

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

**ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIÓN**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**SEPARACIÓN DE AROMAS EN ETAPAS DEL PROCESADO DE
ZUMOS DE FRUTAS Y BEBIDAS**

Memoria de tesis para optar al grado de Doctor

Directoras de Tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. Ane Miren Urtiaga Mendía

Presentada por la Ingeniera Química:

Nazely Diban Gómez

Santander, Abril 2008

Capítulo 4.

Destilación con Membranas a Vacío

“La teoría es asesinada tarde o temprano por la experiencia”

Albert Einstein, físico alemán (1879-1955)

En el presente capítulo se estudiará la aplicación de la Destilación con Membranas a Vacío (DMV) para la recuperación y concentración del aroma impacto de la pera (2,4-decadienoato de etilo). El estudio se llevará a cabo también empleando una disolución modelo de tres componentes, agua, etanol y aroma.

Para este análisis se ha seleccionado un módulo de fibras huecas con membranas de polipropileno (PP) que fue empleado con éxito en trabajos anteriores para la separación de cloroformo de una disolución acuosa (Urriaga et al., 2000 y 2001) y además ha sido el material de membrana que se ha empleado mayoritariamente en los escasos trabajos publicados sobre la separación de aromas de corrientes acuosas mediante la tecnología de Destilación con Membranas (DM).

Se ha realizado un estudio experimental de influencia de variables: concentración, caudal, temperatura y presión de vacío, sobre el rendimiento del proceso expresado como función del flujo y la selectividad de los componentes de la mezcla. Finalmente se ha desarrollado el modelo matemático que describe el sistema bajo estudio y se han determinado los parámetros de transporte característicos del mismo.

1. Trabajo experimental

El estudio de la viabilidad de la DMV como tecnología alternativa para la separación y concentración de compuestos aromáticos se llevó a cabo empleando como caso de estudio el aroma impacto de la pera, esto es, el 2,4-decadienoato de etilo. El equipo y metodología experimentales a escala de laboratorio que se han empleado durante este trabajo se describen a continuación.

1.1. Equipo experimental

El equipo experimental empleado para la DMV se muestra de forma esquemática en la Figura 4.1. Consta de las siguientes partes:

Tanque de alimentación

La alimentación es una disolución modelo consistente en 2,4-decadienoato de etilo, agua ultrapura y etanol. La relación agua/etanol se fija en un 97/3 % v/v. Es una concentración de etanol eficaz para disolver el 2,4-decadienoato de etilo, y suficientemente baja para que las condiciones hidrófobas de la membrana no se vean alteradas o se pierdan. La alimentación se encuentra en un matraz erlenmeyer de 1 L de capacidad. Se encuentra tapado herméticamente (para evitar pérdida de concentración de los volátiles por evaporación) por un tapón con orificios para la salida y la entrada de la alimentación que es recirculada. Hay otra perforación para introducir un termómetro que indica la temperatura de la alimentación en el tanque y otro orificio donde se inyecta la jeringa de toma de muestras (modelo TLL with slot de Hamilton, 2.5 mL.).

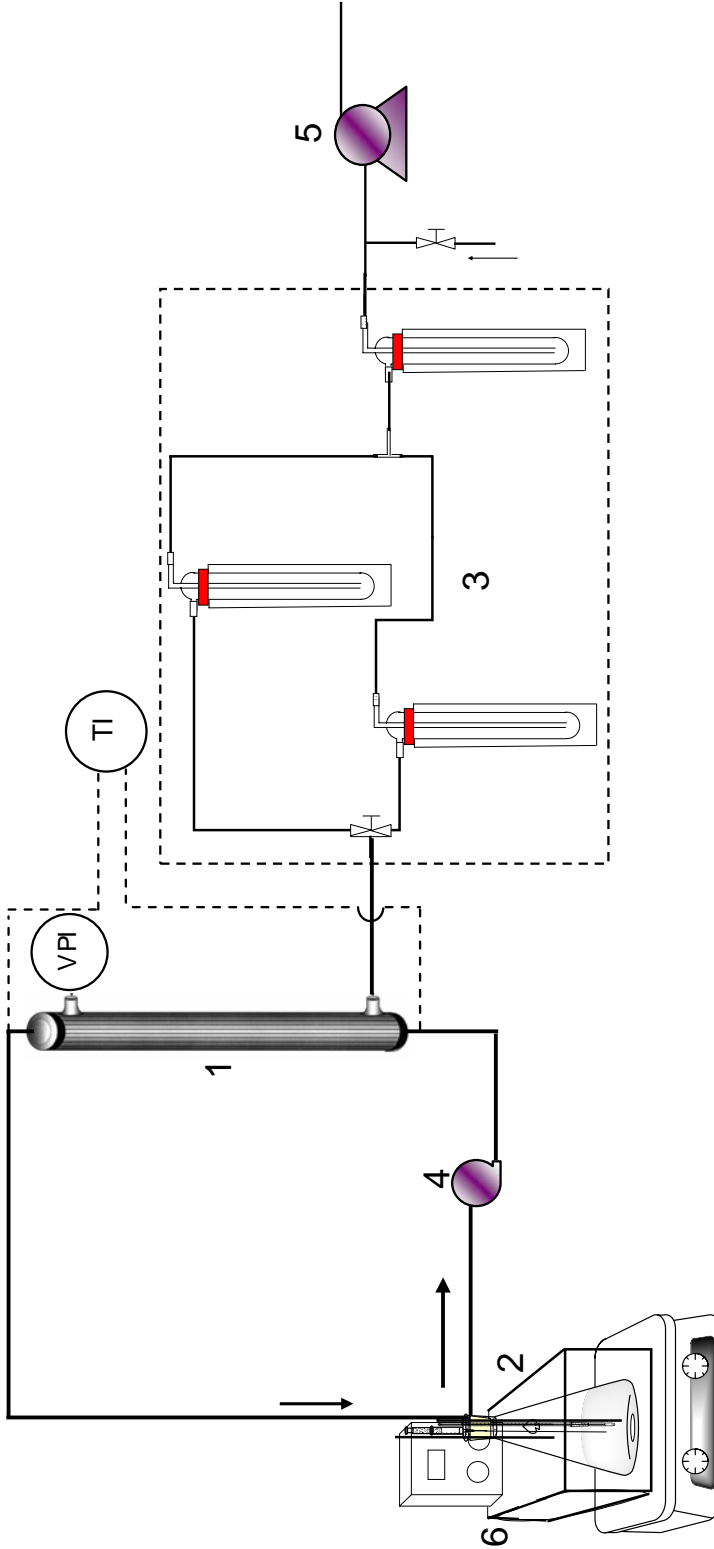


Figura 4.1. Diagrama del equipo experimental de Destilación con Membranas a Vacío (DMV). 1- Módulo de membrana, 2- Tanque de alimentación; 3- Trampas de nitrógeno líquido (condensador); 4- Bomba impulsora de la alimentación; 5- Bomba impulsora de la alimentación; 6- Bomba de vacío; 6- baño calefactor.

Agitador magnético

Con el objeto de mantener la alimentación perfectamente homogénea, se ha empleado un agitador magnético de la casa Velp Científica.

Baño calefactor

Para mantener la temperatura de la disolución de alimentación constante durante los experimentos, el tanque de alimentación se mantiene sumergido en una cubeta de metacrilato llena de agua que es calentada hasta la temperatura de operación deseada mediante un termostato de inmersión marca SBS, modelo TI-02.

Módulo de membranas

El modulo de membranas (Figura 4.2) que se ha empleado en los experimentos ha sido suministrado por Microdyn Modulbau GmbH & Co KG, modelo MD020 TP 2N. Este módulo consiste en tres membranas tubulares microporosas de polipropileno sujetas a una carcasa del mismo material. Sus principales características se indican en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Características del modulo de membranas Microdin MD020 TP 2N

Parámetro	Valor
Configuración de la membrana	Tubular
Material de la membrana	Polipropileno
Material de la carcasa	Polipropileno
Número de tubos	3
Diámetro interno de la carcasa (cm)	2
Diámetro externo de la carcasa (cm)	2.5
Área de membrana (m ²)	0.036
Diámetro interno de los tubos (cm)	0.55
Diámetro externo de los tubos (cm)	0.86
Longitud de los tubos (cm)	75
Diámetro promedio de los poros (µm)	0.2
Porosidad (%)	75
Temperatura máxima de operación (°C)	60

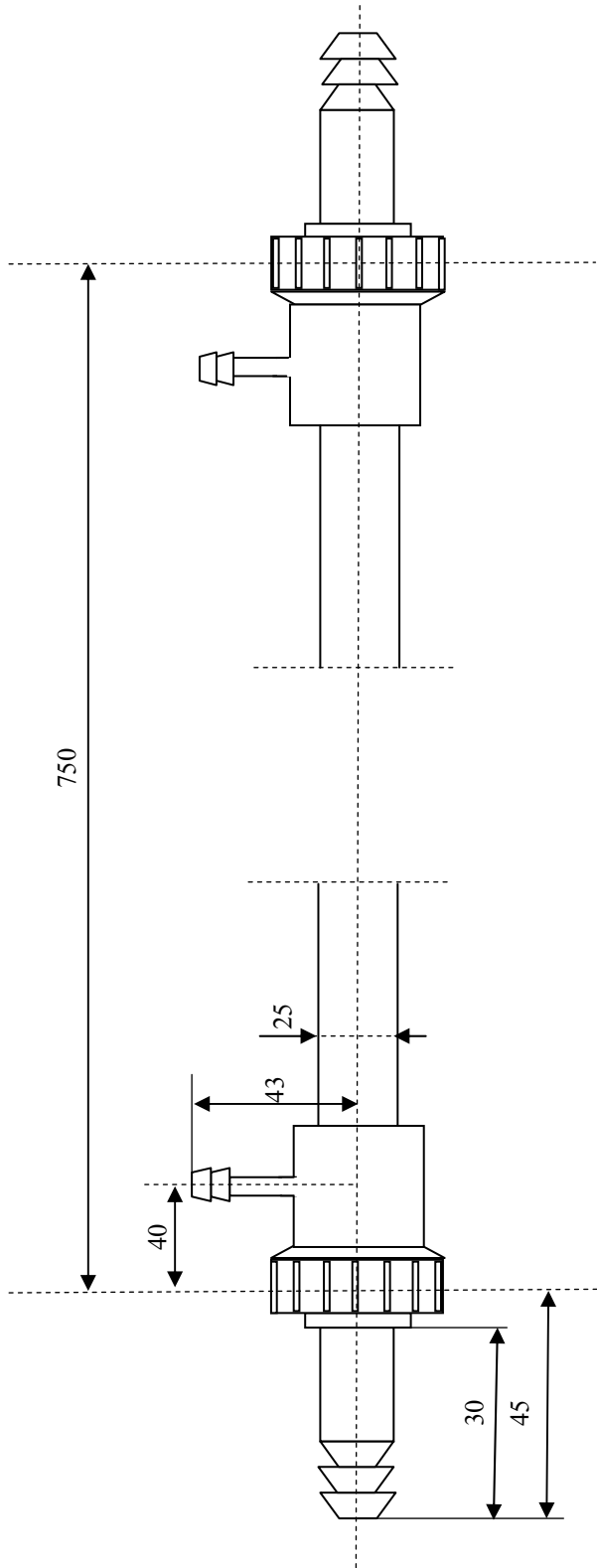


Figura 4.2. Diagrama del módulo de membranas.

Bomba impulsora de la alimentación

La bomba empleada para la circulación del fluido es una bomba de engranaje suministrada por Gear Micropump, modelo 7144-05.

Bomba de vacío

La bomba de vacío utilizada es de paletas rotatorias en baño de aceite, marca Telstar SA, modelo 2G-9 que permite un vacío máximo de 4×10^{-4} mbar.

Vacuómetro

La presión de vacío se mide con un vacuómetro de tubos concéntricos, suministrado por Afora, S. A., modelo 8100. Permite la lectura entre 180 mmHg y 1 mmHg.

Indicador de temperatura

La temperatura tanto a la entrada como a la salida del módulo es medida por sondas de temperatura (Pt-100), conectadas a un indicador digital suministrado por J. P. Selecta, S. A., modelo 3000892, con un rango de medida desde -99 hasta 350 °C.

Válvula de aguja

Antes de la bomba de vacío y después de las trampas de condensación se coloca una válvula de aguja, con apertura a la atmósfera, para poder regular el vacío que se ejerce.

Trampas de condensación

El vapor que pasa a la zona del permeado se recoge en un sistema de tres trampas de condensación colocadas en serie/paralelo, antes de la bomba de vacío. Dichas trampas consisten en un recipiente de vidrio (Figura 4.3) que se introducen en un vaso Dewar lleno de nitrógeno líquido.



Figura 4.3. Recipientes de vidrio de las trampas de condensación.

1.2. Metodología experimental

En experimentos preliminares de DMV se observa un fuerte fenómeno de adsorción del aroma (2,4-decadienoato de etilo) sobre el material de la membrana (polipropileno, PP). Para evaluar la posible saturación completa de la membrana de PP por el aroma se realizan una serie de experimentos. De los resultados obtenidos durante estos experimentos preliminares se llega a la conclusión de que se requiere trabajar en dos etapas para poder diferenciar el proceso de adsorción respecto del de MD propiamente dicho: una etapa de adsorción de dos horas de duración y a continuación la etapa de DMV.

1. Se prepara 1L de disolución de alimentación y se conecta el tanque de alimentación al equipo experimental.
2. Se conecta el baño calefactor y el agitador magnético. Se establece como punto consigna en el baño calefactor la temperatura de trabajo deseada. Se espera hasta que la alimentación alcance esta temperatura.

3. Se toma una muestra de la alimentación a tiempo cero.
4. Se enciende el indicador de temperatura.
5. Se conecta la bomba de circulación colocando el controlador de velocidad en el punto deseado para que la alimentación circule al caudal requerido en el experimento. Cuando el líquido retorna al tanque de alimentación se comienza a cronometrar el experimento.
6. Se toman muestras y se anotan las temperaturas de entrada y salida del modulo (T_{in} y T_{out}) a distintos intervalos de tiempo.
7. En la media hora previa a la finalización de la etapa de sorción se rellenan los vasos Dewar con $N_2(l)$ y en ellos se sumergen las trampas de condensación.
8. Al cabo de 2 horas de experimentación (etapa de sorción) se enciende la bomba de vacío, comenzando aquí la etapa de DMV.
9. Se fija la presión de vacío rápidamente al valor deseado mediante la válvula de aguja situada antes de la bomba de vacío y con la ayuda del vacuómetro de mercurio.
10. Se toman muestras y se anotan las temperaturas del líquido de alimentación a la entrada y salida del módulo a intervalos de tiempo.

La presión de vacío se mantiene constante con la válvula de aguja. Cuando se observa un aumento importante de la presión de vacío, que se debe normalmente al taponamiento de la trampa de condensación por congelación del permeado, se abre la trampa que se encuentra en paralelo mediante la válvula de tres vías. Estos experimentos se llevan a cabo durante 4 horas o bien hasta que la otra trampa queda también bloqueada por la formación de hielo y es imposible controlar la presión de vacío. Se procede entonces a apagar el sistema de forma progresiva: se para la bomba de vacío y se abre la válvula de aguja, y posteriormente se para el resto del equipo.

2. Resultados

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados para la separación y concentración del 2,4-decadienoato de etilo de la mezcla ternaria de aroma/agua (97%v/v)/etanol(3%v/v), empleando la tecnología de Destilación con Membranas a Vacío.

Como se ha comentado anteriormente, en experimentos preliminares de DMV se observó una fuerte afinidad entre el aroma y el material de la membrana. Para evaluar si era posible llegar a una saturación completa de la membrana de PP con el aroma, es decir, evitar que se produjera adsorción del aroma en el sólido durante los experimentos de DMV se realizaron 7 experimentos consecutivos en los que se hizo circular la alimentación por el interior de las fibras huecas y no se aplicó vacío en la cara externa. En todos los experimentos se mantuvieron constantes la temperatura media del líquido de la alimentación en el módulo de membranas, T_{av} , y el caudal de circulación de la alimentación en el interior de las fibras del módulo, F , y aproximadamente constante la concentración inicial de aroma, C_a^0 . Las condiciones experimentales se resumen en la Tabla 4.2.

En la Figura 4.4 se representa la evolución con el tiempo de las concentraciones adimensionales del aroma para los experimentos consecutivos de saturación.

Tabla 4.2. Condiciones experimentales de la etapa de saturación de la membrana de PP

Experimento	$C_a^0 (mol m^{-3})$	$T_{av} (^{\circ}C)$	$F \times 10^6 (m^3 s^{-1})$
Exp_carga1	0.09		
Exp_carga2	0.18		
Exp_carga3	0.14		
Exp_carga4	0.12	22.0±0.4	20.7±0.7
Exp_carga5	0.09		
Exp_carga6	0.11		
Exp_carga7	0.11		

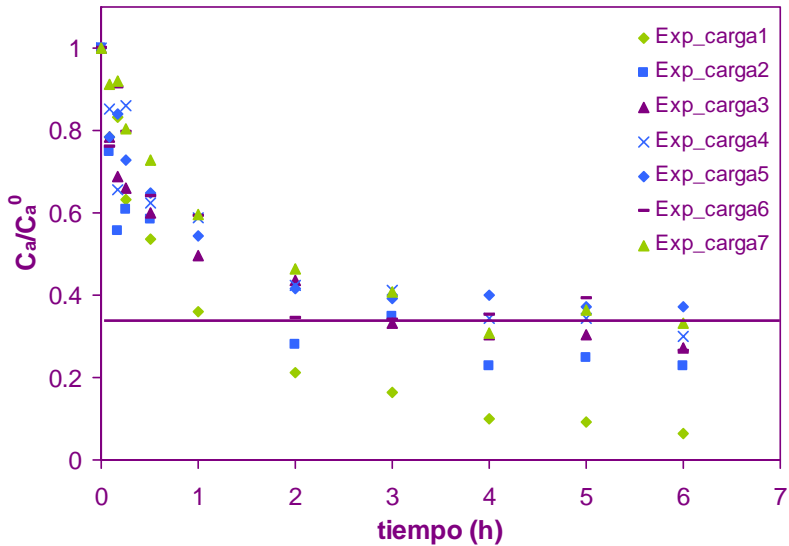


Figura 4.4. Curvas cinéticas de los experimentos de saturación de la membrana de PP.

En los tres primeros experimentos (Exp_carga1 a Exp_carga3) se observa que la concentración final de la alimentación en el tanque de alimentación aumenta progresivamente, es decir, parece que la membrana se estuviera cargando progresivamente. Sin embargo, en los siguientes experimentos se observa que la concentración final fluctúa sobre una concentración adimensional aproximadamente constante de $C_a/C_{a^0} \approx 0.35$. Además se observa que aunque no se consigue saturar la membrana y por tanto evitar futura adsorción del aroma sobre ella, al cabo de aproximadamente 2 horas de carga o sorción, se llega a un estado pseudo-estacionario en la concentración de aroma de la alimentación. Durante estos experimentos se observó que la concentración de etanol se mantuvo constante e igual a la inicial, descartando así la posible absorción del etanol en la membrana.

2.1. Experimentos de DMV

De acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos previos, se procede a realizar los experimentos de destilación con membranas a vacío en dos etapas diferenciadas: (1) la etapa de sorción sin vacío (transcurridas 2 horas se asume la alimentación líquida ya está equilibrada con la membrana sólida) y (2) la de DMV en la que se aplica vacío (entre 2-4 horas). Las condiciones experimentales empleadas se resumen en la Tabla 4.3. Se estudió la influencia de las siguientes variables de operación: 1) concentración inicial de aroma en el tanque de alimentación, 2) presión de vacío aplicado, 3) caudal de circulación de la alimentación y 4) temperatura de la alimentación.

Tabla 4.3. Condiciones experimentales de DMV durante las etapas de sorción y DMV.

Exp	$^a T_{av} (^{\circ}C)$	Etapa de sorción			Etapa de DMV				
		C_a^0 ($mol\ m^{-3}$)	$F \times 10^6$ ($m^3\ s^{-1}$)	Re	C_a^0 ($mol\ m^{-3}$)	$^b q_a^{0*}$ ($mol\ kg^{-1}$)	$F \times 10^6$ ($m^3\ s^{-1}$)	Re	$P_v (Pa)$
Exp1		0.15		1686	0.04	0.011		1686	2800
Exp2		0.20		1582	0.06	0.015		1582	2666
Exp3		0.56		1725	0.09	0.025	21.76	1725	2773
Exp4	22.0±0.6	0.48		1741	0.11	0.030	±1.07	1741	2506
Exp5		0.41	22.01	1843	0.10	0.026		1843	4599
Exp6		0.51	±0.75	1764	0.10	0.026		1764	6533
Exp7		0.25		1741	0.05	0.007	13.6	1076	4186
Exp8		0.40		1741	0.11	0.030	2.5	198	4226
Exp9	32.4	0.51		2194	0.06	0.012	21.76	2194	4226
Exp10	12.4	0.56		1331	0.10	0.038	±1.07	1331	4040

^acondición común a las etapas de sorción y DMV.

^bvalores calculados aplicando la isoterma de equilibrio (apartado 2.1.1)

Los resultados cinéticos de la evolución de la concentración en el tanque de alimentación con el tiempo de operación tanto para el aroma como para el etanol se recogen en las Figuras 4.5 y 4.6 respectivamente.

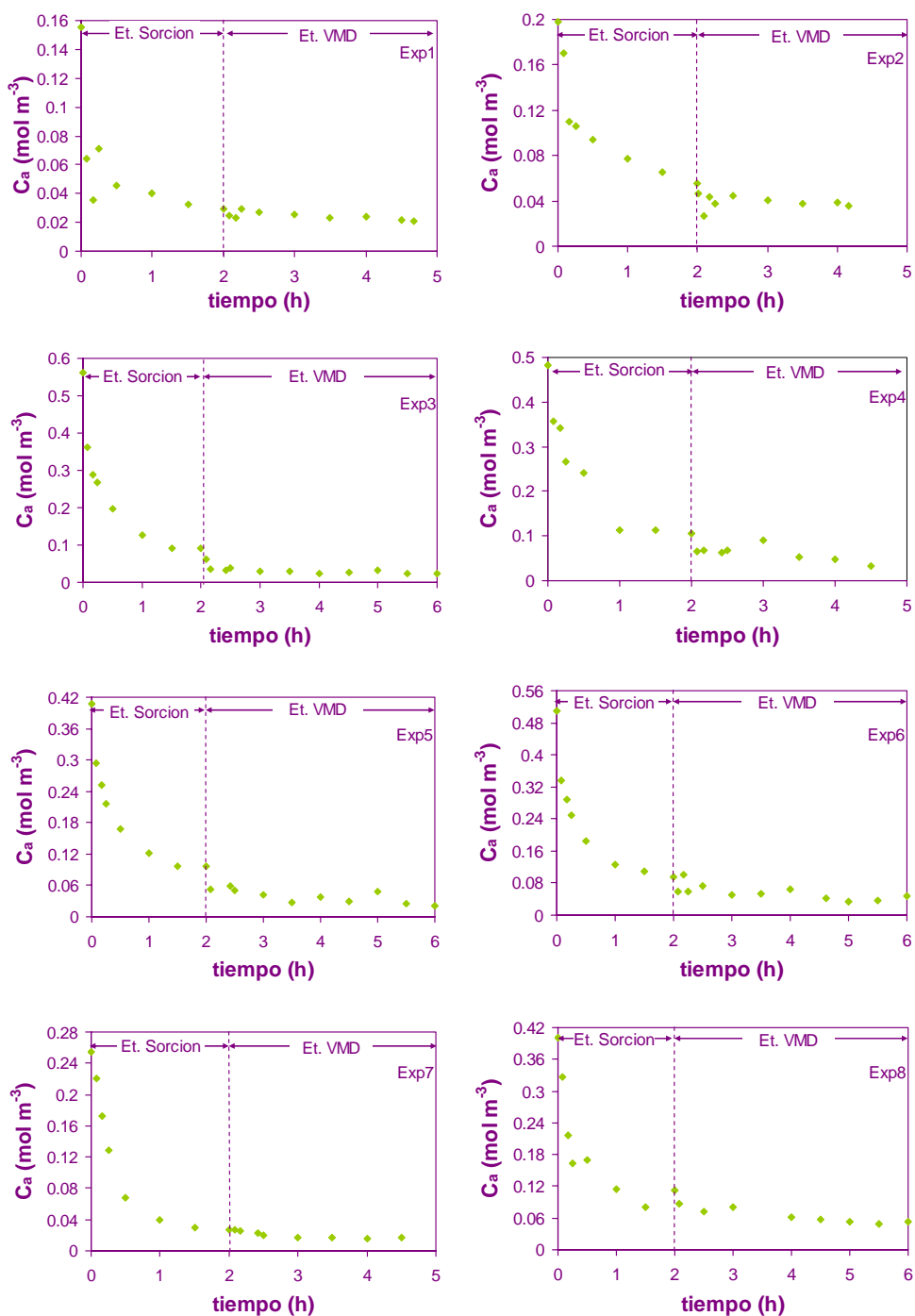


Figura 4.5. Evolución con el tiempo de la concentración de aroma durante los experimentos de destilación con membranas en las etapas de sorción y DMV.

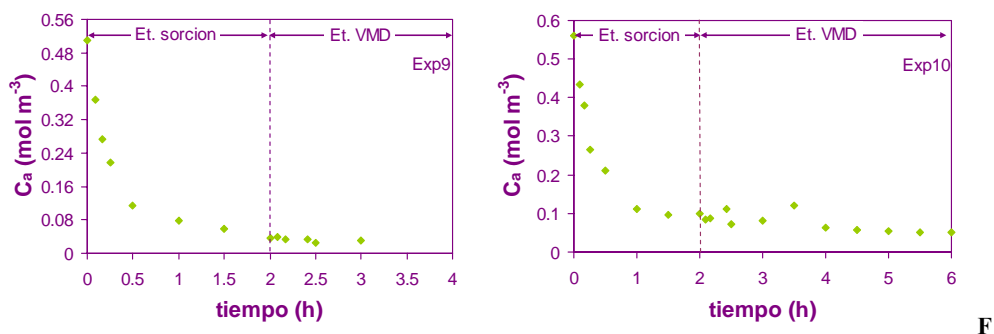


figura 4.5. (Continuación).

En la etapa de sorción se observa un fuerte descenso en la concentración del aroma en el tanque de alimentación hasta llegar a un nuevo estado estacionario. Ya que no hay ningún gradiente de presión aplicado al otro lado de la membrana y no se observa condensación en las trampas del permeado, este comportamiento se atribuye al fuerte fenómeno de adsorción del compuesto aromático sobre el material de la membrana.

Una vez que se aplica vacío en el lado del permeado (a partir de las dos horas de operación) la disminución de la concentración de aroma es más lenta, pero como se muestra en la Figura 4.7, es más rápida que para el caso en que no se aplica vacío trabajando en condiciones similares para el resto de variables de operación.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el etanol no sufre adsorción sobre la membrana, por tanto sólo la evolución de su concentración en el tanque de alimentación sólo sucede en la etapa de DMV y por tanto sólo se representa la evolución de la concentración de etanol en el tanque de alimentación durante dicha etapa (Figura 4.6).

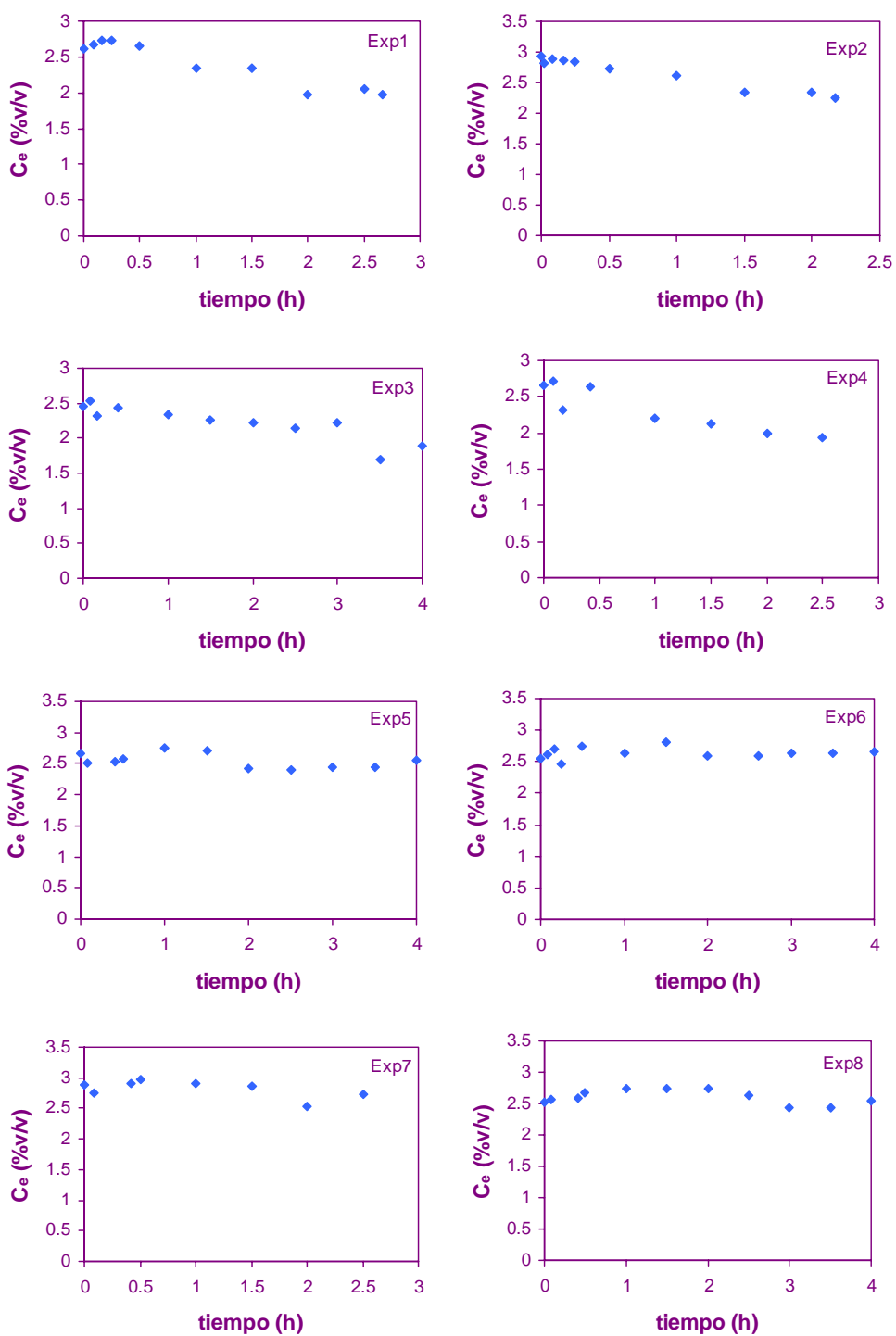


Figura 4.6. Evolución con el tiempo de la concentración de etanol durante los experimentos de destilación con membranas en la etapa de DMV.

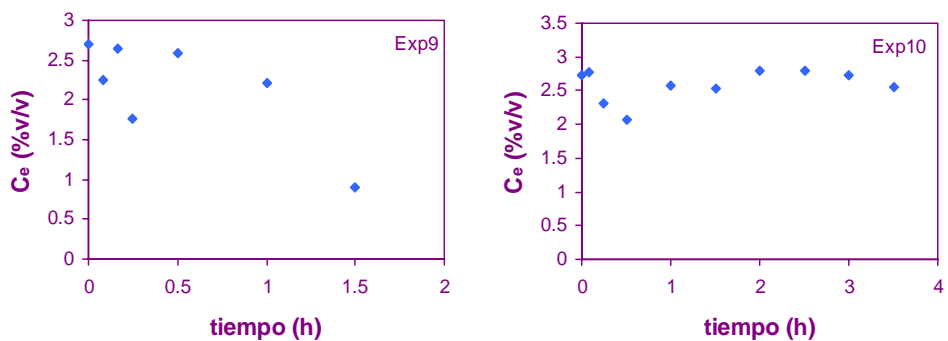


Figura 4.6. (Continuación).

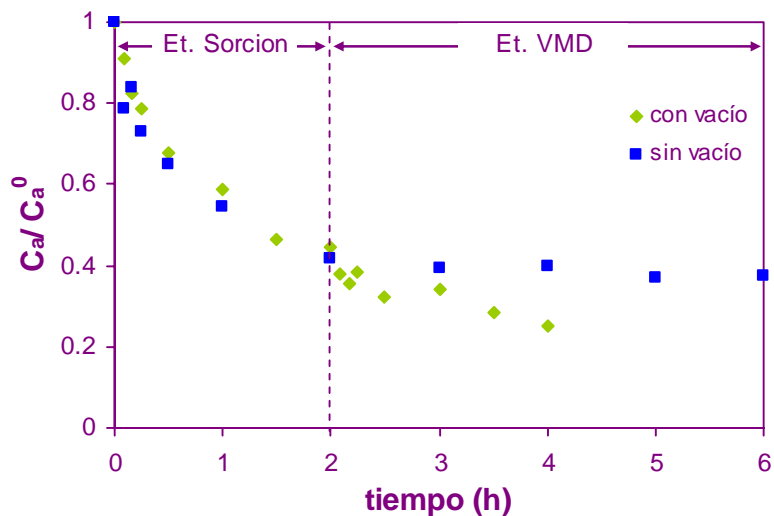


Figura 4.7. Comparación de la evolución con el tiempo de la concentración de aroma durante los experimentos de destilación con membranas al trabajar con o sin vacío.

2.1.1. Etapa de sorción

El análisis del equilibrio de adsorción del aroma sobre la membrana de PP se lleva a cabo a partir de los datos recogidos en la Figura 4.5 correspondientes a la primera etapa de separación sin vacío (2 horas).

La concentración de aroma adsorbida en la membrana, q_a (mol kg^{-1}), se calcula aplicando un balance de materia al aroma en el tanque de alimentación:

$$q_a = \frac{V^T (C_a^0 - C_a^{0*})}{W^m} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

En esta ecuación, V^T es el volumen de líquido en el tanque de alimentación y W^m es la masa de polipropileno que contiene el módulo de membranas ($W^m = V^m \rho^{PP} \varepsilon = 0.016$ kg). C_a^{0*} es la concentración de aroma que queda en el tanque de alimentación al final de la etapa de sorción. Los experimentos Exp1 a Exp8 se realizan a una misma temperatura de operación, 22.0 ± 0.6 °C, y se emplean para obtener la isoterma de equilibrio de adsorción a esta temperatura. Los valores de equilibrio de la concentración de aroma en la fase sólida, q_a , y la fase líquida, C_a , se representan en la Figura 4.8.

Los datos de equilibrio de adsorción se ajustan a una isoterma lineal:

$$q_a = K_{ads} C_a \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

El valor de la constante de equilibrio de adsorción a 22°C se obtiene del valor de la pendiente de la recta representada en la Figura 4.8, siendo su valor de $K_{ads}(22^\circ \text{C}) = 0.27$ mol kg⁻¹ m³ mol⁻¹.

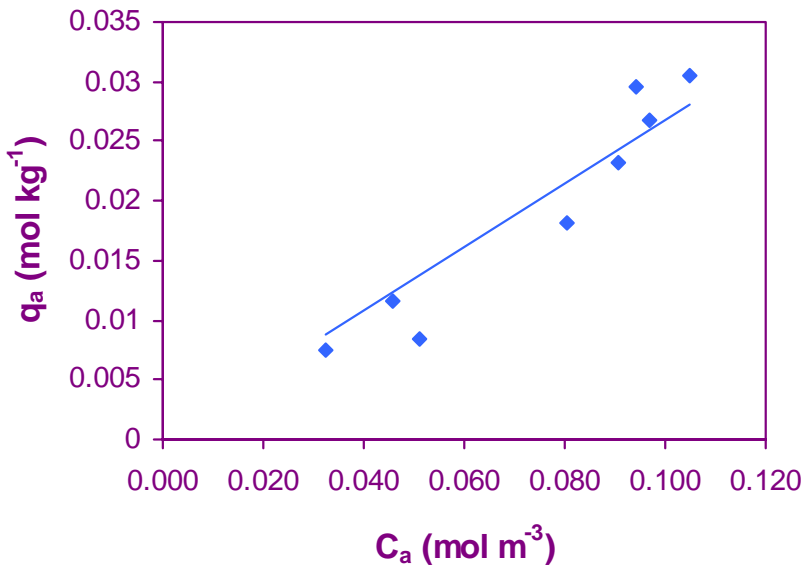


Figura 4.8. Isoterma de equilibrio de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo sobre PP.

En la literatura se han encontrado trabajos previos en los que se observó la adsorción de algunos COVs como cloroformo y tolueno (Mahmud et al., 2002) y tolueno y fenol (Juang et al., 2005) sobre membranas de PP en ambos casos mientras se trabajaba en destilación con membranas con gas de arrastre (SGMD). Mahmud et al. (2002) observó una relación lineal entre la concentración inicial del COV en la alimentación y su concentración en la fase sólida. Para una concentración inicial de tolueno en la fase líquida comprendida entre 1.63 a 3.26 mol m^{-3} la concentración adsorbida se encontraba entre 0.130 a 0.336 mol kg^{-1} , mientras que para el caso del cloroformo, cuando su concentración inicial en la fase líquida estaba comprendida entre 1.76 y 5.70 mol m^{-3} , su concentración en la fase sólida variaba entre 0.025 y 0.075 mol kg^{-1} , respectivamente. En el presente estudio, la concentración inicial de aroma en la fase líquida con el valor más alto es de 0.56 mol m^{-3} y su correspondiente concentración inicial de aroma adsorbido en la fase sólida ha sido de 0.031 mol kg^{-1} cuyo valor está comprendido entre los valores observados para los casos del cloroformo y el tolueno descritos anteriormente.

2.1.2. Etapa de DMV. Influencia de variables

A continuación se presenta la influencia de las variables de operación sobre los flujos parciales, J_i , así como sobre los factores de concentración, β_i , de los componentes i de la mezcla.

Los flujos parciales, J_i , y los factores de concentración, β_i , se calcularon aplicando las siguientes ecuaciones:

$$J_i = \frac{m_i^P / M_i}{A_m t_f} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

$$\beta_i = \frac{C_i^P}{C_i^0} = \frac{m_i^P / V^P}{C_i^0} \frac{1}{M_i} = \frac{J_i / J_{total}}{x_i^0} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

donde m_i^P es la masa del componente i que pasa al permeado durante el periodo de experimentación t_f , A_m es el área efectiva de la membrana y V^P es el volumen recogido de permeado. Las concentraciones de los componentes i iniciales en el tanque de alimentación y en el permeado son representadas por C_i^0 (o x_i^0 en fracción molar) y C_i^P respectivamente.

1. Influencia de la concentración inicial de aroma

Los experimentos Exp1 a Exp4 se realizan variando la concentración inicial de aroma en el tanque de alimentación, C_a^{0*} , entre 0.04 y 0.11 mol m⁻³, y manteniendo prácticamente constantes el resto de variables, como la relación etanol/agua \approx 3/97 %v/v, $T_{av} \approx$ 22°C, Reynolds, $Re \approx$ 1700 y la presión de vacío, $P_v \approx$ 2.7 kPa (véase Tabla 4.7).

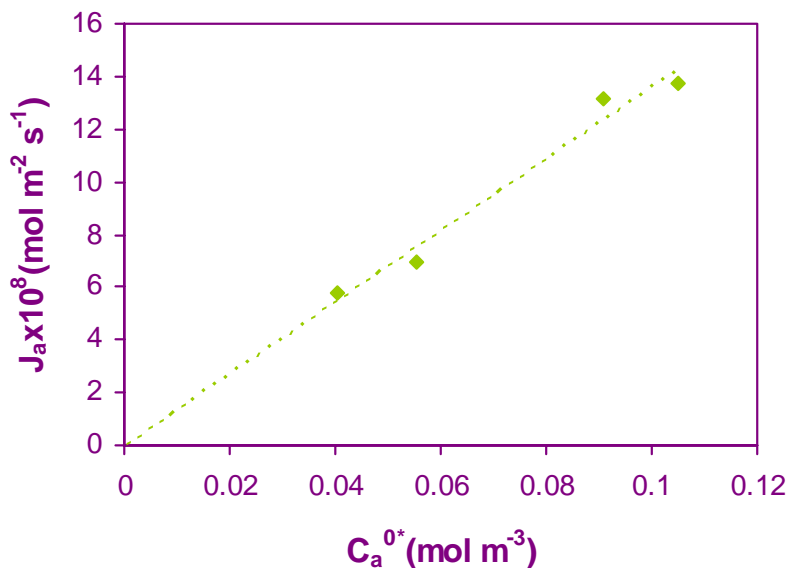


Figura 4.9. Influencia de la concentración inicial de 2,4-decadienoato de etilo en el tanque de alimentación sobre el flujo parcial de aroma.

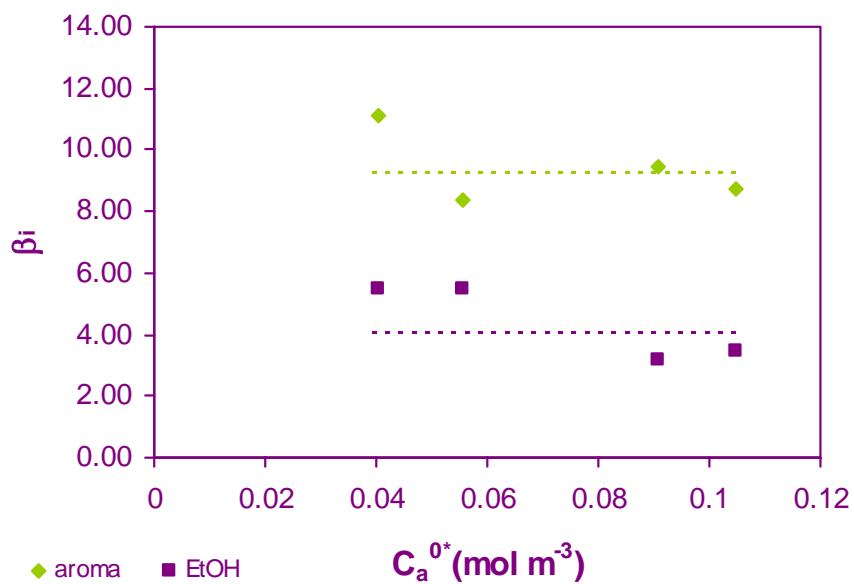


Figura 4.10. Influencia de la concentración inicial de aroma sobre los factores de concentración del aroma y del etanol.

Los flujos parciales de los componentes mayoritarios, agua y etanol se mantienen prácticamente constantes al incrementar la concentración inicial del 2,4-decadienoato de etilo en la alimentación. Los valores experimentales obtenidos son $J_e = 2.61 \pm 0.48 \times 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ y $J_w = 8.06 \pm 0.6 \times 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ para el etanol y el agua respectivamente. En trabajos previos en los que se empleó el mismo módulo de membranas para la separación de cloroformo de disoluciones acuosas mediante DMV (Ruiz, 1999) se obtuvieron flujos de agua de 7×10^{-3} mol m⁻² s⁻¹ en condiciones experimentales similares.

El flujo de aroma crece de forma lineal al aumentar su concentración en la alimentación, como se observa en la Figura 4.9, como resultado del aumento de la fuerza impulsora del transporte del 2,4-decadienoato de etilo.

En la Figura 4.10 se muestran los valores de los factores de concentración para el aroma y para el etanol al variar la concentración inicial de 2,4-decadienoato de etilo en la alimentación. Se observa que ambos son independientes de esta variable. Mientras que para el caso del etanol, este fenómeno es esperable, para el aroma, no es tan claro. Atendiendo a la Ecuación 4.4, puesto que los flujos de los componentes mayoritarios son constantes, y por tanto J_t (flujo total) permanece prácticamente constante, y el flujo parcial del aroma, J_a , aumenta y además de forma proporcional a la concentración inicial de aroma C_a^{0*} , se concluye que β_a debe permanecer constante. Se puede observar como el factor de concentración del aroma llega a ser 2 veces el del etanol en estas condiciones de operación.

2. Influencia de la presión de vacío

En la Figura 4.11 se representa la dependencia del flujo de los compuestos con la presión de vacío ejercida en el lado del permeado. Al aumentar el vacío aplicado, es decir, disminuir el valor de P_v , en el rango entre 2.5-6.5 kPa, (Tabla 4.7, Exp3 a Exp6) aumentan

los flujos parciales del agua y del etanol. El flujo de aroma, sin embargo, apenas se ve modificado con un valor promedio de $1.27 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en el rango de presión de vacío estudiada.

La fuerza impulsora de la destilación con membranas es la diferencia de presión de vapor entre ambos lados de la membrana. Al aumentar la diferencia de presión de vapor es generalmente admitido que se produce un incremento lineal del flujo (El-Bourawi et al., 2006).

Cuando hay un COV presente en la disolución de alimentación, la reducción de la presión de vacío resulta en el aumento del flujo total (agua y COV) y por tanto el factor de separación del proceso es muy pobre. Para conseguir permeados concentrados en el COV, se recomienda trabajar a presiones de vacío superiores a la presión de vapor del agua (Sarti et al., 1993; Bandini et al., 1997; Bandini & Sarti, 1999; El-Bourawi et al., 2006). Así por ejemplo, Urriaga et al. (2000) observaron como al aumentar la presión de vacío por encima de la presión de vapor del agua disminuía drásticamente su flujo parcial. Por tanto en este trabajo se selecciona una presión de vacío superior a la presión de vapor del agua a la temperatura de trabajo de 22°C ($P_v > 2.6 \text{ kPa}$).

Atendiendo al resultado del flujo constante para el compuesto aromático, Urriaga et al. (2000) en la DMV de cloroformo a partir de disoluciones acuosas también observaron un flujo de cloroformo independiente de la presión de vacío en el rango experimental estudiado. Esto se debía a que la cinética estaba determinada por el transporte de materia en la película líquida. En el presente caso, y a la vista de la importancia del fenómeno de adsorción del aroma en la membrana, puede plantearse la hipótesis de que el transporte esté determinado por un mecanismo de difusión en fase sólida.

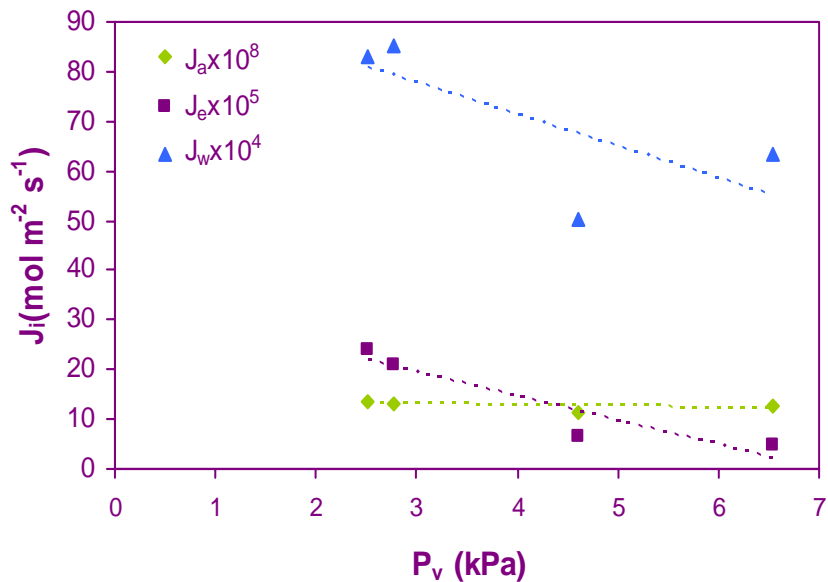


Figura 4.11. Influencia de la presión de vacío aplicada en el permeado sobre el flujo parcial de los componentes de la mezcla.

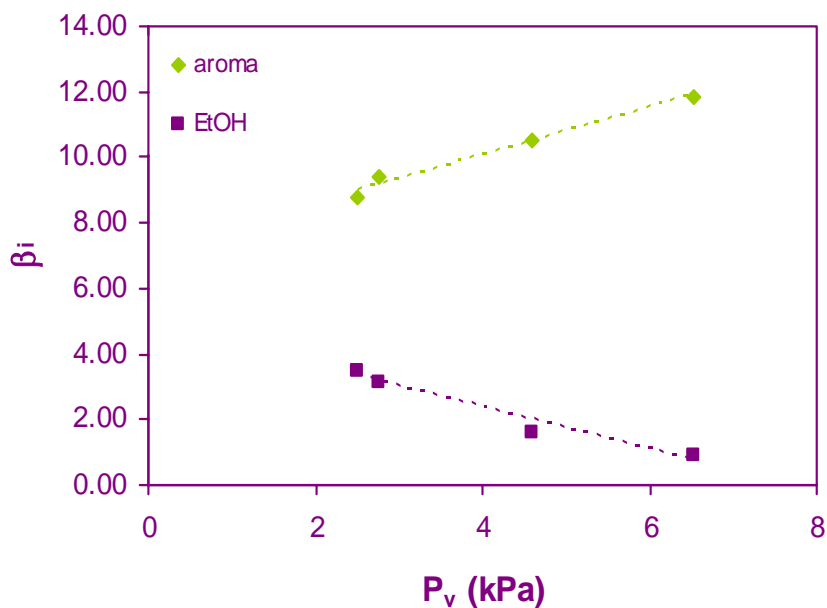


Figura 4.12. Influencia de la presión de vacío aplicada en el permeado sobre los factores de concentración del aroma y del etanol.

3. Influencia del caudal de circulación de la fase líquida

El efecto de la variación del caudal de alimentación se investiga en el régimen laminar, en un rango de $198 \leq Re \leq 1843$ correspondientes a los experimentos Exp5, Exp7 y Exp8, cuyas condiciones experimentales son resumidas en la Tabla 4.7.

El fenómeno de polarización por concentración en los procesos de DMV se observa típicamente en los compuestos orgánicos volátiles que cruzan rápidamente a través de los poros de la membrana causando de esta forma la caída brusca de sus concentraciones en las proximidades de la membrana. La velocidad de circulación de la fase líquida ayuda a reducir esta caída de concentración y mejora el gradiente impulsor. Este fenómeno suele ser crítico en el régimen laminar.

En la Figura 4.13 se muestran los flujos parciales de los tres componentes frente al Re . En general, se observa una alta dispersión de los valores experimentales, pero se puede afirmar, que los flujos de los componentes mayoritarios, agua y etanol, no se ven influenciados por el caudal de circulación. Para el 2,4-decadienoato de etilo, parece que no hay influencia del caudal de alimentación sobre el flujo, pero observando en la Figura 4.14 donde se representan los factores de concentración, se observa un ligero incremento de β_a al aumentar el Re . Esta apreciación queda confirmada si se observa la evolución de la concentración del aroma en el tanque de alimentación para los diferentes Re de trabajo mostrada en la Figura 4.15. Se puede observar un aumento de la cinética de la separación del aroma al aumentar el caudal de circulación de la alimentación a través de los tubos del módulo de membranas. Por tanto se puede apreciar la existencia de un fenómeno de polarización por concentración para el 2,4-decadienoato de etilo en el sistema estudiado.

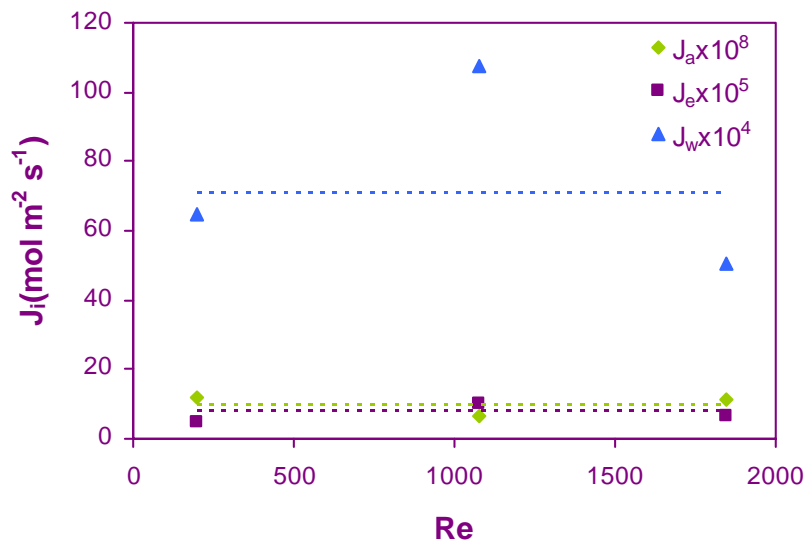


Figura 4.13. Influencia del caudal de la alimentación sobre el flujo parcial de los componentes de la mezcla.

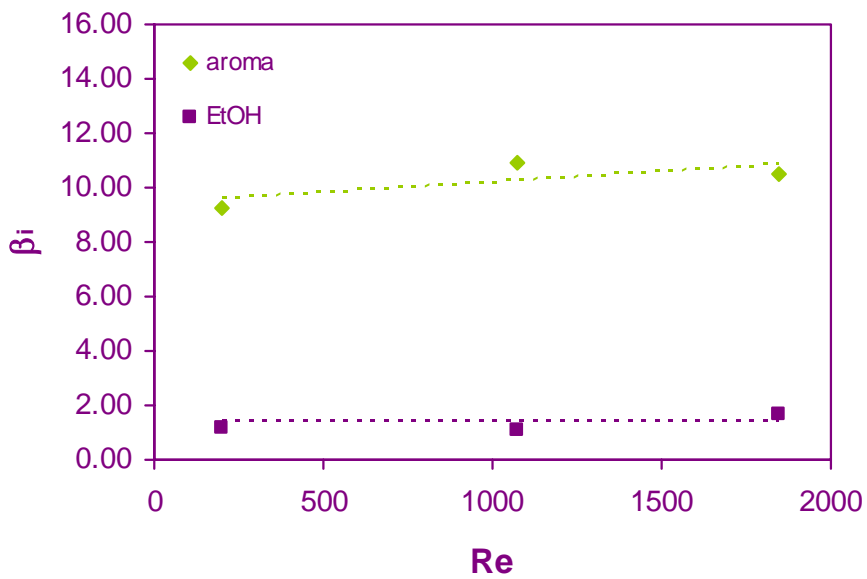


Figura 4.14. Influencia del caudal de la alimentación sobre los factores de concentración del aroma y del etanol.

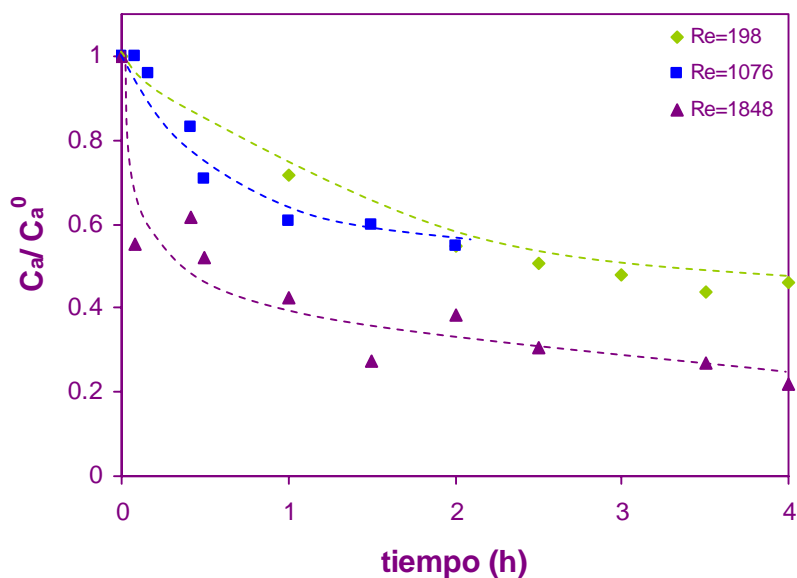


Figura 4.15. Influencia del Re sobre la evolución con el tiempo de la concentración de aroma en el tanque de alimentación.

4. Influencia de la temperatura de la fase líquida en el módulo

El estudio de la influencia de la temperatura de la fase líquida en el módulo se llevó a cabo en el rango comprendido entre 12-32°C (Tabla 4.17).

La presión de vapor de los compuestos, P_i^{sat} , y los parámetros de difusividad, tanto en fase gas, líquida o sólida, suelen responder a tendencias exponenciales con la temperatura (de tipo Arrhenius), tal y como se muestra en la Figura 4.16.

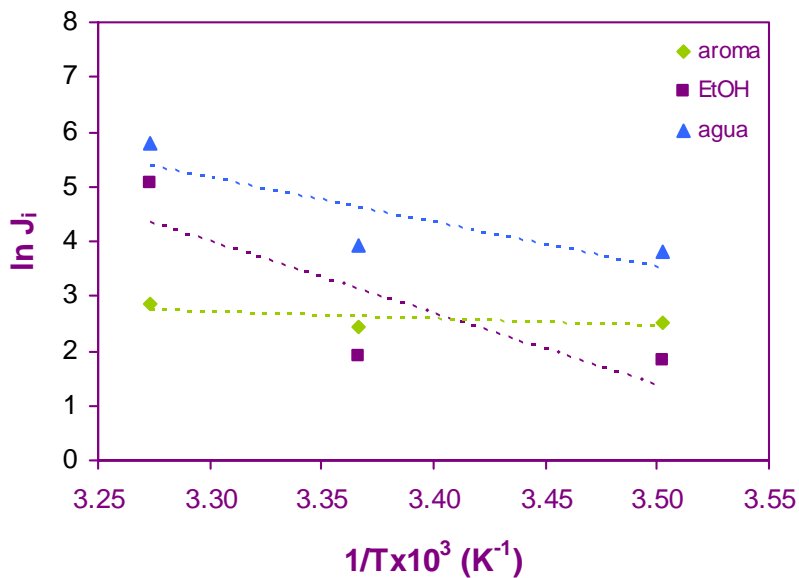


Figura 4.16. Influencia de la temperatura de la fase líquida en el módulo de membranas sobre el flujo parcial de los componentes de la mezcla.

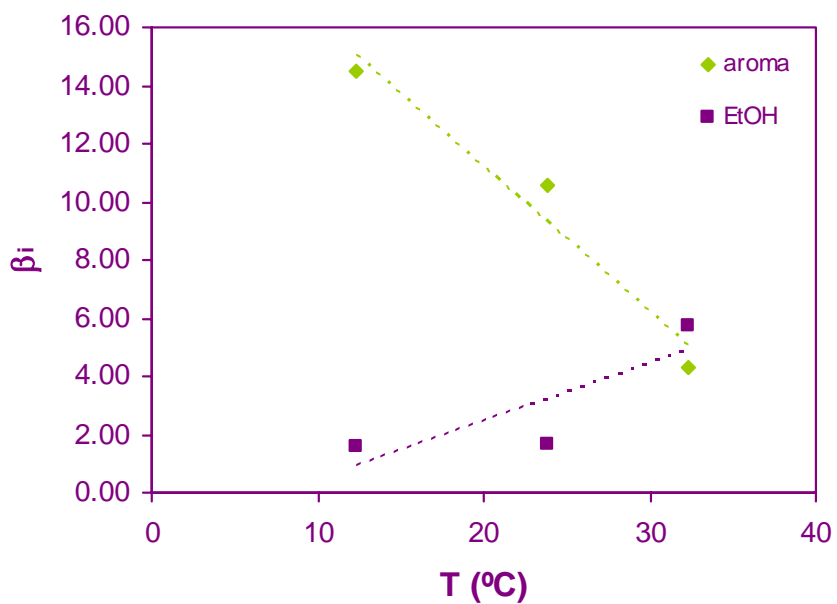


Figura 4.17. Influencia de la temperatura de la fase líquida en el módulo sobre los factores de concentración del aroma y del etanol.

La temperatura afecta de forma más importante a los flujos parciales del agua y del etanol que al flujo de aroma y por tanto es lógico observar cómo en la Figura 4.17, los factores de concentración del aroma disminuyen drásticamente con el aumento de temperatura desde un valor de $\beta_a \approx 15$ a 12°C hasta 5 cuando la temperatura aumenta a 32°C. Bagger-Jørgensen et al. (2004) observaron una disminución del factor de concentración de varios aromas volátiles de zumo de grosellas negras (*blackcurrant*) al aumentar la temperatura de operación durante el estudio de separación/concentración de estos compuestos aplicando DMV. Obtuvieron factores de concentración máximos de entre 21-31 para tres ésteres presentes en la alimentación (butanoato de metilo, butanoato de etilo y hexanoato de etilo) a 10°C. Al aumentar la temperatura hasta los 35°C los factores de concentración de estos compuestos caían hasta valores de aproximadamente 10.

3. Modelo matemático

En este apartado se desarrolla un modelo matemático que describe la cinética de la separación/concentración de 2,4-decadienoato de etilo mediante DMV utilizando membranas porosas de PP en configuración de fibras huecas.

En los procesos de DMV, la alimentación acuosa se pone en contacto con uno de los lados de la membrana (Lawson & Lloyd, 1997). La naturaleza hidrófoba de la membrana previene que la fase líquida penetre en los poros y de esta forma se crea una interfase en la entrada de los poros de la membrana donde se produce un equilibrio líquido-vapor. En el lado del permeado se aplica vacío para arrastrar los compuestos en fase vapor y así reducir la presión parcial para favorecer el gradiente impulsor.

Este mecanismo general puede verse modificado si los compuestos que pernean en fase vapor, son además adsorbidos por el polímero sólido, como se ha observado experimentalmente en este trabajo. En esta situación habrá que considerar el equilibrio de reparto líquido-sólido y la difusión en fase sólida a través del polímero.

En la Figura 4.18 se muestra una representación esquemática a microescala de las resistencias en serie al transporte de materia que se propone para los componentes i de la alimentación: 1) resistencia en la capa límite de la película líquida; 2) resistencia a través de la membrana; y 3) resistencia en la capa límite de la película gas.

El modelo de resistencias mostrado en la Figura 4.18 corresponde al modelo general de transporte de materia en medios porosos descrito por el Dusty-Gas Model (DGM). A medida que se avanza en el estudio del sistema a tratar, algunas de estas resistencias pueden ser despreciadas. Así por ejemplo, en el sistema que nos ocupa en este capítulo, se consideran las siguientes aproximaciones: 1) la transferencia de masa por convección domina a la difusividad en la fase líquida que circula por el interior de las fibras del módulo de membranas; 2) la baja presión en el permeado impide la formación de una capa límite en esta fase, por lo que esta resistencia se desprecia; y 3) en la entrada de los poros se produce equilibrio instantáneo entre los componentes en la alimentación y en la membrana. Por tanto las resistencias principales a estudiar serán las correspondientes a la película líquida, $1/K_i^f$, y la resistencia en la membrana, $1/k_i^m$, que se analizarán en detalle a continuación.

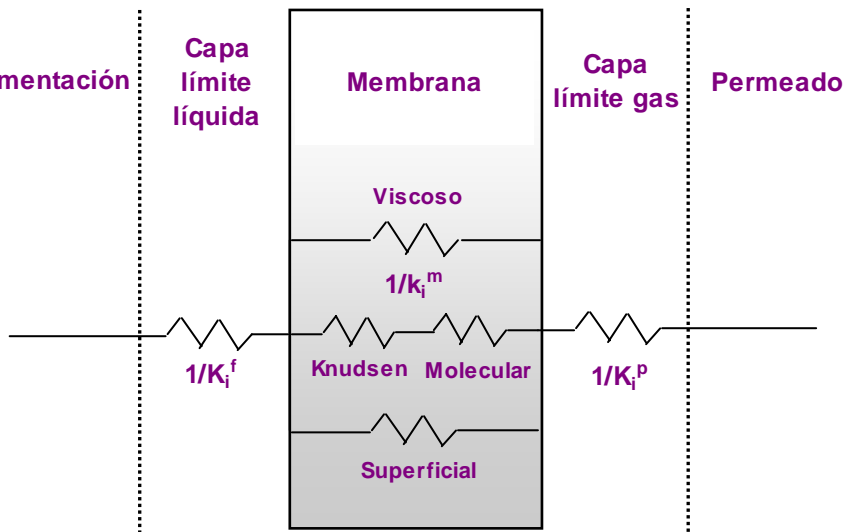


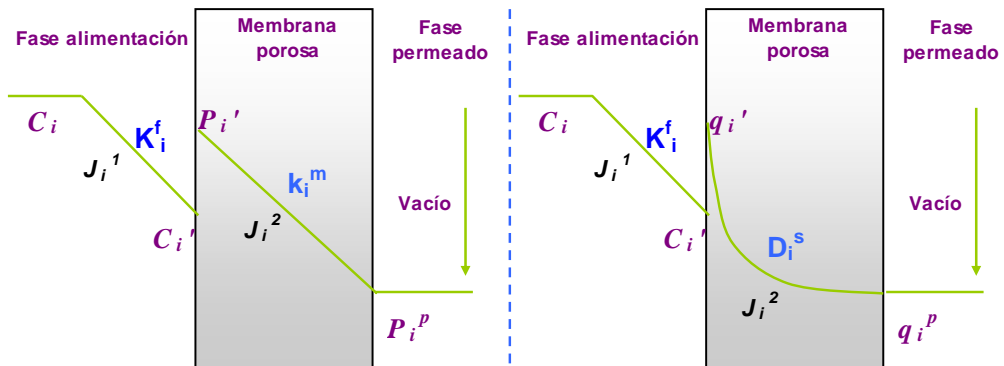
Figura 4.18. Esquema del mecanismo de transferencia de materia a microescala.

El 2,4-decadienoato de etilo es un compuesto que tiene una presión de vapor muy baja y alta solubilidad en la materia orgánica. Además, como se ha mostrado anteriormente, la tendencia del aroma a adsorberse sobre la membrana de polipropileno es muy importante. Para membranas hidrofóbicas, el mecanismo de solución-difusión puede tener gran influencia para compuestos orgánicos con gran “afinidad” por el material de la membrana (Khayet & Matsuura, 2004). Así por ejemplo, Juang et al. (2005) concluyeron que era necesario incorporar un modelo que tuviera en cuenta la adsorción/desorción del fenol en la membrana para poder describir su transporte de materia a través de un módulo de membrana de PP. Khayet & Matsuura (2004) encontraron que la contribución del mecanismo de solución-difusión para el transporte del cloroformo alcanzaba el 40% trabajando en DMV empleando un módulo de membranas de PVDF. Debido a estas observaciones, se plantea la sorción y difusión en fase sólida como mecanismo de transporte para el aroma.

En los procesos de DMV están implicados además los fenómenos de transferencia de calor (Bandini et al., 1992; Khayet & Matsuura, 2004; Lawson & Lloyd, 1997). En la membrana la pérdida de calor por conducción es despreciable, sin embargo, el calor latente de vaporización, necesario para llevar a cabo el cambio de fase de los componentes es suministrado por un flujo de calor a través de la fase líquida que causa un gradiente de temperatura en la misma. Cuando la magnitud de la vaporización es elevada, el consumo de energía para el cambio de fase crea una caída de la temperatura en la fase líquida entre la entrada y la salida del módulo de membranas. En este trabajo se monitorizaron ambas temperaturas observándose que la diferencia de temperatura resultó $<0.2^{\circ}\text{C}$, y por tanto el balance de energía puede obviarse. Como se demostrará más adelante, este comportamiento se puede explicar por el efecto de compensación que aporta el proceso exotérmico de adsorción. Mientras que el cambio de fase de líquido a vapor de los componentes consume calor, la adsorción del 2,4-decadienoato de etilo produce calor, haciendo que las condiciones de operación sean prácticamente isotermas y por tanto se pueda despreciar el fenómeno de polarización de la temperatura. Se debe tener en cuenta además, que en los procesos donde controla la resistencia a la transferencia de materia, la

polarización de la temperatura se puede despreciar (Bandini et al., 1992; Izquierdo-Gil & Jonson, 2003).

En la Figura 4.19 se muestran los perfiles de concentración de los compuestos que permean desde la alimentación, a través de la membrana considerando las hipótesis de a) flujo del compuesto i en fase vapor a través de los microporos de la membrana o b) la que tiene en consideración que el componente i se adsorbe en la superficie sólida de la membrana y difunde a través de ella. Las ecuaciones del modelo matemático que resulta de este conjunto de hipótesis se muestran a continuación con sus correspondientes condiciones iniciales y de contorno.



a) Perfil de concentración, variables y parámetros de transporte cuando el mecanismo a través de la membrana es difusión en fase gas a través de los poros

b) Perfil de concentración, variables y parámetros de transporte cuando el mecanismo se basa en adsorción y difusión en fase sólida a través de la membrana

Figura 4.19. Perfiles de concentración del compuesto i que difunde desde el seno de la alimentación hasta el permeado, a través de la membrana polimérica microporosa.

Balance de materia al tanque de alimentación:

$$V^T \frac{dC_a^T}{dt} = F(C_{a,in}^T - C_a^T) \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

$$t = 0, \quad C_a^T = C_a^0 \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

Balace de materia al módulo de membranas:

Puesto que el tiempo de residencia de la fase líquida en el tanque de alimentación es mucho mayor que en el módulo de membranas, la influencia del término de acumulación en el módulo es despreciable y por tanto se considera estado pseudos-estacionario.

1. *Fase líquida:*

$$v \frac{d_f}{4} \frac{dC_i}{dz} = -J_i \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

Condiciones de contorno:

$$\forall t, C_{i,z=0} = C_i^T \quad \text{y} \quad C_{i,z=L} = C_{i,in}^T \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

Para el **agua** y el **etanol**, como se ha visto anteriormente, el fenómeno de polarización por concentración es despreciable, sin embargo para el aroma:

$$J_a = K_a^f (C_a - C'_a) \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

2. *En la membrana:*

a) Para el agua y el etanol, el transporte tiene lugar mediante la permeación de los componentes en fase gas a través de los poros de la membrana. El flujo de los componentes a través de los poros de la membrana por unidad de tiempo y área de transferencia se puede expresar como:

$$J_i = k_i^m (P_i^{sat} \gamma_i x'_i - P_v y_i^P) \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

Los valores de los coeficientes de actividad de los componentes en la mezcla, γ_i , se calculan usando el software UNIFAC Calculador (Choy & Reible, 2001). P_i^{sat} es la presión de vapor del componente i . La fracción molar del componente i en la fase líquida

en contacto con la membrana viene expresada como x'_i y en la fase vapor en el lado del permeado como y_i^P .

b1) Para el **aroma**, el balance de materia en la membrana durante la etapa de sorción, se completa con:

$$(1 - \varepsilon)\rho_p \frac{dq_a}{dt} = K_a^f \frac{4}{d_f} (C_a - C'_a) \quad (\text{Ecuación 4.12})$$

$$t = 0, \quad q_a = 0 \quad (\text{Ecuación 4.13})$$

La concentración del aroma en la fase líquida, C'_a , y en la fase sólida, q_a , se relacionan mediante la isoterma de equilibrio (Ecuación 4.2).

b2) Al aplicar vacío, el balance de materia del aroma en la fase sólida de la membrana queda como:

$$(1 - \varepsilon) \frac{dq_a}{dt} = D_a^s \left(\frac{1}{\delta} \frac{dq_a}{dl} + \frac{d^2 q_a}{dl^2} \right) \quad (\text{Ecuación 4.14})$$

donde l (m) es la coordenada radial a lo largo del espesor de la membrana. Las condiciones iniciales y de contorno son:

$$\text{At } t = 0 \quad C_a^T = C_a^{0*} \text{ y } q_a = q_a^{0*} \quad (\text{Ecuación 4.15})$$

$$\text{At } t \quad K_a^f (C_a - C'_a) = -D_a^s \rho_p \left. \frac{dq_a}{dl} \right|_{l=0} \quad (\text{Ecuación 4.16})$$

$$q_a \Big|_{l=\delta} = 0 \quad (\text{Ecuación 4.17})$$

El parámetro característico de este mecanismo es el coeficiente de difusión superficial para el aroma, D_a^s .

El modelo matemático planteado se implementa en el software Aspen Custom Modeler 12.1. El parámetro D_a^s se estima mediante la comparación de los datos experimentales y predichos por el modelo mediante el mejor ajuste obtenido por la minimización del coeficiente de mínimos cuadrados (OLS) que se define como:

$$(OLS) = \sum (C_a^{exp} - C_a^{sim})^2 \quad (\text{Ecuación 4.18})$$

3.1. Resistencia en la película líquida (polarización por concentración)

Como se mostró en el apartado de estudio de influencia del caudal de circulación de la fase líquida de alimentación, para los componentes mayoritarios, esto es, agua y etanol, el fenómeno de polarización por concentración es despreciable. Para el 2,4-decadienoato de etilo, sin embargo, se puede observar la existencia del fenómeno de polarización por concentración.

Para describir la transferencia de materia en fase líquida en el seno de fluidos que circulan por el interior de tubos cilíndricos en régimen laminar se procede a estudiar el desarrollo de los perfiles de concentración y velocidad que se da en el sistema bajo análisis (Skelland, 1974). Las combinaciones de perfiles de velocidad y concentración que se pueden encontrar son los siguientes:

1. *Distribuciones de velocidad y concentración en desarrollo*: estas condiciones aparecen sobre todo a la entrada del tubo cuando aparece el fenómeno de transferencia de materia.
2. *Distribución de velocidad completamente desarrollada y de concentración en desarrollo*: estas condiciones aparecen cuando la sección donde se produce

transferencia de materia viene precedida de una longitud de tubo donde el perfil de velocidad es establecido sin transferencia de materia. Una variante de estas condiciones es aquella en que el *perfil de velocidad en flujo pistón* predomina durante la sección de tubo con transferencia de materia.

3. *Distribuciones de velocidad y concentración completamente desarrolladas*: estas condiciones se encuentran en secciones lejanas a la entrada del tubo y de la sección de transferencia de materia.

Para determinar la longitud de entrada que es necesaria en nuestro sistema para desarrollar los perfiles de velocidad y concentración, L_{eff} , se aplican las siguientes ecuaciones:

1) Para el perfil de velocidad:
$$\frac{L_{eff}}{d_f} = 0.05 \cdot Re \cdot Sc \quad (\text{Ecuación 4.19})$$

2) Para el perfil de concentración:
$$\frac{L_{eff}}{d_f} = 0.05 \cdot Re \quad (\text{Ecuación 4.20})$$

Los valores de longitud de entrada efectiva, L_{eff} , para que los perfiles de concentración y velocidad se desarrollen completamente a 22°C para los diferentes caudales de circulación utilizados se resumen en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Longitudes efectivas de entrada necesarias para desarrollar los perfiles de concentración y velocidad en el sistema a estudiar.

	$Re=198$	$Re=1076$	$Re \approx 1700$
L_{eff} (perfil de concentración), m	85	464	733
L_{eff} (perfil de velocidad), m	0.05	0.30	0.47

La longitud del módulo es de 0.75 m y por tanto, los perfiles de velocidad se desarrollan completamente en todos los casos antes de salir del módulo de membranas, en cambio, no sucede así para el perfil de concentración. Por tanto nos encontramos en la situación 2 de

las planteadas anteriormente (*Distribución de velocidad completamente desarrollada y de concentración en desarrollo*). Dentro de esta situación se puede encontrar que el perfil de velocidad completamente desarrollado puede corresponder a un flujo pistón o a un perfil parabólico. En régimen laminar, el perfil de velocidad desarrollado suele ser el parabólico, sin embargo, en algunas situaciones se han encontrado perfiles de velocidad en flujo pistón debido a fenómenos de convección natural. En la Figura 4.20 se representa el número de Sherwood medio aritmético, \overline{Sh} , o medio logarítmico, Sh_{LM} , frente a $\frac{\pi}{4} \frac{d_f}{z} Re \cdot Sc$ para los casos de perfil parabólico y de flujo pistón completamente desarrollados. Mientras para valores de $\frac{\pi}{4} \frac{d_f}{z} Re \cdot Sc$ bajos, ambos \overline{Sh} tienden al mismo valor, al aumentar este producto, los Sherwood se separan, siendo mucho mayores para el caso de perfil de velocidad en flujo pistón. Así por ejemplo, para el caso en el que el $Re \approx 1700$ y $Sc \approx 1567$, se obtendrá de esta gráfica que para perfil parabólico $\overline{Sh} \approx 44$, mientras que para perfil en flujo pistón es ≈ 262 .

La correlación que describe más adecuadamente el perfil parabólico de velocidad en un tubo es la expresión de Lévêque (Skelland, 1974):

$$\overline{Sh} = 1.62 \left(Re \cdot Sc \frac{d_f}{L} \right)^{1/3} \quad (\text{Ecuación 4.21})$$

Para el caso en el que el perfil de velocidad es en flujo pistón, se ha encontrado que la correlación que mejor describe esta situación es la de Sieder y Tate (Cussler, 1984):

$$\overline{Sh} = 1.86 (Re \cdot Sc)^{1/3} \quad (\text{Ecuación 4.22})$$

La definición del número de Sherwood medio aritmético, que se calcula como la media aritmética de los números de Sherwood locales para cada punto z de la longitud del módulo de membranas, para el aroma es:

$$\overline{Sh} = \frac{K_a^f d_f}{D_a} \quad (\text{Ecuación 4.23})$$

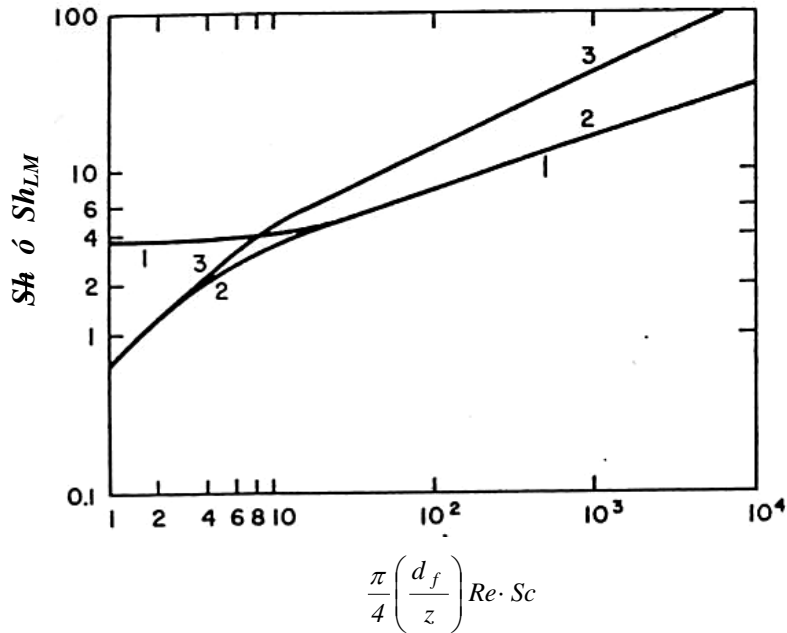


Figura 4.20. Número de Sherwood promedio para transferencia de materia en régimen laminar a través de un tubo con concentración uniforme en la pared. Curva1: distribución de velocidad parabólica completamente desarrollada (Sh_{LM}). Curva2: Distribución de velocidad parabólica completamente desarrollada, \overline{Sh} . Curva 3: flujo pistón, \overline{Sh} .

De las hipótesis planteadas para la etapa de sorción se concluye que sólo es relevante la resistencia que tiene lugar en la película límite de la fase líquida, y por tanto, de esta etapa se puede estimar el valor de la constante de transferencia de materia K_a^f mediante minimización del error entre los datos experimentales y simulados con el modelo planteado.

El modelo que describe la etapa de sorción del aroma ($i=a$) viene expresado matemáticamente por las Ecuaciones 4.6 a 4.9 y 4.12 a 4.13, junto con la isoterma de equilibrio dada por la Ecuación 4.2. Este modelo se implementa en Aspen Custom Modeler 12.1 donde se estima el parámetro K_a^f para los experimentos realizados a una

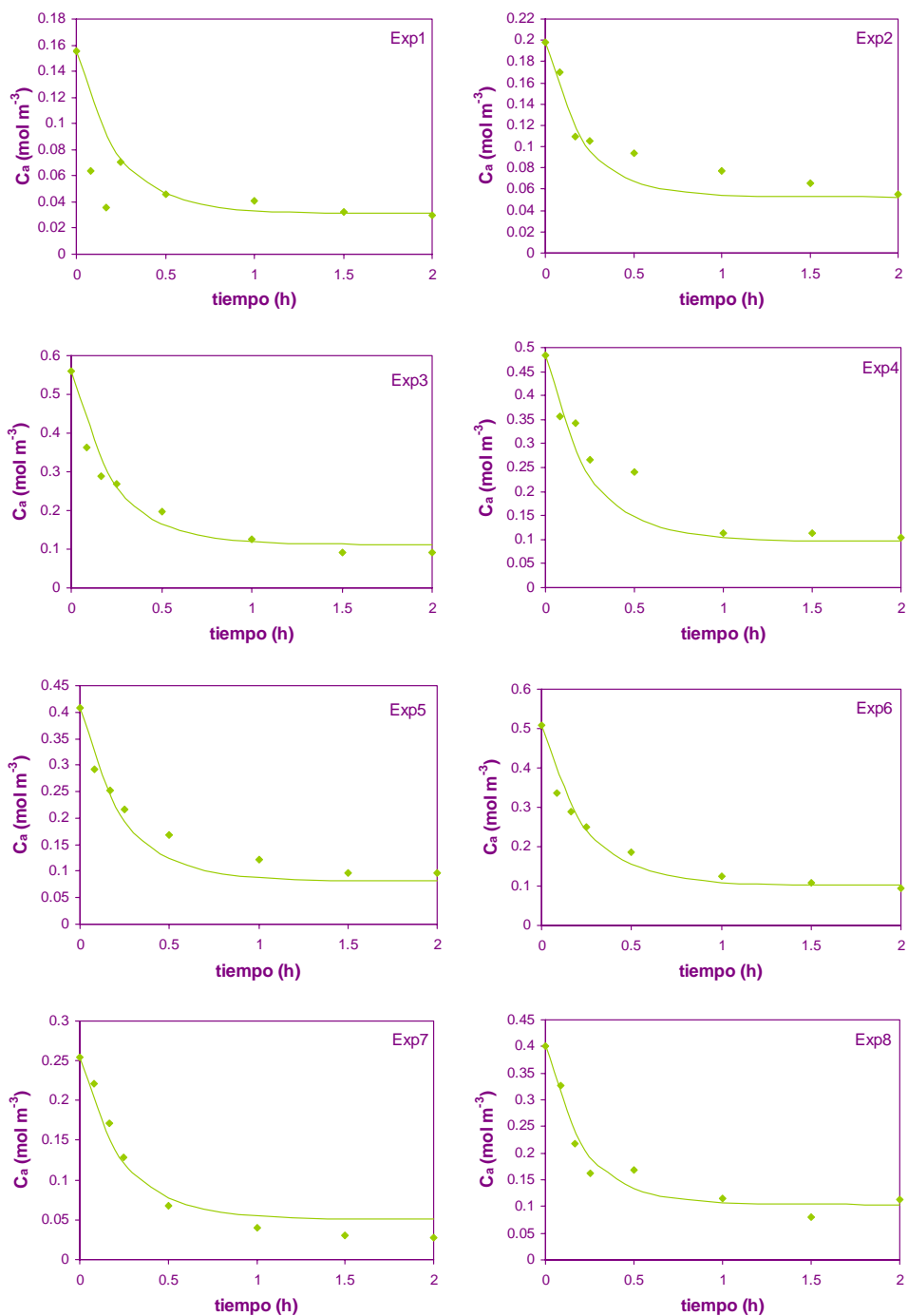
misma temperatura, $T_{av} \approx 22^\circ\text{C}$, y para el rango de Re estudiado (198, 1076 y ≈ 1700). En la Tabla 4.5 se comparan los valores de K_a^f obtenidos de la estimación de los datos experimentales frente a los calculados con las correlaciones de Lévêque y Sieder y Tate:

Tabla 4.5. Valores de K_a^f estimados de los datos experimentales y calculados mediante correlaciones.

	$Re=198$	$Re=1076$	$Re \approx 1700$
K_a^f estimado experimental, m s^{-1}	1.43×10^{-5}	2.49×10^{-5}	2.61×10^{-5}
K_a^f Lévêque, m s^{-1}	0.04×10^{-5}	0.21×10^{-5}	0.37×10^{-5}
K_a^f Sieder y Tate, m s^{-1}	1.25×10^{-5}	2.20×10^{-5}	2.57×10^{-5}

Por tanto, la correlación que mejor ajusta los valores experimentales de K_a^f corresponde a la de Sieder y Tate con errores que se encuentran en el rango entre 11.5-16.2 %. En un trabajo previo (Urtiaga et al., 2000) en el que se empleó el mismo módulo de membranas y para números de Reynolds próximos al régimen de transición, se observó que los valores experimentales del coeficiente de transferencia en la fase líquida, K_i^f , eran mayores que los que predecía la correlación de Lévêque para líquidos que circulan en tubos. Banat & Simandl (1996) en un estudio sobre el tratamiento mediante DMV de corrientes acuosas contaminadas con benceno en un módulo de fibras huecas similar al empleado en este trabajo, calcularon el coeficiente de transporte en fase líquida aplicando la ecuación de Sieder y Tate.

A continuación se muestran las gráficas de la evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación con el tiempo a 22°C durante la etapa de sorción según el modelo planteado y utilizando el coeficiente K_a^f calculado según la correlación de Sieder y Tate, Figura 4.21, observándose un buen ajuste entre los datos experimentales (\blacklozenge) y la línea obtenida mediante simulación:



4.21. Datos experimentales y simulados de la evolución con el tiempo de la concentración de aroma en el tanque de alimentación a $T=22^\circ\text{C}$. Etapa de sorción.

3.2. Resistencia en la membrana

En la Figura 4.18 se muestra una analogía eléctrica de los posibles mecanismos de transferencia de materia en las operaciones de DM. Las posibles resistencias de acuerdo con el modelo de DGM son (Lawson & Lloyd, 1997):

1. Resistencia a la transferencia debida a flujo viscoso
2. Resistencia debida a difusión molecular (colisiones entre moléculas)
3. Resistencia debida a difusión Knudsen (colisiones molécula-pared del poro)
4. Resistencia debida a difusión superficial (adsorción-difusión superficial)

La resistencia a la transferencia de materia en la membrana puede venir originada por diferentes tipos de flujo, bien a través de los poros en forma gaseosa, casos 1 a 3, o bien a través de la membrana sólida en forma sólida o adsorbida, como es el caso 4.

Los mecanismos de transporte en fase gas vienen determinados por los tipos de colisiones que se producen. En un volumen grande de gas puro, el camino libre molecular, λ , se define como la distancia media que una molécula recorre entre colisiones sucesivas y que se puede calcular de la teoría cinética de los gases como (Lawson & Lloyd, 1997; Geankoplis, 1993):

$$\lambda = \frac{k_B T}{P \sqrt{2} \pi \sigma^2} \quad (\text{Ecuación 4.24})$$

donde k_B es la constante de Boltzman, σ es el diámetro de colisión de la molécula. Una forma de clasificar los mecanismos de colisión de un gas en tubos capilares pequeños viene dada por la definición de número de Knudsen, Kn , que relaciona el camino libre molecular con el diámetro del tubo (Geankoplis, 1993):

$$Kn = \frac{\lambda}{2r_p} \quad (\text{Ecuación 4.25})$$

Atendiendo al número de Knudsen, los tipos de difusión predominantes en la fase gas que atraviesa los poros, asumiendo que tienen forma cilíndrica, son difusión molecular cuando $Kn \leq 0.01$, difusión Knudsen cuando $Kn \geq 10$, y un régimen de transición entre ambos cuando $0.01 \leq Kn \leq 10$ (Geankoplis, 1993).

Para la mezcla tricomponente de la alimentación que se estudia, se tiene que los diámetros de colisión de las moléculas son $\sigma_w = 2.641 \text{ \AA}$, $\sigma_e = 4.530 \text{ \AA}$ y $\sigma_a = 7.300 \text{ \AA}$. Los valores del diámetro de colisión del agua y el etanol se encuentran tabulados en Cussler (1984). El valor de σ_a para el 2,4-decadienoato de etilo se ha calculado aplicando la siguiente correlación (Perry, 2001; Reid et al., 1987):

$$\sigma_a = 1.18V_{b,a}^{1/3} \quad (\text{Ecuación 4.26})$$

en donde $V_{b,a}$ es el volumen molar al punto normal de ebullición del aroma que puede ser calculado de acuerdo a la correlación de Tyn y Calus (véase Capítulo 3, Ecuación 3.33-3.34).

Los caminos libres moleculares y los números Knudsen para las moléculas independientes, calculados a las diferentes condiciones de temperatura y presión de vacío estudiadas, se muestran en la Tabla 4.6.

Estos valores de Kn indican la probabilidad de choque de las moléculas de una misma especie entre ellas o contra la pared de los poros. Al ser un sistema con tres componentes, se analiza también la probabilidad de colisión entre moléculas de distintas especies dos a

dos mostrados en la Tabla 4.7, siendo $\sigma_{i-j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$.

Tabla 4.6. Número de Knudsen para los tres componentes de la alimentación para los diferentes experimentos.

Exp	$T_{av} (^{\circ}C)$	$P_v (Pa)$	$\lambda_w (\mu m)$	Kn_w	$\lambda_e (\mu m)$	Kn_e	$\lambda_a (\mu m)$	Kn_a
Exp1		2800	4.692	23.5	1.595	8.0	0.614	3.1
Exp2		2666	4.914	24.6	1.675	8.4	0.645	3.2
Exp3		2773	4.739	23.7	1.610	8.1	0.620	3.1
Exp4	22.0±0.6	2506	5.243	26.2	1.782	8.9	0.690	3.4
Exp5		4599	2.857	14.3	0.971	4.9	0.370	1.9
Exp6		6533	2.011	10.0	0.683	3.4	0.260	1.3
Exp7		4186	3.139	15.7	1.067	5.3	0.410	2.1
Exp8		4226	3.109	15.5	1.057	2.3	0.410	2.0
Exp9	32.4	4226	3.214	16.1	1.092	5.5	0.421	2.1
Exp10	12.4	4040	3.141	15.7	1.068	5.3	0.411	2.1

Tabla 4.7. Número de Knudsen para los componentes de la alimentación dos a dos para los diferentes experimentos.

Exp	$T_{av} (^{\circ}C)$	$P_v (Pa)$	$\lambda_{w-e} (\mu m)$	Kn_{w-e}	$\lambda_{w-a} (\mu m)$	Kn_{w-a}	$\lambda_{e-a} (\mu m)$	Kn_{e-a}
Exp1		2800	2.546	12.7	1.324	6.6	0.935	4.7
Exp2		2666	2.673	13.4	1.391	7.0	0.982	4.9
Exp3		2773	2.570	12.9	1.337	7.0	0.944	4.7
Exp4	22.0±0.6	2506	2.844	14.2	1.480	7.4	1.045	5.2
Exp5		4599	1.550	7.8	0.806	4.0	0.569	2.9
Exp6		6533	1.091	5.5	0.577	2.8	0.401	2.0
Exp7		4186	1.703	8.5	0.886	4.4	0.627	3.1
Exp8		4226	1.687	8.4	0.878	4.4	0.620	3.1
Exp9	32.4	4226	1.744	8.7	0.907	4.5	0.641	3.2
Exp10	12.4	4040	1.704	8.5	0.887	4.4	0.626	3.1

Para el agua, componente mayoritario de la alimentación y cuyo flujo se ha observado experimentalmente que es de uno a tres órdenes de magnitud mayor que el resto de componentes, se puede suponer que existe mayor probabilidad de choque entre las moléculas agua-agua. Se puede ver en la Tabla 4.6 cómo Kn_w es siempre superior a 10, que es el límite marcado para régimen de difusión Knudsen, y por tanto, las colisiones mayoritarias de las moléculas de agua serán con la pared del poro. Para el etanol y el aroma, haciendo un análisis tanto individual como por parejas de moléculas, se observa que los valores del número de Knudsen están comprendidos entre $0 \leq Kn \leq 10$, y por lo

tanto el mecanismo de transporte de materia en fase gas predominante es el de transición entre difusión Knudsen y difusión molecular.

Sin embargo, en el presente sistema, si analizamos el peso de la concentración de aroma en fase sólida según la isoterma de equilibrio, sobre la concentración de aroma en fase vapor que se obtiene aplicando el equilibrio L-V, $\frac{C_a^S}{C_a^G}$, se obtiene que C_a^S es 2.3×10^4 mayor que C_a^G . Por tanto se puede suponer, como primera aproximación, que el transporte del aroma en fase vapor es despreciable frente al transporte en fase sólida.

En la Tabla 4.8 se recoge un resumen de los mecanismo propuestos para cada compuesto y las expresiones teóricas de los coeficientes de transporte de materia en la membrana, k_i^m :

Tabla 4.8. Mecanismos de transporte propuestos y expresiones teóricas de k_i^m .

Componente	Mecanismo de transporte propuesto	Expresión teórica de k_i^m
Agua	Difusión Knudsen ($Kn > 10$)	${}^a k_w^m = \frac{M_w D_w^{Kn}}{R_g T \delta}$
Etanol	Difusión Knudsen-molecular ($0.01 \leq Kn \leq 10$)	${}^{a,b} k_e^m = \frac{M_e}{R_g T \delta} \left[\frac{1}{D_e^{Kn}} + \frac{1}{D_{ew}^m} \right]^{-1}$
2,4-decadienoato de etilo	Difusión superficial	—

^a Difusividad efectiva Knudsen para el componente i , $D_i^{Kn} = \frac{2 \varepsilon r_p}{3 \tau} \left(\frac{8 R_g T}{\pi M_i} \right)^{1/2}$

^b coeficiente de diffusion molecular para un par binario de gases i en j ($j=w$), D_{ij}^m , estimado con la relación de Fuller, Schettler and Giddings (Geankoplis, 1993; Perry, 2001).

De acuerdo a la Ecuación 4.13, los coeficientes de transporte para el agua y el etanol se pueden obtener experimentalmente a partir de la pendiente de la representación de los datos experimentales de J_i frente a P_v (Figura 4.22). Los valores de los coeficientes de

transporte de materia en la membrana a 22°C, obtenidos mediante ajuste de los datos experimentales en la Figura 4.22 y los calculados mediante las expresiones teóricas presentadas en la Tabla 4.8 correspondientes a los mecanismos de transporte propuestos, para el agua y el etanol se comparan en la Tabla 4.9.

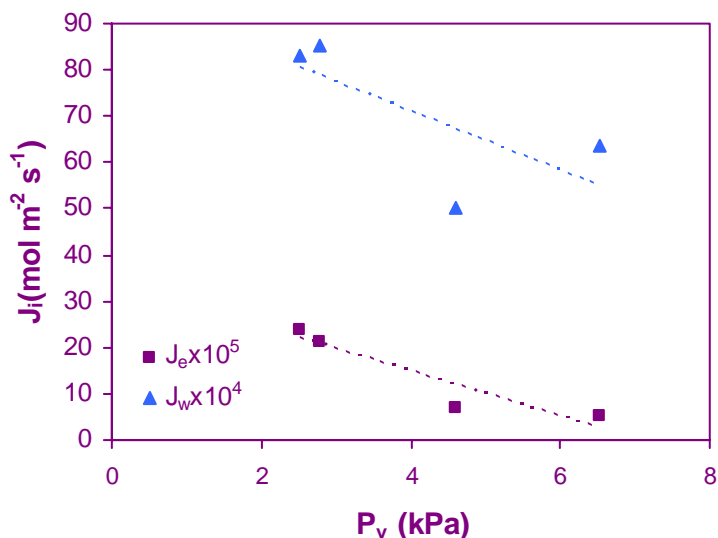


Figura 4.22. Ajuste lineal de la variación del flujo parcial de agua $J_w \times 10^4 = -6.352P_v + 96.586$, $r^2 = 0.51$ y etanol $J_e \times 10^5 = -4.855P_v + 34.111$, $r^2 = 0.87$ con la presión de vacío.

Tabla 4.9. Coeficientes de transporte de materia en la membrana experimentales y teóricos a 22°C.

Componente	Mecanismo de transporte propuesto	k_i^m (mol $m^{-2} Pa^{-1} s^{-1}$) (experimental)	k_i^m (mol $m^{-2} Pa^{-1} s^{-1}$) (teórico)
Agua	Knudsen	3.62×10^{-6}	4.64×10^{-6}
Etanol	Kudsen-molecular	9.26×10^{-7}	9.54×10^{-7}

Se puede observar, que para el agua y el etanol, los mecanismos de transporte propuestos predicen adecuadamente los valores de los coeficientes de transporte que se obtienen experimentalmente.

Para analizar el resultado del valor del coeficiente de transporte del agua, es mejor expresarlo como coeficiente de transporte de materia intrínseco de la membrana (Calabrò

et al., 1994; Bandini et al., 1997; Lawson & Lloyd, 1997), $K_{Kn}^m \left(mol^{1/2} kg^{-1/2} s m^{-1} \right)$, y puesto que el mecanismo de transporte del agua sigue un mecanismo Knudsen, se puede calcular como:

$$K_{Kn}^m = k_w^m \sqrt{M_w} \quad (\text{Ecuación 4.27})$$

Este coeficiente intrínseco depende sólo de características de la membrana como porosidad, ε , tortuosidad, τ , radio medio de poro, r_p , y espesor de la membrana, δ , y de la temperatura de trabajo, tal y como se muestra en la Ecuación 4.28:

$$K_{Kn}^m = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\delta}{\pi}} \frac{r_p \varepsilon}{\delta \tau \sqrt{R_g T}} \quad (\text{Ecuación 4.28})$$

Bandini et al. (1997) obtuvieron experimentalmente el valor del coeficiente intrínseco de la membrana mediante la técnica de permeación de gas para un módulo de membranas de PP con similares características de tortuosidad y porosidad que el empleado en este estudio (Accurel Q3/2) siendo el valor encontrado de $K_{Kn}^m = 4 \times 10^{-6} mol^{1/2} kg^{-1/2} s m^{-1}$ a 25°C. Comparando nuestro coeficiente experimental y el encontrado en esta referencia se observa que la relación entre ambos coincide con la inversa de la relación de los espesores de las respectivas membranas,

$K_{Kn}^m(\text{presente trabajo}) / K_{Kn}^m(\text{Bandini et al., 1997}) \approx \delta(\text{Bandini et al., 1997}) / \delta(\text{presente trabajo})$, es decir, $4.85 \times 10^{-7} / 4 \times 10^{-6} \approx 200 / 1550$, puesto que el resto de parámetros de la Ecuación

4.28 son muy similares en ambas membranas. Por tanto, la diferencia que se observa entre los valores experimental y teórico de k_w^m se puede explicar por la incertidumbre que existe en los valores de tortuosidad y porosidad de la membrana (Bandini et al., 1997; Urriaga et al., 2000). Con el mismo módulo de membranas que el empleado en este

trabajo, Ruiz (1999) obtuvo un valor del coeficiente de transporte intrínseco de la membrana de $K_{Kn}^m = 6.02 \times 10^{-7} \text{ mol}^{1/2} \text{ kg}^{-1/2} \text{ s m}^{-1}$ a 25°C.

Los coeficientes de transporte experimental y teórico del etanol son muy similares. En la Figura 4.23 se representan los datos experimentales y simulados de la evolución de la concentración de etanol en el tanque de alimentación según el modelo propuesto para los experimentos realizados a 22°C. A la vista de estas gráficas se puede observar el buen ajuste entre los datos experimentales y los simulados y por tanto, el mecanismo de transporte de materia propuesto para el etanol es adecuado.

Para la temperatura de 22°C, el valor del coeficiente de difusividad superficial del aroma estimado es $D_a^s = 1.01 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Cussler (1984) recoge valores de coeficientes de difusión de compuestos orgánicos en matrices de polímeros. Así por ejemplo, el coeficiente de difusión del cloruro de alilo en polivinil acetato se encuentra en el orden de $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, el del metil acetato en polietil acetato está en el orden de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y el del benceno en caucho natural es del orden de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Los valores de coeficientes de difusión superficial puede variar hasta 11 órdenes de magnitud desde los valores más altos que corresponden a especies no polares adsorbidas sobre superficies no polares, como es el caso que se presenta en este sistema, hasta los valores más pequeños que corresponden a los casos de especies quimisorbidas como por ejemplo la adsorción de hidrógeno sobre metales (Ruthven, 1984).

En la Figura 4.24 se muestran los datos experimentales y simulados de la evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación según el nuevo modelo propuesto a 22°C. Se observa un ajuste adecuado de los datos experimentales.

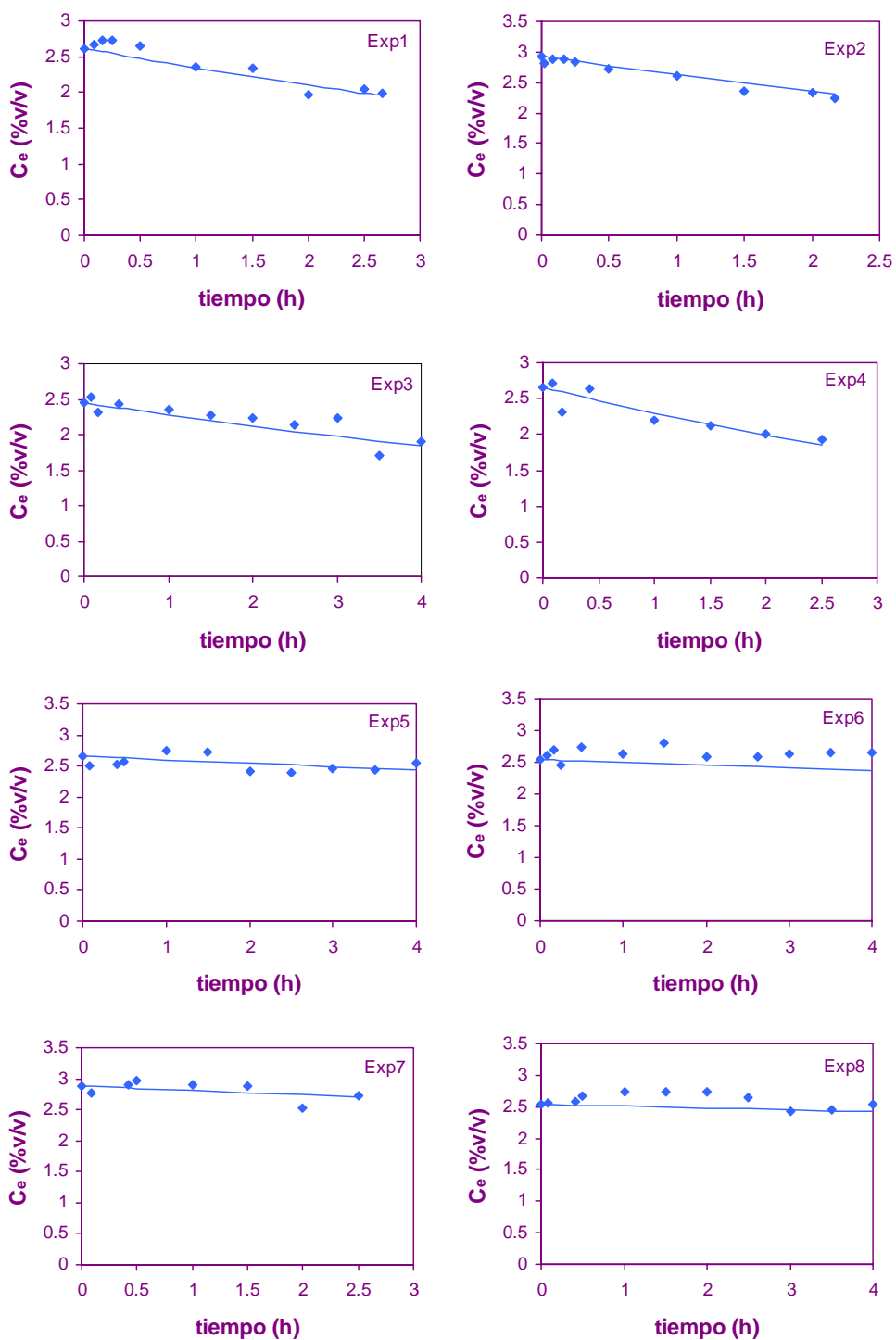


Figura 4.23. Datos experimentales y simulados de la evolución con el tiempo de la concentración de etanol en el tanque de alimentación a $T=22^{\circ}\text{C}$

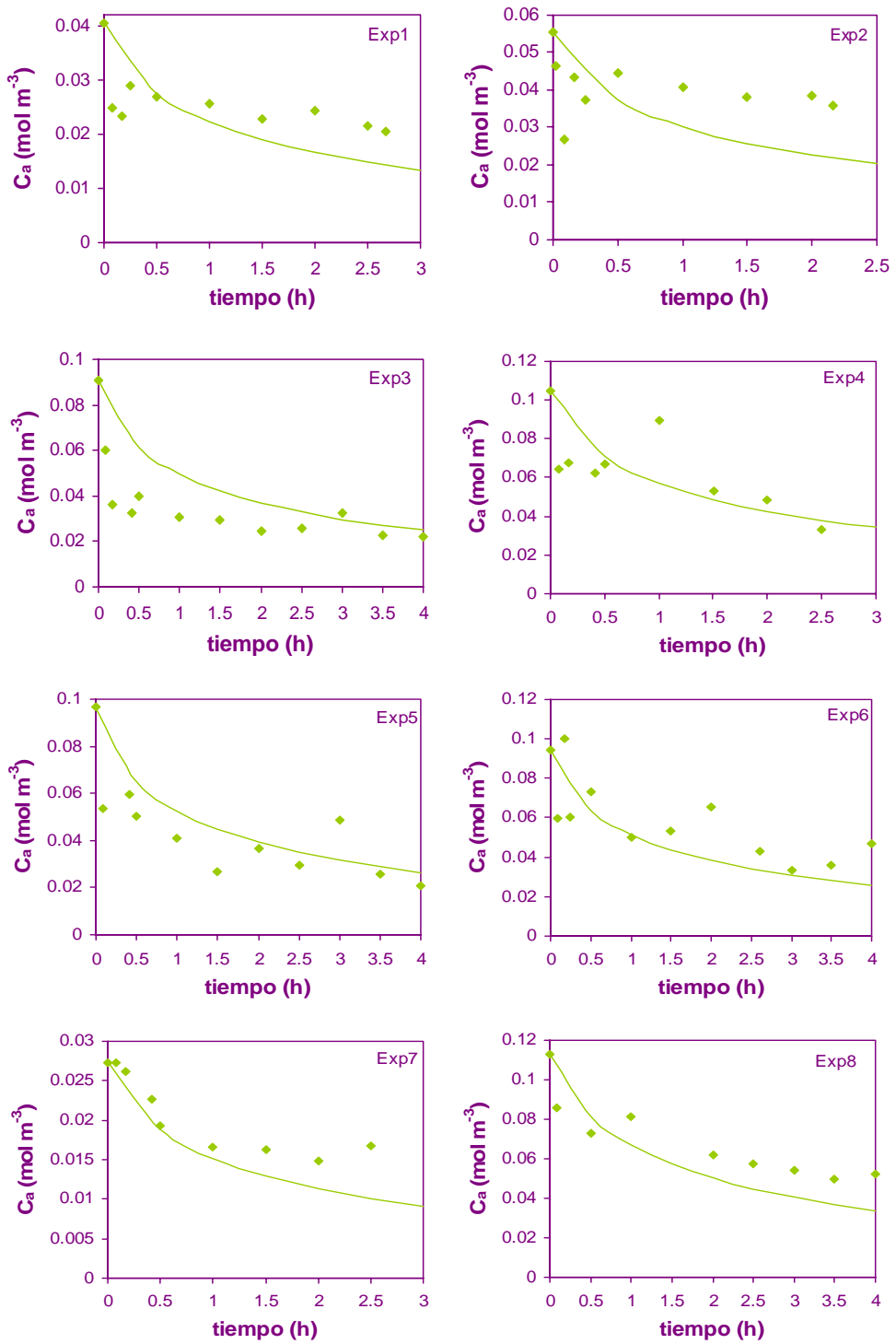


Figura 4.24. Datos experimentales y simulados de la evolución con el tiempo de la concentración de aroma en el tanque de alimentación a $T=22^\circ\text{C}$. Modelo de difusión superficial.

Para comprobar, que el mecanismo de solución-difusión propuesto para el aroma efectivamente es adecuado, se procede a evaluar el mecanismo clásico de difusión del compuesto en fase gas a través de los poros de la membrana. Según la definición del número de Knudsen para el aroma se tenía que el mecanismo de difusión correspondía a un régimen de transición Knudsen-molecular. Teniendo en cuenta las hipótesis de flujo planteadas anteriormente, el flujo de aroma a través de la membrana y el coeficiente global de transporte de materia, K_a^{ov} , se expresan como:

$$J_a = K_a^{ov} (C_a - C_a^P) \quad (\text{Ecuación 4.28})$$

$$\frac{1}{K_a^{ov}} = \frac{1}{K_a^f} + \frac{1}{k_a^m H_a} \quad (\text{Ecuación 4.29})$$

El equilibrio líquido vapor para el aroma viene expresado mediante un coeficiente de reparto o constante de Henry, H_a . Para el aroma, de acuerdo a la Ecuación 4.28, y considerando la concentración del aroma en el permeado, C_a^P , despreciable, se puede obtener K_a^{ov} representando J_a frente a C_a^{0*} (Figura 4.9), siendo C_a^{0*} la concentración inicial de aroma en el tanque de alimentación al iniciarse la etapa de DMV. El ajuste lineal de esta representación queda: $J_a \times 10^8 = 135.86 C_a^{0*}$, $r^2 = 0.97$. Con la ayuda de las ecuaciones 4.22 y 4.29 se puede calcular el coeficiente de transporte en la membrana para el aroma, k_a^m ($H_a = 22.4 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ a $T=22^\circ\text{C}$). El valor k_a^m a 22°C obtenido por ajuste de los datos experimentales es de $6.62 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mientras que el calculado con la expresión teórica correspondiente al régimen de difusión del aroma (Tabla 4.8), es de $5.20 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Representando los valores experimentales frente a los simulados, Figura 4.25, se observa que la evolución de las curvas simuladas es mucho más rápida que la de los datos experimentales. Este resultado corrobora la hipótesis de transporte para el aroma mediante un mecanismo de solución-difusión, que supone una resistencia en la membrana mayor que el supuesto por el mecanismo de transporte convencional.

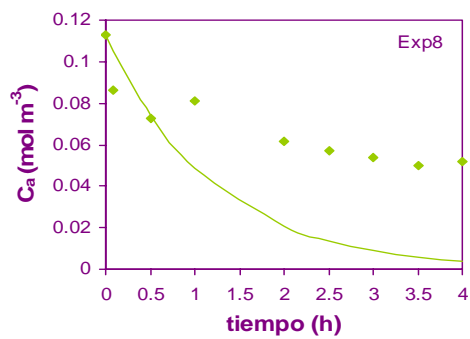
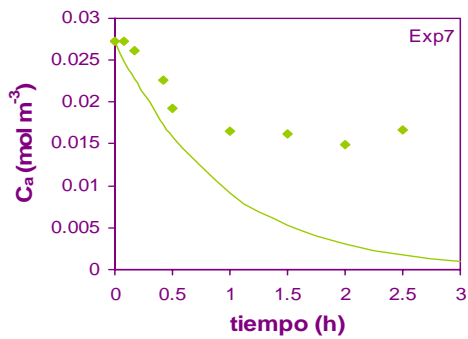
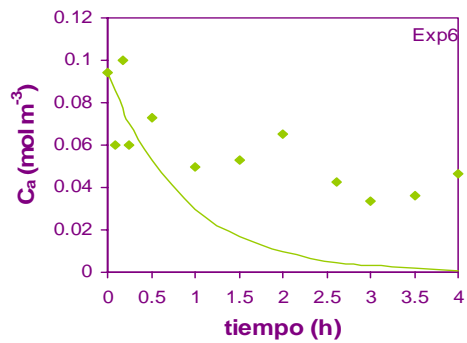
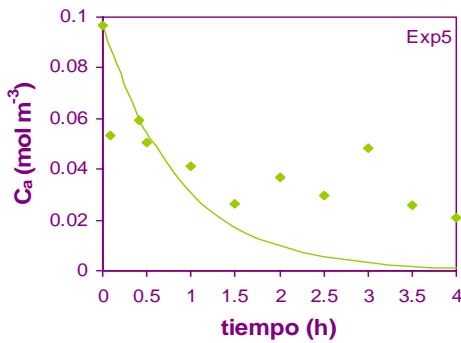
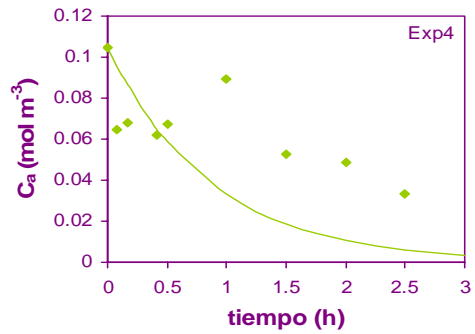
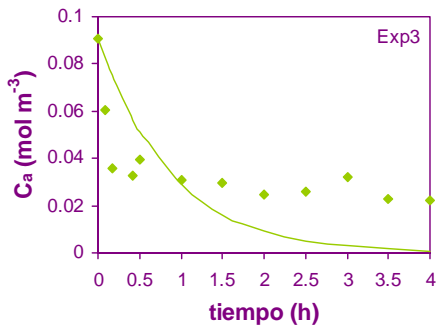
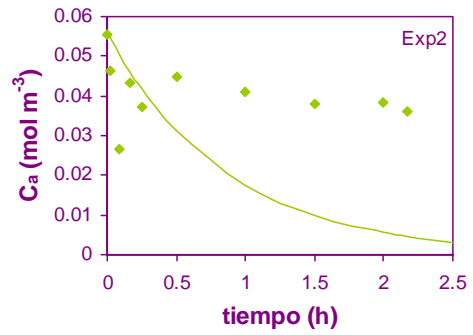
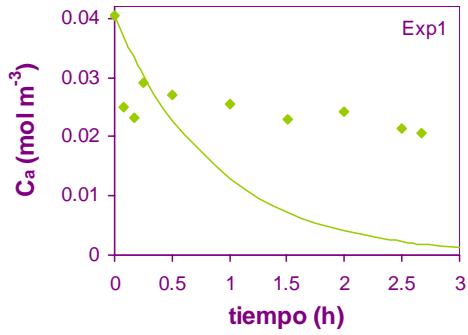


Figura 4.25. Datos experimentales y simulados de la evolución con el tiempo de la concentración de aroma en el tanque de alimentación a T=22°C. Modelo difusión en fase gas.

3.2.1. Estudio de los parámetros con la temperatura

A continuación se estudian los parámetros característicos de transporte de materia en la membrana de los componentes y la constante del equilibrio de adsorción del aroma a las diferentes temperaturas. Los coeficientes de TM del agua y el etanol, k_i^m , se determinan mediante la expresión teórica característica de cada mecanismo, mientras que para el caso del aroma, la constante de equilibrio de adsorción, K_{ads} , y el coeficiente de difusión superficial, D_a^s , se estiman mediante el método de minimización de OLS anteriormente descrito. En la Tabla 4.10 se resumen los valores de estos parámetros:

Tabla 4.10. Parámetros característicos del TM en la membrana para los componentes de la alimentación y del equilibrio de adsorción del aroma a las diferentes temperaturas de operación.

Comp.	Mecanismo TM	$T_{av} (^{\circ}C)$	${}^a k_i^m$ ($mol\ m^{-2}\ Pa^{-1}\ s^{-1}$)	K_{ads} ($\frac{mol\ kg^{-1}}{mol\ m^{-3}}$)	${}^b D_a^s$ ($m^2\ s^{-1}$)
Agua	Difusión Knudsen	12	4.72×10^{-6}	—	—
		22	4.64×10^{-6}	—	—
		32	4.56×10^{-6}	—	—
Etanol	Transición difusión Knudsen-molecular	12	7.24×10^{-7}	—	—
		22	9.54×10^{-7}	—	—
		32	19.5×10^{-7}	—	—
Aroma	Difusión superficial	12	—	${}^b 0.37$	0.14×10^{-11}
		22	—	0.27	1.01×10^{-11}
		32	—	${}^b 0.20$	3.16×10^{-11}

^acalculados mediante expresión teórica

^bestimados mediante simulación

Como era de esperar, los valores de la constante de equilibrio de adsorción disminuyen a mayor temperatura de operación y lo contrario sucede con el coeficiente de difusión superficial. Al disminuir la temperatura de operación, la capacidad de adsorción aumenta, comportamiento característico de los procesos exotérmicos y puesto que el enlace superficial es más fuerte, la resistencia al TM es mayor.

La isoterma característica del sistema de adsorción 2,4-decadienoato de etilo-PP es lineal, es decir, una isoterma de Henry. La dependencia de la constante de adsorción de esta isoterma obedece una ecuación de vant Hoff (Ruthven, 1984; Wankat, 1996):

$$K_{ads} = K_{ads}^0 \cdot e^{-\Delta H_0/R_g T} \quad \text{(Ecuación 4.30)}$$

La dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión superficial también es de tipo exponencial, es concreto responde a una ecuación de Eyring (Ruthven, 1984):

$$D_a^s = D_a^{s,0} \cdot e^{-E_a/R_g T} \quad \text{(Ecuación 4.31)}$$

En las Figuras 4.26 y 4.27 se representan los valores de K_{ads} y D_a^s frente a $1/T$. Se observa un buen ajuste entre los valores de los parámetros y la dependencia con la temperatura de acuerdo a las Ecuaciones 4.30 y 4.31. Por tanto se puede decir, que los parámetros estimados se pueden considerar adecuados para la descripción del sistema.

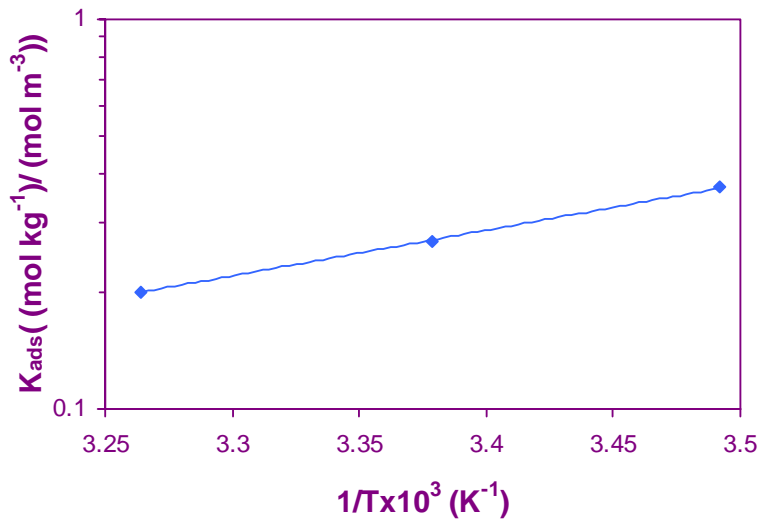


Figura 4.26. Representación de K_{ads} vs. $1/T$ $K_{ads} = 3 \times 10^{-5} \cdot e^{2698.3/T}$, $r^2 = 1$.

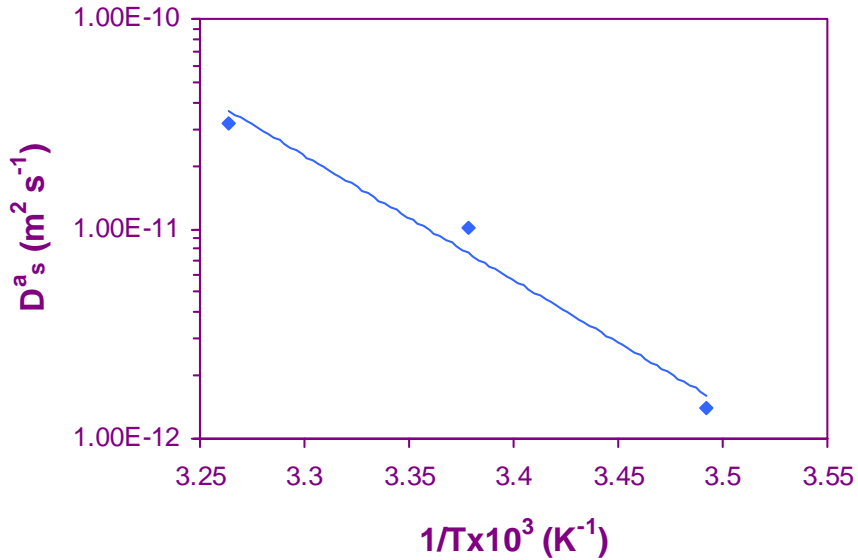


Figura 4.27. Representación de D_a^s vs. $1/T$. $D_a^s = 9 \times 10^8 \cdot e^{-13663/T}$, $r^2 = 0.98$.

Como los resultados a 22°C han sido analizados anteriormente, se procede a representar los datos cinéticos de la evolución de la concentración de etanol (Figura 4.28) y aroma (Figura 4.29, etapas de sorción y DMV) en el tanque de alimentación de acuerdo a los valores de los parámetros recogidos en la Tabla 4.12 para 32°C y 12 °C (Exp9 y Exp10).

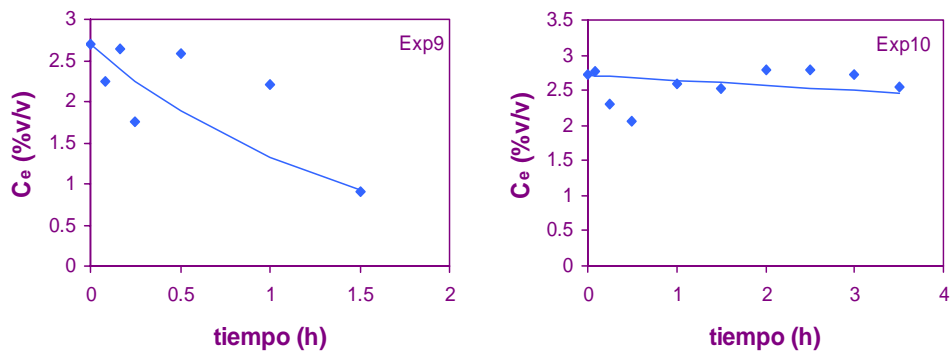


Figura 4.28. Datos experimentales y simulados de la evolución con el tiempo de la concentración de etanol en el tanque de alimentación a $T=32^\circ\text{C}$ (Exp9) y $T=12^\circ\text{C}$ (Exp10).

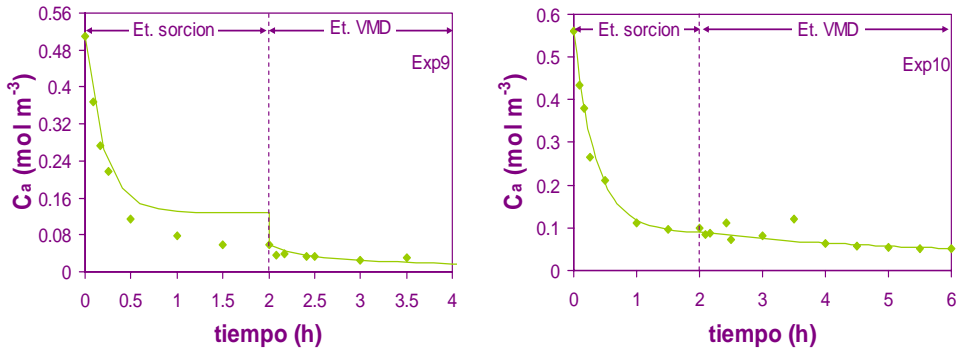


Figura 4.29. Datos experimentales y simulados de la evolución con el tiempo de la concentración del aroma en el tanque de alimentación a $T=32^{\circ}\text{C}$ (Exp9) y $T=12^{\circ}\text{C}$ (Exp10) para las etapas de sorción y DMV.

Tanto para el etanol como para el aroma se puede ver que los ajustes entre modelo y datos experimentales son adecuados. En el caso de la etapa de sorción del aroma a 32°C la curva de simulación predice una concentración de equilibrio mayor que la que se observa experimentalmente. Esto puede ser debido que a esta temperatura, existe una parcial evaporación del aroma que el modelo no tiene en cuenta.

3.2.2. Simulación de los flujos parciales y los factores de concentración

En este apartado se muestra la predicción de los flujos parciales y los factores de concentración de los componentes mediante el modelo propuesto. Este estudio resulta importante para comprobar la validez del modelo para predecir el transporte de agua. En la Figura 4.30 se representan los valores experimentales y las curvas simuladas de los flujos parciales para las diferentes variables de operación donde se puede ver un buen ajuste. En la gráfica de paridad de los flujos totales, Figura 4.31, el 80 % de los puntos caen dentro del intervalo $J_{total\ sim} \pm 15\% J_{total\ exp}$.

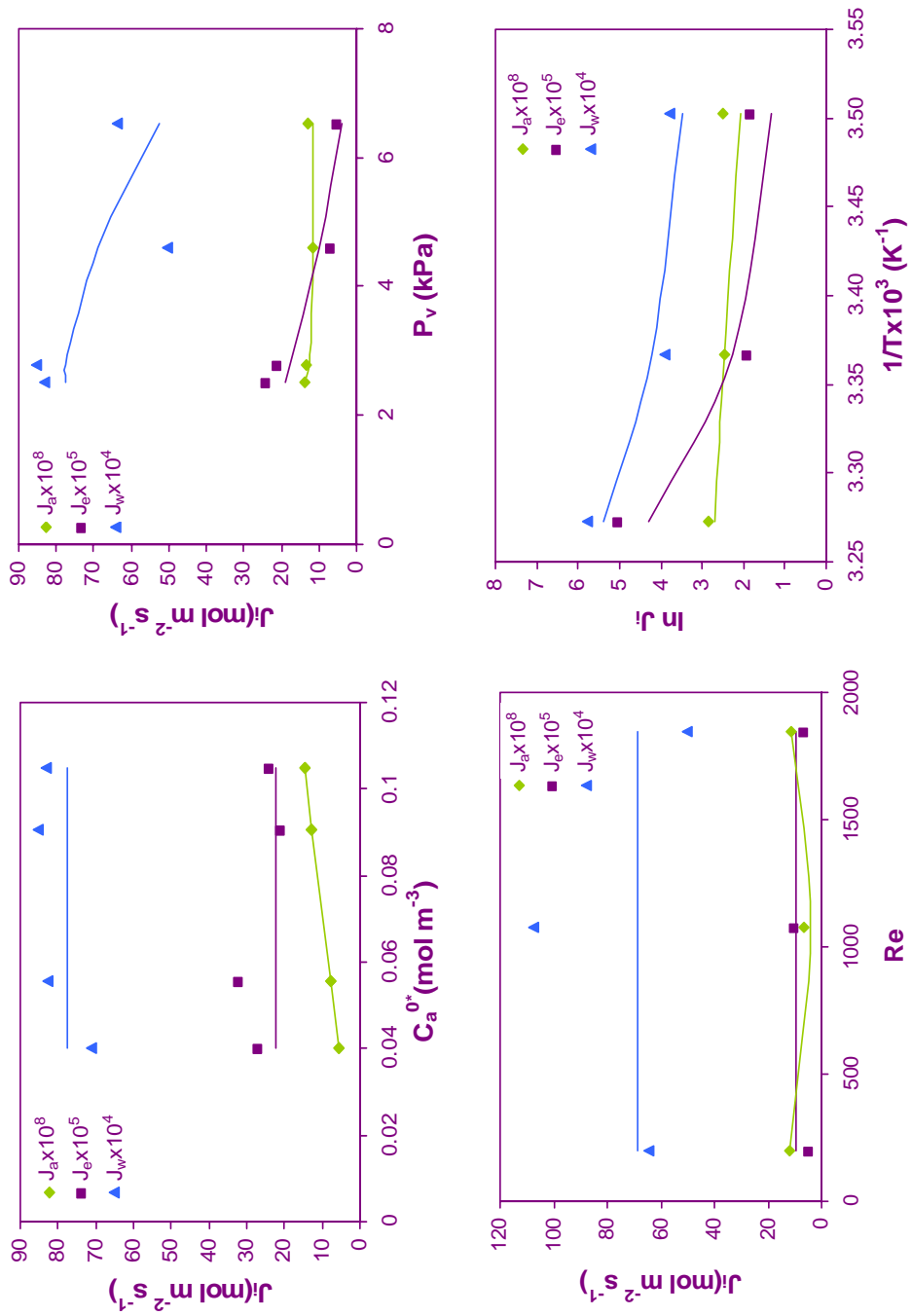


Figura 4.30. Flujos parciales experimentales y simulados de los componentes de la alimentación para las diferentes variables de proceso

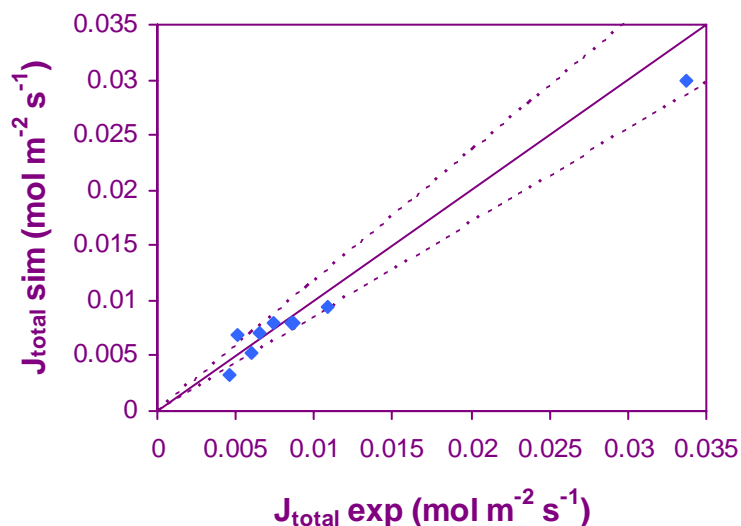


Figura 4.31. Grafica de paridad. Comparación de los flujos totales experimentales y simulados.

$$(\dots\dots\dots) J_{total\ sim} \pm 15\% J_{total\ exp}.$$

Por último se analizan los factores de concentración, β_i , para el aroma y el etanol, que son los dos componentes de la alimentación que se enriquecen en el permeado. Para el agua, β_w es siempre <1 . En la Figura 4.32 se representan los valores experimentales y simulados de los factores de concentración para el aroma y el etanol en función de las diferentes variables de proceso estudiadas, concentración inicial de aroma en la alimentación, presión de vacío, caudal de circulación de la fase líquida y temperatura de operación. Tal y como se observa en los resultados, independientemente de la concentración inicial de 2, 4-decadienoato de etilo en la alimentación, interesa trabajar a caudales de circulación en el módulo de fibras cercanos al régimen turbulento, a presiones de vacío que sean superiores a las presiones de vapor de los componentes que actúen como disolvente, en nuestro caso, agua y etanol, y a las menores temperaturas de operación que sean posibles. Estas condiciones de operación optimizan el enriquecimiento del 2,4-decadienoato de etilo en el permeado llegando a alcanzar valores de β_a cercanos a 20.

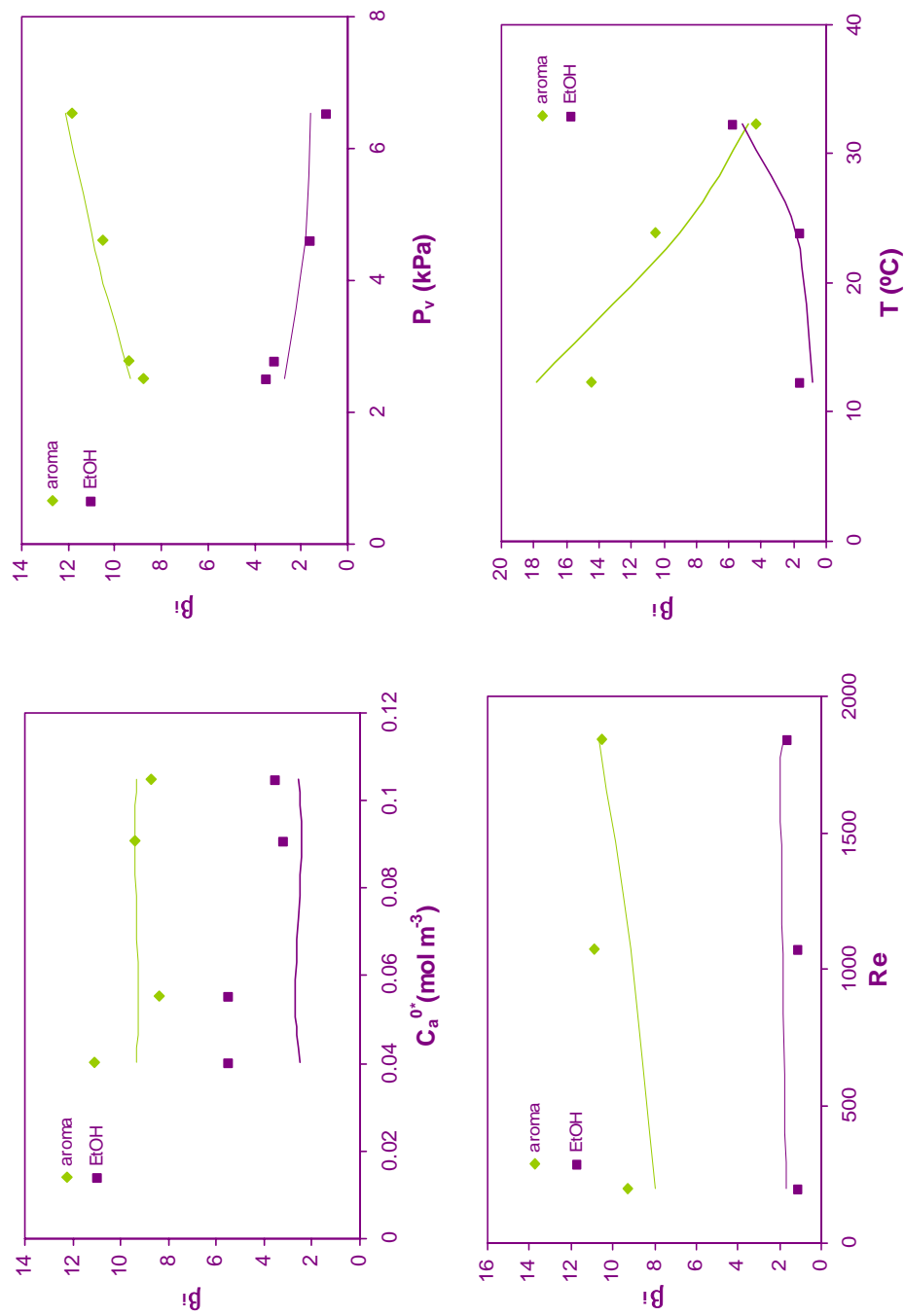


Figura 4.32. Factores de concentración experimentales y simulados del aroma y del etanol para las diferentes variables de proceso.

Nomenclatura

A_m	Área efectiva de membrana	(m ²)
C	Concentración en fase líquida	(mol m ⁻³)
d_r	Diámetro de la fibra de la membrana	(m)
D	Coefficiente de difusión molecular en fase líquida	(m ² s ⁻¹)
D^{eff}	Coefficiente efectivo de difusión en fase gas	(m ² s ⁻¹)
D^{Kn}	Coefficiente de difusión Knudsen	(m ² s ⁻¹)
D^m	Coefficiente de difusión molecular en fase gas	(m ² s ⁻¹)
D^s	Coefficiente de difusión superficial	(m ² s ⁻¹)
F	caudal	(m ³ s ⁻¹)
H	Coefficiente de reparto líquido-vapor, cte de Henry	(Pa m ³ mol ⁻¹)
J	Flujo parcial	(mol m ⁻² s ⁻¹)
J_{total}	Flujo total	(mol m ⁻² s ⁻¹)
k	Coefficiente de transporte de materia	(mol m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹)
K	Coefficiente de transporte de materia	(m s ⁻¹)
K_{ads}	Constante de equilibrio de adsorción	(mol m ³ mol ⁻¹ kg ⁻¹)
Kn	Número Knudsen	(-)
l	Coordenada radial del espesor de la membrana	(m)
L	Longitud total del módulo	(m)
m	Peso másico	(kg)
M	Peso molecular	(kg mol ⁻¹)
P	Concentración en fase gas, presión total y/o parcial	(Pa)
P_v	Presión de vacío	(Pa)
P^{sat}	Presión de vapor del componente	(Pa)
q	Concentración en fase sólida	(mol kg ⁻¹)
r_p	Radio de poro de la membrana	(m)
R_g	Constante ideal de los gases	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Re	Número de Reynolds	(-)
Sc	Número de Schmidt	(-)
t	Tiempo	(s)
T	Temperatura	(K)
T_{av}	Temperature media del líquido en el módulo	(K)
t_f	Tiempo final del experimento	(s)
v	Velocidad lineal	(m s ⁻¹)
V	Volumen de líquido	(m ³)
V_b	Volumen molar al punto normal de ebullición	(cm ³ mol ⁻¹)
W^m	Masa de las fibras del módulo de membranas	(kg)
x	Fracción molar en la fase líquida	(mol mol ⁻¹)
y	Fracción molar en la fase vapor	(mol mol ⁻¹)
z	Coordenada axial de la longitud del módulo	(m)

Letras griegas

β	Factor de concentración	(-)
γ	Coefficiente de actividad	(-)
δ	Espesor de la membrana	(m)
ε	Porosidad	(-)
λ	Camino libre molecular	(m)
ρ^{PP}	Densidad de la membrana de PP	(kg m ⁻³)
σ	Diámetro de colisión	(m)
τ	tortuosidad	(-)

Subíndices

<i>a</i>	Aroma
<i>e</i>	Etanol
<i>i</i>	Componente
<i>in</i>	Entrada al módulo
<i>w</i>	Agua

Superíndices

<i>f</i>	Fase líquida de la alimentación
<i>m</i>	Membrana
<i>ov</i>	Global
<i>P</i>	Lado del permeado
<i>T</i>	Tanque de alimentación
<i>O</i>	Valor inicial en la etapa de sorción
<i>O*</i>	Valor inicial en la etapa de DMV
<i>'</i>	Fase líquida en la interfase de la membrana

Acrónimos

<i>AGMD</i>	Air-Gap Membrane Distillation
<i>COV</i>	Compuesto Orgánico Volátil
<i>DCMD</i>	Direct Contact Membrane Distillation
<i>DM</i>	Destilación con Membranas
<i>DMV</i>	Destilación con Membranas a Vacío
<i>MF</i>	Microfiltración
<i>OI</i>	Ósmosis Inversa
<i>OLS</i>	Ordinary Least Square, mínimos cuadrados
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PTFE</i>	Politetrafluoretileno
<i>PVDF</i>	Polivinilidendifluoruro
<i>SGMD</i>	Sweeping-Gas Membrane Distillation
<i>TI</i>	Temperature Indicator
<i>UF</i>	Ultrafiltración
<i>VPI</i>	Vacuum Pressure Indicator

Bibliografía

- Bagger-Jørgensen, R., Meyer, A.S., Varming, C. & Jonsson, G.** *Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation.* Journal of Food Engineering 64 (2004) 23-31.
- Banat, F.A & Simandl, J.** *Removal of benzene traces from contaminated water vacuum membrane distillation.* Chemical Engineering Science 51 (1996) 1257-1265.
- Bandini, S., Gostoli, C. & Sarti, G.C.** *Separation efficiency in vacuum membrane distillation.* Journal of Membrane Science 73 (1992) 217-229.
- Bandini, S., Saavedra, A. & Sarti, G.C.** *Vacuum membrane distillation: experiments and modelling.* AIChE Journal 43 (1997) 398-408.
- Bandini, S. & Sarti, G.C.** *Heat and mass transfer resistances in vacuum membrane distillation per drop.* AIChE Journal 45 (1999) 1422-1433.
- Calabrò, V., Jiao, B. L. & Drioli, E.** *Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice.* Industrial & Engineering Chemistry Research 33 (1994) 1803-1808
- Choy, B. & Reible, D.** UNIFAC Activity Coefficient Calculator, Department of Chemical Engineering, The University of Sydney, Australia, Louisiana State University, USA, 2001, <http://www.hsrc.org/hsrc/html/ssw/sswdownloads.html> (Acceso en Septiembre 2006).
- Cussler, E.L.** *Fundamentals of mass transfer, in: Diffusion: Mass transfer in fluid systems.* Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma, R. & Khayet, M.** *A framework for better understanding membrane distillation separation process.* Journal of Membrane Science 285 (2006) 4-29.
- Geankoplis, C.J.** *Transport processes and unit operations.* PTR Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- Izquierdo-Gil, M.A. & Jonson, G.** *Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation (VMD).* Journal of Membrane Science 214 (2003) 113-130.
- Juang, R.-S., Lin, S.-H. & Yang, M.-C.** *Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from water in microporous hollow fibers.* Journal of Membrane Science 255 (2005) 79-87.

Khayet, M. & Matsuura, T. *Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: Modeling and experiments.* AIChE Journal 50 (2004) 1697-1712.

Lawson, K.W. & Lloyd, D.R. *Membrane Distillation.* Journal of Membrane Science 124 (1997) 1-25.

Mahmud, H., Kumar, A., Narbaitz, R.M. & Matsura, T. *Mass transport in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers: effect of toluene in aqueous feed.* Journal of Membrane Science 209 (2002) 207-219.

Perry, R.H. *Chemical Engineer's Handbook.* McGraw Hill, New York, 2001.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. & Poling, B.E. *The properties of Gases and Liquids,* 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

Ruiz, G. *Estudio de la separación de cloroformo de disoluciones acuosas mediante perdestilación.* PhD Discussion, Escuela de Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Cantabria, España (1999).

Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes.* John Wiley & Sons, New York, 1984.

Sarti, G.C., Gostoli, C. & Bandini, S. *Extraction of organic-compounds from aqueous streams by vacuum membrane distillation.* Journal of Membrane Science 80 (1993) 21-33.

Skelland, A.H.P. *Mass Transfer in Laminar Flow, in: Diffusional Mass Transfer.* Wiley, New York, 1974.

Urriaga, A.M., Gorri, E.D., Ruiz, G. & Ortiz, I. *Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams.* Separation & Purification Technology 22-23 (2001) 327-337.

Urriaga, A.M., Ruiz, G. & Ortiz, I. *Kinetic analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions.* Journal of Membrane Science 165 (2000) 99-110.

Wankat, P.C. *Rate-Controlled Separations.* Blackie Academic and Professional, London, 1996.