

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 5.

Pervaporación

“Escucho y olvido; veo y recuerdo; hago y entiendo”

Lao-Tse, filósofo chino (570-490 a.C.)

En el presente capítulo se plantea como caso de estudio la recuperación y concentración del aroma impacto del arándano (*trans*-2-hexen-1-ol) desde una disolución acuosa modelo tricomponente (agua/etanol/ aroma) aplicando pervaporación como tecnología.

Como se ha visto en el estudio de antecedentes, Capítulo 1, apartado 2.2.2., la separación de compuestos orgánicos se realiza mayoritariamente aplicando membranas hidrófobas. En concreto, en el campo de separación de aromas, las membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) son las más ampliamente estudiadas. Por este motivo, se selecciona este material para llevar a cabo este estudio. La configuración de módulo de fibras huecas ha sido utilizada por el grupo de investigación PAS ampliamente como se ha mostrado anteriormente en este trabajo. Es una configuración que tiene ventajas importantes ya que permiten tamaños de equipo más compactos con un alto área de contacto y además son más sencillas de operar a escala industrial.

De la misma forma que se ha visto en los capítulos anteriores, se ha llevado a cabo un estudio experimental de influencia de variables sobre el rendimiento del proceso en términos de flujos y selectividad. Se ha desarrollado un modelo matemático y se determinaron los parámetros de transporte característicos del sistema.

En este caso, además, se procedió a la evaluación, mediante simulación aplicando el modelo matemático desarrollado, del comportamiento de la separación y concentración, mediante pervaporación, de una disolución de aromas multicomponente característica de los zumos de arándanos, en donde se estudiaron el perfil aromático del permeado y la influencia del espesor de la membrana.

1. Trabajo experimental

El estudio de la viabilidad de la PV como tecnología alternativa a la separación y concentración de compuestos aromáticos se llevó a cabo empleando como caso de estudio uno de los aroma caracterizados como impacto del arándano (*Vaccinium myrtillus* L), esto es, el trans-2-hexen-1-ol. 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 empleado para llevar a cabo los experimentos de PV a escala de laboratorio ha sido suministrado por GFT-Deutsche Carbone AG (Sulzer Chemtech GMBH, Neunkirchen, Germany) aunque se han modificado algunas de sus características para adaptar el sistema al empleo de un módulo de fibras huecas. Este equipo ha sido empleado en trabajos previos de pervaporación de compuestos orgánicos (Gorri, 1999; Urriaga et al., 1999 y 2002). El esquema de la instalación se muestra de forma esquemática en la Figura 5.2.

La fase acuosa de la alimentación, formada por una mezcla tricomponente agua/etanol/trans-2-hexen-1-ol a diferentes concentraciones, es bombeada desde el tanque de alimentación, pasa por el rotámetro, el módulo de membranas y luego se recircula al tanque. Al otro lado de la membrana del módulo se aplica vacío mediante una bomba de vacío y el permeado se condensa en el sistema de trampas de nitrógeno líquido situado entre el módulo de membranas y la bomba de vacío.

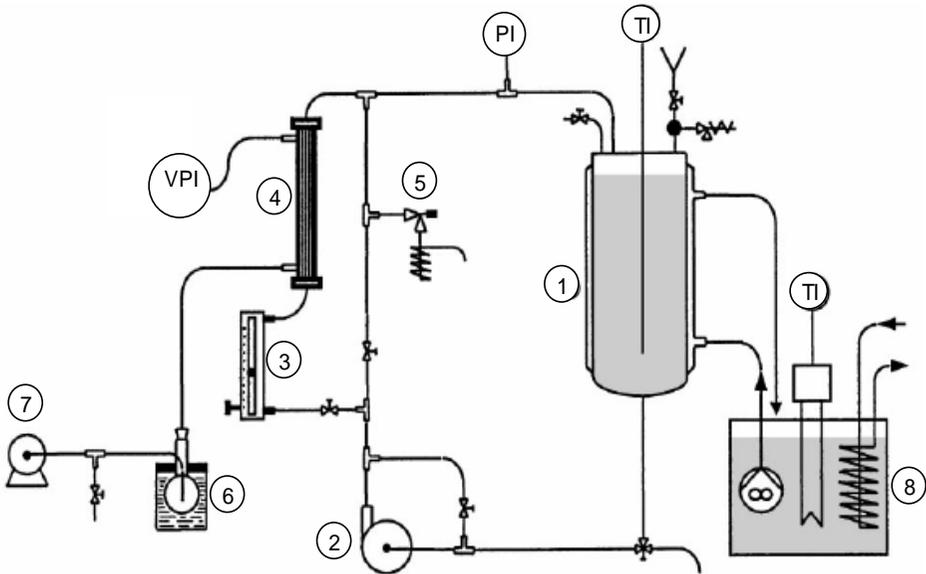


Figura 5.2. Diagrama del equipo experimental de Pervaporación (PV). 1- Tanque de alimentación, 2- Bomba impulsora de la alimentación; 3- Rotámetro; 4- Módulo de fibras huecas; 5- Válvula de muestreo; 6- Trampas de nitrógeno líquido (condensador); 7- Bomba de vacío; 8- Baño de control de temperatura.

Tanque de alimentación

El tanque de alimentación es cilíndrico de 2 L de capacidad y cuenta con un encamisado para intercambiar calor. Está cerrado superiormente por una tapa roscada con junta de Teflón para asegurar la estanqueidad y en donde están insertados:

1. Tubería para la entrada de la alimentación, provista con un embudo de Teflón y válvula de cierre, y comunicada por una conexión en T con una válvula de seguridad (Hoke 6532 G6YMMI, regulable en el rango de 20-75 psi).
2. Tubería de retorno de la alimentación desde el módulo de membranas.
3. Termómetro analógico (Gulbinat).
4. Tubería con válvula de cierre para permitir la purga de aire.

En la tubería de retorno de la alimentación, antes de llegar al tanque de alimentación, hay un sistema de muestreo que consiste en una válvula de aguja conectada a un serpentín capilar inmerso en un vaso refrigerado con agua fría. También se ha incorporado un manómetro Cole-Parmer, que permite un rango de trabajo de 0-400 kPa. La instalación está diseñada para trabajar a presiones de hasta 3 bar, sobre todo al trabajar con líquidos volátiles a temperaturas elevadas.

Baño termostático

Para mantener la temperatura de la disolución de alimentación constante durante los experimentos, se bombea fluido de transferencia térmica (etilenglicol) al encamisado del tanque de alimentación desde un baño termostático (DC30-B3, Haake, Germany),

Bomba impulsora de la alimentación

La bomba empleada para la circulación del fluido es una bomba centrífuga, acoplada magnéticamente al motor, suministrada por Speck, modelo SPY-2071.

En torno a la bomba se dispone un *by-pass* que permite modificar la fracción de fluido que pasa por la bomba.

Además, para regular el caudal de fluido que pasa a través del módulo de membranas, se emplea un segundo *by-pass* que divide la alimentación en dos corrientes. La mayoritaria se recircula al tanque de alimentación, mientras que la otra pasa al rotámetro y la membrana.

Rotámetro

El caudal de circulación a través del módulo de membranas fue monitorizado por un rotámetro Fisher & Porter, modelo 10A3135N, que permite medir caudales en un rango de 10-200 mL min⁻¹.

Módulo de membranas

El módulo de membranas con configuración de fibras huecas fue construido empleando fibras de PDMS no porosas suministradas por Dow Corning (Silastic laboratory tubing) que fueron ensambladas en una carcasa de vidrio usando un adhesivo a base de silicona (Dow Corning 732) en los extremos de las fibras. Las dimensiones reales de las fibras de diámetro y espesor fueron medidos y comparados con los valores nominales especificados por el fabricante en trabajos anteriores (Gorri, 1999) y las características reales del módulo se recogen en la Tabla 5.4:

Tabla 5.4. Características del módulo de membranas

Parámetro	Valor
Configuración de la membrana	Fibras huecas
Material de la membrana	PDMS no poroso
Material de la carcasa	Vidrio
Número de tubos	9
Diámetro interno de la fibra (m)	5.16×10^{-4}
Espesor de la fibra (m)	1.96×10^{-4}
Longitud del módulo(m)	0.375
Área efectiva de membrana (m ²)	0.0056

Tanto a la entrada como a la salida del módulo de membranas se hace mediciones continuas de temperatura mediante sondas Cole-Parmer, tipo J, de acero inoxidable que se conectan a un termómetro digital Cole-Parmer, DIGI-SENSE DUAL, con resolución de 0.1 °C.

Bomba de vacío

La bomba de vacío utilizada para aplicar vacío al otro lado de la membrana es de paletas rotatorias lubricada por aceite, marca Telstar SA, modelo 2P-3, que permite hacer un vacío máximo de 8×10^{-4} mbar.

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

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 dos trampas de condensación colocadas en paralelo, antes de la bomba de vacío. Dichas trampas consisten en un recipiente de vidrio de 50 mL de capacidad que se introducen en un vaso Dewar lleno de nitrógeno líquido.

1.2. Metodología experimental

Los experimentos de PV se describen a continuación:

1. Se prepara 2L de disolución de alimentación con la concentración deseada.
2. Se pesa el balón de vidrio limpio en el que se recoge el permeado y se coloca en el vaso Dewar con el N₂ (l).
3. Con la válvula de permeado abierta (bajo la celda) se enciende la bomba de vacío. Se cierra esta válvula y se comprueba el vacío para verificar que no hay pérdidas.
4. Se verifica el nivel de glicol en el baño termostático, se enciende la bomba de circulación y se verifica de nuevo el nivel. Se ajusta el controlador a la temperatura deseada.
5. Se activan los termopares que miden la temperatura del fluido a la entrada y salida del módulo.

6. Asegurarse que estén cerradas la válvula de drenaje del tanque y la válvula de muestreo. Se añade la disolución de alimentación al tanque y se cierran las válvulas de llenado y de purga de aire.
7. Se abre la válvula de *by-pass* y se enciende la bomba centrífuga.
8. Se toma muestra inicial de la alimentación y se lleva a analizar.
9. Se ajusta el caudal de circulación del fluido empleando las válvulas de *by-pass* y el rotámetro. Se hace circular la alimentación durante 1 hora.
10. Se enciende la bomba de vacío y se toman muestras de forma periódica hasta el final del experimento (4-7 horas).
11. Se alternan las trampas de condensación a intervalos periódicos accionando las válvulas de 3 vías dispuestas antes y después del sistema de condensación. Después de haber sido empleada cada trampa, se descongela el permeado recogido, se pesa, se mide su volumen y se toma una muestra para ser analizada. Cuando se obtiene un permeado con 2 fases, se homogenizan añadiendo agua destilada antes de llevarse al cromatógrafo de gases.
12. Para apagar el sistema, se recomienda reducir la temperatura del líquido de alimentación hasta temperatura ambiente, se apaga la bomba centrífuga de la alimentación, se cierra la válvula que comunica el módulo de fibras huecas con el sistema de vacío y se apaga la bomba de vacío.
13. Mediante la válvula de aguja se rompe el vacío del sistema de condensación.
14. Se abre la válvula de purga de la tapa del tanque de alimentación y luego se descarga y limpia el tanque.

2. Resultados

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la separación y concentración del aroma impacto de los arándanos (trans-2-hexen-1-ol) presente en mezclas sintéticas

agua/etanol/aroma, mediante pervaporación (PV) empleando módulos de fibras huecas con membranas densas de polidimetilsiloxano (PDMS).

En la Tabla 5.6 se recogen las condiciones de operación de los experimentos realizados en PV empleando inicialmente agua pura, y posteriormente se llevaron a cabo separaciones de mezclas binarias etanol/agua y ternarias trans-2-hexen-1-ol/etanol/agua. Se estudiaron la influencia de las variables: 1) concentración de etanol y trans-2-hexen-1-ol en la alimentación; 2) caudal de circulación; y 3) temperatura. La presión de vacío se mantuvo constante en todos los casos al máximo valor que permitía la bomba (≈ 0 Pa).

Tabla 5.6. Resumen de las condiciones de operación de los experimentos de PV.

Alimentación	Concentración		Re	T (°C)	
	C_a (mol m ⁻³)	C_e (% v/v)			
Etanol/ agua	–	0	593	35	
			651	40	
			772	50	
		1	772	50	
			3		
			5		
trans-2-Hexen-1-ol/ Etanol/ agua	1.0	1	593	35	
			651	40	
			772	50	
	0.5	1	772	50	
			1.0		
			2.0		
			2.5		
	1.0	1	1		
			3	772	50
			5		
1.0	1	203			
		488	50		
		772			

La separación del trans-2-hexen-1-ol de la disolución etanol/agua se evalúa mediante el análisis del flujo másico, J_i , y los factores de enriquecimiento, β_i . El flujo total de permeación se obtiene experimentalmente por pesada del permeado recogido cuando termina el experimento de PV:

$$J = \frac{m}{A_m \Delta t} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

donde m es la masa total de permeado recogido durante el intervalo de experimentación Δt y A es el área de membrana efectiva. El factor de enriquecimiento se define como:

$$\beta_i = \frac{C_i''}{C_i'} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

donde C_i'' y C_i' son la concentración en el permeado y en la alimentación respectivamente. C_i' se calcula como la concentración media en la alimentación entre la del comienzo y el final de la operación.

2.1. Efecto de la concentración de la alimentación

La influencia de la variación de la concentración de etanol y aroma en la disolución de alimentación sobre el rendimiento del proceso fue estudiada empleando mezclas binarias etanol/agua en un rango de 0 % v/v < C_e < 5 % v/v y ternarias aroma/etanol/agua en un rango de concentración de etanol entre 1-5 % v/v y un rango de concentración de aroma comprendido entre 0.5–2.5 mol m⁻³. La temperatura, el caudal de circulación y la presión de vacío se mantuvieron constantes a $T=50^\circ\text{C}$ y $Re=772$ (Tabla 5.6).

En la Figura 5.3 se muestra la influencia de la concentración de etanol sobre los flujos parciales de etanol y aroma.

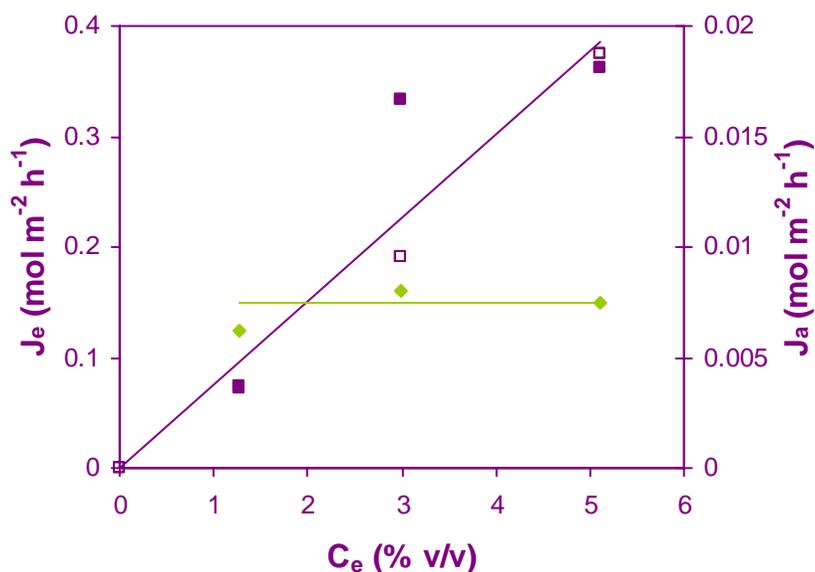


Figura 5.3. Influencia de la concentración de etanol sobre el flujo parcial de etanol en mezclas binarias (□) y ternarias (■) y sobre el flujo de trans-2-hexen-1-ol (◆) en mezclas ternarias para $C_a=1.0 \text{ mol m}^{-3}$, $T=50 \text{ °C}$ y $Re=772$.

Tanto para mezclas binarias como ternarias, como era de esperar, el flujo parcial de etanol aumenta linealmente al aumentar su concentración en la alimentación, ya que aumenta su gradiente impulsor.

En nuestro caso, se puede observar que en el rango de estudio ($1\% \text{ v/v} < C_e < 5\% \text{ v/v}$) la concentración de etanol no afecta al flujo de trans-2-hexen-1-ol. Puesto que el aumento de C_e no mejora el proceso, se toma la menor concentración de etanol ($1\% \text{ v/v}$) para trabajar en el resto de experimentos.

La concentración de etanol puede influir sobre el flujo parcial del trans-2-hexen-1-ol de diferentes maneras. Karlsson & Trägårdh (1994) observaron que el aumento de la concentración de etanol entre 3 y 6 % v/v en la alimentación supone un aumento en el flujo parcial del 2-metil butanal pero, sin embargo, el flujo de linalool disminuía cuando se variaba C_e entre 0 % v/v - 12 % v/v. Asimismo, Tan et al. (2005) observaron una

disminución del flujo de los compuestos acetato de etilo, isobutanol, n-butanol e isoamil alcohol a mayor C_e pero los flujos de metanol y n-propanol no se veían afectados. Estas diferencias de comportamiento se justifican mediante la idea de una compensación de efectos entre los fenómenos de sorción y difusión que tienen lugar en la membrana y que conforman el fenómeno de permeabilidad. Puesto que la presencia de etanol aumenta el fenómeno de “swelling” o hinchamiento de la membrana, el camino entre las moléculas de polímero aumenta y por tanto el flujo de otros compuestos se vería incrementado por una mayor velocidad de difusión. Sin embargo, el aumento del contenido de etanol en la disolución disminuye hidrofobicidad de la mezcla y hace que la afinidad relativa aroma-disolución/aroma-membrana aumente, que el aroma sienta mayor atracción por la disolución y por tanto la sorción sea menor y más débil.

Tabla 5.7. Resumen de los resultados del estudio de la influencia de la concentración de etanol y aroma en la alimentación. $T=50\text{ °C}$ y $Re=772$.

Alimentación	Concentración		$J_i \times 10^2 \text{ (mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}\text{)}$			β_i		
	C_a (mol m^{-3})	C_e (%v/v)	Aroma	Etanol	Agua	Aroma	Etanol	
Etanol/ agua		0		-	224		-	
	-	1		7.16	235		8	
		3		-	19.1	229	-	9
		5			37.4	282		9
trans-2-Hexen-1-ol/ etanol/ agua	0.05		0.49	7.60	251	201	10	
	0.10	1	0.62	7.38	250	113	9	
	0.20		1.32	7.60	235	156	10	
	0.25		1.58	8.24	270	125	10	
	0.10	1	0.62	7.38	250	113	9	
		3	0.80	33.2	269	123	7	
		5	0.75	36.4	310	98	7	

Ni los flujos de agua ni de etanol sufren variaciones considerables al cambiar la concentración de trans-2-hexen-1-ol en la alimentación en el rango estudiado, debido a que la baja concentración en la que se encuentra el aroma, no cambia apreciablemente el gradiente impulsor de los componentes mayoritarios. Esto se puede observar más claramente en el resumen de flujos parciales presentado en la Tabla 5.7. El flujo medio de etanol es de $7.7 \pm 0.4 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y para el agua es de $252 \pm 14 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Este comportamiento ha sido encontrado también en otros trabajos (Shepherd et al., 2002)

donde se aplicaba la pervaporación a la recuperación y concentración de aromas de la naranja de mezclas etanol/agua. Puesto que el etanol es un componente minoritario respecto al agua, su concentración en la alimentación, por tanto, tampoco afecta el flujo parcial de agua.

En la Figura 5.4 se muestra la dependencia lineal del flujo parcial de trans-2-hexen-1-ol con la concentración de este compuesto en la disolución de la alimentación:

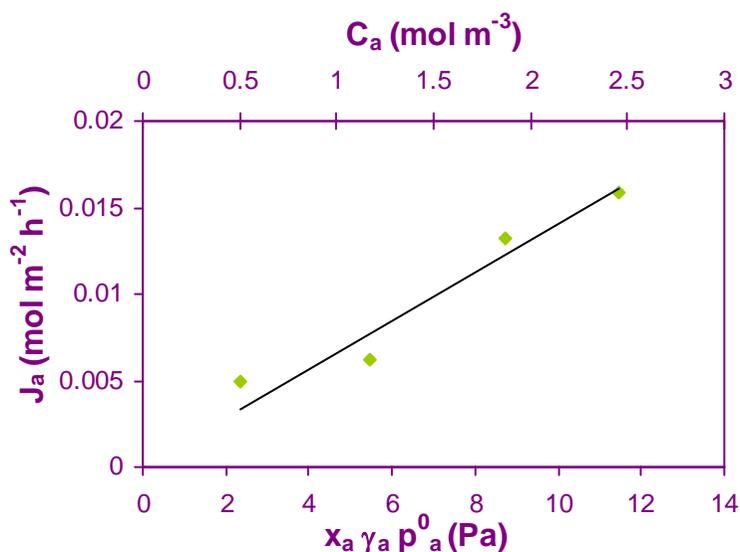


Figura 5.4. Influencia de la concentración de trans-2-hexen-1-ol sobre su flujo parcial en mezclas ternarias para $C_e=1$ % v/v, $T=50$ °C y $Re=772$.

Los factores de enriquecimiento obtenidos para el aroma se encuentran en un rango comprendido entre $98 < \beta_a < 201$. A pesar de que los flujos de aroma son menores que los de los componentes que conforman el disolvente, la selectividad de la membrana de PDMS por el aroma es mucho mayor que para el resto de componentes de la alimentación, como se puede observar en los valores de los factores de enriquecimiento en la Tabla 5.7, que para el aroma llegan a ser 20 veces mayores que para el etanol. A la mayor concentración de etanol en la alimentación, β_a es menor.

En la bibliografía (Isci et al., 2006) se han encontrado valores de flujos de butirato de metilo y de etilo en mezclas ternarias de 1.2×10^{-2} y 0.5×10^{-2} mol m⁻² h⁻¹ respectivamente trabajando a 50°C y 400Pa, aunque los factores de enriquecimiento han sido menores que los encontrados en este trabajo (42-84). En el estudio de la PV con membranas de PDMS de 6 compuestos característicos del zumo de arándanos (blueberry) en mezclas sintéticas (linalool, d-limoneno, 1-heptanol, 1-hexanol, trans-2-hexenal y acetato de etilo) se encontraron factores de enriquecimiento a 50°C que variaban desde 76 para el d-limoneno hasta 310 para el 1-heptanol (Peng & Liu, 2003).

2.2. Efecto del caudal de circulación de la fase líquida

Para analizar la influencia del caudal de circulación de la fase alimentación a través de las fibras del módulo sobre el flujo de aroma, éste es expresado como número de Reynolds (*Re*). Esta variable de proceso se estudió en el rango del régimen laminar ($203 < Re < 772$). Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 5.8 y en la Figura 5.5.

Se observa que las condiciones hidrodinámicas de la fase alimentación no tienen un efecto importante sobre el flujo de trans-2-hexen-1-ol, que se mantiene prácticamente constante durante todo el intervalo de *Re* de trabajo. Esto indica que no existe un fenómeno de polarización por concentración del aroma en las proximidades de la membrana. A pesar de que la polarización por concentración es un fenómeno muy común en los casos en que se permean preferentemente compuestos que están en baja concentración en la alimentación, en la literatura se citan casos en los que usando membranas de alto grosor (Peng & Liu, 2003: 127 µm y Kanani et al., 2003: 160 µm) los fenómenos de polarización son despreciables en régimen laminar debido a que la mayor resistencia al transporte de materia está en la membrana. Para los componentes mayoritarios, generalmente este fenómeno no tiene lugar. Esto se puede apreciar en que los valores de flujo para el agua y el etanol se mantienen prácticamente constantes, siendo $J_e = 0.08 \pm 0.01$ mol m⁻²h⁻¹ y $J_w = 2.35 \pm 0.16$ mol m⁻²h⁻¹.

Tabla 5.8. Resumen de los resultados del estudio de la influencia del caudal de circulación de la fase líquida (Re). $C_a= 1.0 \text{ mol m}^{-3}$, $C_e=1 \text{ \% v/v}$ y $T=50^\circ\text{C}$.

Alimentación	Re	$J_i \times 10^2 \text{ (mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}\text{)}$			β_i	
		Aroma	Etanol	Agua	Aroma	Etanol
trans-2-Hexen-1-ol/ etanol/ agua	203	0.64	9.22	218	156	13
	488	0.60	6.70	237	130	9
	772	0.62	7.38	250	113	9

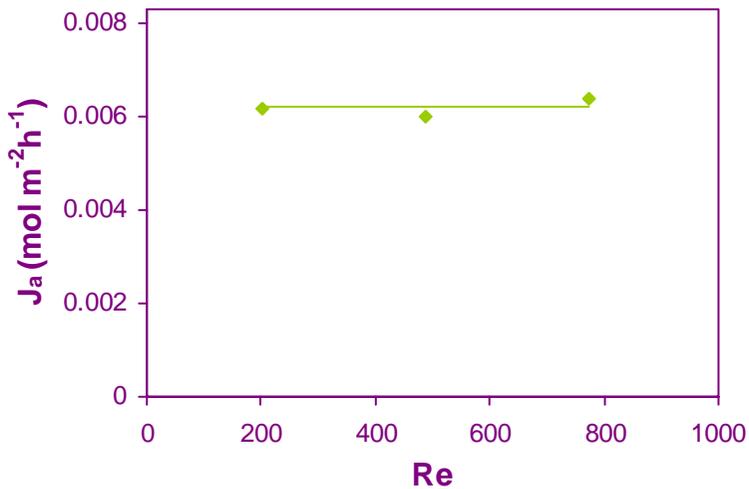


Figura 5.5. Influencia del caudal de la fase alimentación (Re) sobre el flujo parcial de trans-2-hexen-1-ol en mezclas ternarias para $C_a= 1.0 \text{ mol m}^{-3}$, $C_e=1 \text{ \% v/v}$ y $T=50^\circ\text{C}$.

2.3. Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura se estudió en el rango entre 35- 50°C. Tanto los procesos de solución como difusión dentro de la membrana dependen de la temperatura. Además, la fuerza impulsora de la PV es dependiente de la temperatura, ya que tanto la presión de vapor como el coeficiente de actividad de las especies que permean, y por tanto el potencial químico, aumenta a mayor temperatura. El comportamiento de la evolución del flujo parcial con la temperatura se corresponde con uno de tipo Arrhenius (Gorri, 1999;

Pereira et al., 2006) como se muestra en la Ecuación 5.3. La variación de los flujos parciales con la temperatura se muestra en la Figura 5.6 y la Tabla 5.9.

$$J_i = J_{i,0} \exp\left[-\frac{E_{a,i}}{R_g T}\right] \quad \text{(Ecuación 5.3)}$$

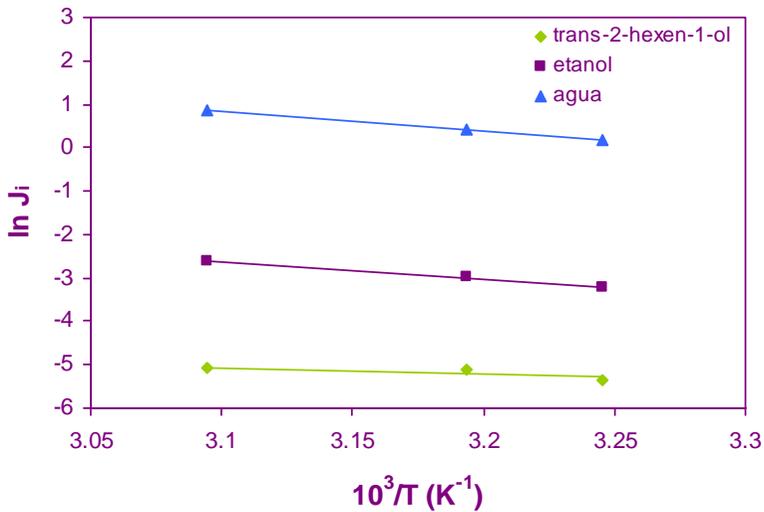


Figura 5.6. Influencia del caudal de la temperatura sobre el flujo parcial en mezclas ternarias para $C_a=$

1.0 mol m^{-3} , $C_e=1 \text{ \% v/v}$ y caudal de alimentación constante. $\ln J_a = -1518.1/T - 0.357$, $r^2 = 0.7$;

$\ln J_e = -4073.5/T + 10.014$, $r^2 = 0.999$; $\ln J_w = -4507.8/T + 14.812$, $r^2 = 0.999$.

Tabla 5.9. Resumen de los resultados del estudio de la influencia la temperatura. $C_a= 1.0 \text{ mol m}^{-3}$ y $C_e=1 \text{ \% v/v}$ y caudal de alimentación constante.

Alimentación	Re	T(°C)	$J_i \times 10^2 \text{ (mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}\text{)}$			β_i	
			Aroma	Etanol	Agua	Aroma	Etanol
trans-2-Hexen-1-ol/ etanol/ agua	593	35	0.48	4.10	127	194	10
	651	40	0.60	5.00	164	201	10
	772	50	0.62	7.38	250	113	9

A partir de la expresión del ajuste lineal en la Figura 5.6 se puede calcular la energía de activación para cada componente. Los valores se muestran en la Tabla 5.10 en donde se comparan con los valores de energías de activación encontrados en la literatura. Cuanto mayor es el valor de la energía de activación, más sensible es el comportamiento del compuesto a cambios en la temperatura, y por tanto, al aumentar la temperatura de trabajo, el aumento del flujo parcial de estos compuestos será más acusado. Esto se aprecia en los resultados de selectividad mostrados en la Tabla 5.9, en donde al aumentar la temperatura, β_a disminuye desde casi 200 hasta 113 y β_e se mantiene prácticamente constante. Este fenómeno fue observado por Peng & Liu (2003) donde al aumentar la temperatura de trabajo de 30 a 50°C el factor de enriquecimiento del trans-2-hexenal disminuía de 267 a 162. Esto indica que, en el presente trabajo, las bajas temperaturas mejoran el flujo relativo del trans-2-hexen-1-ol frente al del resto de componentes de la alimentación.

Tabla 5.10. Comparación con la bibliografía de las energías aparentes de activación.

Referencia	Membrana	Componentes	E_{ai} (kJ mol ⁻¹)
Peng & Liu, 2003	PDMS (127 μm)	Agua	34.7
		Linalool	21.6
		d-limoneno	11.1
		1-heptanol	23.7
		1-hexanol	32.5
		trans-2-hexenal	19.0
		Acetato de etilo	16.2
Shepherd et al., 2002	PDMS	Agua	19.5
		Etanol	27.8
		Butirato de etilo	49.1
Presente trabajo	PDMS (196 μm)	Agua	37.5
		Etanol	33.8
		trans-2-hexen-1-ol	12.6

3. Modelo matemático

En este apartado se procederá a analizar el mecanismo de transporte y determinar los parámetros característicos del proceso de PV de la mezcla agua/etanol/trans-2-hexen-1-ol que es objeto de estudio en el presente capítulo.

Para describir el mecanismo de separación en la membrana, en la literatura se proponen dos aproximaciones: 1) el modelo de solución-difusión y 2) el modelo de flujo en los poros (Wijmans & Baker, 1995; Feng & Huang, 1997). El modelo de solución-difusión es el más aceptado por los autores (Khayet & Matsuura, 2004; Pereira et al., 2005; Urtiaga et al., 2002). Según este modelo, la PV es un proceso de separación en el que tanto los coeficientes de reparto de los compuestos a separar entre la fase alimentación y la membrana, como la velocidad de difusión o permeación de aquellos a través de la membrana tienen gran importancia.

En la Figura 5.7 se muestra un mecanismo general de transporte a través de la membrana de PV, según el modelo solución-difusión, que consta de cinco etapas principales: 1) transporte de un compuesto desde la alimentación hasta la superficie de la membrana, 2) reparto o adsorción del compuesto en la membrana, 3) transporte del compuesto a través de la membrana, 4) desorción del compuesto al lado del permeado, y 5) transporte desde la otra superficie de la membrana hasta el seno del vapor en el permeado. Sin embargo, debido a las bajas presiones en la zona del permeado, la etapa de desorción se considera muy rápida y la polarización en la capa límite del permeado despreciable (Ji et al., 1994).

En disoluciones con baja concentración del compuesto que permea preferentemente a través de la membrana, el fenómeno de polarización por concentración suele ser importante. Además, se suele considerar que la etapa de solución del compuesto en la membrana es instantánea. Para describir este mecanismo de transporte, se emplea habitualmente el modelo de resistencias en serie (Feng & Huang, 1997; Pereira et al., 2005; Wenchang, 1994; Wijmans et al., 1996). El flujo de orgánico, J_i , a través de la capa líquida en la alimentación se describe como se muestra en la Ecuación 5.4.

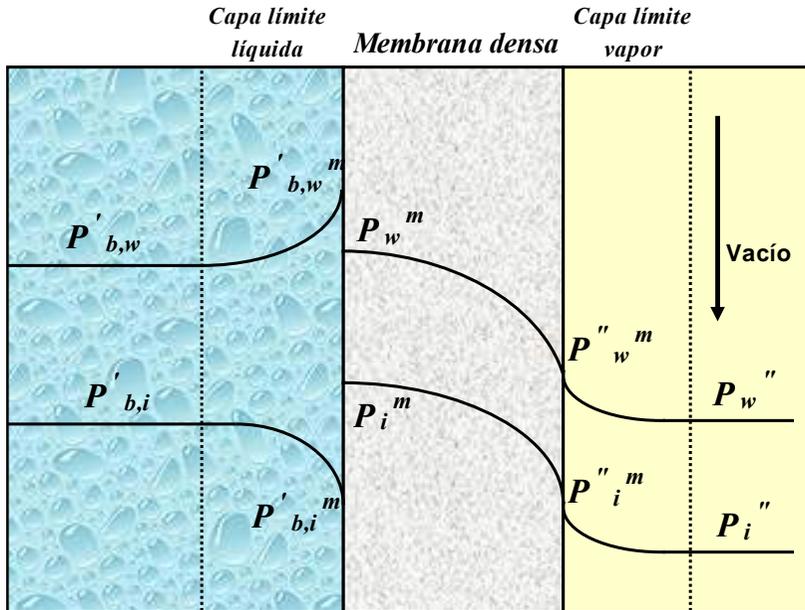


Figura 5.7. Perfiles de concentración en PV a través de membranas poliméricas densas. w=agua; i= compuesto orgánico.

$$J_i = k_{bl,i} \rho'_m (x'_{b,i} - x'^m_{b,i}) \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

Este flujo está expresado en términos de gradiente de concentraciones en fase líquida, siendo ρ'_m la densidad molar de la alimentación líquida y $x'_{b,i}$ y $x'^m_{b,i}$ son las fracciones molares del compuesto i en el seno de la alimentación y en la superficie de la membrana respectivamente. El coeficiente de transporte de materia, $k_{bl,i}$, tiene dimensiones de m s^{-1} . Sin embargo, de forma análoga a la separación de gases, es conveniente expresar el flujo de permeación en pervaporación en términos de gradiente de presiones parciales (Wenchang, 1994; Wijmans et al., 1996):

$$J_i = Q_{ov,i} (p'_{b,i} - p''_i) \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

El parámetro $Q_{ov,i}$ es el coeficiente de permeación global del compuesto i desde el seno de la alimentación hasta el permeado. De acuerdo con la ley de Raoult, la presión parcial

del compuesto i en el seno de la alimentación, se relaciona con la concentración en la alimentación líquida según la siguiente expresión que tiene en cuenta los efectos de la no idealidad de la mezcla:

$$p'_{b,i} = x'_{b,i} \gamma_i p_i^0 \quad (\text{Ecuación 5.6})$$

en donde p_i^0 es la presión de vapor del compuesto i a la temperatura de trabajo. Los valores de los coeficientes de actividad, γ_i , se estiman mediante el software UNIFAC Calculador (Choy & Reible, 2001). Combinando las Ecuaciones 5.5 y 5.6 se obtiene:

$$J_i = Q_{ov,i} (x'_{b,i} \gamma_i p_i^0 - p''_i) \quad (\text{Ecuación 5.7})$$

El transporte en la membrana se puede expresar de forma análoga a la Ecuación 5.7 como:

$$J_i = Q_{m,i} (x'^m_{b,i} \gamma_i p_i^0 - p''_i) \quad (\text{Ecuación 5.8})$$

siendo $Q_{m,i}$ el coeficiente de permeación del compuesto i a través de la membrana. Asumiendo que se trabaja en estado estacionario, los flujos de permeación del compuesto i a través de las etapas en serie son iguales:

$$J_i = Q_{ov,i} (x'_{b,i} \gamma_i p_i^0 - p''_i) = Q_{bl,i} (x'_{b,i} \gamma_i p_i^0 - x'^m_{b,i} \gamma_i p_i^0) = Q_{m,i} (x'^m_{b,i} \gamma_i p_i^0 - p''_i) \quad (\text{Ecuación 5.9})$$

De forma que el coeficiente de permeación global, $Q_{ov,i}$, puede ser expresado como:

$$\frac{1}{Q_{ov,i}} = \frac{1}{Q_{bl,i}} + \frac{1}{Q_{m,i}} \quad (\text{Ecuación 5.10})$$

Puesto que el coeficiente de permeación en la capa límite de la alimentación, $Q_{bl,i}$, es función de las condiciones hidrodinámicas, es más conveniente expresarlo como función del coeficiente de transporte clásico, $k_{bl,i}$:

$$\frac{I}{Q_{ov,i}} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\rho'_m k_{bl,i}} + \frac{I}{Q_{m,i}} \quad (\text{Ecuación 5.11})$$

en donde $k_{bl,i}$ puede ser cuantificado para las diferentes condiciones hidrodinámicas mediante correlaciones. Si el número de Reynolds, Re , afecta de forma significativa al flujo que permea, entonces se tiene que la resistencia al transporte de materia en la película líquida es importante.

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

El flujo total a través de la capa límite suele estar afectado por dos efectos, el transporte convectivo y el difusivo hacia la membrana (Cussler, 1984). En la teoría pelicular del transporte de materia, en estado estacionario en la capa límite se considera que el transporte convectivo es despreciable y que sólo el difusivo tiene influencia. La transferencia de materia difusiva se ve afectada por varios factores como son el régimen de flujo, el perfil geométrico del módulo de membranas, la viscosidad del fluido, la difusividad de los componentes y el tipo de sistema de pervaporación. Se procede a estudiar qué tipos de perfiles de concentración y velocidad se tienen en el sistema que se estudia empleando un módulo de fibras huecas.

La longitud de entrada efectiva, L_{eff} , para que los perfiles de concentración y velocidad se desarrollen completamente (véase Capítulo 3, apartado 3.1) a 50°C para los diferentes caudales de circulación se resumen en la Tabla 5.11:

Tabla 5.11. Longitudes efectivas de entrada necesarias para desarrollar los perfiles de concentración y velocidad en el sistema a estudiar.

	$Re=203$	$Re=488$	$Re\approx 772$
L_{eff} (perfil de concentración), m	398	2305	5786
L_{eff} (perfil de velocidad), m	0.01	0.01	0.02

La longitud del módulo es de 0.38 m y por tanto, los perfiles de velocidad se desarrollan completamente en todos los casos mucho antes de salir del módulo de membranas, en cambio, no sucede así para el perfil de concentración. Por tanto nos encontramos en la situación en la que la *distribución de velocidad está completamente desarrollada y la de concentración en desarrollo*.

En la bibliografía se han desarrollado varias ecuaciones teóricas y empíricas mediante las que es posible calcular los coeficientes de transporte en la película líquida, $k_{bl,i}$, de los compuestos en sistemas con configuración de fibras huecas y régimen de flujo laminar (Skelland, 1974; Yang & Cussler, 1986; Urriaga & Irabien, 1993). La correlación de Lévêque (Skelland, 1974) es una expresión deducida teóricamente que ha sido ampliamente utilizada en la literatura para predecir el coeficiente de transporte de materia en la película líquida para flujo en conductos circulares en régimen laminar (hasta Re de 2300) (Wijmans et al., 1996; Olsson & Trägårdh, 1999). En trabajos previos en los que se empleó el mismo módulo de membranas con configuración de fibras huecas (Gorri, 1999) que el utilizado en este trabajo, se determinó que la correlación de Lévêque es una adecuada primera aproximación para describir el fenómeno de polarización por concentración:

$$Sh = 1.62 \left(Re \cdot Sc \frac{d_f}{L} \right)^{1/3} \quad \text{(Ecuación 5.12)}$$

Donde el número de Sherwood se define como:

$$Sh = \frac{k_{bl,i} d_f}{D_i} \quad \text{(Ecuación 5.13)}$$

en donde la difusividad del compuesto i en la fase líquida de la alimentación, D_i , se puede estimar utilizando la correlación de Wilke-Chang. Para el trans-2-hexen-1-ol a 50°C $D_i = 1.51 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Como se vió en el apartado 2.2 de este capítulo, en el intervalo de Re empleados en este trabajo ($203 < Re < 772$) no se observa influencia sobre los flujos parciales de los componentes, que mantienen prácticamente constantes sus valores (Tabla 5.8 y Figura 5.5). Esto implica que la resistencia al transporte de materia está gobernada por la resistencia en la membrana.

3.2. Resistencia en la membrana

Como ya se ha mencionado anteriormente, el mecanismo de transporte en la membrana en los procesos de pervaporación que es más ampliamente aceptado es el de solución-difusión (Olsson & Trägårdh, 1999; Pereira et al., 2006). Para desarrollar la ecuación de transporte según este mecanismo hay tres tipos de aproximaciones posibles: 1) la ley de Fick, 2) las relaciones de Maxwell-Stefan y, 3) la termodinámica de los procesos irreversibles. Las ecuaciones basadas en las ecuaciones de Fick son las más empleadas en la literatura, y por tanto, en las que nos basaremos para desarrollar el modelo de transporte en la membrana en este trabajo.

Según la aproximación de Fick, la fuerza impulsora de transporte de materia es un gradiente de concentración y el flujo es proporcional al coeficiente de difusión, D_i :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{Ecuación 5.14})$$

El modelo de solución-difusión la transferencia de la especie i implica su sorción en la membrana, y la distancia media entre las cadenas de polímero aumenta dando lugar a un fenómeno de “swelling” o plastificación, que cuando es suficientemente importante, mejora el flujo a través de la membrana. Por otro lado, en sistemas multicomponentes, puede darse acoplamiento entre los flujos de las especies. Debido a estas interacciones permeante-permeante y permeante-membrana, el transporte de materia se complica y no

existe una teoría general que lo explique. Teniendo en cuenta todos estos factores, el coeficiente de difusión, D_i , suele depender de la concentración de todas las especies presentes en la alimentación. Sin embargo, la complejidad de introducir todas estas variables en el sistema y las bajas concentraciones de compuestos orgánicos presentes habitualmente en la alimentación, lleva a simplificar las hipótesis y se considera que hay flujo unidimensional a través de la membrana y que el coeficiente de difusión es constante. Asumiendo que el gradiente de concentraciones es uniforme, el flujo que permea se puede expresar como:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} (C_i^m - C_i^n) \quad (\text{Ecuación 5.15})$$

en donde δ es el espesor de la membrana. Pero la concentración del componente en la membrana es desconocida. Teniendo en cuenta que en el modelo de solución-difusión las soluciones a ambos lados de la membrana están en equilibrio termodinámico con las correspondientes soluciones polímero-componente en las interfases, es decir, que la sorción es mucho más rápida que la difusión, las concentraciones se pueden relacionar mediante un coeficiente de solubilidad o de reparto, S_i , que para disoluciones acuosas diluidas de compuestos orgánicos, tal y como sucede en los sistemas asociados a disoluciones de aromas, se puede aplicar una relación lineal (ley de Henry) que de forma genérica se puede expresar como:

$$C_i = S_i p_i \quad (\text{Ecuación 5.16})$$

de esta forma, el flujo del componente i queda como:

$$J_i = \frac{D_i S_i}{\delta} (p_{b,i}^m - p_i^n) \quad (\text{Ecuación 5.17})$$

Comparando las Ecuaciones 5.8 y 5.17 se observa que,

$$Q_{m,i} = \frac{D_i S_i}{\delta} \quad (\text{Ecuación 5.18})$$

en donde además, al producto del coeficiente de difusión y el de solubilidad se le define como permeabilidad de la membrana, $\phi_{m,i}$:

$$\phi_{m,i} = D_i S_i \quad (\text{Ecuación 5.19})$$

La permeabilidad en la membrana es un parámetro que se ve afectado por la temperatura, puesto que tanto la etapa de sorción como difusión son influenciadas por la temperatura. Esta dependencia viene expresada habitualmente por ecuaciones de tipo Arrhenius:

$$S_i = S_{i,0} \exp\left[-\frac{\Delta H_{si}}{R_g T}\right] \quad (\text{Ecuación 5.20})$$

$$D_i = D_{i,0} \exp\left[-\frac{E_{Di}}{R_g T}\right] \quad (\text{Ecuación 5.21})$$

en donde $S_{i,0}$ y $D_{i,0}$ representan la solubilidad y difusión en el estado de referencia respectivamente; ΔH_{si} es la entalpía de disolución y E_{Di} la energía de activación de difusión del compuesto i en la membrana. El proceso de sorción es normalmente exotérmico y por tanto ΔH_{si} es negativo, de forma que los coeficientes de sorción disminuyen con la temperatura. Por otro lado la difusión es favorecida por un aumento de la temperatura (Cussler, 1984; Ruthven, 1984) ya que el compuesto que penetra tiene una mayor energía cinética y hay un mayor volumen libre en la matriz de polímero.

3.3. Estudio de los parámetros del modelo

En este apartado se estudiarán los coeficientes de permeación de los componentes de la alimentación estimados mediante ajuste de los datos experimentales y se evaluará el peso o contribución de cada una de las resistencias que conforman el mecanismo de transporte supuesto.

De acuerdo con la Ecuación 5.7 y suponiendo que la presión parcial del compuesto i en el permeado es despreciable, $p''_i \rightarrow 0$, se puede calcular el coeficiente global de permeación para cada compuesto conocida su flujo parcial y su concentración media en la alimentación. Para el etanol y el trans-2-hexen-1-ol se puede calcular $Q_{ov,i}$ a 50°C de la pendiente de las Figuras 5.8 y 5.9 respectivamente. Para el agua, se toma el valor de $Q_{ov,w}$ obtenido a 50°C en el experimento en el que se empleó agua pura como alimentación.

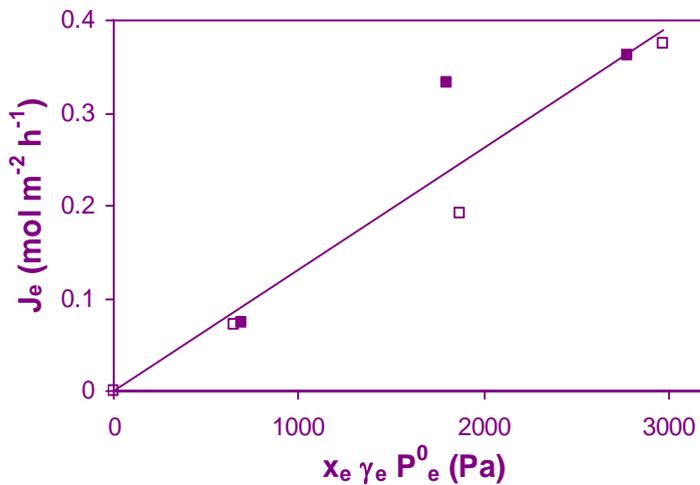


Figura 5.8. Influencia de la concentración de etanol sobre su flujo parcial en mezclas binarias agua/etanol y ternarias agua/etanol/aroma ($C_a=1.0 \text{ mol m}^{-3}$) para $T=50 \text{ °C}$ y $Re=772$.

$$J_e = 1.31 \times 10^{-4} x_e \gamma_e P_e^0; r^2 = 0.91.$$

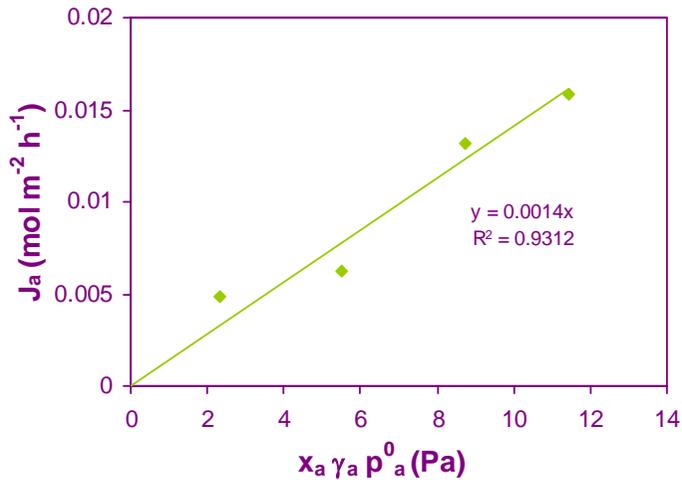


Figura 5.9. Influencia de la concentración de trans-2-hexen-1-ol sobre su flujo parcial en mezclas ternarias para $C_e=1$ % v/v, $T=50$ °C y $Re=772$. $J_a = 1.40 \times 10^{-3} x_a \gamma_a P_a^0$; $r^2 = 0.93$.

De esta forma se tienen que a 50°C los valores de los coeficientes de permeación del sistema son $Q_{ov,w}=5.05 \times 10^{-8}$ mol m⁻²Pa⁻¹s⁻¹, $Q_{ov,e}=3.64 \times 10^{-8}$ mol m⁻²Pa⁻¹s⁻¹ y $Q_{ov,a}=3.91 \times 10^{-7}$ mol m⁻²Pa⁻¹s⁻¹.

Hay dos formas de determinar experimentalmente el peso o importancia de la resistencia en la película límite sobre la resistencia global al transporte de materia, bien variando el espesor de la membrana (Urtiaga et al., 2002) o bien modificando las condiciones hidrodinámicas en la fase líquida (Pereira et al., 2006). En este caso se estudia la influencia del Re . Como se ha visto en el apartado 2.2, el caudal de la fase líquida no afecta los flujos parciales de los componentes y por tanto los coeficientes de permeación no varían de forma importante. Analizando más detenidamente lo que sucede con el aroma, que es el componente minoritario y que permea preferentemente y que por tanto puede verse afectado de forma más significativa por un fenómeno de polarización por concentración, se procede a calcular la resistencia en la película líquida y en la membrana y se comparan las contribuciones de los pesos de ambas (Ecuaciones 5.11-5.13), Tabla 5.12:

Tabla 5.12. Resumen de los pesos de las resistencias del estudio de la influencia del caudal de circulación de la fase líquida (Re). $C_a= 1.0 \text{ mol m}^{-3}$, $C_e=1 \text{ \% v/v}$ y $T=50^\circ\text{C}$.

Alimentación	Re	$1/Q_{ov,a}$	$1/Q_{bl,a}$	$1/Q_{m,a}$	% Resist. película líquida
		$(\text{m}^2 \text{ Pa s mol}^{-1})$			
trans-2-Hexen-1-ol/ etanol/ agua	203		2.10×10^5	2.35×10^6	8.19
	488	2.56×10^6	1.56×10^5	2.40×10^6	6.11
	772		1.34×10^5	2.42×10^6	5.24

Se puede observar que en todos los casos, en el rango de caudales estudiados, la resistencia en la película líquida tiene un peso inferior al 10% de la resistencia global. De esta forma se puede considerar que la resistencia global es debida a la resistencia en la membrana, en particular para el aroma y en general para el resto de especies, $Q_{ov,i} = Q_{m,i}$.

Como se ha visto anteriormente (Peng & Liu, 2003; Kanani et al., 2003) los fenómenos de polarización son despreciables en régimen laminar para altos espesores de membrana. Además de la permeabilidad de la membrana y las condiciones hidrodinámicas de la alimentación, Feng & Huang (1997) indican que la selectividad de la membrana afectan al fenómeno de polarización por concentración. La polarización por concentración se ve intensificada al aumentar la permeabilidad y/o la selectividad de la membrana o bien disminuyendo el coeficiente de transporte de materia en la película líquida.

Para comparar los valores del coeficiente de permeación en este trabajo con los publicados en otros, se representa como permeabilidad, $\phi_{m,i}$ (Ecuaciones 5-18 y 5.19), que es independiente del espesor de la membrana y sólo depende del par compuesto-membrana. En la Tabla 5.13 se recoge un resumen comparativo de permeabilidades de membrana en sistemas agua/organico(s).

En el presente trabajo, los valores de permeabilidad para el agua y el etanol son muy similares, mientras que para el trans-2-hexen-1-ol, aroma que se pretende separar y concentrar, es significativamente mayor. Por tanto se puede decir que el módulo de membranas de PDMS es más selectivo hacia el aroma que hacia el disolvente.

Tabla 5.13. Comparación con la bibliografía de valores de permeabilidad.

Referencia	Membrana	T (°C)	Componentes	$\phi_{m,i} \times 10^{-11}$ (mol m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
Tan et al., 2005	PDMS-CA (8 µm)	30	Agua	13.11
			Etanol	4.08-13.00
			n-propanol	0.08
			Acetato de etilo	0.22
			Metanol	0.50
			i-butanol	0.55-1.00
			n-butanol	0.69-1.31
			i-amil alcohol	0.67-1.58
Baudot & Marin, 1996	GFT 1070 (PDMS +zeolita, 30 µm)	30-50	Agua	1.38
			Diacetil acetato	0.90
She & Hwang, 2006b	PDMS-PVDF-PP (4 µm)	23	Butirato de etilo	0.05
Presente trabajo	PDMS (196 µm)	50	Agua	0.97
			Etanol	0.81
			trans-2-hexen-1-ol	7.62

4. Pervaporación de sistemas multicomponentes

Las corrientes acuosas aromáticas reales de la industria alimentaria son mezclas multicomponentes. Este complejo aromático contiene una fracción volátil compuesta principalmente de ésteres, aldehídos y alcoholes, pero contiene también cetonas, éteres, ácidos grasos, lactonas y terpenos (Olsson & Trägårdh, 1999).

En este trabajo se ha analizado experimentalmente mezclas tricomponentes que contienen un solo compuesto impacto del aroma característico, pero es conveniente conocer el comportamiento de la tecnología de separación en muestras complejas que se parezcan lo más posible a las reales para determinar su viabilidad y rendimiento en un proceso industrial.

Se presenta a continuación un estudio teórico de pervaporación multicomponente de una corriente acuosa que contiene 7 aromas característicos de los arándanos (*Vaccinium myrtillus* L.) en la que se considera un módulo con configuración de fibras huecas de

membranas de pervaporación de PDMS. Se adaptará al caso de estudio un modelo matemático que fue desarrollado para describir la PV de COVs de aguas residuales (Urtiaga et al., 1999 y 2002). El modelo se utilizará para predecir los flujos parciales y los factores de enriquecimiento de los compuestos en el permeado, y se analizará la influencia del espesor de la membrana sobre esos parámetros.

De forma general, en tecnología de recuperación de aromas, se conoce como concentrado aromático a una corriente en la que los compuestos aromáticos están concentrados al menos 100 veces (100-fold) por encima de la concentración de la corriente de la materia prima (Karlsson & Trägårdh, 1996). La pervaporación, empleando membranas hidrófobas y a bajas temperaturas de trabajo, cumple esta especificación, o está muy próximo a cumplirla, para la mayoría de los compuestos aromáticos que se han estudiado en la bibliografía (Börjesson et al., 1996; Isci et al., 2006; Kanani et al., 2003; Karlsson & Trägårdh, 1994 y 1996; Olsson & Trägårdh, 1999; She & Hwang, 2006a).

En sistemas multicomponentes, la pervaporación puede verse afectada por acoplamientos en el transporte de materia entre los compuestos de la alimentación. Estas interacciones se producen por cambios en las propiedades de los compuestos de solubilidad y difusión en la fase líquida y en la membrana respecto de mezclas unicomponente (Doong et al., 1995). Sin embargo, cuando las disoluciones son muy diluidas, los efectos de interacción que tienen lugar en los sistemas multicomponentes son menores y por ejemplo los valores teóricos de los coeficientes individuales de difusión en la fase líquida, D_i , no resultan afectados. Dentro de la membrana, como se ha mencionado anteriormente, hay fenómenos de hinchamiento de la membrana que favorecen el transporte, mientras que la solubilidad del compuesto en la membrana puede verse desfavorecido por la competencia con otros compuestos (Feng & Huang, 1997). Esto supone una complejidad del modelo de transporte. Los acoplamientos, sin embargo, son difíciles de predecir sin un estudio experimental previo. En general se ha encontrado un mayor número de trabajos que encuentran despreciable los efectos de interacción o acoplamiento trabajando con mezclas multicomponentes muy diluidas (Ji et al., 1994; Jonquière & Fane 1997).

En el caso de las corrientes aromáticas que se forman en la industria de zumos concentrados, las concentraciones reales de los compuestos se encuentran en el orden de ppb y/o ppm dependiendo de la fruta que se trate, y en el caso de los arándanos (*Vaccinium myrtillus* L.) Hirvi & Hokanen (1983) encontraron que el total de los compuestos volátiles presentes en su zumo es inferior a 2 mg kg^{-1} . Así por ejemplo, Peng & Liu (2003), en un sistema muy parecido al empleado en este trabajo, encontraron que durante la pervaporación de aromas característicos de disoluciones modelo de zumo de arándanos (*Vaccinium corymbosum*), los coeficientes de transporte de los componentes individuales en mezclas binarias apenas se veían alterados cuando se trabajaba con mezclas multicomponentes y consideraron que los coeficientes de difusión en fase líquida se podía calcular de la expresión teórica de Wilke-Chang para mezclas binarias orgánico-disolvente. En este trabajo, por tanto, se consideraron despreciables las interacciones entre los componentes.

4.1. Sistema y modelo matemático

El sistema considerado para llevar a cabo la simulación de los datos es el mismo que se ha usado en los experimentos de este capítulo y que se ha mostrado en la Figura 5.2. Se considera una disolución sintética acuosa que contiene 7 aromas característicos del zumo de arándanos. El módulo de PV es de membranas densas de PDMS en configuración de fibras huecas. La disolución acuosa de alimentación es recirculada al tanque de alimentación.

De los análisis cualitativos de los aromas presentes en el zumo de arándanos mostrados en el capítulo 2 se tiene que los componentes mayoritarios encontrados se corresponden, en orden de aparición, con el trans-2-hexenal, 2-butil-1octanol, 1-hexanol, trans-2-hexen-1-ol y 1-hexadecanol. Otros compuestos minoritarios presentes son el cis-3-hexen-1-ol, linalool, fenil acetaldehído y alcohol becílico. El estudio se ve limitado a la disponibilidad de datos de permeabilidades de los compuestos aromáticos en membranas de PDMS que

se encuentran en la literatura y esto influye sobre la selección de los aromas a considerar en la mezcla multicomponente (Tabla 5.14). Puesto que no se llevó a cabo un análisis cuantitativo de todos los compuestos aromáticos presentes en el zumo de arándano, se tomaron los valores de concentraciones de los compuestos seleccionados según el estudio hecho por Hirvi & Honkanen (1983) en el que se determinaron las concentraciones características de los aromas presentes en diferentes especies de arándanos.

Tabla 5.14. Propiedades y parámetros de transporte de materia característicos de los aromas que conforman la alimentación multicomponente a $T=30^{\circ}\text{C}$.

Componente	M_i (g mol ⁻¹)	$V_{b,i}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$D_i \times 10^9$ (m ² /s)	$\phi_{m,i} \times 10^{10}$ (m ² /s)	$C_{i,t=0}^T \times 10^3$ (mol m ⁻³)
Trans-2-Hexen-1-ol	100.16	130.7	1.00	2.55 (Presente trabajo)	0.10
n-Hexanol	102.17	144.5	0.94	9.91 (Peng & Liu, 2003)	0.20
Trans-2-Hexen-1-al	98.14	115.5	1.08	0.81 (Kanani et al., 2003)	0.61
Linalool	154.25	179.4	0.83	0.61 (Kanani et al., 2003)	0.026
Fenil acetaldehído	120.15	116.7	1.07	0.08 (Kanani et al., 2003)	0.025
Alcohol bencílico	108.14	103.0	1.15	0.07 (Kanani et al., 2003)	0.74
Cis-3-Hexen-1-ol	100.16	116.5	1.07	0.44 (Kanani et al., 2003)	0.60
Etanol	46.07	59.1	1.28	0.72 (Presente trabajo)	1.69x10 ⁵
Agua	18.02	17.6	-	0.01 (Presente trabajo)	5.51x10 ⁷

Para describir el balance de materia adimensional en estado pseudo-estacionario, se definen las siguientes variables y parámetros adimensionales:

$$C_i^* = \frac{C_i}{C_{i,z=0}} \quad (\text{Ecuación 5.22})$$

$$R = \frac{r}{r_i} \quad (\text{Ecuación 5.23})$$

$$\xi = \frac{zD_i}{4\bar{v}r_i^2} = \frac{l}{Pe(z)} \quad (\text{Ecuación 5.24})$$

$$Sh_{w,i} = \frac{2\phi_{m,i}sr_i}{\delta D_i} \quad (\text{Ecuación 5.25})$$

$$s = \frac{(r_0 - r_i)}{r_i \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)} \quad (\text{Ecuación 5.26})$$

donde C_i^* es la concentración adimensional del compuesto i en el fluido que circula dentro de las fibras del módulo de membranas, R es la coordenada radial adimensional de la fibra, ξ es la coordenada axial y el parámetro $Sh_{w,i}$ es el número de Sherwood de pared del componente i . Éste parámetro expresa la importancia relativa de la resistencia al transporte de materia en la película líquida frente a la de la membrana. Cuando $Sh_{w,i} \rightarrow \infty$ la resistencia en la membrana es despreciable frente a la ejercida por la película líquida, mientras que si $Sh_{w,i} \rightarrow 0$ la resistencia en la membrana es la más importante. Los coeficientes de difusión en la fase líquida, D_i , se calculan aplicando la correlación de Wilke-Chang, y las permeabilidades a través de la membrana, $\phi_{m,i}$, de los compuestos que no han sido estudiados experimentalmente en este trabajo, se han obtenido de la bibliografía (Tabla 5.14). s es el factor de forma y relaciona el flujo en una geometría cilíndrica con el flujo en una geometría plana. Este modelo se implementa en el software Aspen Custom Modeler 12.1.

El balance de materia en estado pseudo-estacionario al módulo queda:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial t} + (1 - R^2) \frac{\partial C_i^*}{\partial \xi} = \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial C_i^*}{\partial R} \right) \quad (\text{Ecuación 5.27})$$

Las condiciones de iniciales y de contorno son:

$$t = 0, \forall \xi, \forall R \quad C_i^* = 1 \quad (\text{Ecuación 5.28})$$

$$\forall t, \xi = 0, 0 \leq R \leq 1 \quad C_i^* = C_i^{*T} \quad (\text{Ecuación 5.29})$$

$$\forall t, R = 0, 0 \leq \xi \leq 1/Pe(L) \quad \frac{\partial C_i^*}{\partial R} = 0 \quad (\text{Ecuación 5.30})$$

$$\forall t, R = 1, 0 \leq \xi \leq 1/Pe(L) \quad -\frac{\partial C_i^*}{\partial R} = \frac{Sh_{w,i}}{2} C_i^* \quad (\text{Ecuación 5.31})$$

Este conjunto de ecuaciones se completa con el balance de materia al tanque de alimentación:

$$V \frac{\partial C_i^{*T}}{\partial t} = F(C_{i,in}^{*T} - C_i^{*T}) \quad (\text{Ecuación 5.32})$$

Las condiciones inicial y de contorno:

$$t = 0 \quad C_i^{*T} = 1 \quad (\text{Ecuación 5.33})$$

$$\forall t \quad C_{i,in}^{*T} = C_{i,z=L}^* \quad (\text{Ecuación 5.34})$$

Los flujos parciales de los aromas se calculan mediante el siguiente balance de materia que es función del tiempo:

$$J_i = \frac{FC_{i,z=0}}{A_m} \left(1 - \frac{C_{i,z=L}}{C_{i,z=0}} \right) \quad (\text{Ecuación 5.35})$$

Para el agua, puesto que su fracción molar en la fase líquida, x_w , permanece prácticamente durante todo el experimento, el flujo se considera constante y se calcula como sigue:

$$J_w = \frac{\rho_{m,w}}{\delta} x_w \quad (\text{Ecuación 5.36})$$

El factor de enriquecimiento para el compuesto i , β_i , se define como:

$$\beta_i = \frac{C_i''}{C_{i,t=0}^T} \quad (\text{Ecuación 5.37})$$

4.2. Estudio del perfil aromático del permeado

Empleando el módulo de membranas de la parte experimental de este trabajo (espesor de membrana, $\delta = 1.96 \times 10^{-4}$ m) con las características y trabajando bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 5.15, se procede a determinar la distribución del perfil aromático que se obtiene en el permeado al final de la operación. Para ello se emplea el modelo matemático descrito en el apartado anterior.

Tabla 5.15. Características del módulo de membranas y condiciones de operación.

$\bar{v} (m s^{-1})$	1230.4
$T (^\circ C)$	30
ξ	2.53×10^{-4}
Longitud del módulo, L (m)	0.375
d_f (m)	5.16×10^{-4}
Área de membrana, A_m (m ²)	0.0056
Espesor de la membrana, δ (m)	1.96×10^{-4}
Factor de forma, s	1.343

Los resultados de los flujos parciales, concentraciones en el permeado y factores de enriquecimiento para los componentes de la mezcla multicomponente se muestran en la Tabla 5.16.

Se obtienen factores de enriquecimiento bastante altos, y por tanto la pervaporación con un módulo de membranas de PDMS muestra buenos resultados de separación y

concentración de aromas de disoluciones acuosas. Sin embargo, comparando las distribuciones aromáticas en la alimentación y el permeado en las Tablas 5.14 y 5.16, se puede observar como son bastante diferentes, esto es, la relación de concentraciones entre los componentes que se obtiene en el permeado es muy diferente al original en la alimentación. Este resultado ha sido observado en varios trabajos anteriores. Börjesson et al. (1996) y Olsson & Trägårdh (1999) en PV de aromas de disoluciones sintéticas de aromas de manzana y Kanani et al. (2003) analizando la PV de aromas característicos del té, para disoluciones sintéticas y reales, obtuvieron distribuciones de aromas en el concentrado diferentes a las de la alimentación.

Tabla 5.16. Resultados de la simulación para los aromas.

Componente	β_i	$C_i'' \times 10^3$ (mol m ⁻³)	J_i (mol m ⁻² h ⁻¹)
Trans-2-Hexen-1-ol	120.6	12.08	3.77 x 10 ⁻⁷
n-Hexanol	236.9	46.39	14.6 x 10 ⁻⁷
Trans-2-Hexen-1-al	46.3	28.33	8.86 x 10 ⁻⁷
Linalool	49.3	1.30	0.40 x 10 ⁻⁷
Fenil acetaldéhid	5.5	0.17	0.04 x 10 ⁻⁷
Alcohol bencílico	4.2	3.05	0.97 x 10 ⁻⁷
Cis-3-Hexen-1-ol	27.4	16.37	5.14 x 10 ⁻⁷
Etanol	13.7	2.32x10 ⁵	0.05
Agua	0.9	4.96x10 ⁷	1.16

Este resultado puede dar lugar a perfiles aromáticos diferentes en los concentrados aromáticos que los que se tienen en la alimentación. La importancia de la contribución de cada compuesto al perfil sensorial global de un sistema se evalúa normalmente mediante un análisis de valor activo de olor (OAV). Este parámetro se define como la relación de la concentración de un compuesto en un sistema dado frente a su valor de concentración umbral. Los atributos sensoriales de los compuestos se dividen en grupos que se denominan o conocen como “notas”. Así por ejemplo, la β -ionona es un compuesto que da una nota a madera “woody”, el 2,4-decadienoato de etilo da notas dulces o afrutadas “sweet” y el trans-2-hexen-1-ol da notas vegetales o herbales “green” al sistema en que se encuentra. Hay muchos compuestos que pueden contribuir a cada una de estos grupos de

atributos sensoriales, y por tanto, aunque el perfil del producto cambie a nivel molecular, es posible que el cambio sobre su impacto sensorial sea mínimo (Kanani et al., 2003; Morton, 1990).

Independientemente de la tecnología empleada, los factores de concentración del concentrado respecto de la alimentación siempre son diferentes. Por tanto, la aplicación de cualquier tecnología para la separación de aromas, debería ir seguida de un análisis sensorial. La viabilidad de una tecnología debería depender del grado de concentración de aromas que se puede alcanzar respetando el perfil sensorial global de la alimentación.

Por otro lado, se observa un alto flujo de agua que permea y que debe ser reducido. Dos posibles soluciones serían: 1) probar otros tipos de membranas de PV cuyos materiales sean más hidrófobos y reduzcan el flujo de agua, y 2) estudiar el efecto de los espesores de la membrana.

4.3. Influencia del espesor de la membrana

Se estudiaron diferentes espesores de membrana para determinar su influencia sobre el rendimiento del proceso. Hay cuatro membranas comerciales disponibles en configuración de fibras de PDMS densas de espesores de 1.48×10^{-4} , 1.96×10^{-4} , 2.53×10^{-4} y 4.33×10^{-4} m. Para completar el análisis se simuló lo que ocurriría con membranas de espesores de 0.148×10^{-4} y 14.8×10^{-4} m. Las condiciones experimentales son las mismas que las mostradas en el apartado anterior y en la Tabla 5.16. Se observó la tendencia de la concentración de permeado, C_i'' , el factor de enriquecimiento, β_i , y el flujo parcial, J_i , del aroma impactado estudiado en este trabajo (trans-2-hexen-1-ol, con subíndice i ="Hex") con los espesores de membrana de PDMS como se muestra en la Figuras 5.10 a 5.12.

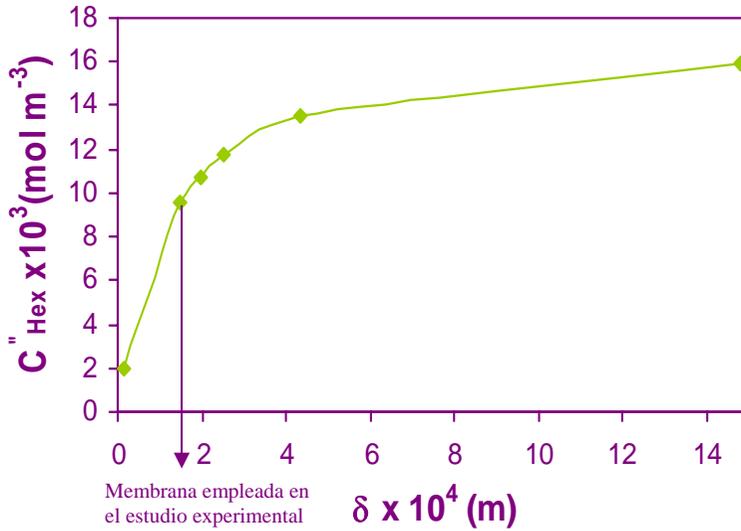


Figura 5.10. Influencia del espesor de la membrana sobre la concentración de trans-2-hexen-1-ol en el permeado.

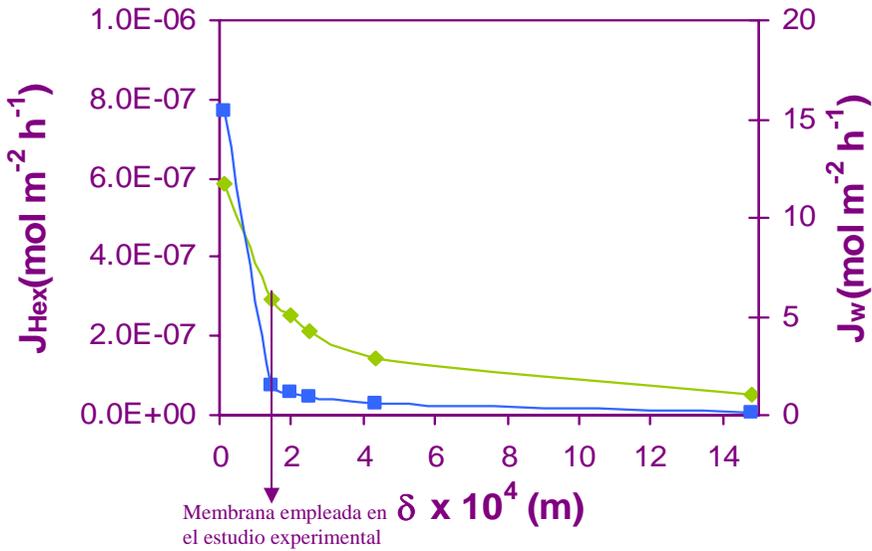


Figura 5.11. Influencia del espesor de la membrana sobre el flujo de (♦) trans-2-hexen-1-ol y de (■) agua.

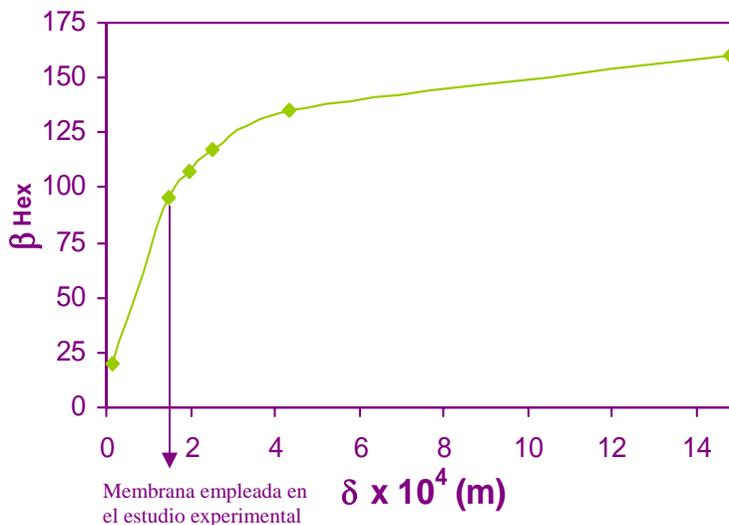


Figura 5.12. Influencia del espesor de la membrana sobre el factor de enriquecimiento de trans-2-hexen-1-ol.

En todos los casos se observa una tendencia asintótica al aumentar el espesor de la membrana. Tanto la concentración en el permeado como el factor de enriquecimiento aumentan, mientras que el flujo del aroma, como era de esperar disminuye. El flujo de agua también disminuye drásticamente al aumentar el espesor de la membrana hidrófoba. El flujo de agua se reduce 100 veces de trabajar con un espesor de 0.148×10^{-4} m frente al de 14.8×10^{-4} m, mientras que para el caso del trans-2-hexen-1-ol el flujo sólo se reduce 12 veces de un espesor a otro. Este fenómeno ha sido observado por Bøddeker et al. (1997) durante la PV del aroma de vainilla de disoluciones acuosas binarias con membranas de PEBA. Para el caso de la membrana comercial con mayor espesor, 4.33×10^{-4} m, se ha alcanzado prácticamente el valor asintótico. Comparando los datos de flujo y factor de enriquecimiento obtenidos con esta membrana frente a la de 1.48×10^{-5} m, se obtiene que mientras que el flujo de aroma sólo se reduce 4 veces, el factor de concentración aumenta 7 veces. Por tanto, trabajar con un espesor mayor de membrana ayuda a mejorar el proceso de concentración sin afectar de forma muy significativa al flujo parcial de aroma, aunque sí al de agua.

Nomenclatura

A_m	Área efectiva de membrana	(m ²)
C	Concentración en fase líquida	(mol m ⁻³)
C^*	Concentración adimensional	(-)
d_f	Diámetro de la fibra de la membrana	(m)
D	Coefficiente de difusión molecular en fase líquida	(m ² s ⁻¹)
E_a	Energía de activación	(kJ mol ⁻¹)
E_D	Energía de activación de difusión	(kJ mol ⁻¹)
F	caudal	(m ³ s ⁻¹)
ΔH_s	Entalpía de disolución	(kJ mol ⁻¹)
J	Flujo parcial	(mol m ⁻² s ⁻¹ ; mol m ⁻² h ⁻¹)
J_0	Factor pre-exponencial Ecuación 5.3	(mol m ⁻² s ⁻¹ mol m ⁻² h ⁻¹)
k	Coefficiente de transporte de materia	(m s ⁻¹)
L	Longitud total del módulo	(m)
L_{eff}	Longitud de entrada efectiva 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^o	Presión de vapor del componente	(Pa)
ϕ_m	Permeabilidad de la membrana	(mol m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹ ; m ² s ⁻¹)
Pe	Número de Peclet	(-)
Q	Coefficiente de permeación	(mol m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹)
r	Coordenada radial	(m)
R	Coordenada radial adimensional	(-)
r_i	Radio interno de la fibra	(m)
r_o	Radio exterior de la fibra	(m)
R_g	Constante ideal de los gases	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Re	Número de Reynolds	(-)
s	Factor de forma	(-)
S	Coefficiente de solubilidad o reparto	(mol m ⁻³ Pa ⁻¹)
S_0	Coefficiente pre-exponencial Ecuación 5.20	(mol m ⁻³ Pa ⁻¹)
Sc	Número de Schmidt	(-)
Sh	Número de Sherwood	(-)
Sh_w	Número de Sherwood de pared	(-)
Δt	Tiempo	(s)
T	Temperatura	(K; °C)
\bar{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)

x	Fración molar en la fase líquida	(mol mol ⁻¹)
z	Coordenada axial de la longitud del módulo	(m)

Letras griegas

β	Factor de enriquecimiento	(-)
γ	Coefficiente de actividad	(-)
δ	Espesor de la membrana	(m)
\mathcal{L}_m	Densidad molar	(mol L ⁻¹ ; mol m ⁻³)

Subíndices

a	Aroma
b	Seno de la fase alimentación
bl	Capa límite líquida de la alimentación
e	Etanol
Hex	Trans-2-hexen-1-ol
i	Componente
in	Entrada al módulo
m	Membrana
ov	Global
w	Agua

Superíndices

m	Membrana
T	Tanque de alimentación
'	Alimentación
"	Permeado

Acrónimos

OAV	Odor active value (valor activo de olor)
PDMS	polidimetilsiloxano
PEBA	Polieteramida en bloque
POMS	Poliociltmetilsiloxano
PUR	Poluretano
PV	Pervaporación
PVDF	Polivinilidendifluoruro
TI	Temperature Indicator
TM	Transporte de materia
VPI	Vacuum Pressure Indicator

VOC Volatile Organic Compound

Bibliografía

Baudot, A. & Marin, M. *Dairy aroma compounds recovery by pervaporation.* Journal of Membrane Science 120 (1996) 207-220.

Böddeker, K.W., Gatfield, I.L., Jähnig, J. & Schorm, C. *Pervaporation at the vapour pressure limit: Vanillin.* Journal Membrane Science 137 (1997) 155-158.

Börjesson, J., Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance.* Journal of Membrane Science 119 (1996) 229-239.

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.

Djebbar, M.K., Nguyen, Q.T., Clément, R. & Germain, Y. *Pervaporation of aqueous ester solutions through hydrophobic poly(ether-block-amide) copolymer membranes.* Journal of Membrane Science 146 (1998) 125-133.

Doong, S., Ho, W. & Mastonfrea, R. *Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane.* Journal of Membrane Science 107 (1995) 129-146.

Feng, X. & Huang, R.Y.M. *Liquid separation by membrane pervaporation: a review.* Industrial & Engineering Chemistry Research 36 (1997) 1048-1066.

Gorri, E.D. *Separación de compuestos organoclorados volátiles de disoluciones acuosas mediante pervaporación.* Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, 1999.

Hirvi, T. & Honkanen, E. *The aroma of blueberries.* Journal of the Science of Food and Agriculture 34 (1983) 992-998.

Hoshi, M., Ieshige, M., Saitoh, T. & Nakagawa, T. *Separation of aqueous phenol through polyurethane membranes by pervaporation. III. Effect of the methylene group length in poly(alkylene glycols).* Journal of Applied Polymer Science 76 (2000) 654-664.

Isci, A., Sahin, S. & Sumnu, G. *Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation.* Journal of Food Engineering 75 (2006) 36-42.

Ji, W., Sidkar, S.K. & Hwang, S.-T. *Modeling of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water.* Journal of Membrane Science 93 (1994) 1-19.

Jonquières, A. & Fane, A. *Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions: influence of alcohol polarity.* Journal of Membrane Science 125 (1997) 245-255.

Kanani, D.M., Nikhade, B.P., Balakrishnan, P., Singh, G. & Pangarkar, V.G. *Recovery of valuable tea aroma components by pervaporation.* Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003) 6924-6932.

Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Aroma compound recovery with pervaporation- the effect of high ethanol concentrations.* Journal of Membrane Science 91 (1994) 189-198.

Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Applications of pervaporation in food processing.* Trends in Food Science & Technology Vol.7 (1996) 78-83.

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

Olsson, J & Trägårdh, G. *Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds.* Journal of Food Engineering 39 (1999) 107-115.

Peng, M. & Liu, S.X. *Recovery of aroma compounds from dilute model blueberry solution by pervaporation.* Journal of Food Science 68 (2003) 2706-2710.

Pereira, C.C., Ribeiro, C.P. Jr., Nobrega, R. & Borges, C.P. *Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices.* Journal of Membrane Science 274 (2006) 1-23.

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

She, M. & Hwang, S.-T. *Concentration of dilute flavour compounds by pervaporation: permeate pressure effect and boundary layer resistance modelling.* Journal of Membrane Science 236 (2004) 193-202.

- She, M. & Hwang, S.-T.** *Recovery of key components from real flavour concentrates by pervaporation.* Journal of Membrane Science 279 (2006a) 86-93.
- She, M. & Hwang, S.-T.** *Effects of concentration, temperature, and coupling on pervaporation of dilute flavour organics.* Journal of Membrane Science 271 (2006b) 16-28.
- Shepherd, A., Habert, A.C. & Borges, C.P.** *Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation.* Desalination 148 (2002) 111-114.
- Skelland, A.H.P.** *Mass Transfer in Laminar Flow, in: Diffusional Mass Transfer.* Wiley, New York, 1974.
- Tan, S., Li, L., Xiao, Z., Wu, Y. & Zhang, Z.** *Pervaporation of alcoholic beverages-the coupling effects between ethanol and aroma compounds.* Journal of Membrane Science 264 (2005) 129-136.
- Urriaga, A.M. & Irabien, J.** *Internal mass transfer in hollow fiber supported liquid membranas.* AIChE Journal 39 (1993) 521-525.
- Urriaga, A.M., Gorri, E.D., Beasley, J.K. & Ortiz, I.** *Mass transfer analysis of the pervaporative separation of chloroform from aqueous solutions in hollow fiber devices.* Journal of Membrane Science 156 (1999) 275-291.
- Urriaga, A., Gorri, D. & Ortiz, I.** *Mass-transfer modeling in the pervaporation of VOCs from diluted solutions.* AIChE Journal 48 (2002) 572-580.
- Wenchan, J.** *Removal of volatile organic compounds from wastewater by pervaporation.* Tesis Doctoral, Universidad de Cincinnati, 1994.
- Wijmans, J.G., Athayde, A.L., Daniels, R., Ly, J.H., Kamaruddin, H.D. & Pinnau, I.** *The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation.* Journal of Membrane Science 109 (1996) 135-146.
- Wijmans, J.G. & Baker, R.W.** *The solution-diffusion model: a review.* Journal of Membrane Science 107 (1995) 1-21.
- Yang, M. & Cussler, E.** *Designing hollow fiber contactors.* AIChE Journal 32 (1986) 1910-1916.