concentración de aceite en la alimentación.
 - Las membranas de PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC presentaron el mejor rendimiento en cuanto a la relación flujo permeado y rechazo de aceite para las condiciones operacionales $\Delta p=20$ bar y $T=30^\circ\text{C}$.
- En general la eficiencia de separación de FFA aumentó con el aumento de la presión de transmembrana. El mejor rendimiento de separación de FFA y aceite se logró a 15-20 bar donde se alcanzan valores de β_{FFA} mayores a 1,85 (mayor permeación de FFA), y β_{aceite} de 0,2 (mayor retención de aceite). Este comportamiento puede ser atribuido, entre otros factores, a:
 - El peso molecular de los FFA (<300) es menor que el peso molecular del aceite de soja (>900)
 - Las diferentes afinidades de FFA/hexano y aceite/hexano.
 - Se obtuvieron regresiones lineales de los flujos de mezclas permeados y porcentajes de retención de aceite en función de la presión y la temperatura, para las dos membranas que presentaron mejores características permeoselectivas: PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC. A partir del análisis de los p-valores, se observó que la presión de transmembrana posee mayor significancia en la regresión. Además, del análisis de ANOVA para las regresiones

indican que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95%.

**CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE
RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE
MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO
MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS**

5.1 Introducción

En muchas áreas del diseño de procesos químicos y operaciones, el uso de modelos matemáticos ha demostrado un beneficio significativo para estudios de control, y para la síntesis y optimización de procesos. Para minimizar el riesgo técnico que es inherente en el diseño de cualquier nuevo proceso, es esencial que se utilicen modelos que describen con precisión el comportamiento del proceso de la unidad. Esto es particularmente importante para los sistemas de membrana que por lo general están compitiendo con técnicas de separación tradicionales bien conocidas, tal como la destilación. Para que la tecnología de membranas sea competitiva es necesario obtener una mayor comprensión del proceso a fin de que puedan aplicarse diseños mejores y más fiables sin la necesidad de recurrir a estudios experimentales que consumen tiempo y aumentan los costos. Esto se puede hacer a través de simulaciones precisas y fiables, por lo cual requiere un enfoque riguroso del modelado.

En las últimas tres décadas se ha realizado un enorme esfuerzo de investigación para el desarrollo de modelos que caracterizan las propiedades de separación de membranas. En comparación, se han desarrollado muchos menos los modelos que describen todo el módulo de membrana. De hecho, actualmente no está disponible en la literatura publicada un modelo detallado de un proceso general de separación de membrana. Si bien existen una serie de modelos de unidades para la separación de mezclas gaseosas (SG) (Krovvidi et al, 1992; Qi y Henson, 1996-1997-1998; Coker et al, 1998), debido a la compleja naturaleza de flujo a través de los módulos de membrana, por lo general éstos dependen de una variedad de suposiciones previamente fijadas. Como resultado de estos supuestos, los modelos existentes son característicos para un proceso específico y sólo son válidos dentro de un entorno limitado.

La estimación de los parámetros de transporte para módulos de membrana generalmente se realiza mediante modelos matemáticos de ajuste a los datos experimentales (Ohya y Taniguchi, 1975). La exactitud de los parámetros de transporte, depende claramente de la validez del modelo que se utilizó para describir el módulo de membrana. Para aprovechar todo el potencial de la tecnología de membranas, cuando se diseña un sistema de separación, es importante que sean estudiados todos los grados de libertad. Aunque para este propósito son útiles los estudios de simulación, estos no son capaces de dar cuenta de la naturaleza de la interacción de todas las opciones de diseño.

Convencionalmente, los problemas de optimización se resuelven usando técnicas de solución basada en gradiente (presión, concentración, potencial eléctrico, etc.). Estas resultan en una solución simple, a veces por debajo del óptimo, y proveen poca profundidad sobre el problema de diseño. En realidad, los ingenieros de diseño a menudo se enfrentan con una serie de decisiones cualitativas que no pueden ser fácilmente descritos matemáticamente. Aunque los modelos de unidades simples se han utilizado previamente para optimizar las condiciones de funcionamiento de un sistema de membrana dado (Ji y col., 1994; Tessendorf y col., 1999), la optimización estructural completa sólo se ha llevado a cabo usando modelos aproximados (El Halwagi, 1992; Srinivas y El-Haiwagi, 1993; Qi y Henson, 2000). Lamentablemente, las imprecisiones en el modelado de los módulos de membrana conducirán al desarrollo de diseños de plantas sub-óptimas con la posible sobre (o baja) predicción del rendimiento de la planta, como así también tendrán una aplicación limitada debido a los supuestos particulares planteados en cada caso.

Fundamentos

En el proceso de producción de aceites vegetales, la primera etapa es la extracción del aceite a partir de la semilla. El solvente más utilizado es el hexano. La miscela obtenida tiene aproximadamente entre el 20-30 % de aceite. En el proceso convencional el hexano es eliminado por destilación y condensación. La tecnología de membranas brinda una alternativa atractiva frente al proceso convencional, presentando como ventajas: un menor consumo energético, reducción de efluentes, mejores condiciones de seguridad y equipamiento simple.

Diferentes autores han investigado la permeación de mezclas aceite/solvente utilizando celdas de extremo cerrado (Araki y col., 2010; Stamatialis y col., 2006), ya sea para la recuperación de solvente o desgomado de aceite vegetal, entre otros. Sin embargo, a la hora de implementar este tipo de procesamiento en la industria, la aplicación es limitada. Una de las razones se debe a que el sistema no es continuo, lo cual implica mayores tiempos de procesamiento y limpieza. Además, los grandes caudales que se manejan a escala industrial, no podrían lograrse utilizando estos sistemas. Por otro lado, existen muy pocas membranas resistentes a solventes orgánicos y las mismas requieren un cierto tiempo de estabilización, previo a cada experiencia.

En este capítulo se propone diseñar un proceso continuo de recuperación de solvente en cascada usando módulos de membranas planas enrolladas en espiral, en donde la

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

membrana empleada en la construcción del módulo son algunas de las sintetizadas en el desarrollo de esta investigación. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a escala laboratorio las membranas seleccionadas son aquellas denominadas como PVDF-12SI, PVDF-10SI-1PC y SOLSEP 030306, debido a que las dos primeras presentaron la mejor performance separativa de la mezcla aceite/hexano, mientras que la última es la membrana referente de uso comercial. Para lograr este objetivo se desarrollará un modelo detallado para determinar la separación de la mezcla aceite/hexano mediante el módulo de membrana propuesto, utilizando y adecuando para ello los parámetros de la membrana obtenidos a escala laboratorio con la celda de extremo cerrado. Posteriormente, se utilizarán estos resultados del módulo simple para determinar configuración óptima de módulos para un proceso continuo de membrana, con varias etapas dispuestas en cascadas, incluyendo corrientes de recirculación.

La selección de un módulo de membranas planas enrolladas en espiral, para llevar a cabo los cálculos de optimización para la separación deseada a escala industrial, está fundamentada en que estos módulos revisten una gran importancia comercial y técnica para varios procesos impulsados por presión (UF, NF, OI, SG).

5.2. Consideraciones Ingenieriles

Este capítulo está vinculado principalmente con la performance de módulos de membranas para realizar un proceso de separación del sistema aceite/hexano. Por lo tanto, la meta es desarrollar una descripción apropiada del flujo en ambos lados de la membrana para predecir correctamente la performance del módulo, por lo que la adecuada caracterización de la membrana es una parte crítica en esta predicción.

Hay tres aspectos que deben ser considerados cuando se modela un proceso de separación por membranas: el transporte de materia a través de la membrana (analizado en el capítulo III y IV); el flujo de materia a través del módulo de membrana; y el diseño completo del sistema de separación. Estos dos últimos aspectos serán considerados en este capítulo.

5.2.1. Permeador de etapa simple

La separación de diferentes componentes líquidos o gaseosos por el proceso de permeación selectiva impulsado por presión (MF, UF, NF, OI), es usualmente realizada

en una o más unidades o equipos separadores comúnmente llamados “etapas”. Estas unidades o permeadores pueden considerarse en principio como compartimientos divididos por medio de membranas en dos secciones. En un proceso continuo, una corriente de la mezcla de componentes a separar es alimentada en una sección de la etapa de alta presión. Una fracción de la corriente alimentada permea a través de la membrana en la sección opuesta de la etapa, la cual es mantenida a baja presión. Como resultado de este proceso, la alimentación es separada en dos corrientes: una corriente de baja presión (permeado) la cual está enriquecida en el componente más permeable de la mezcla alimentada, y una corriente de alta presión (no permeado o retenido) empobrecida en aquel componente. En la figura 5-1 se muestra una representación esquemática de un permeador, cuya configuración es de modo transversal o cruzado, donde la fuerza impulsora es perpendicular a la dirección de flujo axial de alimentación, el cual es a su vez paralelo a la superficie de la membrana.

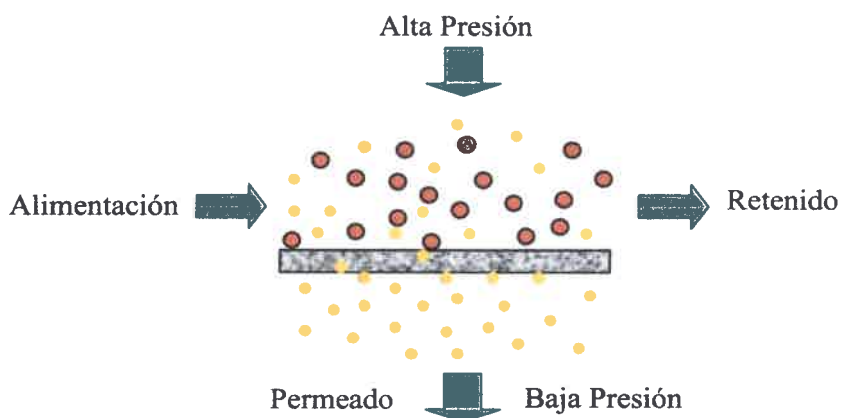


Figura 5-1. Representación esquemática de un permeador de etapa simple

El grado de separación alcanzado en una etapa simple de permeación, para cualquier composición de la alimentación y membrana depende de las variables operativas. Si bien, para obtener separaciones más prácticas mediante el uso de membranas, puede ser necesario recurrir a cascadas de unas pocas etapas o a una columna continua de membranas, los cálculos para el conocimiento de una etapa simple de permeación son de primordial importancia.

5.2.2. Módulos de membranas

La gran área de membrana requerida para separaciones comerciales lleva a un fuerte empaquetamiento de las membranas en módulos. Una serie de diferentes geometrías de membrana ha sido desarrollada para este propósito, sin embargo los mismos criterios de diseño son aplicados para cada caso. En primer lugar, para que la transferencia de masa sea eficiente es esencial que haya buen contacto entre la membrana y los fluidos que fluyen a través del módulo. En segundo lugar, para minimizar los costos de capital y tamaño de la planta, el módulo debe proporcionar la mayor área de membrana por unidad de volumen como sea posible (densidad de empaque del módulo). Otros aspectos importantes son: el costo de fabricación, la dinámica de fluidos dentro del módulo, facilidad de limpieza y el costo de reemplazar la membrana.

Cuatro tipos de módulos de membrana son de uso común en los procesos industriales: módulos de membranas tubulares, módulos de membranas de fibra hueca, módulos de membranas planas en placa-y-marco, y módulos de membranas enrolladas en espiral.

Los módulos tubulares se fabrican a partir de membranas tubulares y tubos perforados o porosos que les sirven de soporte (figura 5-2). Como esta configuración suele utilizarse para el tratamiento de líquidos cargados, se colocan, a veces, en el interior de los tubos, dispositivos especiales destinados a producir altas turbulencias que aseguren elevadas velocidades de circulación sobre la superficie de las membranas e impidan la deposición sobre ellas de las distintas sustancias en suspensión existentes en el líquido a tratar.

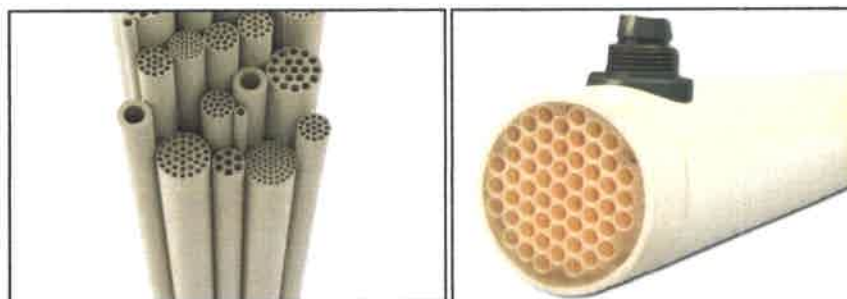


Figura 5-2. Membranas tubulares y módulo de membranas tubulares

Los módulos de placas son los más antiguos. Está formado por un conjunto de membranas planas, recortadas generalmente en forma rectangular o de disco circular (figura 5-3). Se apoyan sobre mallas de drenaje o placas porosas que les sirven de soporte. Las membranas se mantienen separadas entre sí por medio de espaciadores. El módulo se obtiene apilando “paquetes”, formados por espaciador-placa porosa-membrana. El conjunto así formado se comprime mediante un sistema de espárragos de manera que pueda soportar la presión de trabajo.



Figura 5-3. Membranas planas ensobradas y módulo de placa- marco

La configuración de fibra fina hueca (*"hollowfiber"*) usa la membrana en la forma de fibras huecas que son extrudadas del material celulósico o del material polimérico (figura 5-4). Se fabrican con varios centenares de miles de membranas de fibra hueca dobladas en forma de “U” y colocadas paralelamente a un tubo central. Las membranas se fijan en ambos extremos mediante resina epoxi para dar estabilidad al haz.

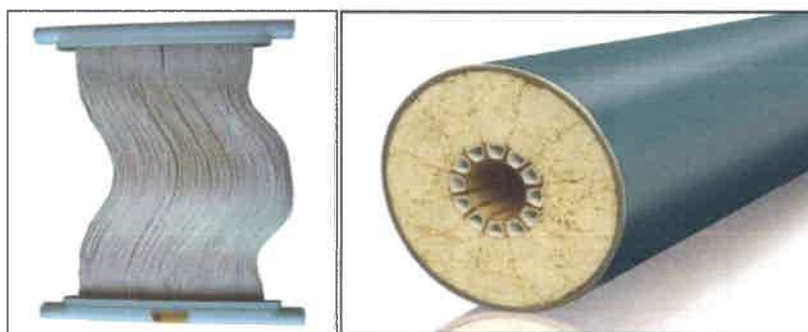


Figura 5-4. Membranas y módulo de fibras huecas

En la actualidad los módulos de membranas enrolladas-espinaladas y de fibras huecas dominan muchos de los procesos de membranas comerciales. Esto es principalmente porque ellas proveen mucha mayor área de transferencia de masa que las provistas por los módulos tubulares o de placa-y-marco. Para muchos sistemas de membrana, tales como UF, NF, OI, PV, los módulos de membranas planas enrolladas en espiral se utilizan más ampliamente que los módulos de fibra hueca. Esto se debe a que tradicionalmente han ofrecido velocidades de permeación mucho más altas y una limpieza más fácil que sus contrapartes de fibra hueca (Bhattacharyya y Williams, 1992). De allí que el modelado para llevar a cabo la separación deseada entre aceite-hexano se realizará mediante módulos de membranas enrolladas en espiral.

- Módulo de membranas planas enrolladas en espiral

Estos módulos son hojas de membranas planas separadas por un material espaciador altamente poroso. Los módulos son relativamente simples de construir y tienen una alta densidad de empaque ($>900 \text{ m}^2/\text{m}^3$), pero son difíciles de limpiar. Estos módulos son contruidos a partir de un número de membranas ensobradas (figura 5-5). Para ello, dos hojas de membranas son pegadas en tres lados para formar un sobre. El cuarto lado es adjuntado a un tubo central colector, alrededor del cual uno o más sobres son enrollados. En ambos lados de la membrana, existen separadores tipo maya que generan canales de flujo cuyas alturas, h_a (alimentación) y h_p (permeado), dependen del diseño de construcción del módulo. En la mayoría de los diseños la alimentación fluye paralela al tubo central por afuera de los sobres de membranas (axialmente). El material permea hacia el interior de los sobres de membranas y fluye a lo largo de la espiral, hacia el tubo central. Los módulos casi siempre son operados con un patrón de flujo en contracorriente.

5.2.3. Modelos de simulación de módulos enrollados en espiral

Hasta la actualidad, pocos han sido los modelos de módulos enrollados en espiral presentados en forma detallada en la literatura. Una razón de esto puede ser debido al flujo transversal del fluido en el interior de los módulos de membrana, por lo que un modelado preciso debe tener en cuenta la naturaleza bidimensional de las distribuciones de la velocidad, presión y concentración (Rautenbach y Albrecht, 1989).

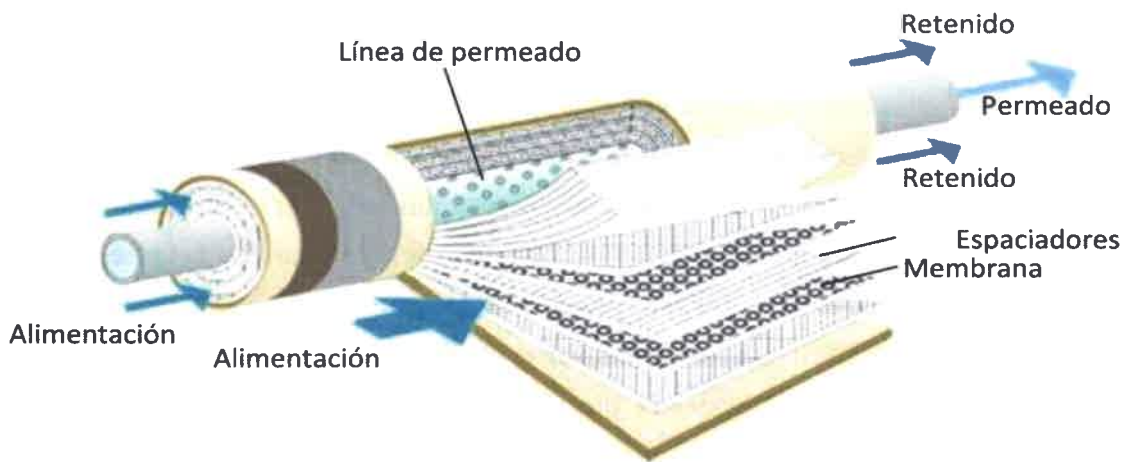


Figura 5-5.Componentes típicos de un módulo de membrana plana enrollada en espiral

El enfoque clásico es despreciar la curvatura de los canales y considerar el flujo a través de dos canales planos con espaciadores a cada lado de la membrana, (figura 5-6). Rautenbach y Albrecht (1989) afirman que esta suposición puede justificarse porque la relación entre la altura del canal al diámetro medio del módulo es pequeña. Generalmente se supone áreas de flujo constante, en línea con la práctica industrial común. Sin embargo, Evangelista (1988) desarrolla un modelo en el que se considera áreas de flujo variable, formadas por canales cónicos o muy reducidos para el flujo.

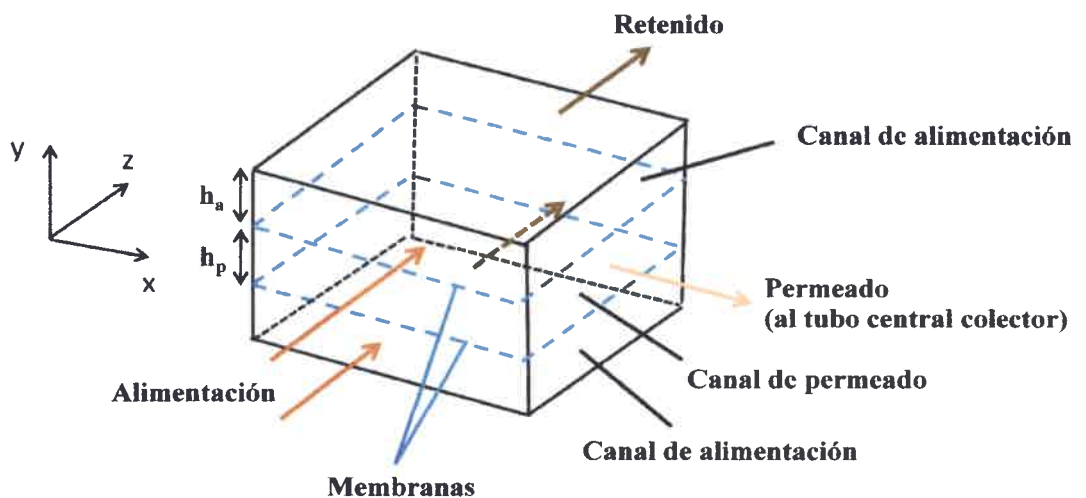


Figura 5-6. Representación esquemática de los canales de alimentación y permeado en un módulo enrollado en espiral

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

Esencialmente existen dos tipos de modelos desarrollados para describir los módulos en espiral: los modelos de flujo en pistón unidimensional, que asumen valores constantes en ambos lados de la membrana, ya sea en el lado de alimentación o en el lado del permeado; y los modelos bidimensionales que describen la naturaleza real del flujo transversal del fluido. La primera categoría incluye el modelo Ohya y Taniguchi (1975), entre otros, que supone una concentración constante en el canal de permeado. Luego, describe un balance de masa axial en el canal de alimentación del módulo de membrana suponiendo flujo tapón o pistón.

En la bibliografía se encuentran otros modelos bidimensionales que no toman en cuenta esta suposición. Ejemplos a destacar son los trabajos de Pan (1983), Evangelista y Jonsson (1988), y Ben-Boudinary col. (1992). Estos modelos permiten analizar la variación de la concentración y la permeación en ambas direcciones (axial y espiral), pero desprecian el componente de flujo de alimentación en la dirección espiral y el flujo de permeado en la dirección axial. El flujo a través de los módulos es luego descrito por la solución de dos balances unidimensionales perpendiculares a cada lado de la membrana. Este enfoque también se llevó a cabo en los modelos desarrollados por Rautenbach y Dahm (1987) y Rautenbach y Albrecht (1989).

5.3. Separación aceite/hexano- Modelado de un Módulo en Espiral Simple

5.3.1. Características del módulo y propiedades de la membrana. Parámetros característicos como etapa en instalación industrial.

- Características del módulo enrollado en espiral

Como se mencionó en la introducción del presente capítulo, para llevar a cabo el modelado se propone utilizar un módulo comercial cuyas características físicas y geométricas de diseño son conocidas. En la actualidad existen una variada gama de módulos comerciales para los procesos impulsados por presión, ofrecidos por distintas empresas (Nitro Group Company, Koch Membrane Systems, SolSep BV, etc).

Las características de diseño estos módulos y las membranas empleadas varían dependiendo, entre otros factores, de las sustancias a separar (soluto, solvente, etc), del caudal a procesar, la presión máxima a alcanzar, del proceso en particular (UF, NF, OI). Para el caso de NF los módulos en espiral disponibles en el comercio presentan las

siguientes características geométricas aproximadas: áreas activa de membrana (A_m) entre 1-30 m², alturas del canal de alimentación (h_a) entre 0,7-1,4 mm, alturas del canal de permeado (h_p) entre 0,3-1,4 mm, presiones máximas de trabajo entre 10-40 bar, temperaturas máximas de trabajo entre 70-150°C

Tabla V-1. Características del módulo espiralado seleccionado

Longitud efectiva de membrana: $L = 1$ m
Ancho efectivo de membrana: $B = 9$ m
Área total activa de membrana (2 membranas): $A_m = 18$ m ²
Altura del espaciador de alimentación (h_a) = 1,1 mm
Altura del espaciador de permeado (h_p) = 0,5 mm
Presión de operación típica: 220-510 psi (15-35 bar)
Máxima caída de presión por elemento: 10 psi (0,7 bar)

Teniendo en cuenta las condiciones operacionales de trabajo en las experiencias a escala laboratorio, fueron seleccionados dos módulos de referencia, modelo MPS-36 8040 B2Z provisto por la empresa Koch y el modelo SolSep-SR-20 provisto por SolSep BV, a partir de los cuales se propuso un módulo hipotético para el modelado, cuyas características generales están detallados en la tabla V-1 y esquematizadas en la figura 5-7.

- Parámetros de la membrana selectiva

Las membranas compuestas planas propuestas como integrantes del módulo permeador fueron PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC, sintetizadas y caracterizadas en el desarrollo de esta investigación, por presentar la mayor performance permeoselectiva en la separación de aceite/hexano (mayor flujo permeado y mayor rechazo de aceite). Con fines comparativos se incluyó también la membrana comercial Solsep 030306 destacada en la bibliografía por su uso en la separación de soluciones orgánicas y su alta resistencia a los solventes orgánicos. Para los cálculos del rendimiento del módulo se propone trabajar a $T=30^\circ\text{C}$, temperatura cercana a la ambiente.

Las propiedades separativas de aceite/hexano y el flujo permeado a $T=30^\circ\text{C}$ están detalladas en el capítulo 4.

-Parámetros característicos como etapa en instalación industrial.

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

La implementación de módulos de membranas de nanofiltración en la etapa de recuperación de solvente, nos brinda ciertas ventajas que hacen a éste proceso mucho más económico y confiable. Entre ellas podemos mencionar un menor consumo energético, reducción de efluentes, mejores condiciones de seguridad y equipamiento simple.

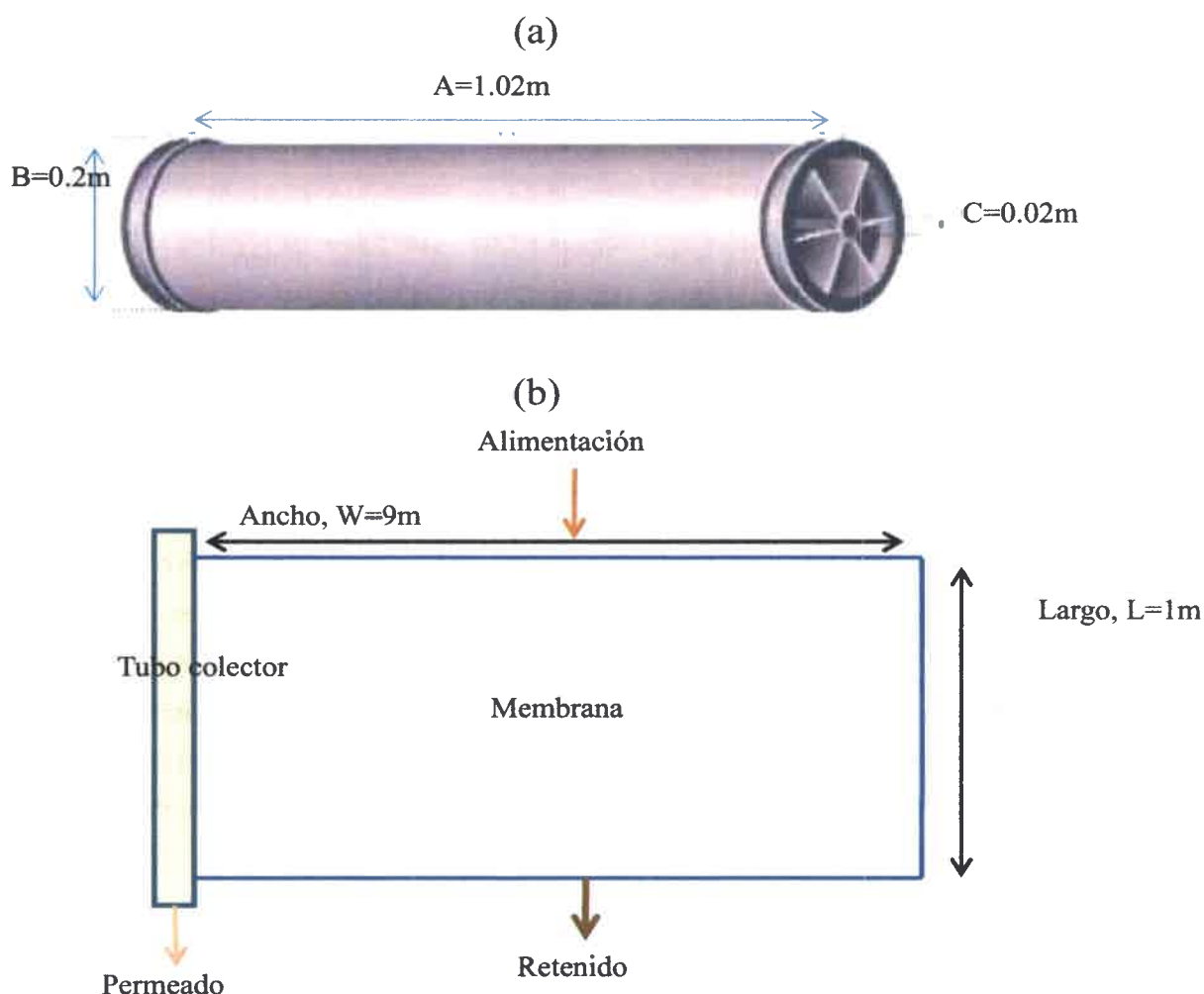


Figura 5-7. Dimensiones del módulo: a) carcasa, b) membrana

La pérdida de hexano ha sido siempre un punto importante en lo concerniente al costo para la operación de una planta de extracción. Sin embargo un exceso de gastos para la recuperación adicional de solvente o para equipos de control de contaminación,

no será necesario si se plantea la recuperación de solvente utilizando módulos de membranas.

Si el funcionamiento de una Planta de Extracción por solvente tuviera una máxima eficiencia, todo litro de solvente que ingresara a la misma debería permanecer en ella durante el proceso y se debería recuperar totalmente cuando se frena la instalación. Esto no ocurre en la práctica, pues es necesario agregar solvente para compensar las pérdidas. En la figura 5-8 se muestran las causas más comunes de pérdida de solvente, para una planta de extracción convencional, que dan idea de la cantidad perdida en cada sector.

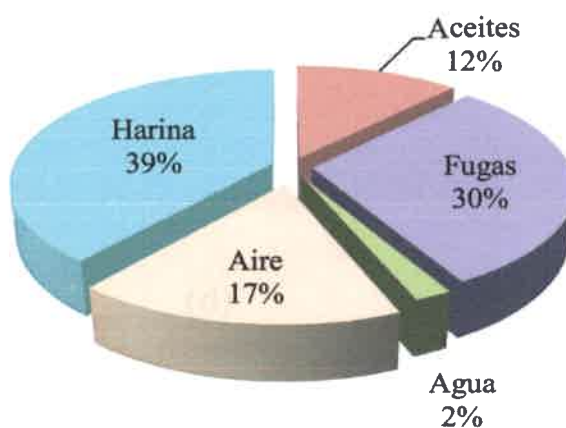


Figura 5-8. Pérdidas por solvente en una planta de extracción convencional

A estas pérdidas se le deben adicionar otras que son difíciles de evaluar, y son debidas a las fugas de solvente líquido o gaseoso hacia la atmósfera por deficiencias de algunos elementos o equipos. Por ejemplo: fugas en válvulas, por juntas en mal estado, por visores, por bombas, etc. Por lo tanto, como vemos, el consumo de solvente no solo dependerá de la buena tecnología de la instalación, sino también del correcto mantenimiento de la misma.

Nuestra propuesta está enmarcada en la alternativa de la etapa de recuperación de solvente en una empresa conocida (OLCA SAIC, Córdoba, Argentina), la cual procesa 5 tn/h de miscela con una concentración entre 25-35%p/p de aceite de soja. En esta etapa, la empresa recupera el hexano para reutilizarlo en otras etapas del proceso. La miscela pasa del extractor a través de una serie de equipos de destilación para separar el aceite y recuperar el solvente. El proceso involucra una serie de evaporadores de película ascendente. En la primera etapa de evaporación, la miscela es concentrada desde el 28 % a un 80 % o más. Los vapores liberados son condensados e introducidos en un tanque para separar la mezcla agua-solvente y el solvente es reintroducido en el

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

extractor. La miscela luego pasa a un segundo evaporador, el cual opera bajo condiciones atmosféricas o bajo vacío, en esta etapa la miscela es concentrada a un 95-98 % o más, finalmente la miscela ingresa a un destilador que opera a 50 mmHg absoluto de presión, removiendo la mayoría de los volátiles remanentes. El aceite abandona la etapa de extracción con niveles de humedad y volátiles menores que 0,15%.

Nosotros proponemos un proceso híbrido, que aproveche la instalación existente y en donde la principal recuperación de hexano se obtenga mediante un proceso continuo en cascada usando módulos de membranas espiraladas, y luego, los restos de solvente obtenidos de la corriente de retenido y permeado sean procesados de manera tradicional. De este modo, se logra disminuir considerablemente las pérdidas de hexano, logrando reducir costos, pérdida de energía y mejorando las condiciones medioambientales. Utilizando un apropiado proceso de membranas, podrían ahorrarse dos tercios de la energía estimada requerida para recuperar solventes por evaporación (Lusas y col., 2000; Cuperus y col., 1996). En Estados Unidos se ha estimado que se podría economizar $2,1 \times 10^{12}$ KJ/año (Coutinho y col., 2009).

5.3.2. Modelo matemático y performance del módulo

5.3.2.1. Postulados matemáticos

Para el desarrollo de las ecuaciones de balance se han realizado las siguientes suposiciones generales:

- a. Dada la limitación del sistema experimental determinada por razones de seguridad en la UNRC, se supone que el sistema de permeación de flujo cerrado corresponde a la condición más desfavorable de un sistema de flujo tangencial.
- b. Se desprecia la curvatura de los canales y se considera que el existe flujo en ambos lados de la membrana a través de sus respectivos canales planos con espaciadores. Esta suposición está fundamentada en el hecho de que la relación entre la altura del canal al diámetro medio del módulo (h^*) es pequeña. A partir de la tabla V-1 y figura 5.7, $h^*_a = 0,11/20 = 5,5 \times 10^{-3}$ y $h^*_p = 0,05/20 = 2,5 \times 10^{-3}$.
- c. Se considera que existe un mezclado perfecto en ambos lados de la membrana (modelo unidimensional). Esto es, se asumen valores constantes de las propiedades en cualquier punto, tanto en el lado de alimentación como en el lado del permeado. Esta

suposición está basada en que la agitación de 500 rpm en los ensayos realizados resulta en un número de $Re=6 \times 10^6$.

d. La transferencia de materia a través de la membrana obedece a la ley de Darcy (modelo de resistencias en serie, ecuación 4-10), siendo el flujo volumétrico permeado (J_v) aquel determinado en condiciones cuasi-estacionarias (J^*).

e. La relación entre la concentración de permeado y la concentración de retenido en cualquier punto de la membrana está determinada por el factor de rechazo (R).

f. El valor del área efectiva de transferencia para un módulo de membrana es un valor conocido.

g. El espesor efectivo de la membrana es constante en toda el área del módulo.

h. Las caídas de presión en la corriente de alimentación y permeado son despreciables (tabla V-1). La presión en la corriente de permeado corresponde a la presión atmosférica.

i. El módulo permeador opera en condiciones isotérmicas.

5.3.2.2. Expresiones de balance y resultados

La figura 5-9 muestra una representación esquemática del comportamiento de los flujos de entrada y salida de alimentación (retenido), permeado y las concentraciones de los componentes de la mezcla binaria para mezclado completo en ambos lados de la membrana, para la etapa I. Luego se hará extensiva la interpretación para las demás etapas. Esta representación muestra que la etapa está dividida en dos secciones por una membrana de espesor L y con área de transferencia total A_m . Una solución mezcla de dos componentes, A (aceite) y H (hexano), es alimentada a la etapa (lado 1, presión alta) con un flujo másico F_0 y una concentración másica (% p/p) de los componentes C_{A0} y C_{H0} . Como resultado de la permeación la alimentación se divide en dos corrientes, la del permeado (lado 2, presión baja) enriquecida con el componente más permeable y la del no-permeado o retenido (lado 1, presión alta), pobre en éste componente. Cuando finaliza la etapa, los flujos másicos de estas dos corrientes son, P_0 y R_0 respectivamente y sus correspondientes concentraciones másicas C_{AR0} y C_{AP0} . La fracción de alimentación o corte de etapa (ϕ), es la relación entre el flujo másico permeado (P_0) y el flujo másico en el ingreso de alimentación (A). La fuerza impulsora del proceso es la diferencia de presión (Δp) entre ambos lados de las corrientes.

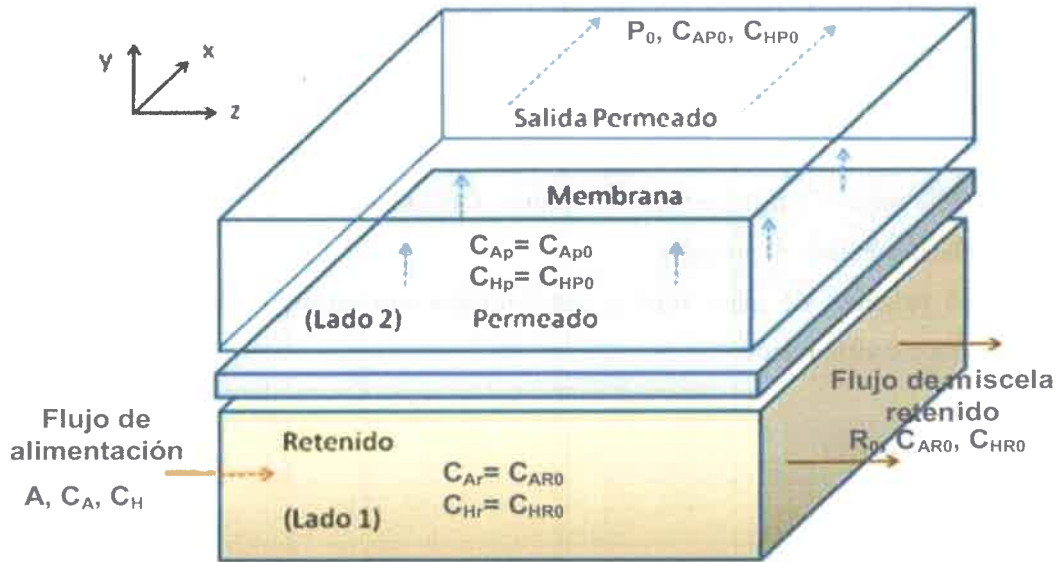


Figura 5-9. Esquema de permeación con mezclado completo en ambos lados

- Balance total de materia

En este trabajo se proponen dos modelos de arreglos en cascadas basados en el proceso de diseño sugerido por Cheryan (1998). En ambos casos el flujo de miscela alimentado (A_0), proveniente de la extracción por solvente, es de 5 tn/h:

- **Modelo I**

El proceso se subdividió en tres etapas (TI, TII y TIII). En cada etapa se realizaron los balances de masa correspondientes y se calculó el área de transferencia total. Se fijaron como variables conocidas: J_m (flujo de miscela) (ver capítulo III), A , C_A , (flujo en tn/h y concentración en %p/p, de miscela alimentado a la etapa I), C_{P0} , C_{R0} , C_{P1} , C_{R1} , C_{P2} y C_{R2} (concentraciones de permeado y retenido para las etapas I, II y III respectivamente), presentados en la tabla V-2; y como variables desconocidas (a calcular) P_0, R_0 , P_1 , R_1 , P_2 , y R_2 (flujos en tn/h de corrientes de permeado y retenido para las etapas I, II y III respectivamente). De este modo se logró diseñar el número de módulos de membranas involucrados en cada etapa.

En la figura 5-10 se muestra el modelo I del proceso en cascada de tres etapas para la recuperación de solvente. Luego de la extracción, la miscela aceite de soja/hexano de

concentración C_A se alimenta a la primera etapa (TI) con un caudal de alimentación dado. De este modo se obtienen dos corrientes: el retenido (R_0), fase rica en aceite, y el permeado (P_0) fase rica en solvente. El P_0 se alimenta en la etapa TII, mientras que el R_0 se alimenta a la etapa TIII. La corriente de permeado de la etapa TII (P_1 , rica en solvente) es dirigida a la etapa de extracción de aceite mediante solvente; y la corriente de retenido del TIII (R_2 , rica en aceite) pasa a una etapa de evaporación, para una completa separación del aceite del hexano. Las corrientes R_1 y P_2 son recirculadas a la mezcla alimentada al proceso.

Los balances de masa total y por componentes correspondientes a cada etapa se detallan a continuación:

- **Etapa TI**

$$A = P_0 + R_0 \quad (5-1)$$

$$AC_A = P_0C_{P0} + R_0C_{R0} \quad (5-2)$$

- **Etapa TII**

$$P_0 = R_1 + P_1 \quad (5-3)$$

$$P_0C_{P0} = R_1C_{R1} + P_1C_{P1} \quad (5-4)$$

- **Etapa TIII**

$$R_0 = R_2 + P_2 \quad (5-5)$$

$$R_0C_{R0} = R_2C_{R2} + P_2C_{P2} \quad (5-6)$$

Los flujos de hexano permeados correspondientes a la miscela J_{Hm} ($Lh^{-1}m^{-2}$), a 20 bar y 30 °C, en base a la fracción másica de hexano permeado w_{PH} y al rechazo de aceite %R está dado por la siguiente expresión:

$$J_{Hm} = J^*(1-w_{AP}) = J^*(1-(1-R)w_{AR}) \quad (5-7)$$

donde $w_{AP} = (1-R)w_{AF}$ y $w_{HP} = (1-w_{AP})$.

Los valores de J_{Hm} de las membranas PVDF-12SI, PVDF-10SI-1PC y SOLSEP 030306, fueron calculados a partir de los datos obtenidos en el capítulo IV (tabla V-3).

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

Tabla V-2. Resultados obtenidos de flujos de hexano permeados

Modelo	Etapa	PVDF-12SI	PVDF-10SI-1PC	Solsep
I	I	19,21	18,24	4,29
	II	29,62	34,20	12,00
	III	14,22	12,98	5,30
II	I	19,21	18,24	4,29
	II	29,62	34,20	12,00
	III	14,22	12,98	5,30
	IV	7,99	4,11	1,17

Tabla V-3. Datos de concentración obtenidos

Membrana	PVDF-12SI	PVDF-10SI-1PC	Solsep
Concentración	%p/p	%p/p	%p/p
C_{A0}	32	31	36
C_A	25	25	25
C_{Ai}	25	25	25
C_{P0}	5,43	5,59	12,43
C_{P0i}	5,43	5,59	12,43
$C_{P'0i}$	5,43	5,59	12,43
C_{R0}	35	35	35
C_{R0i}	35	35	35
C_{R0i}	35	35	35
C_{P1}	2,27	2,62	6,97
C_{P1i}	2,27	2,62	6,97
C_{R1}	11,57	12,49	13,92
$C_{R'1}$	11,57	12,49	13,92
C_{P2}	6,39	9,51	17,42
C_{P2i}	6,39	9,51	17,42
C_{R2}	45	45	45
C_{R2i}	45	45	45

Finalmente se calcula el área necesaria para procesar la cantidad de miscela deseada (Ibarz y col., 2002):

$$\text{Area} = \frac{P_i}{J_{Hmi}} \quad (5-8)$$

donde P_i es el flujo de permeado P_0 , P_1 y P_2 para las etapas I, II y III respectivamente.

En la tabla V-4 se muestran los resultados de flujos obtenidos en cada etapa utilizando las diferentes membranas; mientras que en la tabla V-5 se muestran los resultados de área total de transferencia en cada etapa, número de módulos necesarios en cada caso y porcentaje de retención.

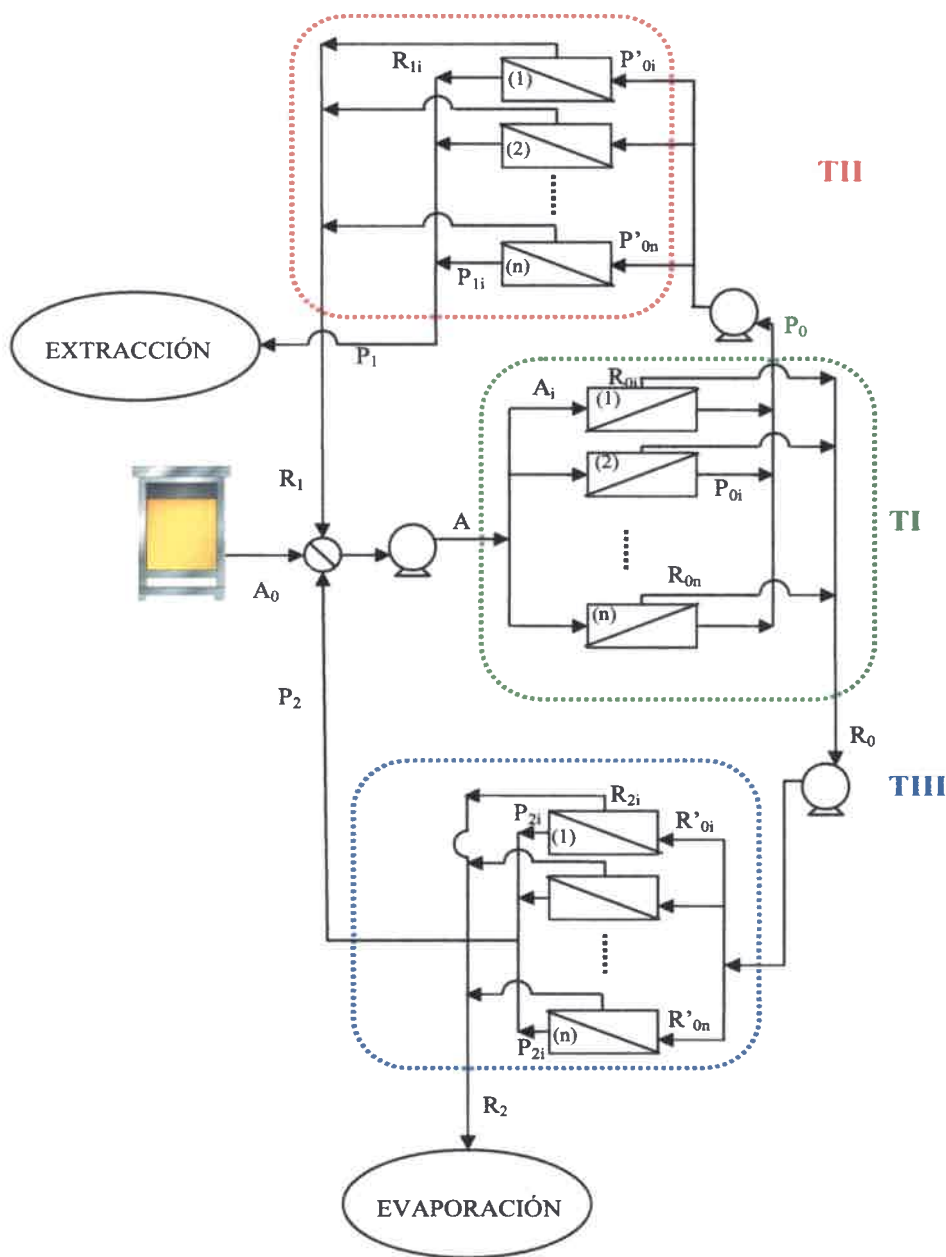


Figura 5-10. Diagrama de flujos para el modelo I de arreglo en cascadas

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

Tabla V-4. Resultados de flujos de aceite y hexano, a partir de balances de masa

Membrana	PVDF-12SI		PVDF-10SI-1PC		Solsep	
	Tn/h_{aceite}	Tn/h_{hexano}	Tn/h_{aceite}	Tn/h_{hexano}	Tn/h_{aceite}	Tn/h_{hexano}
A ₀	1,6	3,4	1,55	3,45	1,80	3,20
A	1,75	5,25	1,75	5,25	2,72	8,17
A _i	0,35	1,05	0,35	1,05	0,16	0,48
P ₀	0,13	2,24	0,13	2,25	0,54	3,83
P _{0i}	0,02	0,45	0,03	0,45	0,03	0,24
P' _{0i}	0,04	0,76	0,03	0,57	0,15	1,05
R ₀	1,62	3,01	1,62	3,00	2,12	3,95
R _{0i}	0,32	0,60	0,03	0,89	0,13	0,23
R' _{0i}	0,81	1,50	0,40	0,75	0,27	0,49
P ₁	0,03	1,53	0,04	1,62	0,07	0,96
P _{1i}	0,01	0,51	0,01	0,40	0,02	0,24
R ₁	0,09	0,71	0,09	0,63	0,53	3,27
R _{1i}	0,03	0,24	0,02	0,16	0,13	0,82
P ₂	0,08	1,12	0,12	1,18	0,38	1,82
P _{2i}	0,04	0,56	0,04	0,39	0,05	0,22
R ₂	1,54	1,89	1,49	1,83	1,74	2,13
R _{2i}	0,77	0,94	0,50	0,61	0,22	0,26

Tabla V-5. Resultados parámetros de separación

Etapa	Parámetro	PVDF-12SI	PVDF-10SI-1PC	SOLSEP
I	A (m²)	175	185,08	1596,98
	n° módulos	10	11	89
II	A (m²)	77,38	70,85	125,30
	n° módulos	4	4	7
III	A (m²)	114,35	135,71	562,45
	n° módulos	6	8	32

- **Modelo II**

En el modelo II, se propuso subdividir el proceso en cuatro etapas (TI, TII, TIII y TIV) (figura 5-11). En cada etapa se realizaron los balances de masa correspondientes y se calculó el área de transferencia total. De este modo se logró diseñar los módulos de membranas y el número de etapas en cada sistema de cascadas.

Los balances de masa total y por componentes correspondientes a las etapas I y II son los detallados en las ecuaciones 5-1 a 5-4, mientras que para las etapas III y IV se detallan a continuación:

- ***Etapas TIII***

$$R_0 + P_3 = R_2 + P_2 \quad (5-9)$$

$$R_0 C_{R0} + R_3 = R_2 C_{R2} + P_2 C_{P2} \quad (5-10)$$

- ***Etapas TIV***

$$R_0 = R_2 + P_2 \quad (5-11)$$

$$R_0 C_{R0} = R_2 C_{R2} + P_2 C_{P2} \quad (5-12)$$

siendo las variables conocidas: A, C_A , (flujo en tn/h y concentración en %p/p, de mezcla alimentado a la etapa I), $C_{P0}, C_{R0}, C_{P1}, C_{R1}, C_{P2}, C_{R2}, C_{P3}$ y C_{R3} (concentraciones de permeado y retenido para las etapas I, II, III y IV respectivamente), presentadas en la tabla V-6; y como variables desconocidas (a calcular) $P_0, R_0, P_1, R_1, P_2, R_2, P_3$, y R_3 (flujos en tn/h de corrientes de permeado y retenido para las etapas I, II, III y IV respectivamente).

Para el cálculo de flujo de solvente se utilizó la ecuación (5-7), y para el cálculo de área total de transferencia, la ecuación (5-8), donde P_i es el flujo de permeado P_0, P_1, P_2 y P_3 para las etapas I, II, III y IV respectivamente.

En la tabla V-7 se muestran los resultados de flujos obtenidos en cada etapa utilizando las diferentes membranas; mientras que en la tabla V-8 se muestran los resultados de área total de transferencia en cada etapa, número de módulos necesarios en cada caso y porcentaje de retención.

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

Tabla V-6. Datos de concentración obtenidos

Membrana	PVDF-12SI	PVDF-10SI-1PC	Solsep
Concentración	%p/p	%p/p	%p/p
C _{A0}	37	36	45
C _A	25	25	25
C _{Ai}	25	25	25
C _{P0}	5,43	5,59	12,43
C _{P0i}	5,43	5,59	12,43
C _{P'0i}	5,43	5,59	12,43
C _{R0}	35	35	35
C _{R0i}	35	35	35
C _{R0i}	35	35	35
C _{P1}	2,27	2,62	6,97
C _{P1i}	2,27	2,62	6,97
C _{R1}	11,57	12,49	13,92
C _{R'1}	11,57	12,49	13,92
C _{P2}	6,39	9,51	17,42
C _{P2i}	6,39	9,51	17,42
C _{R2}	45	45	45
C _{R2i}	45	45	45
C _{P3}	8,5	8,5	8,5
C _{P3i}	8,5	8,5	8,5
C _{R3}	60	60	60
C _{R3i}	60	60	60

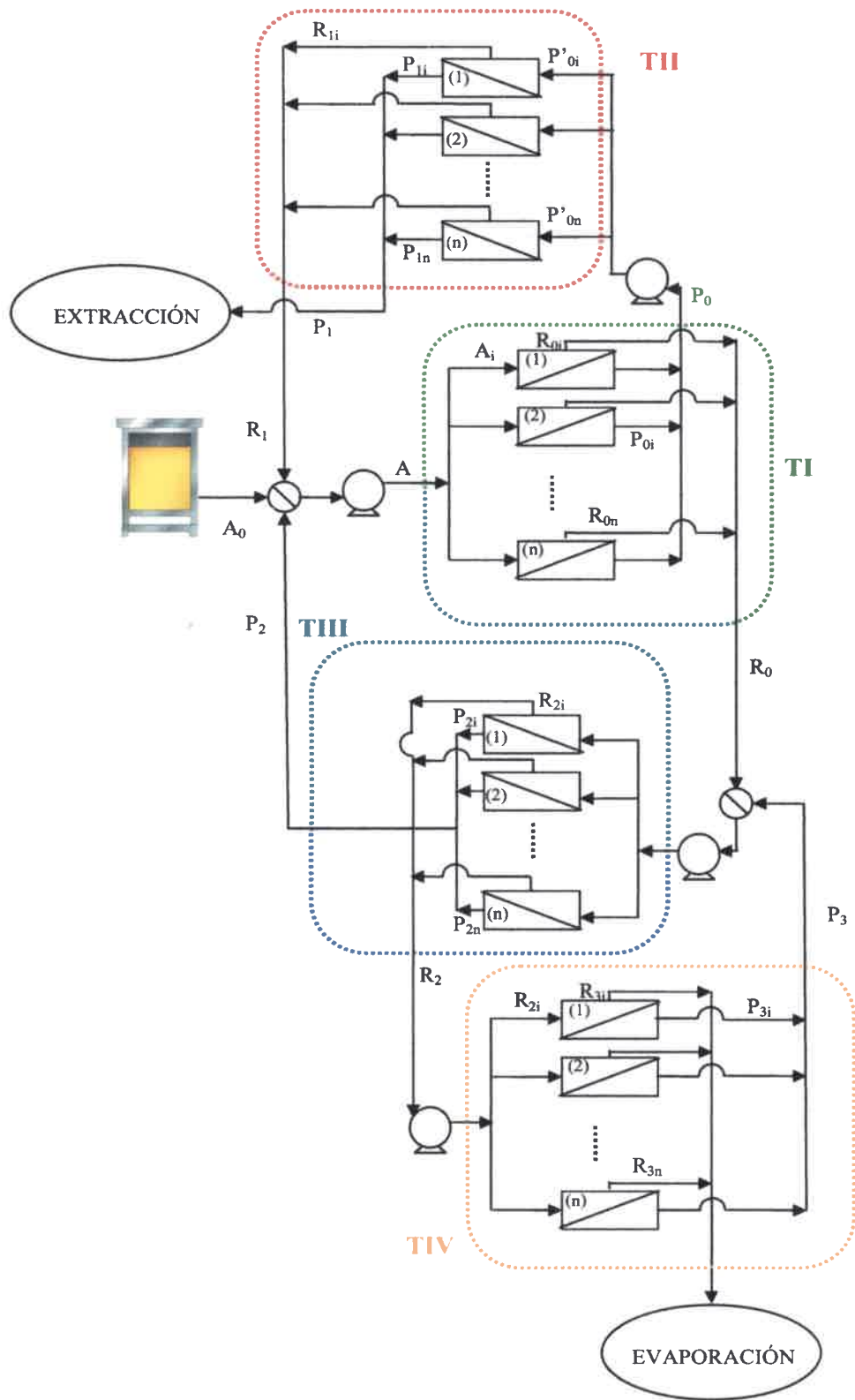


Figura 5-11. Diagrama de flujos para el modelo II de arreglo en cascadas

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

Tabla V-7. Resultados de flujos, a partir de balances de masa

Membrana	PVDF-12SI		PVDF-10SI-1PC		Solsep	
	Tn/h_{aceite}	Tn/h_{hexano}	Tn/h_{aceite}	Tn/h_{hexano}	Tn/h_{aceite}	Tn/h_{hexano}
A ₀	1,85	3,15	1,80	3,20	2,25	2,75
A	2,12	6,37	2,17	6,52	3,87	11,62
A _i	0,42	1,27	0,21	0,62	0,16	0,49
P ₀	0,16	2,72	0,16	2,79	0,85	6,02
P _{0i}	0,03	0,54	0,03	0,46	0,04	0,25
P' _{0i}	0,04	0,68	0,04	0,70	0,15	1,00
R ₀	1,97	3,56	2,00	3,74	3,02	5,61
R _{0i}	0,39	0,73	0,34	0,62	0,13	0,23
R' _{0i}	0,98	1,83	0,50	0,93	0,50	0,94
P ₁	0,04	1,86	0,54	1,53	0,10	1,37
P _{1i}	0,02	0,93	0,01	0,51	0,02	0,22
R ₁	0,11	0,87	0,11	0,78	0,75	4,65
R _{1i}	0,06	0,43	0,03	0,19	0,12	0,77
P ₂	0,17	2,45	0,27	2,57	0,87	4,13
P _{2i}	0,08	1,22	0,25	0,31	0,05	0,24
R ₂	1,89	2,31	1,84	2,24	2,56	2,51
R _{2i}	0,94	1,16	0,37	0,45	0,13	0,17
P ₃	0,10	1,10	0,10	1,09	0,12	1,33
P _{3i}	0,05	0,55	0,05	0,54	0,02	0,27
R ₃	1,80	1,20	1,74	1,16	2,13	1,42
R _{3i}	0,90	0,60	0,87	0,58	0,43	0,28

Estos sistemas híbridos de membranas/destilación, producen un importante ahorro energético frente al proceso convencional de recuperación. En el proceso convencional, cuando procesamos 5 tn/h de miscela del 25% p/p, se deben evaporar 3,75 tn/h de hexano; mientras que en el proceso con membranas se debe evaporar: 1,8-2,1tn/h de hexano para el modelo I y 1,1-1,4 tn/h de hexano para el modelo II.

Tabla V-8. Resultados parámetros de separación

Etapa	Parámetro	PVDF-12SI	PVDF-10SI-1PC	SOLSEP
I	A (m ²)	212,60	230,18	2271,48
	n° módulos	12	13	127
II	A (m ²)	93,60	88,36	178,83
	n° módulos	5	5	10
III	A (m ²)	249,60	296,47	1296,21
	n° módulos	14	17	72
IV	A (m ²)	206,90	392,33	1690,87
	n° módulos	12	22	94

Cálculo de rendimiento de membranas

En los dos modelos propuestos se calculó el rendimiento de las membranas para cada etapa. Para ello se utilizó la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{R_i * x_{Ri}}{A_0 x_{A_0}} \quad (5-13)$$

donde η es el rendimiento del modelo, R_i es el flujo proveniente de la corriente de retenido destinada a evaporación (R_2 para el modelo I y R_3 para el modelo II), A_0 es el flujo de miscela alimentado, x_{Ri} y x_{A_0} son las fracciones molares de las corrientes de retenido final y alimentación respectivamente. En la tabla V-9 se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar que ambos modelos presentan un buen rendimiento presentando valores de $\eta \sim 96\%$ promedio para el modelo I y de η entre el 95-100% para el modelo II.

Tabla V-9. Resultados de rendimiento de los modelos propuestos

Modelo	PVDF-12SI	PVDF-10SI-1PC	SOLSEP
I	95,90	95,90	96,56
II	100	96,78	95,24

En la figura 5-12 se muestra la necesidad de módulos de membranas espiraladas, para las etapas desarrolladas en cada modelo. Dicha figura revela la diferencia que existe entre la membrana comercial y las membranas preparadas en nuestro laboratorio,

CAPÍTULO V: MODELADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE A PARTIR DE MISCELAS ACEITE DE SOJA/HEXANO MEDIANTE CASCADAS DE MEMBRANAS

indicando cómo el impacto del rechazo al aceite y flujo de permeado obtenidos se refleja en el costo de instalaciones.

Estos resultados basados en este modelo simple alientan a continuar el desarrollo de membranas más eficientes para poder competir con el sistema tradicional que se lleva a cabo en OLCA SAIC, Córdoba, Argentina.

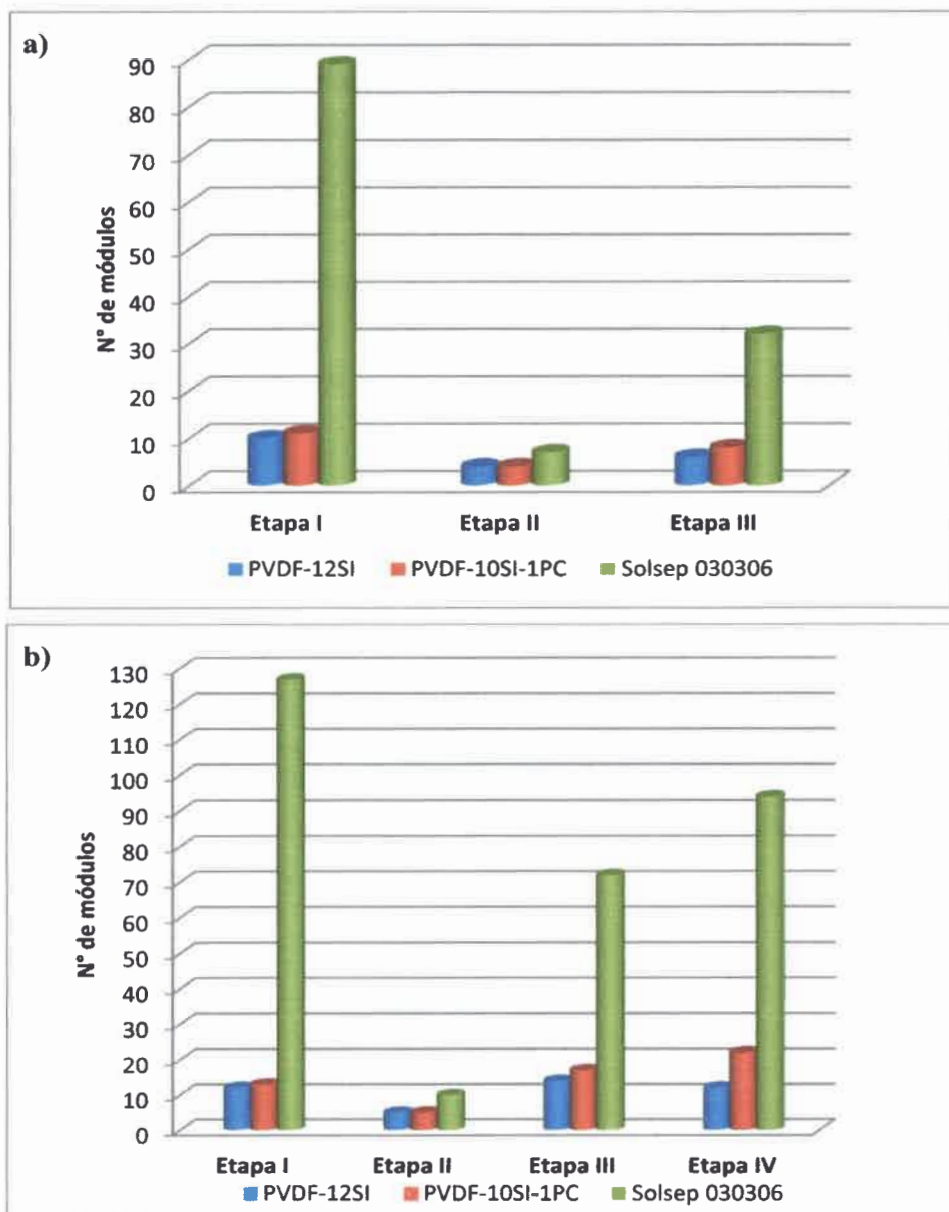


Figura 5-12. Necesidad de módulos en función de las etapas planteadas en cada modelo:

a) Modelo I, b) Modelo II

5.4. Conclusiones

Al diseñar dos modelos de procesos continuos de recuperación de solvente en cascada usando módulos de membranas planas enrolladas en espiral, se observó que:

- Es posible predecir, bajo las limitaciones planteadas, un modelo simple para determinar los módulos requeridos en la recuperación de aceite como un proceso híbrido entre el proceso convencional y el procesamiento con membranas. Este proceso híbrido permite aprovechar gran parte de las instalaciones existentes de producción.
- La retención al aceite y el flujo de permeado poseen un importante impacto en el diseño de las instalaciones.
- Ambos modelos presentaron buenos rendimientos, destacándose el modelo II utilizando membrana PVDF-12SI, el cual presentó un rendimiento del 100%, si se evitan las pérdidas por fugas de la instalación de membrana requerida.
- Para similares rendimientos, en ambos modelos se refleja que la membrana comercial requiere de mayor número de módulos para alcanzar las concentraciones finales deseadas.

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y METAS FUTURAS

6.1. Conclusiones

Los procesos de membranas ofrecen sustanciales ventajas con respecto a los procesos convencionales de separación. Una de ellas es que la separación se puede realizar a temperatura ambiente y por lo tanto, es adecuada para productos sensibles al calor, resultando un producto de mejor calidad. Además, el costo de operación, mantenimiento y mano de obra es menor que en los procesos térmicos; se puede separar en forma continua o discontinua, y permite la combinación con otros procesos. (Tres y col., 2009).

La nanofiltración (NF) en medio no acuoso es un proceso emergente, el cual puede reemplazar sistemas tradicionales de separación de la industria química, farmacéutica y biotecnológica donde se usan solventes orgánicos para la producción de determinados productos.

Al presente, el uso de membranas en el proceso de obtención de aceites vegetales es limitado en comparación con otras industrias. La necesidad de contar con membranas especiales resistentes al ataque de solventes y la gran escala de producción asociada a este tipo de industrias han contribuido negativamente para su utilización.

De los procesos de separación con membranas utilizados en la industria, la NF tiene la ventaja de operar a baja presión comparado con la OI y produce mayores retenciones que la UF. La nanofiltración de solventes orgánicos (OSN) o membranas de nanofiltración resistentes a solventes (SRNF) es un área de gran crecimiento en la tecnología de membranas, debido a su gran potencial y ventajas con respecto a los métodos tradicionales de separación, como destilación o extracción (Volkov, 2009).

Una membrana ideal para la recuperación de solvente debería combinar propiedades específicas, como alta retención de aceite y un flujo de permeado adecuado, así como resistencia mecánica, térmica y química. Pero además, debería poseer una baja retención de ácidos grasos libres (FFA). En la industria aceitera el proceso de desacidificación es importante, no solo para la aceptación de los consumidores de la calidad del producto final, sino también por su impacto económico en el proceso de producción. Los FFA imparten cualidades indeseables al aceite crudo: olor y sabor desagradables. Además, pueden causar corrosión y contaminación cuando los aceites son usados industrialmente e interferir con posteriores procesamientos de los glicéridos si son llevados a cabo conversiones químicas (producción de biodiesel o transesterificaciones).

En el presente trabajo se sintetizaron siete membranas poliméricas SRNF. A modo de comparación, se sumó a este grupo de membranas, una membrana referente de uso comercial SOLSEP 030306.

A todas las membranas se le realiza un estudio tanto de su estabilidad en solventes orgánicos como de los parámetros que afectan: al flujo de miscela aceite/solvente, a la simultánea recuperación de solvente y a la eliminación de ácidos grasos libres; y la optimización de un sistema de cascadas para ser implementado en una industria regional.

Del análisis de los resultados obtenidos y analizados en esta tesis, arribamos a las siguientes conclusiones:

Preparación y caracterización de membranas:

- Se prepararon siete membranas poliméricas SRNF. El polímero seleccionado para la elaboración de la MA fue el PVDF. Para la síntesis de las MC, se seleccionaron los siguientes polímeros teniendo en cuenta las afinidades de los mismos con la solución en estudio: PDMS, AC y PC. Se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de acetato de celulosa en cloroformo, y polidimetilsiloxano, policarbonato y glicerol en hexano. A modo de comparación, se sumó a este grupo de membranas, una membrana referente de uso comercial SOLSEP 030306.

- En la selección de los materiales de la capa selectiva, se debe tener en cuenta la mayor afinidad del material de esta capa con el solvente y el soluto que se desea separar (en este trabajo: hexano y FFA), y una baja afinidad con el soluto (aceite).

- Para la caracterización funcional y química, se realizaron estudios de SEM y EDS:

- SEM: En dicho estudio se observaron imágenes superficiales y de cortes transversales. Las primeras presentan evidencia de zonas en donde el cubrimiento no fue uniforme. Se puede observar en las superficies de las membranas con cubrimiento de goma siliconada, que a mayor concentración de la misma, las superficies se presentan más uniformes. Los cortes transversales de las membranas muestran estructuras típicas de las membranas compuestas, las cuales están formadas por una capa densa que descansa sobre una MA soporte. De los cortes transversales de las membranas cubiertas con goma siliconada, se observa que a medida que aumenta la concentración de PDMS, el espesor de la capa selectiva es mayor. La misma

apreciación puede observarse al comparar las membranas con PC en diferentes concentraciones.

- EDS: Se obtuvieron valores de la relación de peso de los componentes encontrados en cada una de las membranas. Las membranas PVDF-10SI y PVDF-15SI presentan diferentes composición de los elementos en las zonas brillantes y oscuras, esto indicaría que el cubrimiento no fue uniforme en toda la superficie, mientras que las otras membranas muestran un porcentajes similares de los elementos, lo que indicaría un cubrimiento más homogéneo. Sin embargo, tanto la membrana cubiertas con goma siliconada como la PVDF-AC, el Fluor (F) también está presente en mayor o menor medida. Esto último puede deberse a que la técnica EDS puede detectar elementos debido a la penetración de la radiación, como es el caso de membranas con capas selectivas muy delgadas. La membrana de Solsep 030306 presenta además de Si, Ti en superficie.

• Para la caracterización funcional de las membranas, se realizaron estudios de:

- Ángulo de contacto: se puede observar que, excepto la membrana PVDF-AC, todas presentan carácter hidrofóbico, es decir, poseen mayor afinidad con soluciones no acuosas. De las membranas cubiertas con PDMS se observa que a mayor concentración de cubrimiento, el ángulo de contacto aumenta indicando un mayor carácter hidrofóbico. En contraste a estos resultados, la membrana PVDF-AC presentó mayor carácter hidrofílico (ángulo de contacto de 68°).

- Determinación de corte de peso molecular: Se utilizaron los colorantes rosa de bengala y azul de metileno. Las mayores retenciones de rosa de bengala (>90%) se observaron en las membranas PVDF-12SI, PVDF-15SI y PVDF-10SI-2GL.

Del análisis de los parámetros de solubilidad de los solutos (RB y AM), membranas y solvente (etanol), se observó que en las membranas cubiertas con PDMS, los solutos presentan una elevada afinidad por el solvente y una baja interacción con el material de membrana, produciéndose el tamizado de acuerdo a los PM de los solutos. Similares resultados se observaron para la PVDF-AC. Mientras que en las membranas de PVDF-10SI-1PC y PVDF-10SI-2GL las diferencias de los parámetros de solubilidad membrana - soluto se achican, lo que esto indica una mayor afinidad del soluto con la membrana, en particular del colorante RB. Al no conocer el material superficial de la membrana de SOLSEP, no se pudo calcular el parámetro de solubilidad de la membrana.

Permeación de solventes en membranas SRNF:

En este capítulo se estudió el comportamiento de las membranas compuestas preparadas y la membrana comercial (SOLSEP 030306) frente a los solventes orgánicos. Para lo cual se realizaron experiencias de permeación con los diferentes solventes. Los resultados de flujo fueron analizados e interpretados mediante el modelo de flujo viscoso. De este análisis se puede concluir que:

- Todas las membranas estudiadas muestran una dependencia lineal entre el flujo permeado de solvente y el gradiente de presión aplicado, lo que indica que no existe compactación de la membrana en el rango de presión analizado
- Los resultados de permeabilidad hidráulicas para las membranas compuestas mostraron la siguiente tendencia: hexano>etanol>isopropanol, excepto en la PVDF-AC que tiene mayor permeabilidad en todos los solventes, una posible explicación de este comportamiento es que la membrana PVDF-CA tiene mayor tamaño de poro efectivo (menor rechazo de colorantes, %R_{AM}=28,9 y %R_{RB}=62,5) y menor espesor de la capa selectiva (1µm).
- La membrana PVDF-10SI-2PC no permeó etanol e isopropanol, y los flujos obtenidos de permeado de hexano fueron los más bajos, comparados con el resto de las membranas, esto se puede explicar ya que esta membrana posee un espesor de capa efectiva de aproximadamente 12 µm y es una membrana de carácter hidrofóbico ($\theta=112$) por lo cual el único solvente que permeó fue hexano.
- Para un mismo solvente, la permeabilidad aumenta con el aumento de temperatura. Este comportamiento puede ser atribuido a que al aumentar la temperatura se produce una disminución de la viscosidad del fluido y un aumento en la movilidad molecular (del solvente y de las cadenas de polímero), por lo que se produce un aumento en la difusividad. El efecto de la temperatura sobre la permeabilidad fue interpretado adecuadamente mediante la correlación de Arrhenius.
- Se obtuvieron regresiones lineales de los flujos de solventes permeados en función de la presión y la temperatura, para las dos membranas que presentaron mejores características permeoselectivas: PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC. A partir del análisis de los p-valores, se observó que la presión de transmembrana posee mayor significancia en la regresión. Además, del análisis de ANOVA para las

regresiones indican que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%.

Recuperación de solvente y desacidificación a partir de mezclas aceite de soja/hexano utilizando membranas de nanofiltración

En este capítulo se estudió la recuperación de solvente y eliminación simultánea de ácidos grasos libres, a partir de mezclas de aceite de soja/hexano, utilizando las membranas de NF preparadas en nuestros laboratorios y la membrana comercial (Solsep). Arribando a las siguientes conclusiones:

- Del análisis de la influencia de las variables operacionales sobre la permeoselectividad de las membranas se observa que:

- el flujo permeado disminuye con el tiempo, debido al efecto polarización por concentración, disminuyendo muy suavemente a partir de los 40-50 minutos, hasta hacerse prácticamente constante a partir de los 60 minutos (J^*), período a partir del cual se considera que el sistema está operando en estado cuasi-estacionario.
- los flujos permeados en condiciones cuasi-estacionarias aumentan con el incremento de la presión de transmembra, esto indica que en condiciones estables de flujo el proceso de transferencia está operando en la región gobernada por el gradiente de presión. Los resultados fueron analizados e interpretados mediante la aplicación del modelo de resistencias en serie.
- la permeabilidad de la miscela aumenta con el incremento de temperatura. Este comportamiento puede ser atribuido a que al aumentar la temperatura se produce una disminución de la viscosidad del fluido y un aumento en la movilidad molecular (de los componentes de la miscela y de las cadenas de polímero), por lo que se produce un aumento en la difusividad. El efecto de la temperatura sobre la permeabilidad fue interpretado adecuadamente mediante la correlación de Arrhenius.
- la permeabilidad de la miscela disminuye cuando la concentración de aceite en la alimentación aumenta. Un aumento en la concentración de miscela, implica una mayor cantidad de solutos disueltos, por lo que aumenta la polarización por concentración y el ensuciamiento de la membrana, causando un aumento en la resistencia total de la membrana. Este efecto y el aumento de viscosidad en la

miscela, conduce a una disminución en el flujo permeado (J^*) a medida que aumenta la concentración de aceite en la alimentación.

- Las membranas de PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC presentaron el mejor rendimiento en cuanto a la relación flujo permeado y rechazo de aceite para las condiciones operacionales $\Delta p=20$ bar y $T=30^\circ\text{C}$.
- En general la eficiencia de separación de FFA aumentó con el aumento de la presión de transmembra. El mejor rendimiento de separación de FFA y aceite se logró a 15-20 bar donde se alcanzan valores de β_{FFA} mayores a 1,85 (mayor permeación de FFA), y β_{aceite} de 0,2 (mayor retención de aceite). Este comportamiento puede ser atribuido, entre otros factores, a:
 - El peso molecular de los FFA (<300) es menor que el peso molecular del aceite de soja (>900)
 - Las diferentes afinidades de FFA/hexano y aceite/hexano.
- Se obtuvieron regresiones lineales de los flujos de miscelas permeados y porcentajes de retención de aceite en función de la presión y la temperatura, para las dos membranas que presentaron mejores características permeoselectivas: PVDF-12SI y PVDF-10SI-1PC. A partir del análisis de los p-valores, se observó que en general la presión de transmembra posee mayor significancia en la regresión. Además, del análisis de ANOVA para las regresiones indican que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95%.

Modelado del proceso de recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de soja/hexano, mediante cascadas de membranas

Al diseñar dos modelos de procesos continuos de recuperación de solvente en cascada usando módulos de membranas planas enrolladas en espiral, se observó que:

- Es posible predecir, bajo las limitaciones planteadas, un modelo simple para determinar los módulos requeridos en la recuperación de aceite como un proceso híbrido entre el proceso convencional y el procesamiento con membranas.
- La retención al aceite y el flujo de permeado poseen un importante impacto en el diseño de las instalaciones.
- Ambos modelos presentaron buenos rendimientos, destacándose el modelo II utilizando membrana PVDF-12SI, el cual presentó un rendimiento del 100%

- Para similares rendimientos, en ambos modelos se refleja que la membrana comercial requiere de mayor número de módulos para alcanzar las concentraciones finales deseadas.

En función de los resultados experimentales presentados se puede concluir que se lograron sintetizar membranas SRNF con mejores características permeoselectivas que la membrana comercial (SOLSEP 030306), logrando una simultánea recuperación de solvente y desacidificación del aceite a partir de miscelas aceite de soja/hexano. Por esta razón se considera que la tecnología de membranas es un proceso eficiente en el tratamiento de miscelas aceite/hexano, frente a los procesos tradicionales.

6.2. Metas futuras

En esta tesis se han abordado aspectos importantes de la optimización del proceso de nanofiltración aplicado a la simultánea recuperación de solventes y desacidificación de aceite a partir de mezclas aceite de soja/hexano. Existen varias líneas para continuar estudiando:

- La preparación de nuevas membranas de NF con propiedades resistentes a solventes. Aún se deben investigar nuevas técnicas de cubrimiento de membranas que pueden resultar más efectivas a la hora de preparar membranas SRNF.
- El desarrollo de un modelo matemático capaz de interpretar el transporte de solvente/soluto a través de la membrana, involucrando las interacciones soluto-solvente-membrana.
- El diseño de un proceso continuo de recuperación de solvente en cascadas, utilizando módulos de membranas espiraladas, pero considerando que la concentración varía punto a punto a lo largo del módulo (mecanismo del tipo flujo pistón) y planteando un sistema de ecuaciones diferenciales adecuado que permita conocer el comportamiento real del flujo a través de la membrana.

6.3. Difusión de resultados

6.3.1. Publicaciones en revistas

- L. Firman, N. A. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 431, p. 187–196 (2013) (FI: 4,35).
- “PVDF/PMMA Membranes for Lemon Juice Clarification”. Firmán, L.; Pagliero C.; Ochoa, A.; Marchesse, J. *Desalination and Water Treatment* (DESWATER) (Aceptado en abril de 2014).

6.3.2. Publicaciones en congresos nacionales e internacionales

- Cecilia Pagliero, Leticia Firmán, Ariel Ochoa, José Marchese. “Obtención de jugo de naranja con alto contenido nutricional utilizando Microfiltración tangencial” Actas del congreso internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, p36, pág 103, N° 2006, Córdoba, Argentina 2006
- C. Pagliero, L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese “Effect of operational on fouling at the clarification of orange juice” EUROMEMBRANE 2009 Conference, Septiembre 6-10-2009, Montpellier, France.
- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Preparación de membranas compuestas de PVDF-Silic para la recuperación de solvente desde miscelas Aceite/Hexano”. VII Ibero-American Conference on Membrana Science and Technology, Abril 11-14, 2010, Cintra-Portugal. PB41, pág. 297.
- Firmán L.R., Ochoa N.A., Marchese J. y Pagliero C.L. “Tecnología de membranas aplicada a la recuperación parcial de solvente a partir de mezclas de aceite de soja/hexano”. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ) Septiembre 26-29, 2010. Mar del Plata- Argentina. N° 1055, pág. 234-235
- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Desarrollo de membranas de nanofiltración para la simultánea recuperación de solvente y deacidificación de aceite de soja”. XXV Interamerican Congress of Chemical Engineering & XVIII Chilean Congress of Chemical Engineering. Aprobado en modo de presentación oral los días 14-17 de noviembre de 2011. Santiago-Chile.

- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Membranas de nanofiltración para el tratamiento de aceite de soja. Parte I: Síntesis y caracterización de membranas resistentes a hexano”. VIII Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM-2012), 24-27 de abril de 2012, Salta, Argentina.
- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Membranas de nanofiltración para el tratamiento de aceite de soja. Parte II: Recuperación de hexano y desacidificación”. VIII Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM-2012), 24-27 de abril de 2012, Salta, Argentina.
- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Diseño del proceso de recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de soja/hexano mediante cascadas de membranas”. VIII Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM-2012), 24-27 de abril de 2012, Salta, Argentina.
- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Síntesis y caracterización de membranas de NF resistentes a solventes: Recuperación de solvente y desacidificación de mezclas aceite de soja/hexano”. VII Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ 2013), 20 al 23 de octubre de 2013, Rosario, Argentina.
- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Optimización del proceso continuo en cascada, para la recuperación de solvente a partir de mezclas aceite de soja/hexano usando módulos de membranas espiraladas”. IX Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM-2014), 25-28 de mayo de 2014, Santander, España.
- M. Masuelli, L. Firman, J. Marchese, N.A. Ochoa. “Ultrafiltration of oil/water emulsion with PVDF/Cation exchange resin membranes”. IX Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM-2014), 25-28 de mayo de 2014, Santander, España.
- L. Firmán, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero. “Preparación de nuevas membranas resistentes a solventes: Recuperación parcial de solvente y desacidificación de aceite”. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 14° SAM-CONAMET. 21 a 24 de octubre de 2014, Santa Fé, Argentina.

6.3.3. Premios y distinciones

Premio obtenido por la mejor presentación Poster durante el VIII Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membranas: “Diseño del proceso de recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de soja/hexano mediante cascadas de membranas” Salta, 27-4-2012.



REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Ahn K.H., Song K.G., Cha H.Y., Yeom I.T. "Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration". *Desalination* 122, p. 77-84 (1999).
- Alkhatim H.S., Alcaina M.I, Soriano E., Iborra M.J., Lora J., Arnal J. "Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranas". *Desalination* 119 p. 177-184 (1998).
- Almanoz M. C. "Membranas cerámicas de microfiltración: preparación, caracterización y aplicaciones". Trabajo de Tesis Doctoral. Universidad Nacional de San Luis (UNSL). Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. San Luis, San Luis, Argentina (2009)
- Amar N.B., Kechaou N., Palmeri J., Deratani A., Sghaier A. "Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry" *Journal of Hazardous Materials* 170, p. 111–117 (2009).
- Araki M.S., Coutinho C.M., Gonçalves A.G, Viotto L.A. "Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane". *Separation and Purification Technology* 71, p. 13-21 (2010)
- Ben-Boudinar M., Hanbury W.T., Avlonitis S. "Numerical simulation and optimization of spiral wound modules". *Desalination* 86, p. 273-290 (1992).
- Bhanushali D, Kloos S, Kurth CD, Bhattacharyya D. "Performance of solvent-resistant membranes for nonaqueous system: solvent permeation result and modeling". *Journal of Membrane Science* 189, p. 1-21 (2001).
- Bhanushali D, Kloos S, Bhattacharyya D. "Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous system: experimental result and the role of the solute-solvent coupling". *Journal of Membrane Science* 208, p. 343-359 (2002).
- Bhattacharyya D., Williams M.E., Ray R.J., McCray S.B. "Reverse osmosis: Design". In Ho, W.S.W. and Sirkar K.K., editors, *Membrane Handbook*, chapter 23, Van Nostrand Reinhold (1992).

- Bhosle B.M., Subramanian R. "New approaches in deacidification of edible oils- a review". *Journal of food engineering* 69, p. 481-494 (2005).
- Binning G., Quate C.F., Gerber C. "Atomic Force Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* 56 930 (1986).
- Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N. "Transport Phenomena". John Wiley, New York (1960).
- Buonomenna M.G., Golemme G., Jansenb J.C., Choi S.H. "Asymmetric PEEKWC membranes for treatment of organic solvent solutions". *Journal of Membrane Science* 368, p. 144–149 (2011).
- Cai W., Sun Y., Piao X., Li J., Zhu S. "Solvent Recovery from Soybean Oil/Hexane Miscella by PDMS Composite Membrane". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(4), p. 575-580 (2011)
- Cheryan, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, CRC. Press, Boca Raton, FL (1998).
- Coker D.T., Freeman B.D. and Fleming G.K. "Modeling multicomponent gas separation using hollow-fibre membrane contactors". *AIChE Journal*, 44, p. 1289-1302 (1998).
- Coutinho C.M., Chiu M.C., Basso R.C., Ribeiro A.P.B, Gonçalves L.A.G., Viotto L.A. "State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review". *Food Research International* 42, p. 536-550 (2009).
- Cuartas-Uribe B., Acaina-Miranda I., Soriano-Costa, Mendoza-Roca J.A., Iborra-Clar M.I., Lora-García J. "A study of the separation of lactose from whey ulafiltration ermeate using nanofiltration". *Desalination* 241244_255 (2009).
- Cuperus F. P., van Gemert R. W., Derksen J. T. P. "Recovery of extraction solvents using membrane technology". *AOCS Congress Istanbul*, Septiembre 1996.

REFERENCIAS

- Darvishmanesh S., Buekenhoudt A., Degrève J., Van der Bruggen B. "General model for prediction of solvent permeation through organic and inorganic solvent resistant nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science* 334, p. 43–49 (2009).
- Darvishmanesh, S., Degreve J., VanderBruggen B. "Mechanism of solute rejection in solvent resistant nanofiltration: the effect of solvent on solute rejection". *Phys.Chem.Chem.Phys.*12, 13333 (2010).
- Darvishmanesh S., Robberecht T., Luis P., Degrève J., Van der Bruggen B. "Performance of Nanofiltration Membranes for Solvent Purification in the Oil Industry". *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, DOI 10.1007/s11746-011-1779 (2011).
- El-Halwagi M.M. "Synthesis of reverse osmosis networks for waste reduction". *AIChE Journal* 38, p. 1185-1198 (1992).
- Endre F. Sipos & Bernard F. Szuhaj. "Aceite de soja. Composición y propiedades físicas". *Libro de Oro de A&G -10 Aniversario. Ediciones 1-41, p. 52-58, Diciembre (2000)*
- Eyraud Ch., "Summer School on Membrane Science and technology". Cadarache, Francia (1984).
- Eriksson P.K., Lien L.A., Green D.H. "Membrane technology for treatment of wastes containing dissolved metals". *Extr. Process. Treat. Minimization Wastes, Proc. 2nd Int. Symp.* 649 (1996).
- Evangelista F. and Jonsson G. Optimal design and performance of spiral-wound modules II: analytical method. *Chemical Engineering Communications* 72, p. 83-94, 1988.
- Eyraud Ch., "Summer School on Membrane Science and technology". Cadarache, Francia (1984).
- Firman L.R., Ochoa N.A., Marchese J., Pagliero C.L. "Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science* 431, p. 187–196 (2013).

- Fornasero M. L., Marenchino R. N., Pagliero C. L. "Deacidification of Soybean Oil Combining Solvent Extraction and Membrane Technology". *Advances in Materials Science and Engineering* Volume 2013, Articulo ID 646343 (2013).
- Geens J., Van der Bruggen B., Vandecasteele C. "Transport model for solvent permeation through nanofiltration membranes". *Separation and Purification Technology* 48, p. 255–263 (2006).
- Geraldes V., Pinho M.N. "Process water recovery from pulp bleaching effluents by an NF/ED hybrid process". *Journal of Membrane Science* 102, p. 209-21(1995).
- Guizard C., Ayrat A., Julbe A. "Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes". *Desalination* 147, p. 275-280 (2002).
- Hong S.U., Bruening M.L. "Separation of amino acid mixtures using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science* 280, p. 1–5 (2006).
- Ibarz A., Barbosa-Cánovas G.V., "Units Operations in Food Engineering", CRC Press, Estados Unidos (2002).
- Ji W. Hilaly A., Sikdar S., Hwang S. "Optimization of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic components from water". *Journal of Membrane Science* 97, p. 109-125 (1994).
- Johnson L.A & Lusas L.D. "Comparison of Alternative Solvents for Oils extraction". *JAOCS*, vol. 60, no. 2, Febrero (1983).
- Kale V., Katikaneni S.P.R. y Cheryan M. Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent. Extraction and Membrane Technology. Paper no. J8957 in *JAOCS* 76, p. 723–727 (1999).

REFERENCIAS

- Koris A. y Vatai G. "Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration". *Desalination* 148, p. 149-153 (2002).
- Koseoglu S.S., Engengau D.E. "Membrane Applications and Research in the Edible Oil Industry. An assessment". *Journal of American Oil Chemists' Society*, 67 4, p. 239-249 (1990).
- Krovvidi K.R., Kovalli A.S., Venury S. and Khan A.A. Approximate solutions for gas permeators separating binary mixtures. *Journal of Membrane Science*, 66, p. 103-118 (1992).
- Lai L.L., Soheili K.C., Artz W.E. "Deacidification of soybean oil using membrane processing and subcritical carbon dioxide". *J. Am. OilChem. Soc.* 85, p. 189-196 (2008).
- Lin K.F. "Bromide separation and concentration using semipermeable membranes". US005458781A (1995).
- Lin L., Rhee K.C., Koseoglu S.S. "Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization". *Journal of Membrane Science* 134, p. 101-108 (1997).
- Lusas E.W. y Gregory S.R. "Nuevos solventes y extractores". *A&G N°61 Tomo XV, Vol.4* 630-647, Diciembre (2005).
- Lusas E. W., Watkins L.R. y Rhee K. C. "Separación de grasas y aceites por extracción con solvente: Métodos no tradicionales. Parte II". *Libro de Oro de A&G-10 Aniversario*. Ediciones 1-41, p. 516-528, Diciembre (2000).
- Macanás de Benito J. "Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímica". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona (2006).

- Machado DR, Hasson D, Semiat R. "Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I. Investigation of parameters affecting solvent flux". *J. Membrane Sci.* 163, p. 93-102 (1999).
- Machado D, Hasson D, Semiat R. "Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part II. Transport model". *Journal of Membrane Science* 166, p. 63-69 (2000).
- Manjula S., Subramanian R. "Simultaneous degumming, dewaxing and decolorizing crude rice bran oil using nonporous membranes". *Separation and Purification Technology* 66, p. 223–228 (2009).
- Marchese J., Pagliero C., Acosta A., Campderrós M., Ochoa N. "Membranas-Procesos con membranas". Editorial Universitaria (UNSL). San Luis, Argentina (1995).
- Martinez F rez A., "Obtención de oligosacáridos de leche de diferentes especies por tecnología de membranas". Tesis doctoral, Universidad de Granada (España), ISBN 978-84-338-4711-9 (2004).
- Miyagi A., Nabetani H., Subramanian R. "Purification of crude fatty acids using a PDMS-based composite membrane". *Separation and Purification Technology* 77, p. 80–86 (2011)
- Mulder M. "Basic Principles of Membrane Technology". Segunda edici n, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-Londres, (1996).
- Nollet A. *Le ons de physique-experimentale*, Hippolyte-Louis Guerin, Paris. (1748).
- Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura, "Advanced Membrane Technology and Applications", A John Wiley & Sons, Inc., Publication. Hoboken, New Jersey (2008).

REFERENCIAS

- Ochoa N., Pagliero C., Marchese J., Mattea M. "Ultrafiltration of vegetable oils. Degumming by polymeric membranas". *Separation and purification technology* 22-23, p. 417-422 (2001).
- Ogieglo W., van der Werf H., Tempelman K., Wormeester H., Wessling M., Nijmeijer A., Benes N.E. "n-Hexane induced swelling of thin PDMS films under non-equilibrium nanofiltration permeation conditions, resolved by spectroscopic ellipsometry". *Journal of Membrane Science* 437, p. 313–323 (2013).
- Ohya H. and Taniguchi Y. Analysis of reverse osmosis characteristics of Roga-400 spiral-wound modules. *Desalination*, 16, p. 359-373 (1975).
- Ortega L.M., Lebrun R., Noël I.M., Hausler R. "Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents". *Separation and Purification Technology* 44, p. 45–52 (2005).
- Ortega L.M., Lebrun R., Blais J.F., Hausler R. "Removal of metal ions from an acidic leachate solution by nanofiltration membranas". *Desalination* 227, p. 204–216 (2008).
- Ortiz Jerez, Mónica Jimena; Vélez Pasos, Carlos Antonio y Mejía, Edinson Franco. "Mathematical models of membrane fouling in cross-flow micro-filtration". *Revista Ingeniería e investigación* Vol. 28 N°. 1, p. 123-132 (2008).
- Owen G., Bandi M., Howell J.A., Churchouse S.J. "Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment". *Journal of Membrane Science* 102, p. 77-91 (1995).
- Pagliero C., Ochoa N., Marchese J., Mattea M. "Vegetable oils degumming with polyimide and polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranas". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, p. 148-152 (2004).

- Pagliari C., Ochoa N., Marchese J., Mattea M. "Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil". *Journal of Food Engineering* 78, p. 194-197 (2007).
- Palacios Martinez L. "Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas". Tesis doctoral. Universidad de Valladolid (1999).
- Pan C.Y. "Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes". *AIChE Journal*, 29 (1983).
- Pereyra A.M.M. "Characterization of polymeric membranas for non-aqueous separations". Portugal. ISBN: 978-90-386-1148-8 (2007).
- Perry, R. *Biblioteca del Ingeniero Químico, Séptima Edición, Datos Físicos y Químicos* (1999).
- Postel S., Spalding G., Chirnside M., Wessling M., "On negative retentions in organic solvent nanofiltration", *Journal of Membrane Science* 447, p. 57-65 (2013).
- Qi R. and Henson M.A. Approximate modeling of spiral-wound gas permeators. *Journal of Membrane Science*, 121, p. 11-24 (1996).
- Qi R. and Henson M.A. Modelling of spiral-wound permeators for multicomponent gas separations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, p. 2320-2331 (1997).
- Qi R. and Henson M.A. Optimal design of spiral-wound membrane networks for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 148, p. 71-89 (1998).
- Qi R. and Henson M.A. Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming. *Computers and Chemical Engineering*, 24, p. 2719-2737 (2000).

REFERENCIAS

- Radjenovic J., Petrovic M., Ventura F., Barcelo D. "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment". *waterresearch* 42, p. 3601–3610 (2008).
- Rafe A. & Razavi S.M.A. "Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane". *Desalination* 236, p. 39–45 (2009).
- Raman L.P., Cheryan M., Rajagopalan N. "Deacidification of Soybean Oil by Membrane Technology". *JAOCS* 73 2 219-224 (1996).
- Rautenbach R. and Dahm W. "Design and optimization of spiral-wound and hollow- fiber RO-modules. *Desalination*, 65, p. 259-275 (1987).
- Rautenbach R. and Albrecht R. "Membrane Processes". John Wiley & Sons, Chichester (1989).
- Ravanchi M.T., Kaghazchi T., Kargari A. "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review". *Desalination* 235, p. 199–244 (2009).
- Ribeiro A.P.B., Moura J.M.L.N., Gonçalves L.A.G., Petrus J.C.C., Viotto L.A. "Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes". *Journal of membrane Science* 282, p. 328-336 (2006).
- Ribeiro A.P.B, Bei N., Gonçalves L.A.G., Petrus J.C.C., Viotto L.A. "The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane". *Journal of food engineering* 87, p. 514-521 (2008).
- Riera-Torres M., Gutierrez-Bouzán C., Crespi M. "Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents" *Desalination* 252, p. 53–59 (2010).
- Robinson J.P., Tarleton E.S., Millington C.R., Nijmeijer A. Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranas. *Journal of Membrane Science* 230, p. 29–37 (2004).

- Rosa M.J., Pinho M.N. "The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents". *Journal of Membrane Science* 102, p. 155-161 (1995).
- Rosa M.J., Pinho M.N. Membrane surface characterisation by contact angle measurements using the immersed method *Journal of Membrane Science* 131, p. 167-180 (1997)
- Saavedra A. y Romero J. Síntesis y Caracterización de Membranas de Ultrafiltración (Documento 4). Depto. De Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile.
- Sablani S.S, Goosena M.F.A, Al-Belushi R., Wilf M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination* 141, p. 269-289 (2001).
- Santamaria M. "Industria alimentaria Tecnologías emergentes". Els autors, Edicions UPC (2005).
- Saravanan M., Bhosle B.M., Subramanian R. "Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane". *Journal of Food Engineering* 74, p. 529-535 (2006).
- Sarrade S.J., Rios G.M., Carlès M. "Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation Applications to natural products". *Separation and Purification Technology* 14, p. 19-25 (1998).
- Seth S., Agrawal Y.C., Ghosh P.K., Jayas D.S., Singh B.P.N. "Oil extraction rates of soya bean using isopropilo alcohol as solvent". *Biosystems Engineering* 97, p. 209-217 (2007).
- Silva P., Han S., Livingston A.G. "Solvent transport in organic solvent nanofiltration membranas". *Journal of Membrane Science* 262, p. 49-59 (2005).
- Srinivas B.K. and El-Halwagi M.M. "Optimal design of pervaporation systems for waste reduction. *Computers and Chemical Engineering*, 17:957-970, 1993.

REFERENCIAS

- Snape J. B., Nakajima, M. "Processing of agricultural fats and oils using membrane technology". *Journal of Food Engineering* 30, p. 1–41 (1996).
- Staffie N. "Poly (dimetil siloxane)-based composite nanofiltration membranas for non-aqueous applications". Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands. ISBN 90-365-2112-2 (2004).
- Stamatialis D.F., Stafie N., Buadu K., Hempenius M., Wessling M. "Observations on the permeation performance of solvent resistant nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 279 424–433 (2006).
- Subramanian R., Nakajima M. "Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oil" *JAACS* 74 8 971 (1997).
- Subramanian R., Nakajima M., Kawakatsu T. "Processing of vegetable oils using polymeric composite membrane". *Journal of Food Engineering*, 38, 41–56 (1998).
- Tessendorf S., Gani R., Michelsen ML. "Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems". *Chemical Engineering Science* 54, p. 943-955 (1999).
- Timmer J.M.K., Speelmans M.P.J., van der Horst H.C. "Separation of amino acids by nanofiltration and ultrafiltration membranas". *Separation and Purification Technology* 14, p. 133–144 (1998).
- Três M.V., Mohr S., Corazza L.M., DiLuccio M., Oliveira J.V. "Separation of *n*-butane from soybean oil mixtures using membrane processes". *Journal of membrane science* 333, p. 141-146 (2009).
- Van der Bruggen B., Schaep J., Maes W., Wilms D., Vandecasteele C. "Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground Waters". *Desalination* 117, p. 139-147 (1998).

- Van der Bruggen B., Daems B., Wilms D., Vandecasteele C. "Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry". *Separation and Purification Technology* 22-23, p. 519–528 (2001).
- Van der Bruggen B., Geens J., Vandecasteele C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane. *Chemical Engineering Science* 57, p. 2511–2518 (2002).
- Van der Bruggen B., Curcio E., Drioli E. "Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology". *Journal of Environmental Management* 73, p. 267–274 (2004).
- Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K., *Properties of Polymers*, Elsevier, The Netherlands, p. 189–227 (2009).
- Volkov A.V., Parashchuk V.V., Stamatialis D.F., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Wessling M. "High permeable PTMSP/PAN composite membranes for solvent nanofiltration" *Journal of Membrane Science* 333, p. 88–93 (2009).
- Wang W., Fenjuan X., Wanqin J., Namping X., "Solvent resistant nanofiltration membranes". *Prog. Chem.* 19 (10), p. 1592–1597 (2007).
- Williams M.E. "A Brief Review of Reverse Osmosis Membrane Technology". EET Corporation and Williams Engineering Services Company, Inc. (2003).
- Wu J.C. & Lee E. "Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes". *Journal of Membrane Science* 154, p. 251-259 (1999).
- Zapata Montoya J.E., "Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración". Tesis doctoral, Universidad de Granada (España), Instituto de biotecnología, ISBN 978-84-338-4111-7 (2006).

REFERENCIAS

- Zhao Y., Yuan Q. Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in methanol solutions. *Journal of Membrane Science* 280, p. 195–201 (2006).
- Zwijenberg H.J., Krosse A.M., Ebert K., Peinemann K.V., Cuperus F.P. “Acetone- Stable Nanofiltration Membranes in Deacidifying Vegetable Oil”. *JAOCS* 76 1, p. 83-87 (1999).

Anexos

ANEXO A-I

Curvas de calibración para rosa de bengala y azul de metileno en etanol

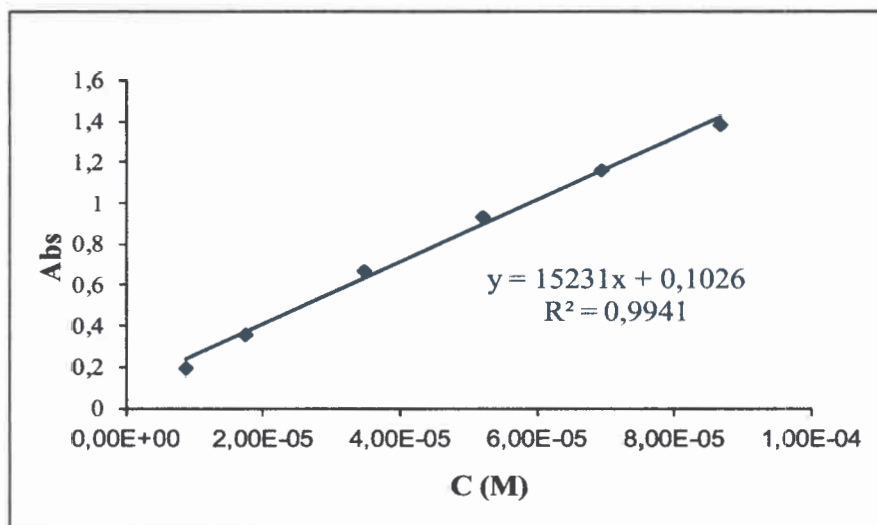


Figura A1-1. Curva de calibración para Rosa de Bengala en etanol (548 nm)

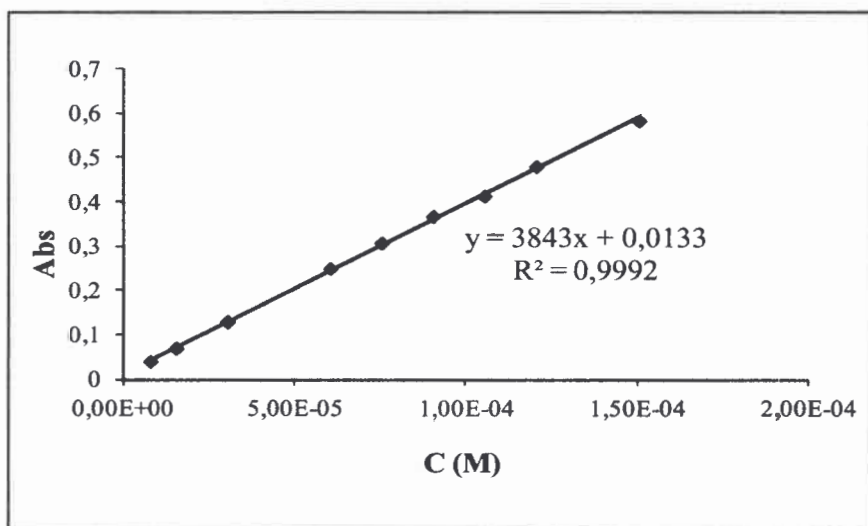


Figura A1-2. Curva de calibración para el Azul de Metileno en etanol (664 nm)

ANEXO A-II

Cálculo de parámetros de solubilidad

Con el fin de analizar la afinidad soluto/solvente y soluto/membrana en la eficiencia de separación de aceite y FFA, se determinó el parámetro de solubilidad (δ_i) (Lai y col., 2008; Darvishmanesh y col., 2010) mediante el método de contribución de grupos (Van Krevelen y col., 2009), utilizando la siguiente ecuación:

$$\delta_i = \left(\frac{\sum E_c}{\sum V} \right)^{1/2} \quad \text{AII-1}$$

donde E_c y V son la energía cohesiva molar y el volumen molar respectivamente.

En la tabla AII-1 se pueden observar los datos de $\sum(E_c)$, $\sum(V)$ y δ_i para: los componentes de las membranas, solventes y componentes del aceite de soja.

Tabla AII-1. Parámetros de solubilidad en membranas, solventes, aceite desgomado y FFA

Componentes	Wt %	$\sum E_c$ (J/mol)	$\sum V$ (cm ³ /mol)	δ_i (MPa ^{1/2})
Silic		16,157	70,8	15,10
Acetato de Celulosa		171,164	169,8	31,75
Policarbonato		78,720	191,5	20,27
Glicerol	92,09	78,860	70,2	33,51
PVDF		14,790	32,9	21,20
PVDF-10SI-1PC				15,57
PVDF-10SI-2GL				18,23
Rosa de Bengala	1.017	197,672	435,9	21,29
Azúl de metileno	374	123,890	219,0	23,78
Etanol	46,07	31,500	62,6	22,43
Hexano	86,18	29,180	131,4	14,90

Triglicéridos	98,5			18,9
Trioleína		293,792	781,2	
Trinoleína		290,012	651,6	
Trioestearina		297,572	910,8	
FFA	0,5			17,9
Ácido Oléico	0,12	110,120	314,4	
Ácido Linolénico	0,035	107,600	304,0	
Ácido Linoléico	0,265	108,860	309,2	
Ácido Palmitoléico	1,56e-3	100,240	282,2	
Ácido Laurico	5,20e-4	81,740	223,0	
Ácido Mirístico	1,05e-3	91,620	255,2	
Ácido Palmítico	0,056	101,500	287,4	
Ácido Esteárico	0,020	111,380	319,6	
Ácido Araquídico	1,05e-3	121,260	351,8	
Esteroles	0,33	135,310	301,2	
Tocoferoles	0,18	152,831	285,0	
Escualeno	0,014	138,800	263,0	

ANEXO A-III

Resultados experimentales de flujo de solventes

Tabla AIII-1. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	3,35	2,14	18,78
	10	8,41	4,15	32,92
	15	15,80	6,16	71,20
	20	21,09	10,77	74,87
40	5	6,44	4,11	20,92
	10	12,91	6,33	34,29
	15	21,42	8,38	63,37
	20	26,32	13,48	78,59
50	5	7,06	4,48	25,81
	10	14,35	7,03	47,63
	15	25,24	9,99	78,99
	20	31,59	16,19	94,90

Tabla AIII-2. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-12SI)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	3,01	3,28	13,5
	10	5,62	4,66	24,2
	15	8,77	5,61	34,3
	20	14,79	7,81	47,7
40	5	3,70	3,82	15,7
	10	7,12	5,2	27,0
	15	10,41	6,57	34,5
	20	19,61	9,86	57,2
50	5	5,48	4,52	14,2
	10	11,09	6,72	28,0
	15	17,67	8,97	41,9
	20	33,83	12,53	65,1

Tabla AIII-3. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-15SI)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	4,65	-	-
	10	7,53	4,90	26,6
	15	13,97	-	-
	20	19,3	12,40	49,5
	30	-	22,90	73,5
40	5	5,75	-	-
	10	10,27	7,90	34,3
	15	14,65	-	-
	20	22,87	14,00	56,4
	30	-	22,90	76,8
50	5	6,16	-	-
	10	12,60	7,21	48,6
	15	16,16	-	-
	20	26,71	13,78	63,9
	30	-	31,27	89,9

Tabla AIII-4. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI-1PC)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	2,33	1,81	12,71
	10	3,15	2,03	23,75
	15	7,53	2,75	32,90
	20	13,56	3,29	48,88
40	5	3,70	2,18	14,79
	10	6,85	2,34	25,35
	15	8,77	3,70	34,35
	20	15,62	4,11	42,96
50	5	4,52	2,97	13,43
	10	7,94	3,29	26,32
	15	13,01	4,38	34,11
	20	26,42	5,55	45,13

Tabla AIII-5. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI-2PC)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	-	-	5,04
	10	-	-	7,42
	15	-	-	9,52
	20	-	-	12,70
40	5	-	-	5,0
	10	-	-	7,97
	15	-	-	11,46
	20	-	-	13,30
50	5	-	-	4,52
	10	-	-	9,31
	15	-	-	11,33
	20	-	-	14,77

Tabla AIII-6. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-10SI-2GL)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	0,70	0,64	3,29
	10	1,08	0,69	7,48
	15	1,68	0,90	13,15
	20	2,53	1,75	21,95
40	5	0,95	0,59	4,28
	10	1,37	0,86	10,07
	15	2,13	1,14	16,87
	20	3,12	2,51	25,49
50	5	1,55	1,20	5,52
	10	2,19	1,37	11,81
	15	3,74	2,00	20,64
	20	7,11	2,93	39,86

Tabla AIII-7. Resultados experimentales de flujos de solvente (PVDF-AC)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	3,92	6,44	25,2
	10	7,38	13,56	39,3
	15	11,46	23,29	61,9
	20	17,24	36,49	119,7
40	5	4,58	9,59	31,5
	10	9,22	18,49	63,4
	15	14,06	23,42	80,8
	20	22,06	41,64	167,3
50	5	7,05	16,03	58,9
	10	11,65	28,33	114,8
	15	16,92	45,35	190,9
	20	24,37	75,73	230,9

Tabla AIII-8. Resultados experimentales de flujos de solvente (SOLSEP 030306)

T (°C)	Δp (bar)	J (Lm ² h ⁻¹)		
		Etanol	Isopropanol	Hexano
30	5	3,94	3,98	6,7
	10	6,63	7,04	12,3
	15	10,96	11,11	16,4
	20	15,62	16,29	21,8
40	5	5,37	5,37	8,2
	10	11,18	11,18	13,53
	15	16,33	16,33	22,14
	20	22,93	25,15	36,9
50	5	6,08	6,08	9,5
	10	11,89	11,89	14,5
	15	17,31	17,31	23,5
	20	29,86	29,86	41,0

ANEXO A-IV

Ley de Darcy para solventes

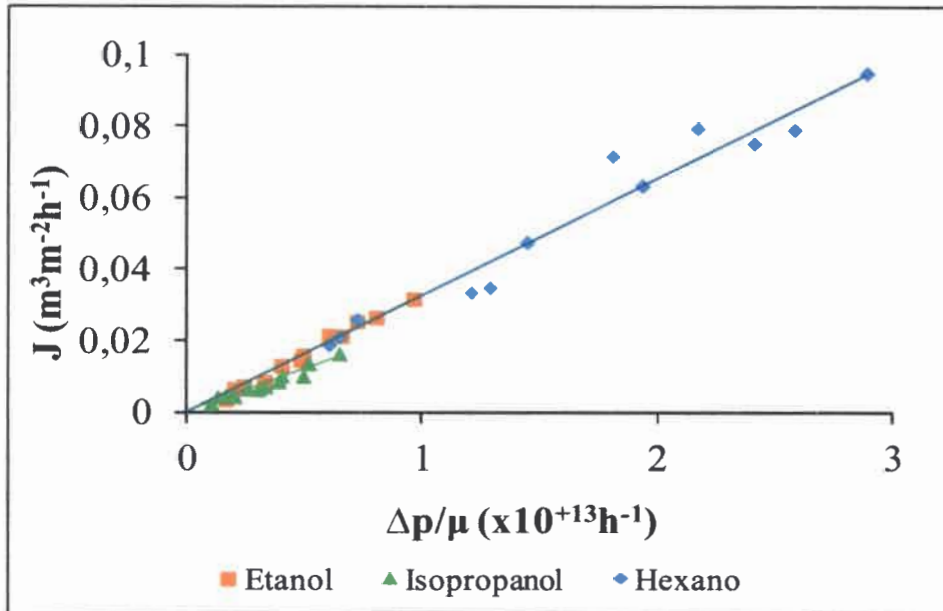


Figura A4-1. Ley de Darcy para solventes (PVDF-10SI)

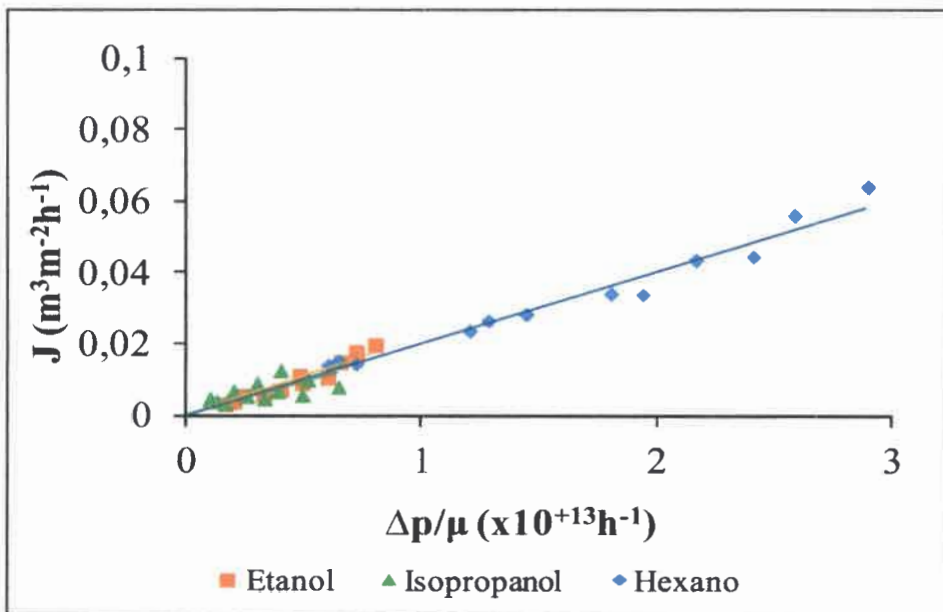


Figura A4-2. Ley de Darcy para solventes (PVDF-12SI)

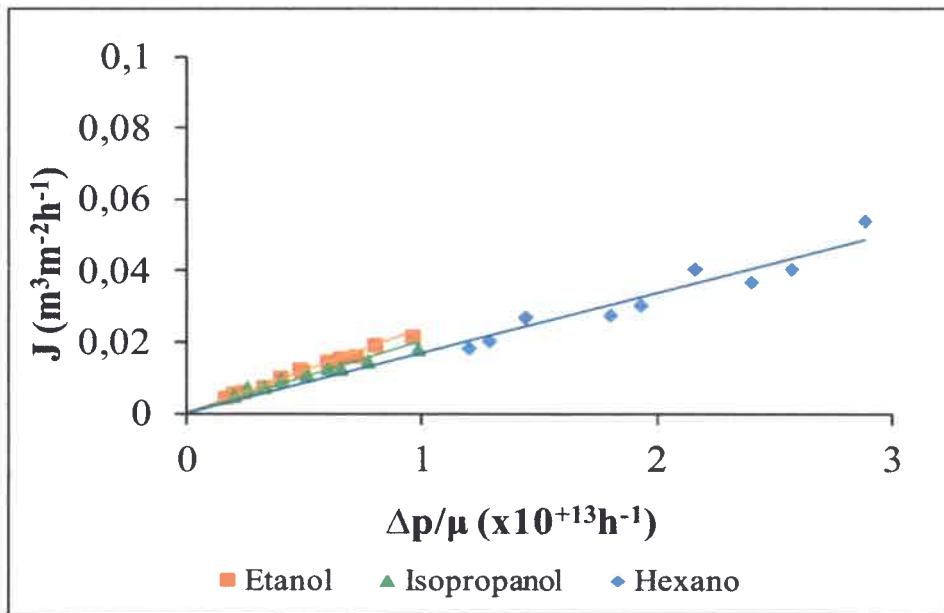


Figura A4-3. Ley de Darcy para solventes (PVDF-15SI)

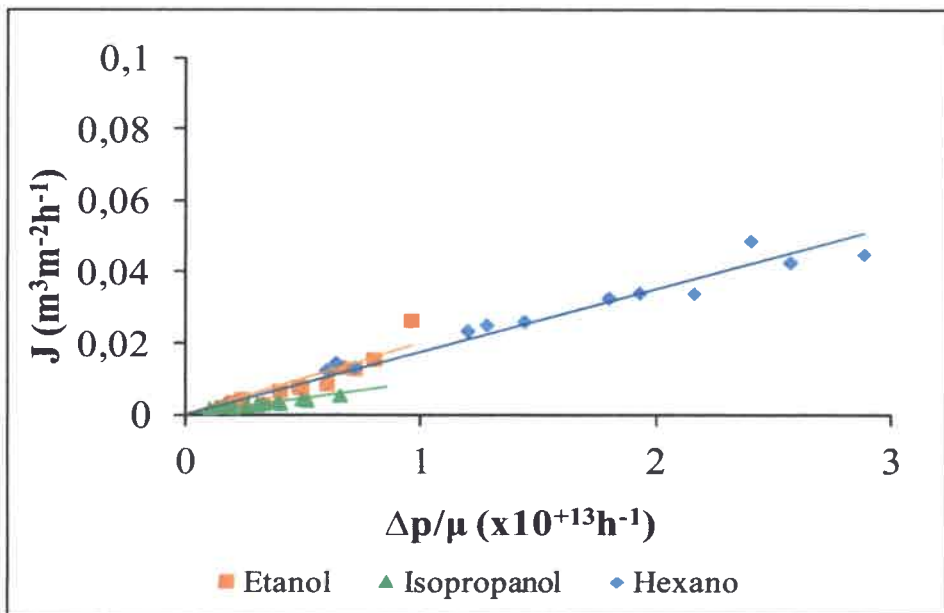


Figura A4-4. Ley de Darcy para solventes (PVDF-10SI-1PC)

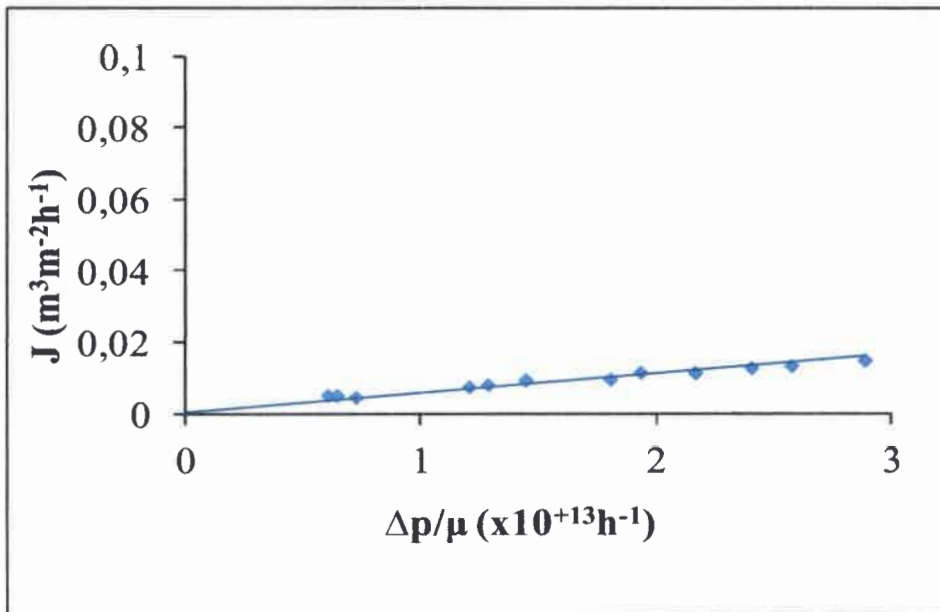


Figura A4-5. Ley de Darcy para solventes (PVDF-10SI-2PC)

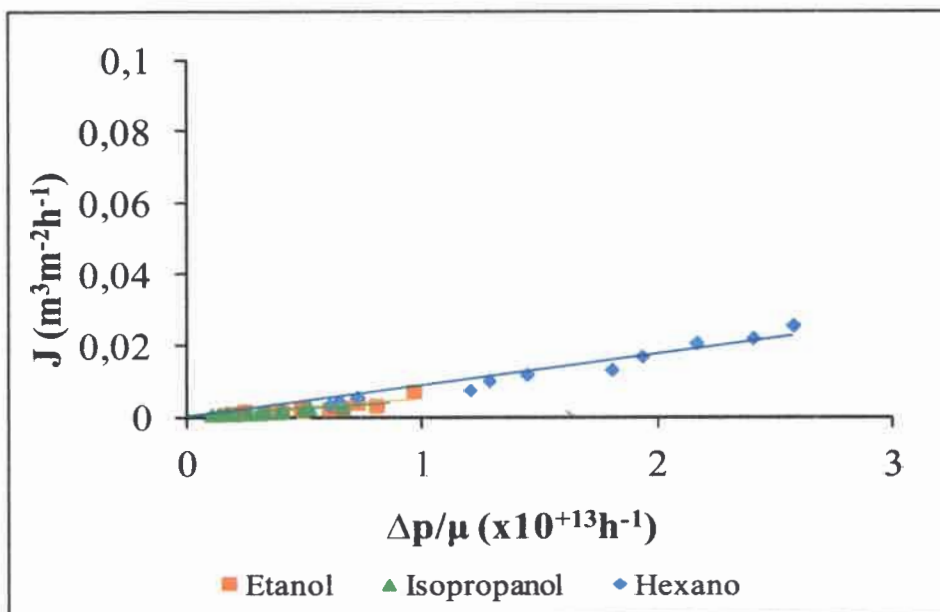


Figura A3-6. Ley de Darcy para solventes (VDF-10SI-2GL)

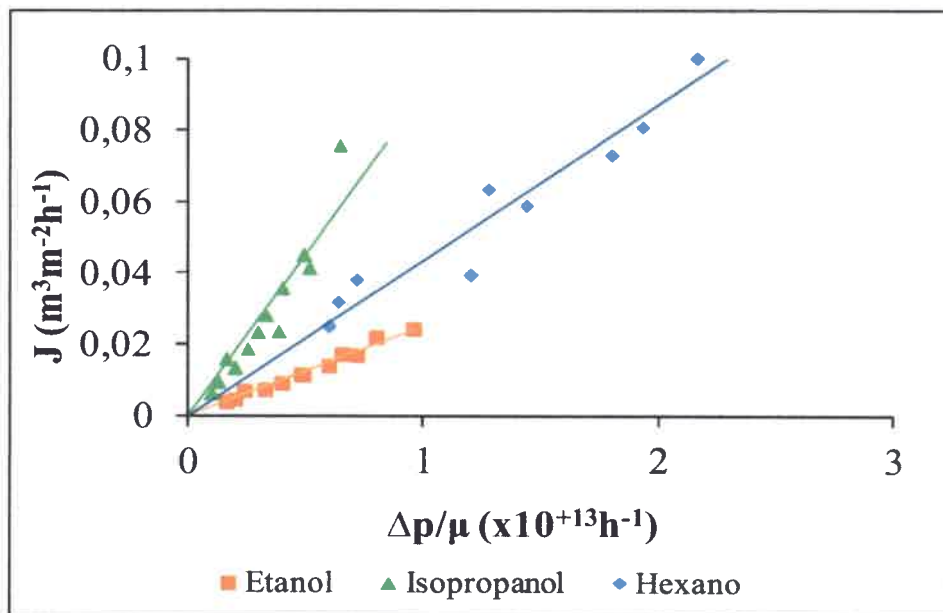


Figura A4-7. Ley de Darcy para solventes (PVDF-AC)

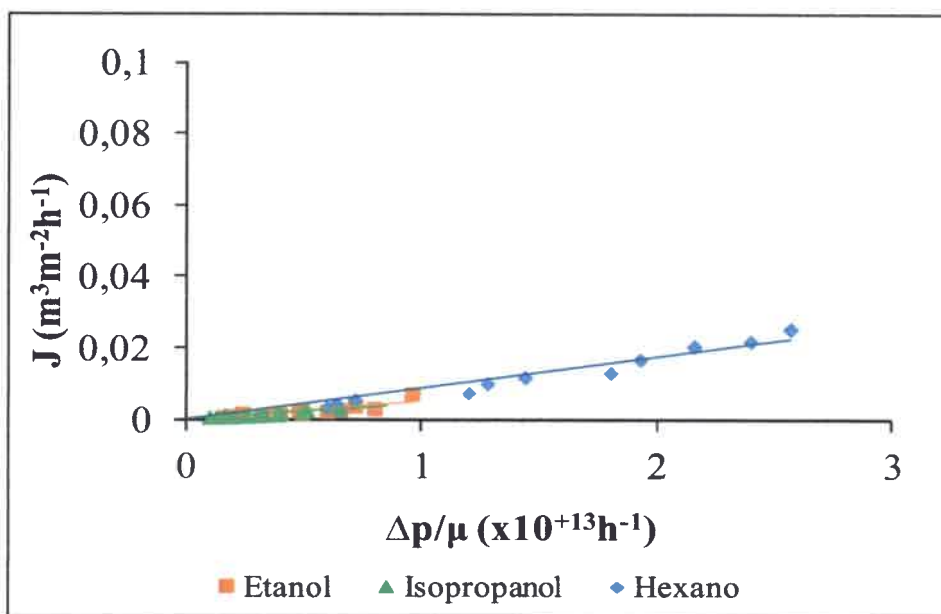


Figura A4-8. Ley de Darcy para solventes (Solsep 30306)

ANEXO A-V

Ecuación de Arrhenius para solventes

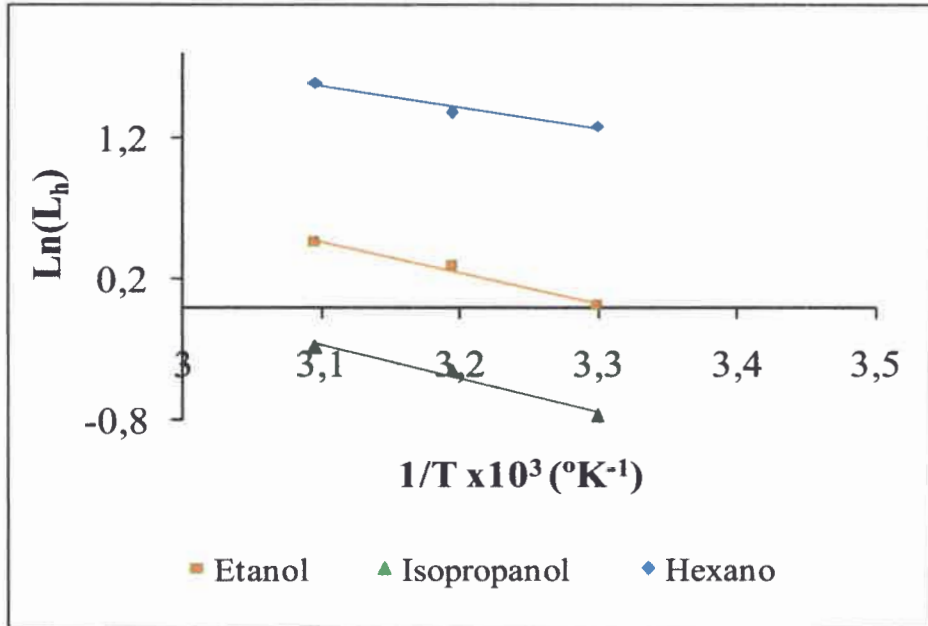


Figura A5-1. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI)

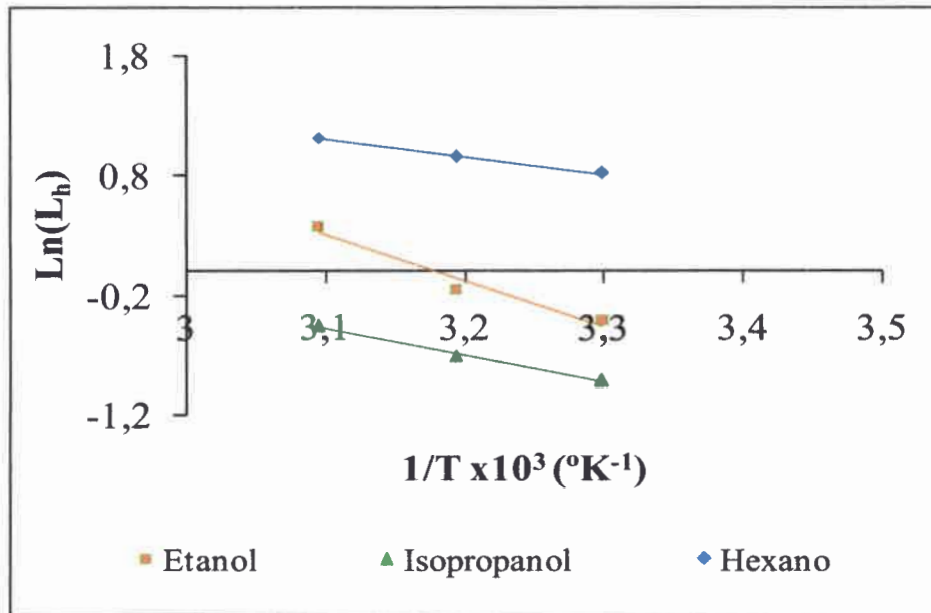


Figura A5-2. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-12SI)

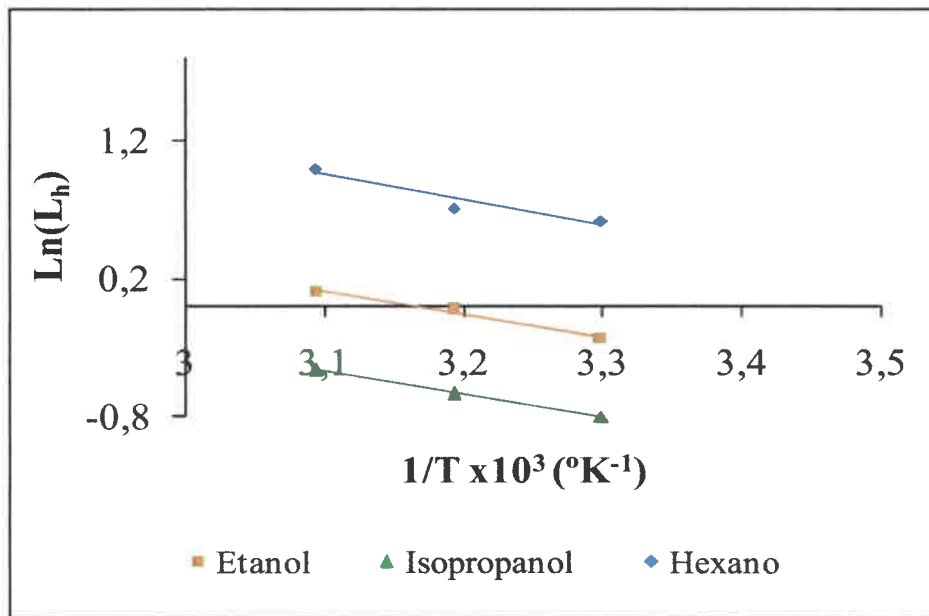


Figura A5-3. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-15SI)

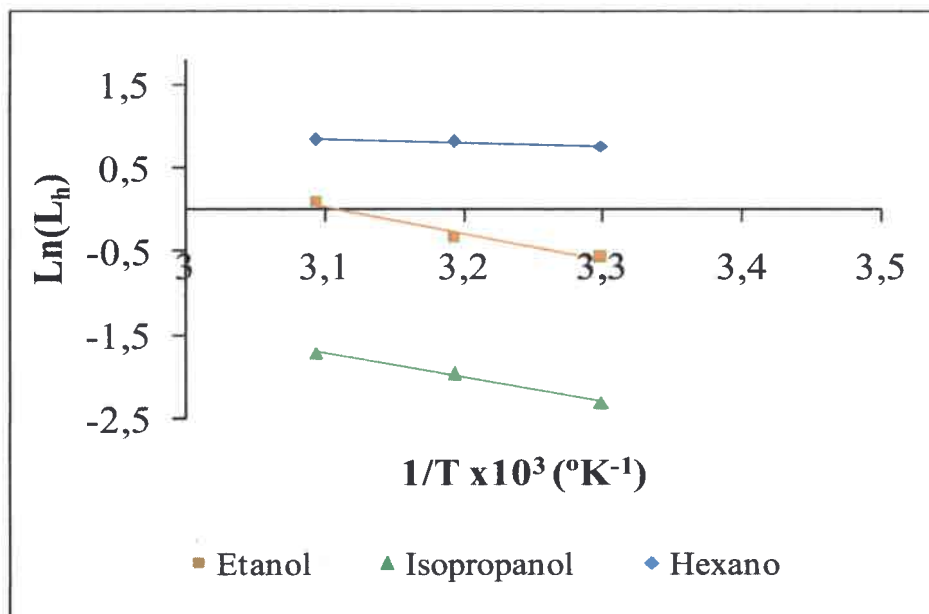


Figura A5-4. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI-1PC)

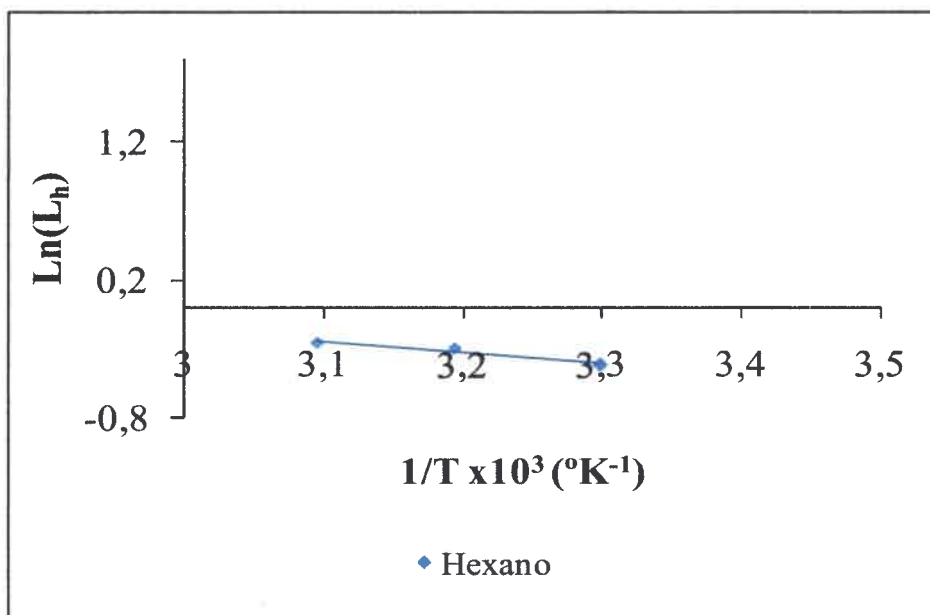


Figura A5-5. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI-2PC)

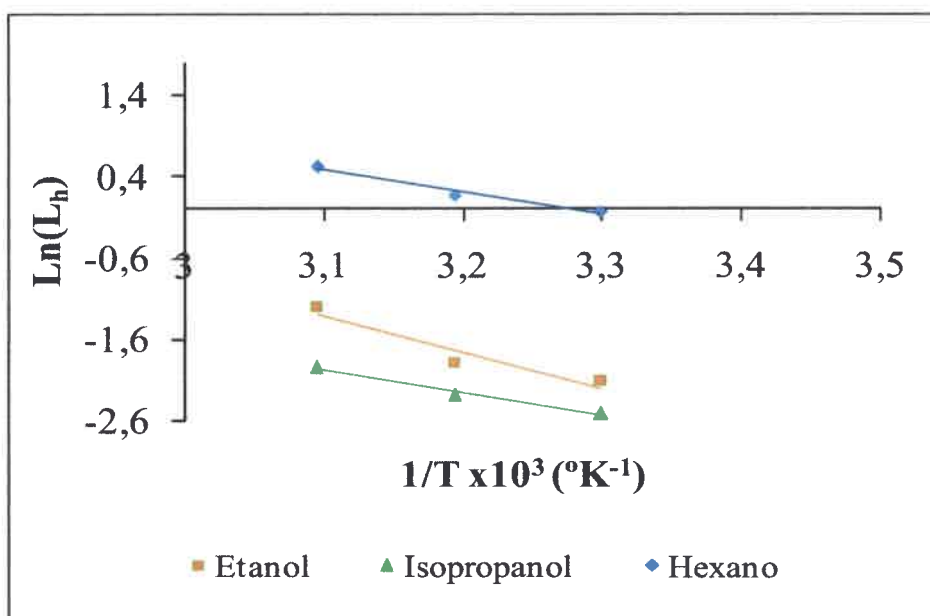


Figura A5-6. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-10SI-2GLY)

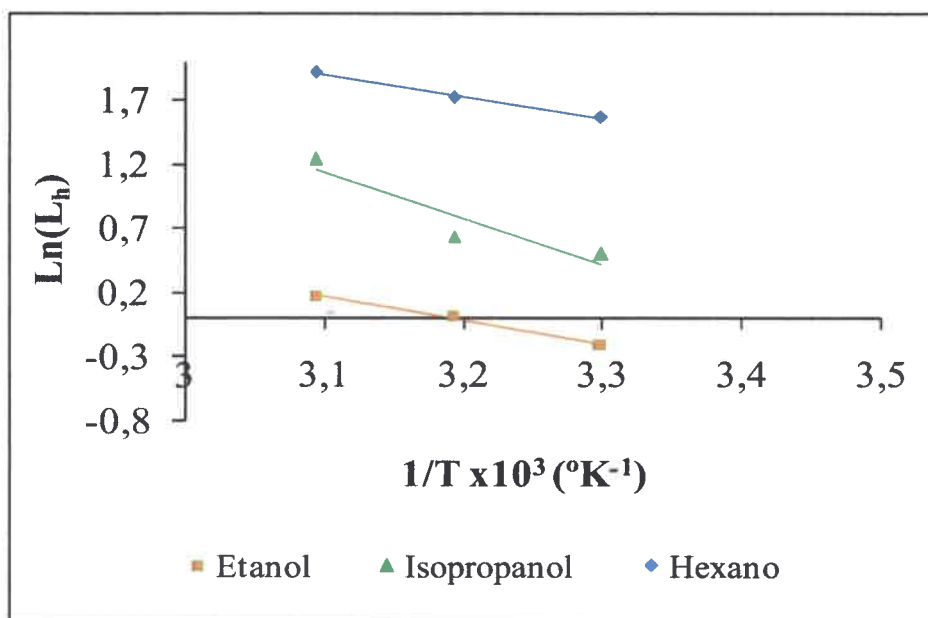


Figura A5-7. Ecuación de Arrhenius para solvente (PVDF-AC)

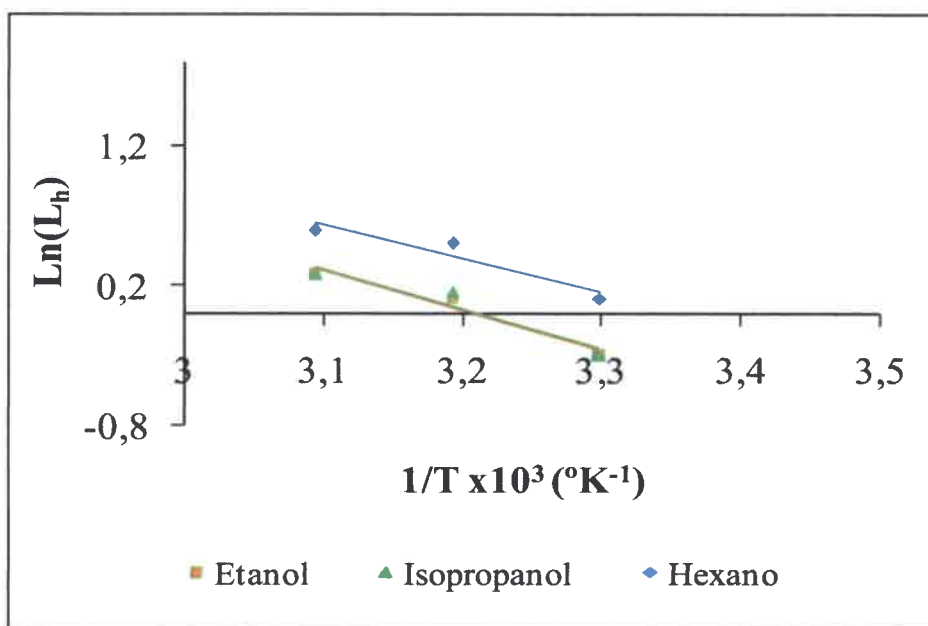


Figura A5-8. Ecuación de Arrhenius para solvente (Solsep 030306)

ANEXO A-VI

Cálculo de viscosidad de miscelas

Los valores de viscosidad de miscela fueron obtenidos a partir de la ecuación de Kendall-Monroe (Perry, 1999):

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

Donde x_h y x_a son las fracciones molares de hexano y aceite de soja en la mezcla, respectivamente; y μ_h y μ_a las viscosidades de hexano y aceite de soja respectivamente. Los datos de viscosidad a diferentes temperaturas, fueron obtenidos a partir del nomograma para viscosidades de líquidos a 1 atm (Perry, 1999), mientras que los datos de viscosidad del aceite de soja a diferentes temperatura fueron extraídos de Shahidi (2005). Los resultados obtenidos de viscosidad de miscela 25%p/p pueden observarse en la tabla AV-1.

Tabla AVI-1. Viscosidades de hexano, aceite de soja y miscela 25% p/p

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

Para pasar de fracción molar a %p/p se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x_h = \frac{\frac{w_H}{M_H}}{\frac{w_H}{M_H} + \frac{w_A}{M_A}} \quad (\text{AVI-2})$$

$$x_a = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_H}{M_H} + \frac{w_A}{M_A}} \quad (\text{AVI-3})$$

Donde x_H y x_A son las fracciones molares de hexano y aceite; w_A y w_B son las fracciones másicas de hexano y aceite; y M_A y M_B son los pesos moleculares de hexano y aceite respectivamente. De este modo, para la miscela de 25%p/p se tiene que x_H es de 0,97 y x_a es de 0,03.

ANEXO A-VII

Efecto de la presión sobre el flujo de miscela permeado

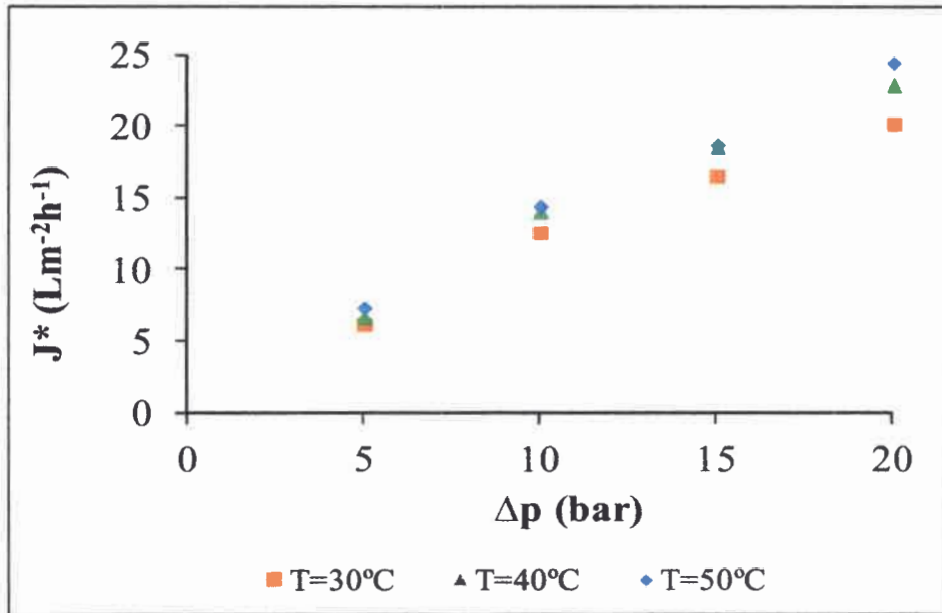


Figura A7-1. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI)

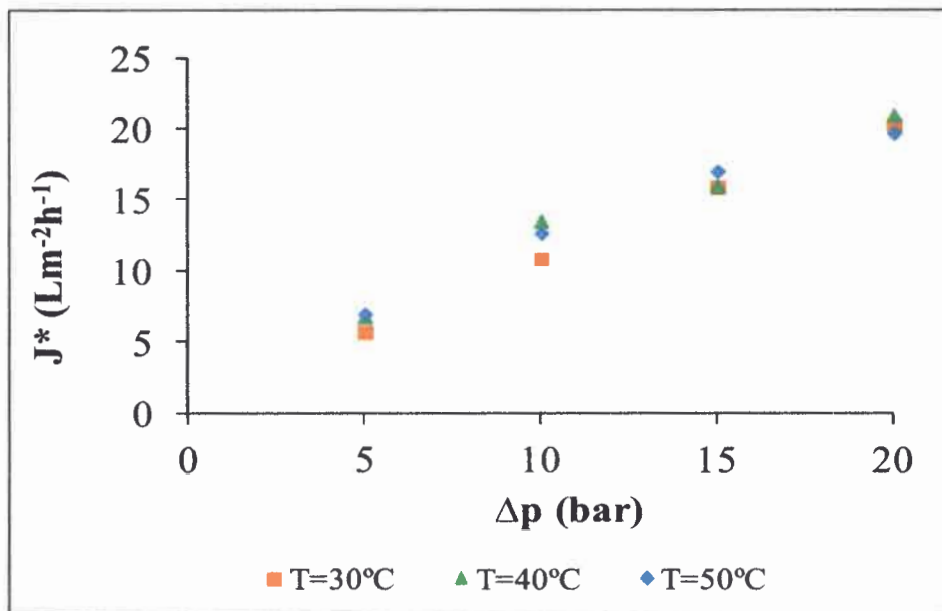


Figura A7-2. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-12SI)

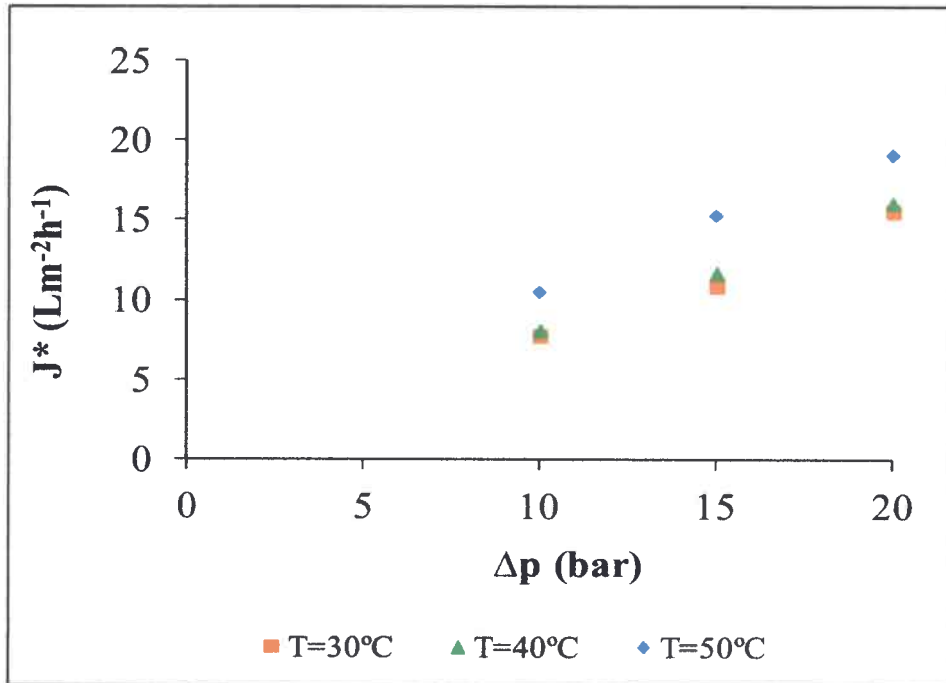


Figura A7-3. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-15SI)

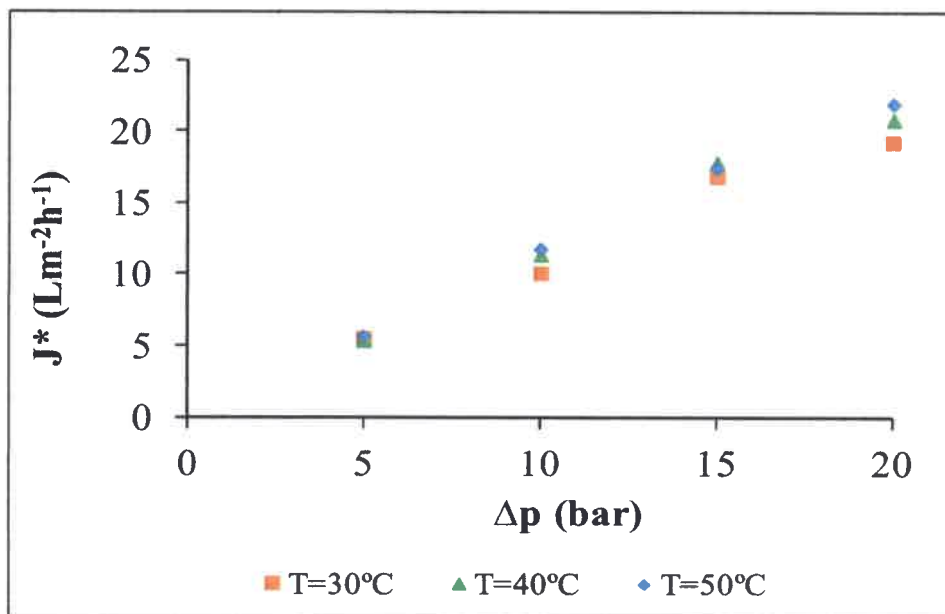


Figura A7-4. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI-1PC)

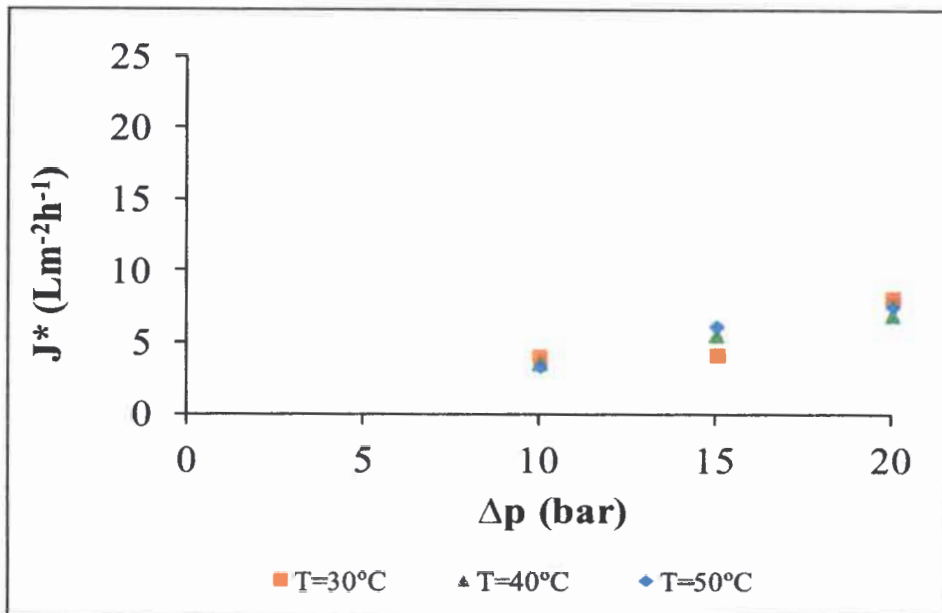


Figura A7-5. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI-2PC)

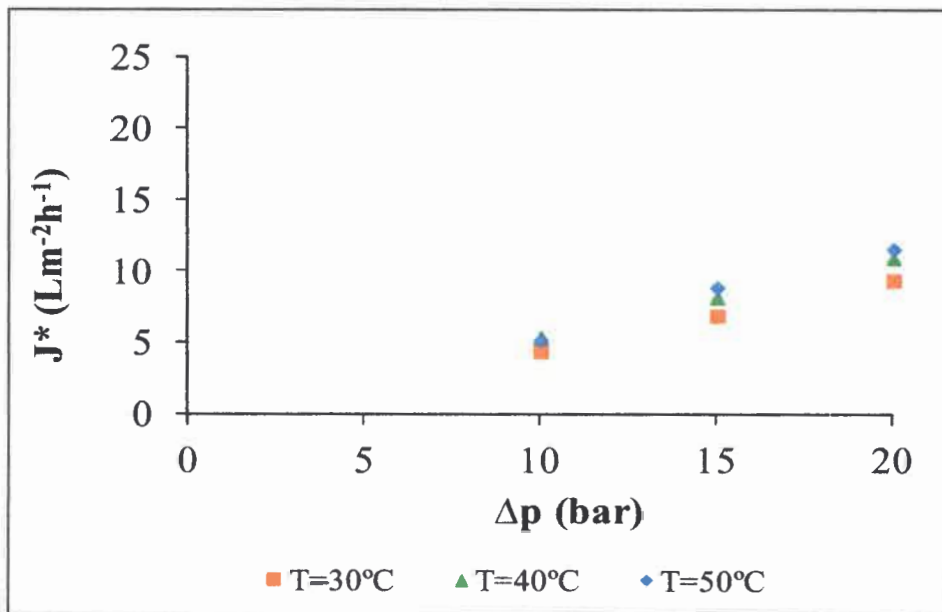


Figura A7-6. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-10SI-2GLY)

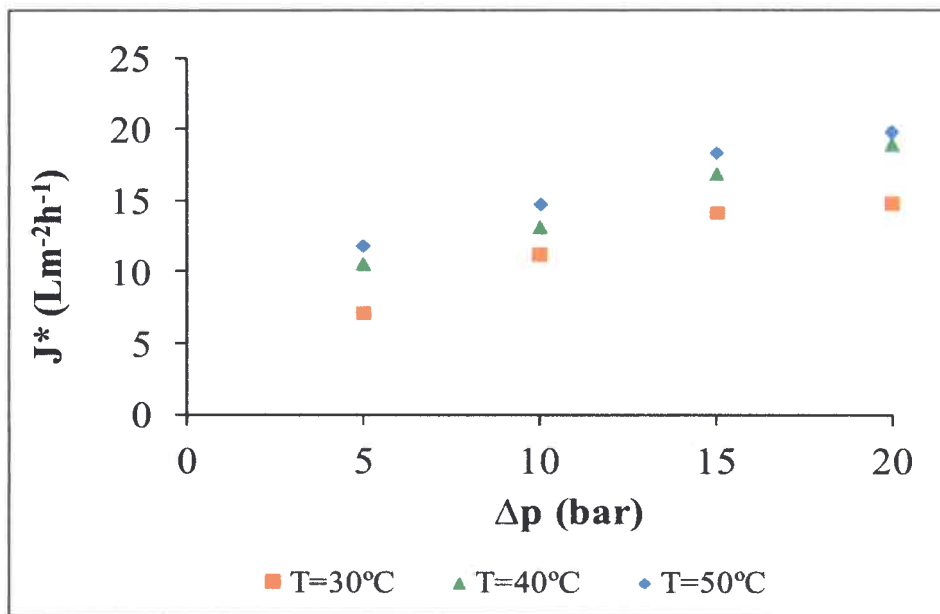


Figura A7-7. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (PVDF-AC)

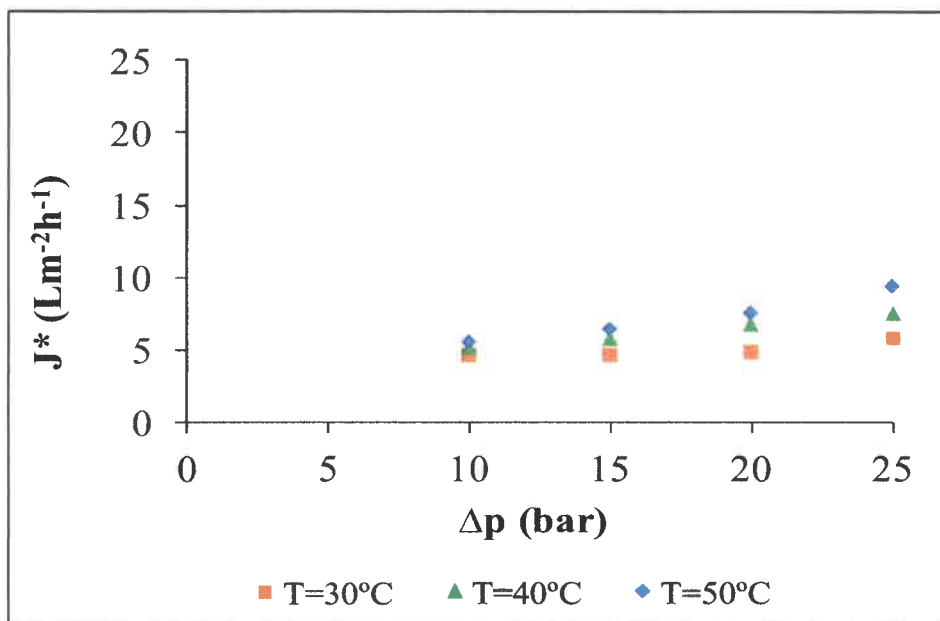


Figura A7-8. Efecto de la presión sobre el flujo de miscela (Solsep 030306)

ANEXO A-VIII

Ley de Darcy para miscela

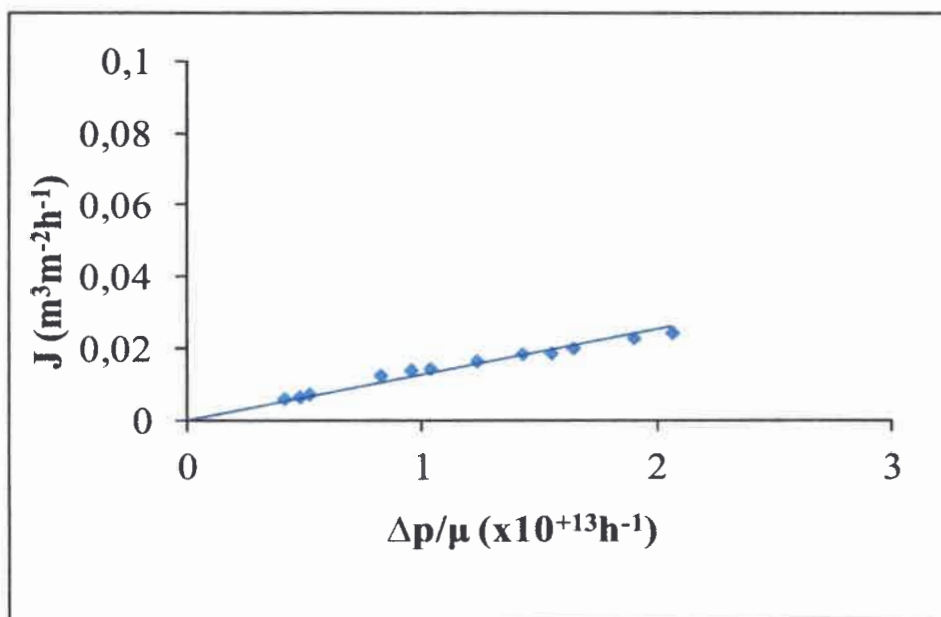


Figura A8-1. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI)

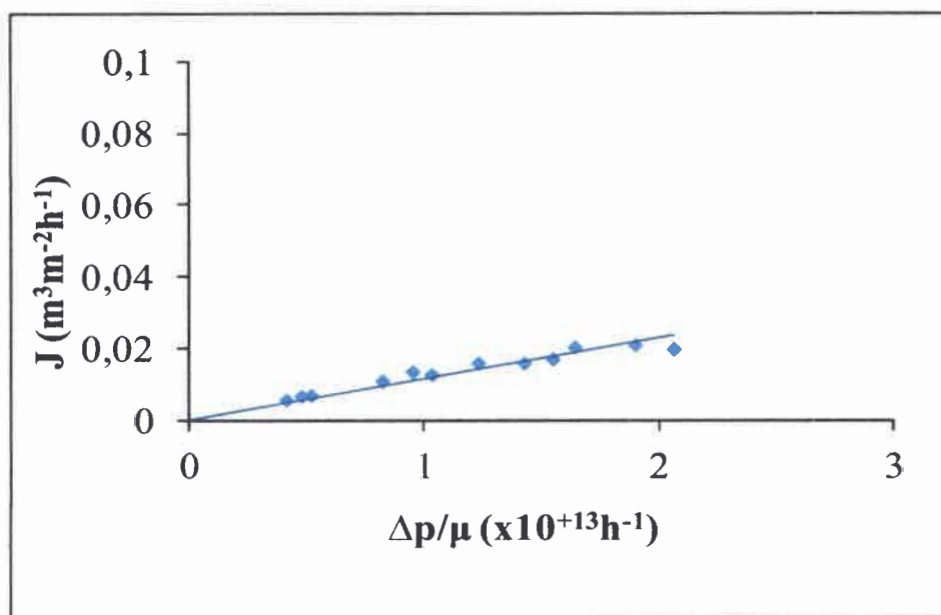


Figura A8-2. Ley de Darcy para miscela (PVDF-12SI)

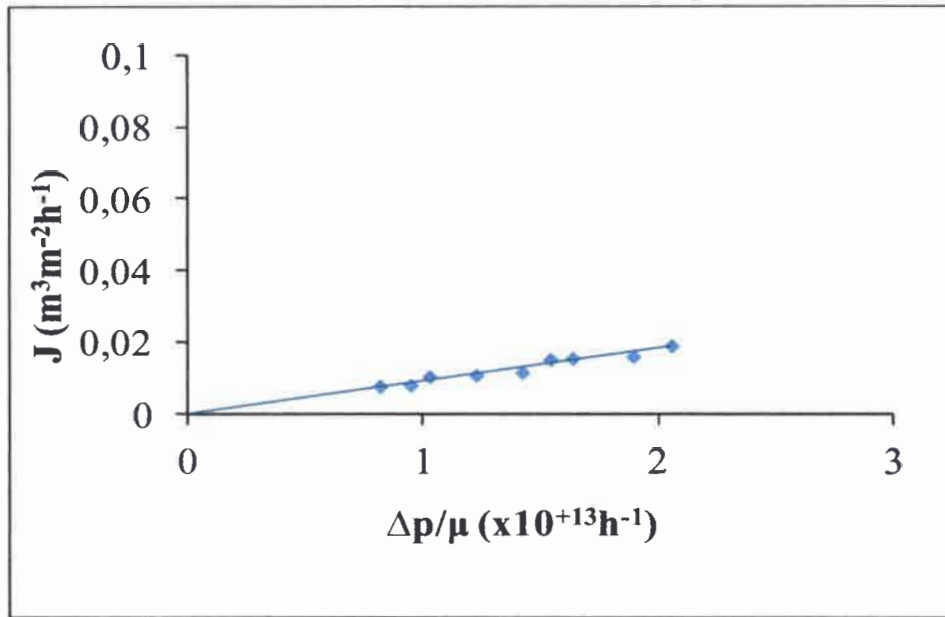


Figura A8-3. Ley de Darcy para miscela (PVDF-15SI)

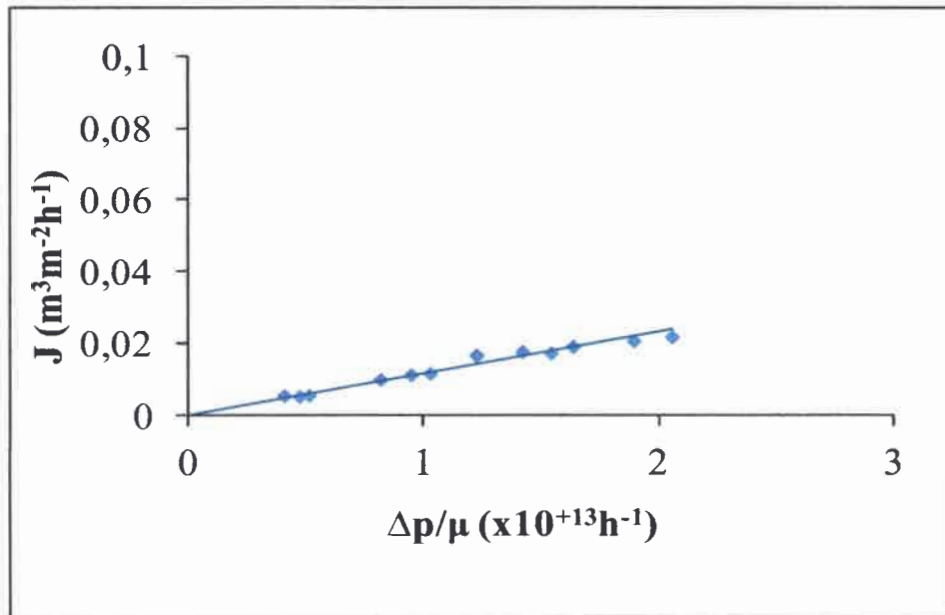


Figura A8-4. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI-1PC)

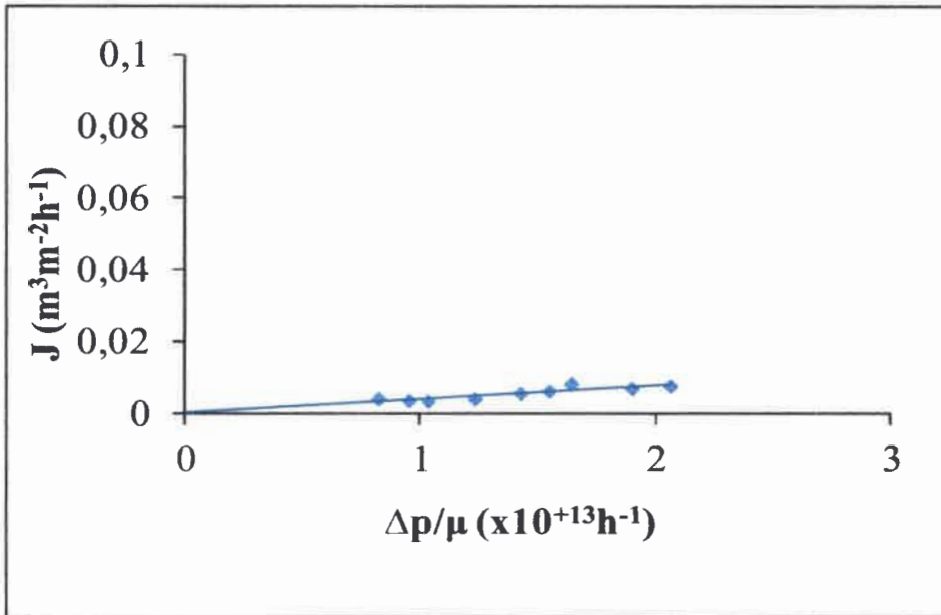


Figura A8-5. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI-2PC)

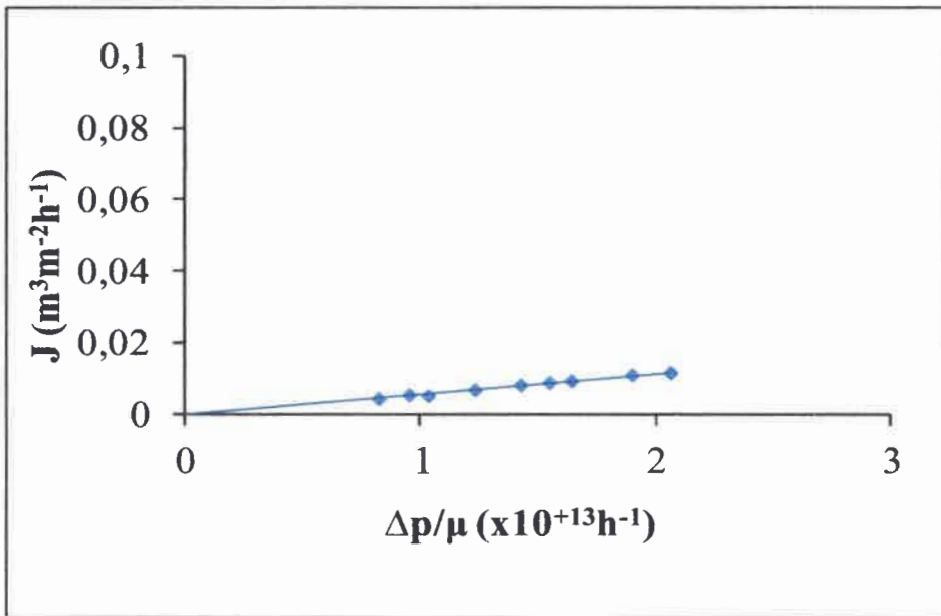


Figura A8-6. Ley de Darcy para miscela (PVDF-10SI-2GL)

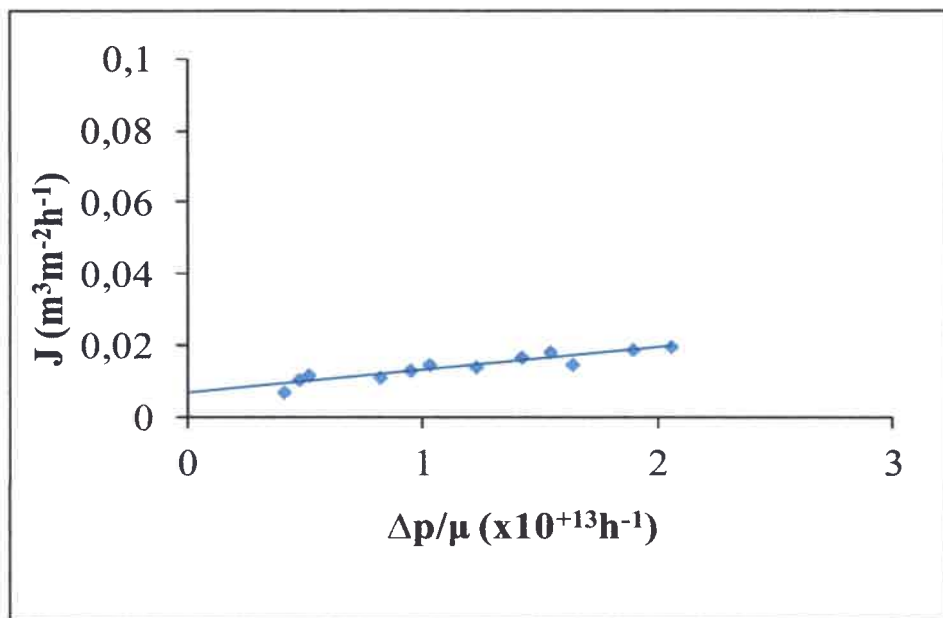


Figura A8-7. Ley de Darcy para miscela (PVDF-AC)

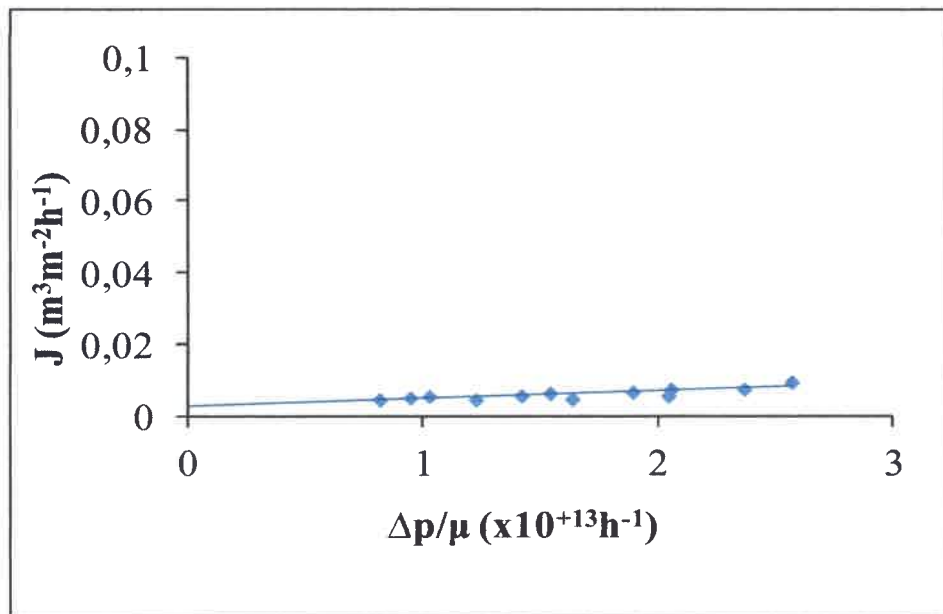


Figura A8-8. Ley de Darcy para miscela (Solsep 30306)

ANEXO A-IX

Ecuación de Arrhenius para miscela 25% p/p

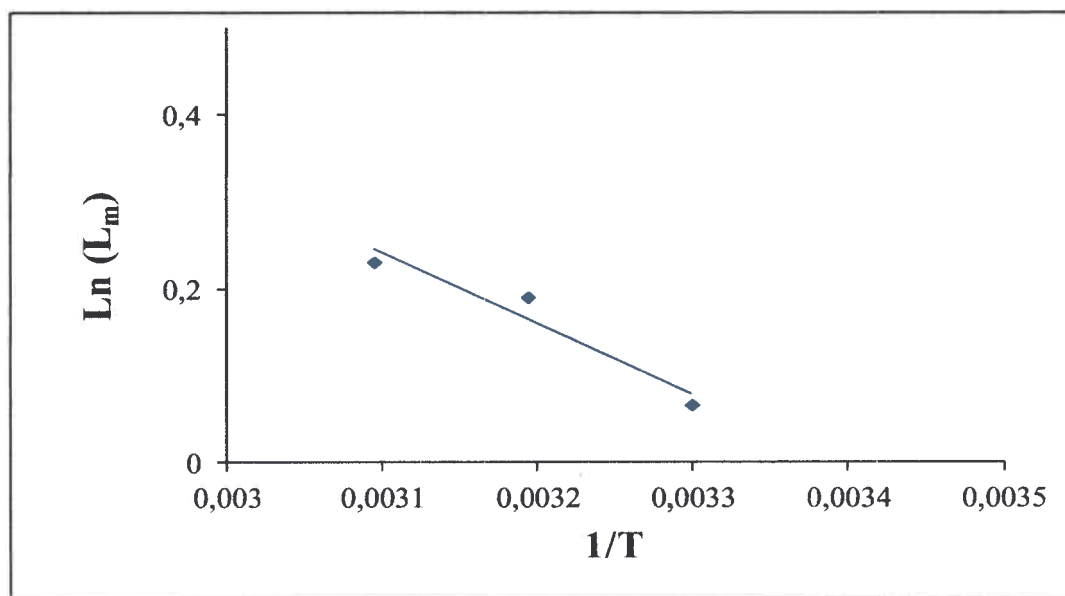


Figura A9-1. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI)

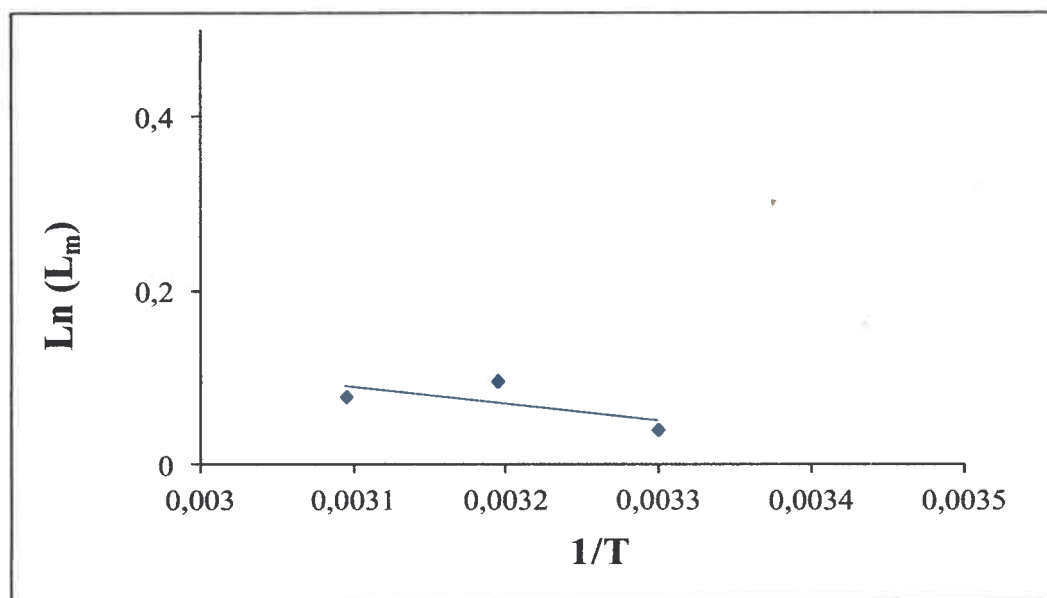


Figura A9-2. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-12SI)

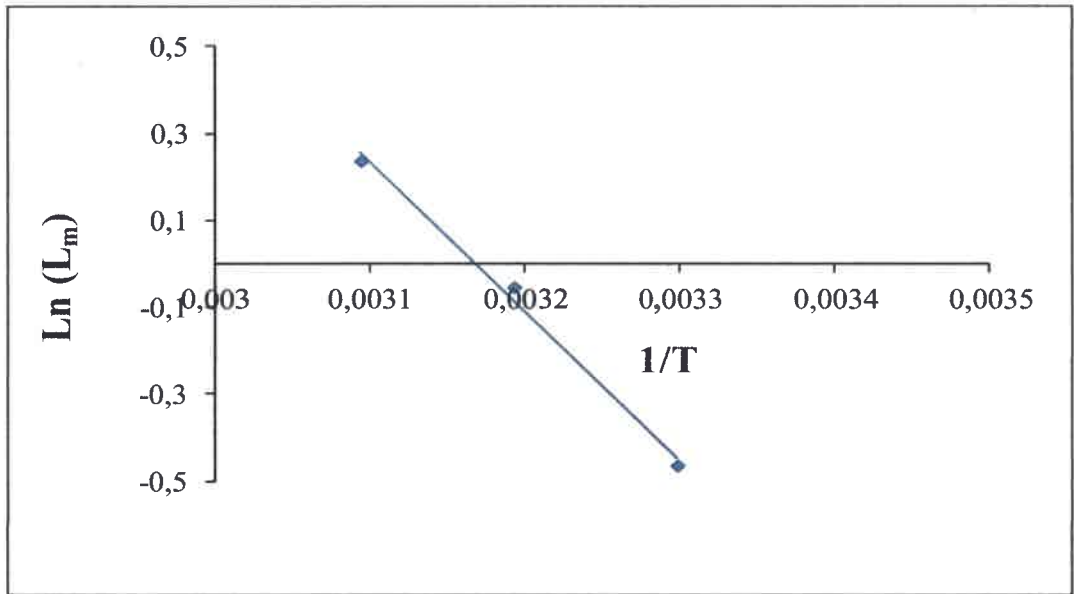


Figura A9-3. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-15SI)

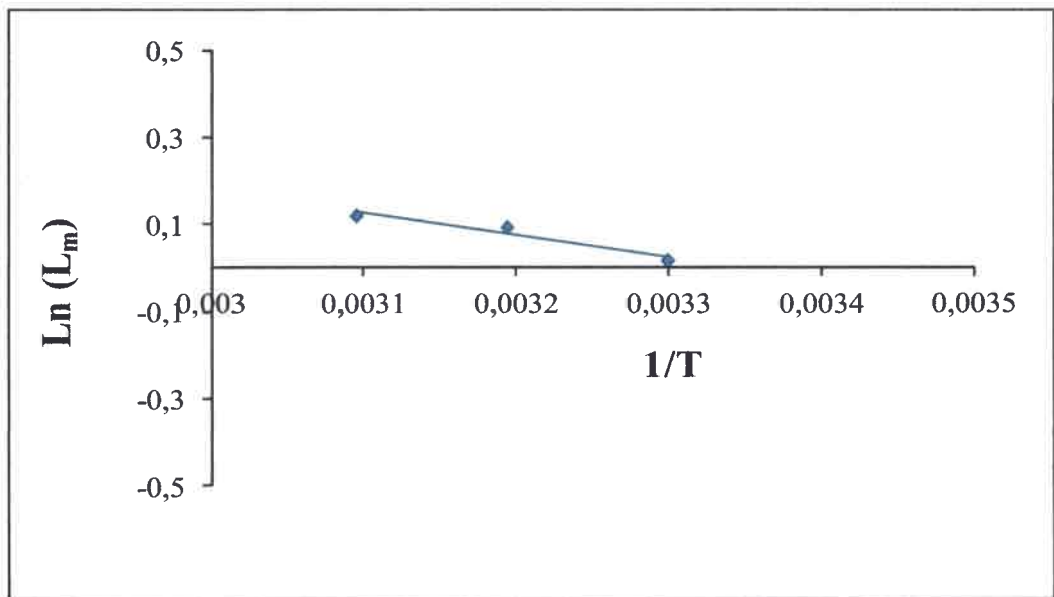


Figura A9-4. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI-1PC)

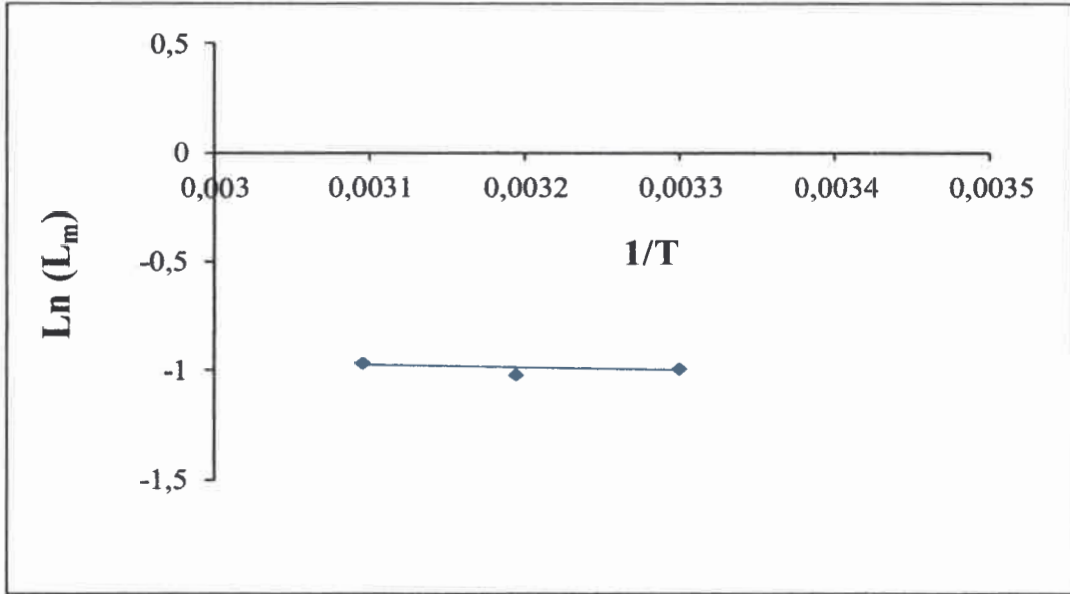


Figura A9-5. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI-2PC)

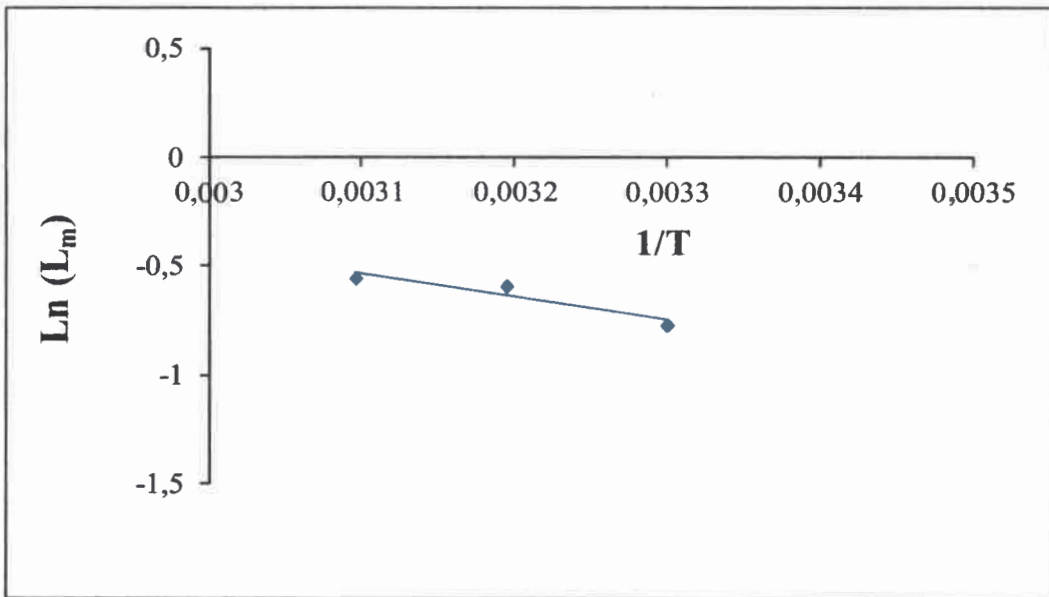


Figura A9-6. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-10SI-2GLY)

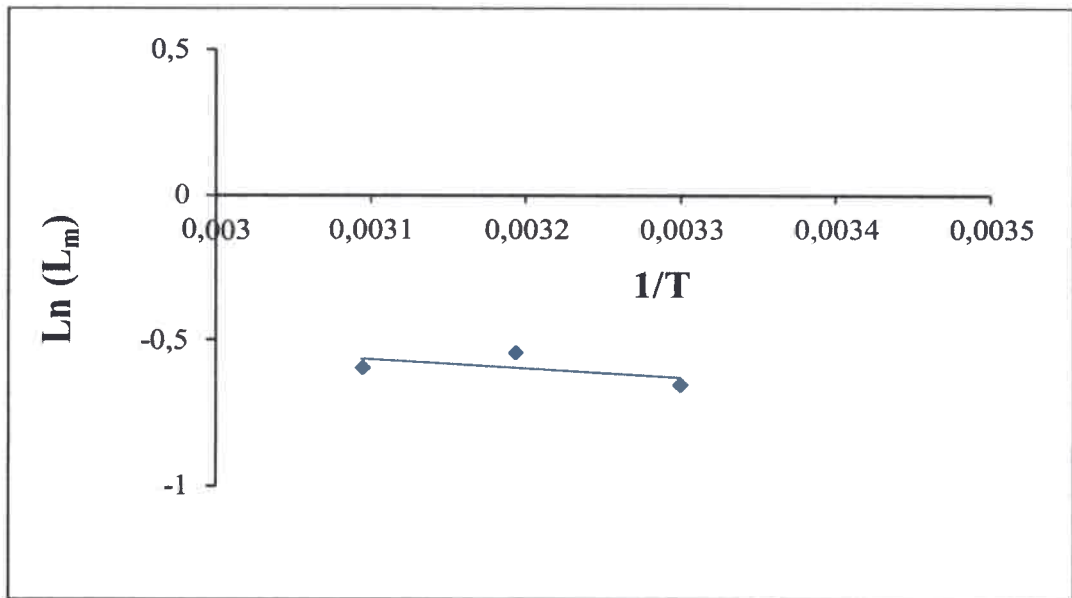


Figura A9-7. Ecuación de Arrhenius para miscela (PVDF-AC)

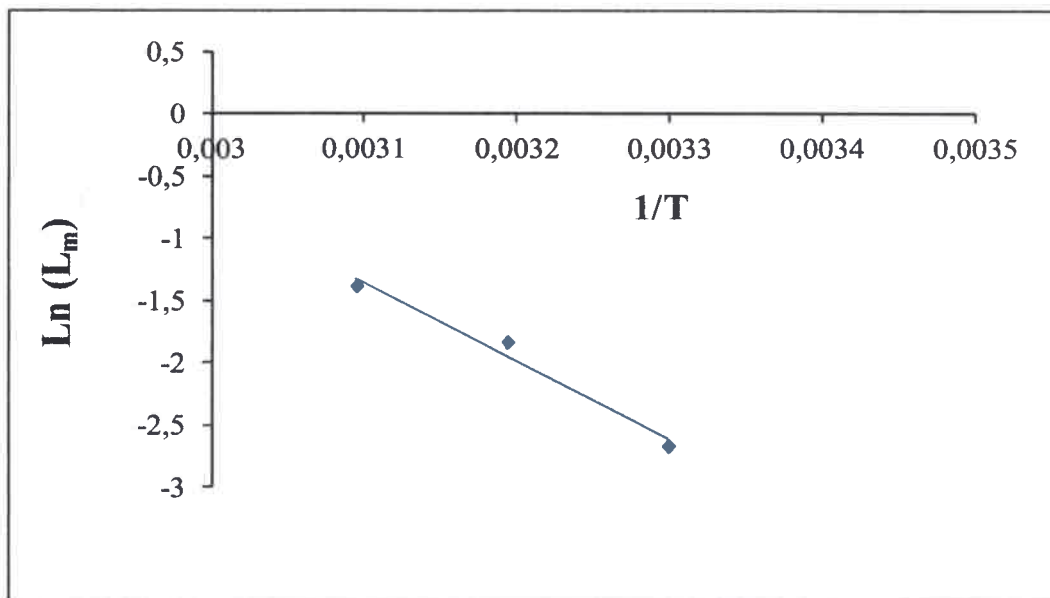


Figura A9-8. Ecuación de Arrhenius para miscela (Solsep 030306)

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACION APLICADO A SEPARACIONES DE
INTERES EN LA INDUSTRIA OLEAGINOSA**

Tesis presentada para la obtención del grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería



Ing. Leticia R. Firman

Universidad Nacional de Río Cuarto

Facultad de Ingeniería

2014