

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



SEPARACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS
VOLÁTILES DE DISOLUCIONES ACUOSAS
MEDIANTE PERVAPORACIÓN

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR *EUGENIO DANIEL GORRI*
PARA OPTAR AL TÍTULO DE *DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA*

DIRECTORAS DE TESIS

Dra. INMACULADA ORTIZ URIBE

Dra. ANE MIREN URTIAGA

Noviembre 1999

A mis padres

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Inmaculada Ortiz por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis, por su confianza y su apoyo a lo largo de este tiempo.

A la Dra. Ane Miren Urtiaga por su esfuerzo y dedicación para que este trabajo saliera adelante.

Agradezco también a Profesores y Personal Administrativo del Departamento por su trato afectuoso y su colaboración en la formación académica.

A todos los compañeros de estudio del 3^{er} Ciclo, por los buenos ratos y los esfuerzos compartidos. Gracias a Felix por su aporte creativo.

A toda mi familia de Navarra, y muy especialmente a mis tíos Paquita y Victoriano, por su afecto y hospitalidad (y también por su exquisita comida).

A José Luis y Liliana, por haberme hecho sentir en familia en Santander y por tantas atenciones recibidas.

A mis amigos del alma, Manuel y José Luis (una vez más) por todos esos gratos momentos compartidos, que algún día recordaremos como los “buenos viejos tiempos”.

A Rodolfo Eirín, por haberme abierto las puertas al mundo de la Ingeniería, por su generosidad y su derroche de sabiduría.

A toda mi familia que desde Argentina me apoyan constantemente, me alientan y me hacen sentir su cariño. Por sobre todo, mi especial agradecimiento a Mamá Rosa por su enorme esfuerzo de tantos años y por sobrellevar la nostalgia en estos tiempos.

A la Agencia Española de Cooperación Internacional por la concesión de la beca para la realización de este estudio.

INDICE

INDICE

RESUMEN	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.2. LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	4
1.2.1. Aspectos generales	4
1.2.2. Los disolventes clorados	6
1.2.2.1. Características y usos	6
1.2.2.2. Efectos de los disolventes organoclorados sobre el medio ambiente y los seres vivos	11
1.3. LEGISLACIÓN REFERENTE A AGUAS RESIDUALES Y POTABLES	15
1.4. TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES UTILIZADAS EN LA ELIMINACIÓN DE VOCs DE EFLUENTES ACUOSOS	19
1.5. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS UTILIZADAS EN LA ELIMINACIÓN DE VOCs DE EFLUENTES ACUOSOS	26
1.5.1. Pervaporación	28
1.5.2. Perdestilación	34
1.5.3. Aireación en contactores de membrana	37
1.6. FUNDAMENTOS DE LA PERVAPORACIÓN	39
1.6.1. Características generales	39
1.6.2. Principios fisicoquímicos y mecanismos de transporte	43
1.6.2.1. Efectos de capa límite	45
1.6.2.2. Adsorción de solutos en la capa densa activa de la membrana	46
1.6.2.3. Transporte a través de la membrana	50
1.6.3. Membranas y módulos de pervaporación	55
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	67
2.1. REACTIVOS	69
2.2. MÉTODO ANALÍTICO	70
2.3. EQUIPOS EXPERIMENTALES	77
2.3.1. Equipo de pervaporación con una celda de flujo radial	77
♦ Características de la membrana plana utilizada	84
2.3.2. Equipo de pervaporación con un módulo de fibras huecas	86
♦ Características de los módulos de fibras huecas	88
2.4. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO DE PERVAPORACIÓN	90

3. PERVAPORACIÓN CON MEMBRANAS PLANAS EN UNA CELDA DE FLUJO RADIAL	93
3.1. INTRODUCCIÓN	95
3.2. EL MODELO DE RESISTENCIAS EN SERIE	96
3.3. RESULTADOS	98
3.3.1. <i>Viabilidad del proceso</i>	99
3.3.2. <i>Influencia de las variables de operación</i>	102
3.3.2.1. <i>Efecto de la concentración de la alimentación</i>	102
3.3.2.2. <i>Influencia del caudal de la fase acuosa de alimentación</i>	104
3.3.2.3. <i>Influencia de la temperatura de alimentación</i>	106
3.4. ANÁLISIS DEL TRANSPORTE DE MATERIA	107
3.5. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA ZONA DE PERMEADO	122
3.6. FLUJO DE AGUA	125
3.6.1. <i>Influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de agua</i>	126
3.6.2. <i>Influencia de la temperatura de alimentación sobre el flujo de agua</i>	127
3.7. SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA PERVAP 1070	130
4. PERVAPORACIÓN EN MÓDULOS EN FIBRAS HUECAS	137
4.1. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PERVAPORACIÓN DE DISOLUCIONES DE CLOROFORMO EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS	137
4.1.1. <i>Introducción</i>	137
4.1.2. <i>Resultados</i>	139
4.1.2.1. <i>Influencia de la concentración inicial de alimentación</i>	140
4.1.2.2. <i>Influencia del caudal de la fase acuosa de alimentación</i>	142
4.1.2.3. <i>Influencia de la temperatura de alimentación</i>	145
4.1.3. <i>Análisis y modelado del proceso</i>	146
4.1.3.1. <i>Descripción macroscópica</i>	148
4.1.3.2. <i>Descripción de gradiente máximo</i>	153
♦ <i>Determinación del coeficiente de transporte de materia global local</i>	153
♦ <i>Estimación del coeficiente k_i por medio de correlaciones</i>	158
4.1.3.3. <i>Descripción microscópica</i>	167
♦ <i>El modelo de transporte de materia</i>	168
♦ <i>Análisis aproximado considerando estado pseudoestacionario</i>	177
♦ <i>Análisis del efecto de la resistencia de la membrana</i>	185

4.1.4. <i>Flujos de agua</i>	192
4.1.4.1. <i>Influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de agua</i>	192
4.1.4.2. <i>Influencia del espesor de membrana sobre el flujo de agua</i>	194
4.1.4.3. <i>Influencia de la temperatura de alimentación sobre el flujo de agua</i>	196
4.1.5. <i>Selectividad de las fibras huecas de PDMS</i>	199
4.2. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PERVAPORACIÓN DE DISOLUCIONES DE DICLOROMETANO EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS	203
4.2.1. <i>Introducción</i>	203
4.2.2. <i>Estudio de la influencia de variables</i>	203
4.2.3. <i>Análisis y modelado del proceso</i>	206
4.2.3.1. <i>Descripción de gradiente máximo</i>	206
♦ <i>Estimación aproximada de la resistencia en la membrana</i>	207
4.2.3.2. <i>Descripción microscópica</i>	210
4.3. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PERVAPORACIÓN DE DISOLUCIONES DE TRICLOROETILENO EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS	213
4.3.1. <i>Introducción</i>	213
4.3.2. <i>Estudio de la influencia de variables</i>	213
4.3.3. <i>Análisis y modelado del proceso</i>	216
4.3.3.1. <i>Descripción de gradiente máximo</i>	216
4.3.3.2. <i>Descripción microscópica</i>	219
4.4. CORRELACIÓN DE LA PERMEABILIDAD CON LAS PROPIEDADES DE VOCs Y DE LA MEMBRANA	222
4.5. PERVAPORACIÓN DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES	226
4.5.1. <i>Introducción</i>	226
4.5.2. <i>Resultados obtenidos con mezclas multicomponentes (3 VOCs)</i>	228
5. CONCLUSIONES	233
6. BIBLIOGRAFÍA	241
7. NOMENCLATURA	263
ANEXOS	269
A1. <i>Propiedades físicas de compuestos organoclorados</i>	269
A2. <i>Estimación de difusividades</i>	279

A3. Simulación y estimación de parámetros con gPROMS	285
A4. Fibras huecas. Balances en estado pseudo-estacionario	303
A5. Celda de flujo radial. Balances en estado pseudo-estacionario	309
A6. Documentos técnicos	315

RESUMEN

La pervaporación es una tecnología emergente cuyas principales aplicaciones se centran en la deshidratación de compuestos orgánicos y en la separación de VOCs de disoluciones acuosas. Las ventajas potenciales relacionadas con la utilización de esta tecnología se ven condicionadas por la necesidad de conseguir altos flujos de materia junto con elevada selectividad en la separación del compuesto deseado.

Con estos objetivos, en la última década se han dedicado importantes esfuerzos de I&D al desarrollo de nuevas membranas, así como a la comprensión y modelado de los fenómenos responsables del flujo de materia.

Este trabajo tiene como principal objetivo el análisis cinético de la separación de compuestos organoclorados volátiles: cloroformo, diclorometano y tricloroetileno de sus disoluciones acuosas mediante pervaporación, utilizando membranas comerciales cuyo componente activo es caucho de silicona.

Inicialmente se ha realizado un estudio exhaustivo de la pervaporación de disoluciones acuosas de cloroformo. Se han utilizado dos sistemas con configuración geométrica de la membrana diferente:

i) Membrana plana dispuesta en una celda con flujo radial. Se estudió la influencia de la concentración inicial: 220 – 850 mg/l, temperatura: 30, 40 y 50°C, presión en la zona de permeado: 1,5 – 40 mmHg, y caudal de alimentación: 1 – 8,2 l/min. En los estudios realizados a temperatura constante se observó una gran influencia del caudal de alimentación en el flujo de cloroformo, correlacionando dicha influencia mediante una expresión con grupos adimensionales.

ii) Configuración tubular, utilizando fibras huecas. Se obtuvieron resultados experimentales trabajando a diferentes concentraciones iniciales de cloroformo: 250 – 1000 mg/l, temperaturas: 20 – 50 °C, y caudales de alimentación: 0,02 – 0,105 l/min. El análisis de resultados obtenidos a temperatura constante puso de manifiesto, una vez más, la gran influencia del caudal de alimentación en el flujo de cloroformo; como consecuencia se propuso un modelo matemático considerando la presencia de perfiles radiales de velocidad y concentración a lo largo de las fibras y determinando la difusividad de cloroformo en disoluciones acuosas como parámetro característico del sistema. El análisis efectuado a distintas temperaturas permitió establecer la dependencia del parámetro \mathcal{D} con la temperatura. Finalizado el análisis cinético de la pervaporación de cloroformo, se extendió a la separación de diclorometano y tricloroetileno, inicialmente a disoluciones acuosas binarias y posteriormente con los tres componentes orgánicos juntos. Siguiendo la misma metodología, se determinó la difusividad en disolución acuosa de los 3 VOCs analizados, siendo necesario en la pervaporación del diclorometano considerar la resistencia al transporte en la membrana.

Los valores de \mathcal{D} resultantes de la estimación de parámetros del modelo propuesto se compararon con los predichos por correlaciones ampliamente utilizadas en la bibliografía (por ej.: Wilke-Chang, Hayduk-Laudie), obteniendo buena concordancia y corroborando la validez del análisis efectuado.

Este trabajo ha sido realizado en el marco de los proyectos AMB96-0973 y 1FD97-0464.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

La utilización, siempre en expansión, de materiales, energía y espacios por parte de la sociedad está acompañada por un flujo creciente de compuestos orgánicos antropogénicos hacia el medio ambiente. Denominamos compuestos antropogénicos a aquellos introducidos en el medio ambiente principalmente o exclusivamente como consecuencia de las actividades humanas, y abarcan tanto compuestos de origen natural (ej.: componentes del petróleo) como compuestos sintéticos. Considerando que el consumo global de petróleo excede los 3 billones de toneladas al año, y que la producción de compuestos orgánicos sintéticos se ha incrementado exponencialmente a lo largo del presente siglo [Schwarzenbach et al., 1993], es obvio que el control de la contaminación de aguas, aire y suelos con tales compuestos es y seguirá siendo el mayor desafío en la protección medioambiental.

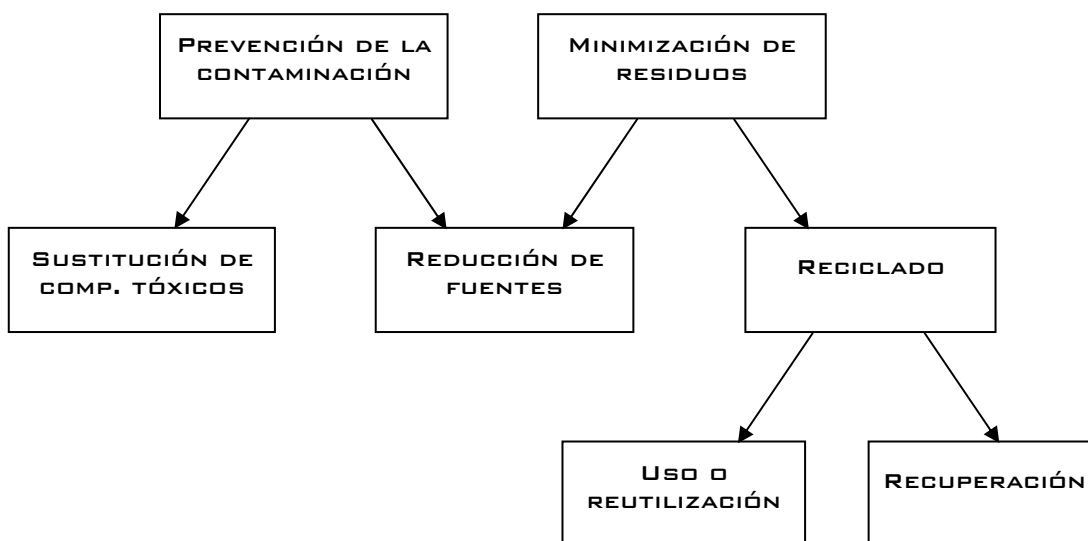
En los últimos años, diversas regulaciones medioambientales han sido legisladas, implicando que las industrias deban limitar sus emisiones gaseosas y acuosas que contengan compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Estas nuevas leyes han aumentado notablemente el número de VOCs regulados, como así también las categorías de emisiones en instalaciones industriales, lo que ha llevado a que un número creciente de compañías se vean obligadas a reducir sus emisiones.

En respuesta a la necesidad de encontrar alternativas eficaces y rentables para reducir las emisiones de VOCs, han tenido lugar muchas iniciativas industriales. Estas iniciativas se basan en el uso de tareas de prevención como la mejor estrategia para reducir las emisiones. Ejemplo de los aspectos tecnológicos abordados son: mejorar la eficacia de los procesos para generar menos residuos, tecnologías económicas para la recuperación y reciclado de residuos, y el manejo eficiente de la energía.

En las últimas dos décadas se han hecho significativos esfuerzos académicos dedicados al desarrollo de herramientas sistemáticas y metodológicas de diseño robustas para diseñar o modificar procesos existentes para conseguir que estos resulten aceptables desde el punto de vista medioambiental.

Una jerarquización de las estrategias para la prevención de la contaminación según Dunn y El-Halwagi (1996) se presenta en la figura (1.1):

Figura 1.1. Jerarquización de estrategias para control de la contaminación



1.2. LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

1.2.1. ASPECTOS GENERALES

La presencia de compuestos orgánicos en el agua es materia de creciente preocupación para la industria, los ecologistas y la población en general, desde el punto de vista de los posibles riesgos para la salud que presentan, tanto para la vida humana como animal. Diversos estudios han establecido que un sorprendente número de sustancias orgánicas (pesticidas, detergentes, disolventes) son vertidos al mar, ríos y lagos [Kotzias y Spartà, 1993]. La disponibilidad de sofisticados métodos analíticos que resultan lo bastante sensibles para determinar concentraciones de contaminantes extremadamente bajas ha permitido caracterizar la extensión y la naturaleza de la contaminación hídrica.

Entre los compuestos orgánicos vertidos, los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) representan un grupo de contaminantes con características físico-químicas similares, son principalmente lipofílicos y tienen baja reactividad. No existe una definición internacionalmente aceptada para el término de compuesto orgánico volátil (VOC). Las definiciones propuestas hasta la fecha se basan tanto en descripciones estrictamente químicas como en criterios basados en actividad fotoquímica. La Organización Mundial de la Salud (WHO) y la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (US-EPA), definen a los VOCs como: “Sustancias que contienen átomos de carbono y que tienen una presión de vapor de al menos 0,13 kPa en condiciones estándar de temperatura y presión (293 K, 101 kPa). Están excluidos CO, CO₂, los compuestos organometálicos y los ácidos orgánicos” [Kotzias y Spartà, 1993]. Otra definición de estas características se incluye en el artículo 2º de la Directiva 99/13/CE, del Consejo de la Unión Europea, donde define: “Compuesto orgánico volátil es todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso”.

La definición más aceptada actualmente es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que dice textualmente que “compuestos orgánicos volátiles son todos aquellos compuestos de naturaleza antropogénica, distintos del metano, que son capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacciones con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar”. El mayor problema que presentan este tipo de compuestos se debe a la producción de oxidantes fotoquímicos, por ejemplo ozono y nitrato de peroxiacetilo, aunque los VOCs también contribuyen al sobrecalentamiento de la Tierra (efecto invernadero). Los oxidantes fotoquímicos son tóxicos para el ser humano, dañan los cultivos y están implicados directamente en la formación de la lluvia ácida [Bello et al., 1995].

Muchos compuestos utilizados en la industria están constituidos o contienen VOCs, tales como compuestos derivados del petróleo, pinturas o adhesivos. Los VOCs también se pueden encontrar como residuos de procesos industriales o como productos de la combustión incompleta de diversos compuestos.

Estos compuestos emitidos a la atmósfera representan un peligro considerable para la salud debido a tres motivos fundamentales [Bello et al., 1995]:

- Su elevada volatilidad y persistencia en el ambiente.
- La gran capacidad que tienen para viajar grandes distancias desde su punto de emisión.
- La capacidad para transformarse en la atmósfera en otros compuestos más tóxicos o peligrosos para el hombre, la fauna y el medio ambiente.

Las principales fuentes para la descarga de VOCs en las aguas son las industrias de limpieza en seco y los accidentes que ocurren durante el transporte de petróleo crudo.

Para los pesticidas, detergentes y algunos contaminantes inorgánicos de las aguas, se dispone de bastantes datos con respecto a su comportamiento ecotoxicológico; por ejemplo, sus efectos sobre los ecosistemas, las cantidades máximas admisibles para los organismos vivos y la adsorción sobre los sedimentos. Sin embargo, para los VOCs existen pocos datos sobre su comportamiento en el agua.

A pesar de su alta volatilidad, los VOCs han sido detectados en las aguas naturales. Esto es debido probablemente a los altos volúmenes de producción seguidos por grandes emisiones al medio ambiente. La persistencia de los VOCs difiere de acuerdo a las condiciones ambientales. Por ejemplo, Kotzias y Spartà (1993) citan que el 1,2-dicloroetano tiene una vida media en la atmósfera de 10 – 190 días, mientras que en los suelos su vida media se extiende por meses. En las aguas superficiales la vida media puede ser muy corta debido a la evaporación; en las aguas subterráneas, sin embargo, se reducen los procesos de degradación o evaporación y la vida media es más larga.

1.2.2. LOS DISOLVENTES CLORADOS

1.2.2.1. Características y usos

Entre los compuestos englobados en la denominación de VOCs despiertan especial interés los compuestos organoclorados volátiles por su uso ampliamente extendido.

Introducción

Los disolventes clorados vienen utilizándose desde hace muchos años en toda una serie de procesos industriales donde se valora su buen poder disolvente, una toxicidad relativamente baja, y su no inflamabilidad [ECSA, 1994].

La emisión de compuestos organoclorados ligeros constituye un problema medioambiental de primer orden; aunque no esté tan de actualidad como los CFCs, dioxinas y PCBs, no es menos grave. Los disolventes organoclorados son ampliamente usados en la industria, en usos tales como agentes limpiadores y desengrasantes (tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano), agentes extractantes químicos (diclorometano, cloroformo, 1,1,1-tricloroetano), aditivos a pinturas y adhesivos (diclorometano, 1,1,1-tricloroetano), materias primas en síntesis de fármacos, pesticidas y polímeros, fabricación de tintas, disolventes para reacciones químicas (tetracloruro de carbono, diclorometano) y para decapado de pinturas [ECSA, 1994; Ordoñez et al., 1997]. Sin embargo en los últimos años se ha demostrado que muchos de estos compuestos son cancerígenos, y además a algunos de ellos se les ha implicado en la destrucción de la capa de ozono [ECSA, 1994; Bello et al., 1995; US-EPA, 1993; US-EPA, 1998]. Todo esto ha provocado que se limite el uso de estos compuestos, por ejemplo el uso de 1,1,1-tricloroetano, desengrasante muy eficaz, presente en muchas formulaciones comerciales, y que además es el único que se ha demostrado que no es cancerígeno, está prohibido desde finales de 1995, debido a sus efectos sobre la capa de ozono. En otras ocasiones, sin embargo, las especiales propiedades de estos compuestos, en especial el hecho de que son los únicos disolventes orgánicos no inflamables, les ha hecho insustituibles, tal es el caso del uso de tricloroetileno y tetracloroetileno como desengrasante en la industria electrónica, o el diclorometano y el cloroformo como intermediarios en la industria farmacéutica [ECSA, 1994; Ordoñez et al., 1997].

En la Tabla 1.1 se resumen los usos más destacados que reciben estos compuestos [Kirk – Othmer, 1979; McKetta, 1979; ECSA, 1994; US-EPA, 1998]:

Tabla 1.1. Usos de los disolventes clorados más destacados

DICLOROMETANO	<ul style="list-style-type: none"> • Decapado de barnices y pinturas • Limpieza y desengrase de metales • Propelente en aerosoles • Fabricación de espuma de poliuretano • Extracción de productos químicos y farmacéuticos • Fabricación de películas fotográficas
CLOROFORMO	<ul style="list-style-type: none"> • Disolventes de ácidos grasos, esteroides, alcaloides, glucósidos. • Extracción de antibióticos • Fabricación de Freón 22 • Medio de reacción para síntesis orgánica • Anestésico animal • Materia prima para PTFE
TRICLOROETILENO	<ul style="list-style-type: none"> • Desengrasante en fase vapor de metales • Disolvente para limpieza en seco • Materia prima para el refrigerante R134a • Industria textil • Intermediario en reacciones químicas • Para control del PM en la polimerización del PVC • En la formulación de pinturas y adhesivos
PERCLOROETILENO	<ul style="list-style-type: none"> • Lavado en seco • Desengrase de metales • Disolvente en extracción, industria textil e imprenta
1,1,1- TRICLOROETANO §	<ul style="list-style-type: none"> • Disolvente en la industria electrónica • Desengrase de metales • Extractante químico • Aditivo a pinturas

§ Su uso como disolvente se suprimió en 1995 según el Protocolo de Montreal

A través de las emisiones al aire y de las descargas de aguas residuales, un gran volumen de estos disolventes son descargados al medio ambiente. Esto ha llevado a que la contaminación de aguas superficiales y subterráneas constituya un problema ambiental en todo el mundo.

Los efluentes acuosos que contienen compuestos organoclorados se caracterizan por tener una muy baja concentración, dada la baja solubilidad en agua de estos compuestos. Sin embargo, estos efluentes tienen una gran peligrosidad para el medio ambiente debido a la gran capacidad de extensión del compuesto organoclorado en el ciclo hidrológico, por su gran estabilidad química [Kotzias y Spartà, 1993]. El contenido máximo de estos compuestos en los vertidos se encuentra en la actualidad regulado por directivas europeas. Dentro de estos efluentes cabe hacer dos subdivisiones [Ordoñez et al., 1997]:

1) Efluentes industriales: suelen contener sobre todo compuestos organoclorados ligeros (policlorometanos, policloroetanos, policloroetilenos, clorobencenos y clorofenoles). Las fuentes de emisión están más localizadas, y por tanto es más fácil someterlas a tratamiento adecuado.

2) Lixiviados de tierras agrícolas: contaminados fundamentalmente por pesticidas clorados (DDT, hexaclorobenceno, etc.), y en menor cuantía por otros pesticidas no clorados, disolventes clorados y gran cantidad de iones disueltos (fosfatos, nitratos), que dificultan su tratamiento [González, 1996; Knox y Canter, 1996]. El tratamiento de estos efluentes es prácticamente imposible. Sin embargo, esta contaminación afecta a aguas de consumo humano, y en algunos lugares es necesario aplicar algún tratamiento de eliminación de compuestos organoclorados al agua de red [Dyksen y Hess, 1982; Knox y Canter, 1996].

En la Tabla 1.2 se indican los VOCs que principalmente se encuentran en las aguas residuales de un gran número de industrias y la frecuencia relativa de su presencia en dichas aguas [Kotzias y Spartà, 1993]. Los VOCs encontrados principalmente son el benceno, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, cloroformo, diclorometano, tricloroetileno y

tetracloroetileno. De todos estos, el cloroformo es el compuesto que se encuentra en mayor porcentaje de muestras y en un mayor número de sectores industriales.

Tabla 1.2. Principales VOCs encontrados en las agua residuales industriales

Porcentaje de muestras	Número de categorías industriales	Compuesto
40,2	28	Cloroformo
34,2	25	Diclorometano
29,3	28	Tolueno
29,1	25	Benceno
10,5	21	Tricloroetileno
10,2	19	Tetracloroetileno

A mediados de la década de los 70 se detectó por vez primera la presencia de los compuestos denominados trihalometanos (THM) en las aguas potables tratadas por cloración. Si bien la existencia de dichos compuestos en las aguas no es reciente, las técnicas analíticas utilizadas hasta el momento no permitían su identificación. Se ha de tener en cuenta que estos compuestos se encuentran a nivel de trazas ($\mu\text{g/l}$) y además son volátiles, lo que requiere una manipulación cuidadosa de la muestra a analizar. Los THM comúnmente encontrados en las aguas de suministro son el cloroformo, bromodiclorometano, clorodibromometano y bromoformo [Mosquera y Soler, 1987].

Los THM son productos que se generan mayoritariamente en la propia planta de tratamiento, y por ello su descubrimiento introduce un nuevo concepto en el tratamiento de aguas potables: el de la polución “inducida”, es decir, la contaminación causada por los propios productos que se introducen en el agua para mejorar su calidad.

Los THM son productos de la reacción del cloro con los ácidos fúlvicos y húmicos, los cuales se denominan “precursores” de los trihalometanos y constituyen, por tanto,

un potencial de formación de trihalometanos. Los ácidos fúlvicos y húmicos (englobados dentro del término “sustancias húmicas”) provienen de la degradación química y biológica de los residuos animales y vegetales, y de la actividad sintética de los microorganismos [Schwarzenbach et al., 1993]. La diferenciación entre los ácidos fúlvicos y húmicos se efectúa básicamente por su peso molecular y distinta solubilidad en agua según el pH de la misma. Los ácidos húmicos poseen pesos moleculares entre 10^5 y 10^6 , y son solubles en agua a pH por encima de 7,5. Esto significa que a pH neutro son generalmente insolubles. Los ácidos fúlvicos tienen pesos moleculares de hasta 50.000 y son solubles en agua a cualquier valor del pH.

La presencia de sustancias húmicas es común en las aguas superficiales, no así en las aguas subterráneas. Tanto las aguas profundas como las aguas de la capa freática están libres de estos precursores, excepción hecha de los casos en que la capa de agua no esté lo suficientemente protegida.

Los mecanismos de reacción en la formación de THM están descritos en el trabajo de Mosquera y Soler (1987).

1.2.2.2. Efecto de los disolventes organoclorados sobre el medio ambiente y los seres vivos

De las emisiones citadas anteriormente, las más peligrosas para el medio ambiente son las gaseosas. Una vez en la atmósfera, los disolventes clorados ligeros participan en tres importantes efectos negativos para el medio ambiente.

❖ Destrucción de la capa de ozono:

Los compuestos organohalogenados, debido a su estabilidad química, pueden permanecer gran tiempo en la atmósfera, ascendiendo hasta la estratosfera y distribuyéndose así con las corrientes estratosféricas. En estos niveles de la atmósfera la radiación ultravioleta puede romper estas moléculas formando radicales cloro, que actúan como catalizador en las reacciones de destrucción de moléculas de ozono.

En la Tabla 1.3 se muestran los tiempos de vida media para los compuestos organoclorados en la atmósfera:

Tabla 1.3. Tiempo de vida en la atmósfera [ECSA, 1994]

CFC-11 / CFC-12	55 / 116 años
CFC-13 / CFC-114	110 / 220 años
Metano	11,3 años
1,1,1-Tricloroetano	6,1 años
Tetracloroetileno	5 / 6 meses
Diclorometano	5 / 6 meses
Tricloroetileno	7 / 8 días

La capacidad destructora de la capa de ozono se cuantifica mediante los parámetros ODP y CLP:

ODP (Ozone Depletion Potencial): este parámetro comprende el período de vida del compuesto en la atmósfera, el número de átomos de cloro del compuesto y la fuerza del enlace cloro-carbono. Este último aspecto es muy difícil de evaluar, dadas las especiales condiciones en las que se desarrolla el proceso de ruptura homolítica. Por convenio, se asigna un valor 1 al OPD del compuesto CFC11.

CLP (Chlorine Loading Potencial): a diferencia del ODP, sólo tiene en cuenta la carga de átomos de cloro y el período de vida media de la molécula en la atmósfera, sin tener en cuenta la reactividad. Así pues indica la capacidad máxima de degradación por parte del compuesto en cuestión. Por convenio, también se asigna un valor 1 para el CFC11.

De los disolventes clorados más usados, sólo el tetracloruro de carbono y el 1,1,1-tricloroetano tienen valores apreciables de ODP y CLP (Tabla 1.4). Sin embargo, el 1,1,2-tricloro-trifluoroetano (Freón 113), aunque es un CFC, por su volumen de producción y por sus usos (limpieza de objetos de precisión y disolvente para

Introducción

fabricación de espumas plásticas), puede incluirse en la familia de los disolventes clorados, y tiene valores muy altos de ODP, CLP y GWP.

Tabla 1.4. Valores de los parámetros medioambientales y potencial cancerígeno de diversos disolventes clorados ligeros [Ordoñez et al., 1997]

Compuesto	GWP	POCP	ODP	CLP	β
Tetracloroetileno	0,009	0,005	0	0	$9,2 \times 10^{-3}$
Tricloroetileno	0,001	0,066	0	0	$1,7 \times 10^{-3}$
1,1,1-Tricloroetano	0,057	0,001	0,1	0,1	$1,7 \times 10^{-5}$
Diclorometano	0,007	0,009	0	0,009	1×10^{-3}
Cloroformo	0,009	0,009	0	0	$1,4 \times 10^{-2}$
Tetraclorometano	0,35	0,006	1,1	1,0	$6,1 \times 10^{-3}$
Freon 113	1,4	0	0,85	1,1	≈ 0

❖ Calentamiento global del planeta (efecto invernadero):

Este calentamiento se debe a la absorción de radiación infrarroja procedente de la luz solar por parte de moléculas orgánicas presentes en la atmósfera, que transforman esa radiación en energía vibracional, que finalmente se manifiesta como un aumento de temperatura. La capacidad potencial de un compuesto para aumentar la temperatura global por efecto invernadero se cuantifica mediante el GWP (*Global Warming Potencial*), definido como un valor relativo respecto del valor de referencia igual a 1 para el CFCl_3 . Este valor comprende la vida media del compuesto en la atmósfera, y su capacidad de absorción de radiación infrarroja. La Tabla 1.4 recoge valores del GWP para distintos disolventes clorados ligeros. Aunque tradicionalmente se ha considerado al dióxido de carbono ($\text{GWP} = 0,0007$) y, en menor medida, al metano como principales responsables del efecto invernadero, algunos autores [Ciccioli, 1993] consideran que los compuestos organoclorados y los CFC son responsables del 20 % del calentamiento global.

❖ **Formación del *smog* fotoquímico:**

El *smog* fotoquímico es una neblina de naturaleza química, que frecuentemente aparece en las grandes ciudades en los días calurosos. Su formación se debe a reacciones radicalarias catalizadas por la radiación solar y por partículas de polvo existentes, en las que un oxidante, normalmente óxidos de nitrógeno provenientes de emisiones de vehículos, reacciona con compuestos reducidos, tales como estos compuestos organoclorados, produciéndose más radicales y sustancias inestables que son altamente irritantes, como el ozono y peróxidos orgánicos [Ciccioli, 1993]

El parámetro utilizado para caracterizar este fenómeno es el POCP (*Photochemical Ozone Creation Potencial*), que indica la facilidad con la que los distintos VOC reaccionan con óxidos de nitrógeno para formar ozono (Tabla 1.4). Los valores del POCP para los disolventes clorados ligeros son menores que para los alcanos homólogos, por lo que este problema es menos importante para los compuestos organoclorados que para otros VOCs, como por ejemplo para el etileno, cuyo POCP tiene un valor de 1 [ECSA, 1994].

❖ **La lluvia ácida:**

Estudios recientes han demostrado que la mayor parte de acidificación de la lluvia se debe a los óxidos de azufre y de nitrógeno. Según las estimaciones, una proporción pequeña (menos del 2 %) es generada por el ácido clorhídrico producido por los aerosoles de agua de mar, la combustión de materias orgánicas y, en escasa medida, por los disolventes clorados. En consecuencia, el impacto es insignificante [ECSA, 1994].

❖ **Efectos sobre la salud:**

Los efectos nocivos de estos compuestos radican principalmente en su capacidad de acumulación en los organismos vivos, tanto si se absorben por vía pulmonar (inhalación de VOC) como digestiva (ingestión de aguas contaminadas). Estos compuestos se acumulan especialmente en los tejidos grasos, y no son metabolizados, excepto el 1,1,1-tricloroetano que se metaboliza y se elimina en la

orina. Como efectos fisiológicos directos, todos los organoclorados son neurotóxicos en mayor o menor medida (especialmente cuando penetran en el organismo vía inhalación), afectando al sistema nervioso central. También, muchos de estos compuestos son nefrotóxicos y hepatotóxicos [Ordoñez, 1997]. En cuanto a los efectos cancerígenos, hay evidencia de que todos estos disolventes clorados son potencialmente cancerígenos, excepto el TCA, debido a su rápida metabolización.

La evaluación cuantitativa de estos riesgos es sumamente difícil, y está basada mayoritariamente en datos epidemiológicos de animales. Se asume que a dosis bajas la probabilidad de contraer cáncer es proporcional a la dosis, denominándose a la constante de proporcionalidad, específica de cada compuesto, Potencial Cancerígeno (β), que tiene unidades inversas a las de la dosis (mg/kg día)⁻¹. En la Tabla 1.4 se observa como la mayoría de los disolventes clorados son más cancerígenos que sustancias como el benceno ($\beta = 0,001$), considerado un cancerígeno clásico [US-EPA, 1993; Bello et al., 1995].

1.3. LEGISLACIÓN REFERENTE A AGUAS RESIDUALES Y POTABLES

◆ Aguas Residuales

La Directiva 76/464/CEE, aprobada por el Consejo de la Unión Europea el 04.05.76, se ocupa de la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas desde fuentes terrestres en el medio acuático de la Unión Europea. Su objetivo es la regulación de cualquier vertido que pueda contener sustancias nocivas. Para ello exige, con carácter general, una autorización administrativa dentro de unas condiciones que permitan la eficaz protección del medio receptor. En España, esta obligación queda recogida en la Ley de Aguas y de Costas, y sus Reglamentos. Esta Directiva distingue dos tipos o categorías de sustancias peligrosas, las denominadas Lista I y II. La Lista I recoge aquellas sustancias que por su toxicidad, persistencia en el medio o por su capacidad de bioacumulación deben ser reguladas con mayor rigor. En la Lista II se incluyen aquellas sustancias perjudiciales de menor peligrosidad.

Al estudiar una autorización de vertido de sustancias peligrosas se presentan dos caminos, según se considere o no el resultado del vertido sobre el medio receptor. Si la limitación que se exige a la sustancia vertida se establece con independencia de las incidencias posteriores al vertido, fijándose una cifra concreta que no debe ser superada en la composición del efluente, se trata de lo que suele llamarse “norma de emisión”. Este tipo de modalidad se fundamenta generalmente en las propiedades químicas y ecotóxicas de la sustancia en sí y en los umbrales de peligrosidad según su concentración. Si el criterio para limitar cada sustancia se basa en los posibles efectos nocivos en el medio receptor y, por tanto, lo que se fija es la concentración máxima aceptable en las aguas receptoras después del vertido y su eventual dilución, nos hallamos ante un “objetivo de calidad”. La Directiva acepta ambos criterios, si bien el segundo es considerado como una excepción que debe ser explícitamente solicitada por los Estados miembros y autorizada por la Comisión. En todo caso debe distinguirse si el vertido se produce directamente sobre el medio receptor o a través de un alcantarillado y, en este caso, si debe existir un tratamiento previo al vertido.

El 12 de junio de 1986 el Consejo aprobó la Directiva 86/280/CEE que proporciona un modelo general de Directiva, de manera que en adelante bastase con añadir determinados anexos para incluir otras sustancias en la Lista 1, conforme a la evolución de los conocimientos científicos relativos a la ecotoxicidad de las citadas sustancias.

La Directiva 88/347/CEE añade al Anexo II de la Directiva 86/280/CEE las disposiciones relativas a los valores límite y los objetivos de calidad para los residuos de siete sustancias, que son: cloroformo, aldrin, dieldrin, endrin, isodrin, hexaclorobenceno y hexaclorobutadieno. Las disposiciones específicas relativas al cloroformo recogidas en la Directiva 88/347/CEE son las siguientes:

Introducción

Tabla 1.5. Cloroformo: Valores límites de las normas de emisión y objetivos de calidad (88/347/CEE)

Tipo de instalaciones industriales	Valores límite expresados en:		Deberán cumplirse a partir del
	Peso	Concentración	
1. Producción de clorometanos a partir de metanol o de una combinación de metanol y metano	10 g CHCl ₃ por tonelada de capacidad total de producción de clorometanos.	1 mg/l	1.1.1990
2. Producción de clorometanos por cloración del metano	7,5 g CHCl ₃ por tonelada de capacidad total de producción de clorometanos	1 mg/l	1.1.1990
3. Producción de clorofluorcarbonos (CFC)	---	---	---

Medio	Objetivos de calidad	Unidad de medida	Deberán cumplirse a partir del:
Aguas interiores de superficie Aguas de estuarios Aguas costeras interiores distintas de las aguas de estuarios Aguas marinas territoriales	0,12	µg/l	1.1.1990

La Directiva 90/415/CEE agrega cuatro nuevas sustancias al Anexo II de la Directiva 86/280/CEE. Estas sustancias son: 1,2-dicloroetano, tricloroetileno, percloroetileno y triclorobenceno. En España, esta Directiva ha sido adaptada para aguas continentales por Orden Ministerial del 28.06.91. Las disposiciones específicas relativas al tricloroetileno son las siguientes:

Tabla 1.6. Tricloroetileno: Valores límites de las normas de emisión y objetivos de calidad (90/415/CEE)

Tipo de instalaciones industriales	Tipo de valor medio	Valores límite expresados en:		Deberán cumplirse a partir del
		Peso (g/t)	Concentración (mg/l)	
a) Producción de tricloroetileno (TRI) y de percloroetileno (PER)	Mes	10	2	1.1.1993
		2,5	0,5	1.1.1995
	Día	20	4	1.1.1993
		5	1	1.1.1995
b) Utilización de tricloroetileno para el desengrase de metales	Mes	---	0,1	1.1.1990
	Día	---	0,2	

Medio	Objetivos de calidad	Unidad de medida	Deberán cumplirse a partir del:
Aguas interiores de superficie Aguas de estuarios Aguas costeras interiores distintas de las aguas de estuarios Aguas marinas territoriales	10	µg/l	1.1.1993

◆ **Aguas Potables**

La Directiva 98/83/CE, aprobada el 03.11.98, se refiere a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Tiene por objeto proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas destinadas al consumo humano, garantizando su salubridad y limpieza.

Esta Directiva establece en su artículo 4º que las aguas destinadas al consumo humano son salubres y limpias cuando:

- a) No contienen ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia, en una cantidad o concentración que pueda suponer un peligro para la salud humana.
- b) Cumplen los requisitos mínimos especificados en las partes A y B del Anexo I.

En el Anexo I se establecen los valores máximos admitidos para diferentes microorganismos (parte A) y parámetros químicos (parte B). En cuanto a los disolventes clorados mencionados en la parte B del Anexo I, su concentración máxima permitida en aguas potables es:

- Contenido total de trihalometanos: 100 µg/l
- 1,2-dicloroetano: 3 µg/l
- Contenido total de tricloroetileno + tetracloroetileno: 10 µg/l

1.4. TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES UTILIZADAS EN LA ELIMINACIÓN DE VOCs DE EFLUENTES ACUOSOS

Existen varias tecnologías que se pueden usar para recuperar VOCs de los efluentes acuosos. Las tecnologías más ampliamente utilizadas son desorción con aire, desorción con vapor de agua y adsorción sobre carbón activado, y en menor medida las técnicas de oxidación avanzada y el tratamiento biológico. Sin embargo, varias tecnologías emergentes basadas en membranas, tales como la pervaporación, perdestilación y la ósmosis inversa, también han mostrado su potencial para la recuperación de VOCs de las aguas residuales.

Otras técnicas convencionales de separación, como la destilación y la extracción L-L tradicional, no son aplicables por motivos técnicos y económicos, debido a que en general se deben procesar grandes volúmenes de efluentes industriales con bajas concentraciones de VOCs. Sin embargo, existen estudios para aplicar la combinación de estas técnicas en situaciones concretas; por ejemplo se ha propuesto la extracción L-L convencional y posterior destilación de la fase orgánica para la eliminación de cloroformo de corrientes acuosas procedentes de la obtención de cafeína. El disolvente orgánico utilizado en la etapa de extracción es kerosene sulfonado. Una vez que se extrae el cloroformo a este disolvente, se propone una etapa de destilación, de modo que se recupera el cloroformo y el kerosene limpio se recicla a la etapa de extracción L-L [Hu, 1997].

A continuación se presenta un resumen de las tecnologías convencionales más utilizadas, con una breve descripción y una indicación de sus ventajas y desventajas. Información adicional sobre los equipos y las ecuaciones de diseño de estas operaciones con transporte de materia se pueden encontrar en la literatura tal como: Geankoplis (1993); King (1980); McCabe, Smith y Harriot (1993); Perry y Green (1997); Seader y Henley (1998); Treybal (1980).

Desorción con aire
<p>Descripción</p> <ul style="list-style-type: none"> • El agua residual fluye desde la parte superior de una columna rellena y se distribuye a través del relleno. • El aire fluye desde la parte inferior de la columna y los VOCs se transfieren desde el agua residual al aire por contacto directo • El aire cargado de VOCs sale por la cabeza de la columna y a continuación los VOCs son condensados desde esta corriente gaseosa que luego se emite a la atmósfera. • El agua residual “libre de VOCs” sale por el fondo de la columna.
<p>Ventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Las temperaturas de operación son más bajas que en la desorción con vapor, lo cual puede proteger a los rellenos de columnas sensibles o reducir la degradación de compuestos a estas altas temperaturas. • Es más efectiva para VOCs con más alta volatilidad (menor P.E.) • Los costos de mantenimiento preventivo son típicamente bajos. • Los sistemas se pueden ampliar fácilmente para desorber mayores cantidades de VOCs con un aumento relativamente pequeño de los costos de capital.
<p>Desventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • El problema de la contaminación se transfiere a la fase gaseosa y la condensación de los vapores suele ser dificultosa. • La máxima concentración permisible de un VOC en el aire que sale de la columna está limitada por el Límite de Inflamabilidad Inferior del VOC en la corriente gaseosa (esto no es un inconveniente para los compuestos clorados debido a su baja inflamabilidad).
<p>Referencias: Adams y Clark (1991); Amy y Cooper (1986); Kavanaugh y Trussell (1980); Kolev et al. (1997); US-EPA (1991a); Zinkus et al. (1998).</p>

Los estudios sobre desorción con aire han demostrado su aptitud en el tratamiento de aguas contaminadas con VOCs, alcanzando eficacias de separación superiores al 98% [US-EPA, 1991a]. Debido a que la desorción con aire de disoluciones acuosas es un medio de transferir los contaminantes desde el líquido a la corriente de aire, se requiere una instalación para capturar o destruir los contaminantes en los gases de salida. La condensación es bastante dificultosa por los altos caudales de aire. Aún

Introducción

cuando se requiere un tratamiento de la corriente de aire que sale de la columna, la desorción con aire usualmente proporciona ventajas significativas sobre alternativas tales como la adsorción directa sobre carbón desde el agua debido a que los contaminantes son adsorbidos más fácilmente sobre carbón activado desde aire que desde agua.

El agua contaminada con concentraciones de VOCs mayores que 0,01% (0,1 g/l) en general no pueden ser tratadas por desorción con aire como tratamiento único, porque no se alcanzarían los niveles de depuración exigidos por la legislación. Cuando la operación se conduce a temperatura ambiente, es decir sin calentamiento de la alimentación, solo los VOCs con una constante de Henry adimensional mayor que 10^{-2} son tratables por desorción con aire en proceso continuo.

En relación a los costos de la desorción con aire, Zinkus et al. (1998) indican un rango de \$40 a \$250 por millón de galones tratados, en tanto Hydro Group Inc. estima los costos entre \$40 a \$170 por millón de galones tratados [US-EPA, 1991a].

En la figura (1.2) se presenta un esquema de una instalación para desorción con aire:

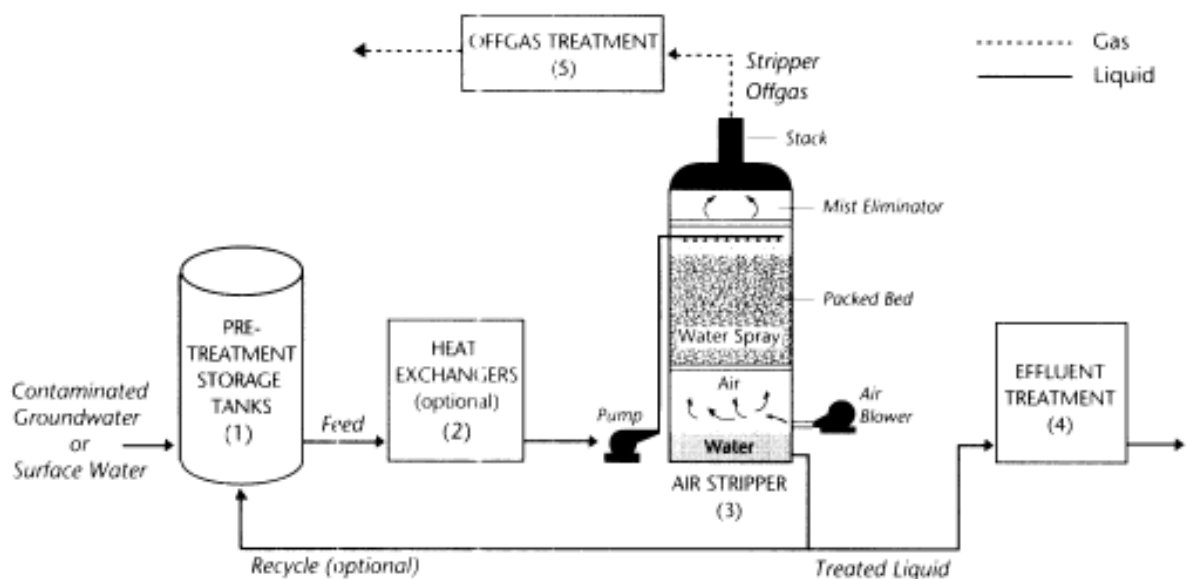


Figura 1.2. Instalación para el tratamiento de aguas contaminadas por desorción con aire.

Desorción con vapor
<p>Descripción</p> <ul style="list-style-type: none"> • El agua residual fluye desde la parte superior de una columna de relleno o de platos y se distribuye a través de la columna. • El vapor de agua fluye desde la parte inferior de la columna y el VOC se transfiere desde el agua residual al vapor por contacto directo • El vapor cargado de VOC sale por la cabeza de la columna y a continuación el VOC se condensa junto con el vapor de agua. Si el VOC es inmisible en agua, el condensado se separará en dos fases que se pueden separar usando un decantador. Si el VOC es miscible en agua se puede recurrir a una destilación adicional para separar el VOC y el agua. • El agua residual “libre de VOCs” sale por el fondo de la columna.
<p>Ventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Es una tecnología ampliamente utilizada, con características operativas bien conocidas. • Temperaturas de operación más altas que en el stripping con aire, con lo cual se presentan relaciones de equilibrio más favorables. • Es más eficaz para VOCs con baja volatilidad (en relación a otras tecnologías) • Puede eliminar una amplia variedad de VOCs. • Permite un amplio rango de niveles de separación
<p>Desventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Las temperaturas de operación más elevadas que en el stripping con aire pueden acelerar el deterioro del equipo o la degradación de compuestos. • Parte del vapor de agua condensará y se sumará a la carga hidráulica del sistema.
<p>Referencias: Dunn y El-Halwagi (1996); Noyes (1991); US-EPA (1992).</p>

La desorción con vapor es una tecnología probada que implica la destilación fraccionada del agua residual para separar los compuestos orgánicos. El principio básico de operación es el contacto directo del agua residual con el vapor. Este contacto proporciona calor para la vaporización de los compuestos orgánicos más volátiles. La eficacia de la separación de VOCs por medio de la desorción con vapor de agua depende de varios factores que afectan al grado de contacto que ocurre en la columna (altura y diámetro de la columna, tipo de columna, relación

Introducción

vapor/alimentación, temperatura) y de las características del agua residual como la volatilidad de los compuestos orgánicos. Sin embargo, de acuerdo a la información recopilada por la US-EPA (1992), para compuestos con una volatilidad entre media y alta se suelen alcanzar eficacias de separación que exceden el 99% .

En la figura (1.3) se muestra una columna típica de platos perforados para desorción con vapor de agua:

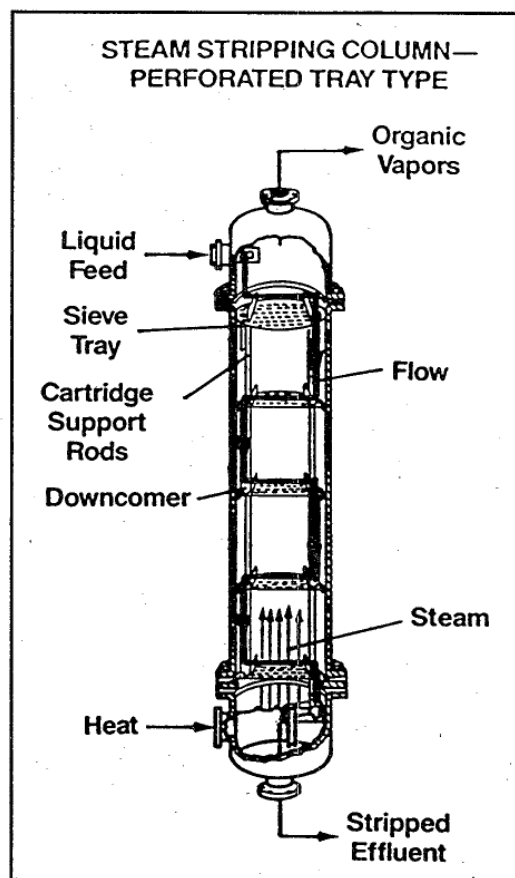


Figura 1.3. Columna de platos perforados para desorción con vapor.

Adsorción sobre carbón activado
<p>Descripción</p> <ul style="list-style-type: none"> • El agua residual fluye, bien desde la parte superior o desde el fondo de la columna, rellena con carbón activado, y se distribuye a través del lecho. • El lecho de adsorción puede ser fijo o móvil. Para lechos móviles, el flujo de carbón activado es a contracorriente del flujo de agua residual; sin embargo, los lechos fijos son más comunes en la industria. • Los VOCs se adsorben sobre la superficie del carbón activado, tanto en la superficie externa como en los poros. De esta forma llega un punto en que el carbón se satura con VOC y pierde su capacidad para continuar adsorbiendo. Cuando esto ocurre, el carbón se debe regenerar para reutilizarlo o reemplazarlo por carbón nuevo. • Generalmente se emplean lechos fijos múltiples de modo que uno o más lechos están adsorbiendo mientras al menos un lecho se puede estar regenerando. La regeneración de un lecho de carbón activado típicamente implica la inyección directa de vapor de agua o de una corriente caliente de aire o nitrógeno en el lecho, lo que causa que los VOCs se desorban del carbón y salgan del lecho en forma de una corriente de vapor. Esta corriente de vapor, que contiene una concentración de VOCs más elevada que el agua residual original, es posteriormente condensada. Si el VOC es inmisible en agua, el condensado formará una fase acuosa y otra orgánica que pueden ser separadas usando un decantador. Si el VOC es miscible en agua, se puede recurrir a una destilación adicional para separar el VOC y el agua. • El agua residual “libre de VOCs” sale del adsorbedor después de contactar con el carbón activado.
<p>Ventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Se puede usar para corrientes de entrada con bajas concentraciones. • Se puede alcanzar una elevada eficiencia de eliminación. • Se pueden manejar eficientemente las fluctuaciones tanto en caudales como en las concentraciones de las aguas residuales.
<p>Desventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Es efectiva y económica solo a bajas concentraciones de VOCs, debido al elevado costo del adsorbente y su regeneración o deposición. • La complejidad de operación es mayor que en otras tecnologías cuando se lleva a cabo la regeneración del carbón. • Se requieren mayores espacios que en otras tecnologías • La adsorción de agua en el carbón reduce la capacidad de adsorción de los VOCs.
<p>Referencias: Cotoruelo y Marqués (1998); Najm et al. (1991); US-EPA (1991b).</p>

Introducción

El tratamiento por adsorción sobre carbón activado no es recomendado para compuestos que tengan bajo peso molecular y alta polaridad. Las corrientes con elevado contenido de sólidos suspendidos (≥ 50 mg/l), o que contengan aceites y grasas (≥ 10 mg/l) pueden causar el ensuciamiento del carbón y requieren de contralavados frecuentes; en tales casos se debe aplicar un pretratamiento antes de la adsorción [Zinkus et al., 1998].

Los costos asociados al tratamiento con carbón activado dependen del caudal de la corriente residual, tipo de contaminantes y sus concentraciones. Los costos unitarios son menores a bajas concentraciones para un tipo de contaminante dado. Los costos unitarios también son menores para caudales más altos. De acuerdo a la información reunida por la US-EPA, se estima que para caudales de 100 millones de galones por día (mgd) los costos varían entre \$0,10 y \$1,50 por mil galones tratados. En cambio, a caudales de 0,1 mgd el costo se incrementa a \$ 1,20 - \$6,30 por mil galones tratados [US-EPA, 1991b].

En la figura (1.4) se muestra un esquema de la adsorción sobre carbón activado:

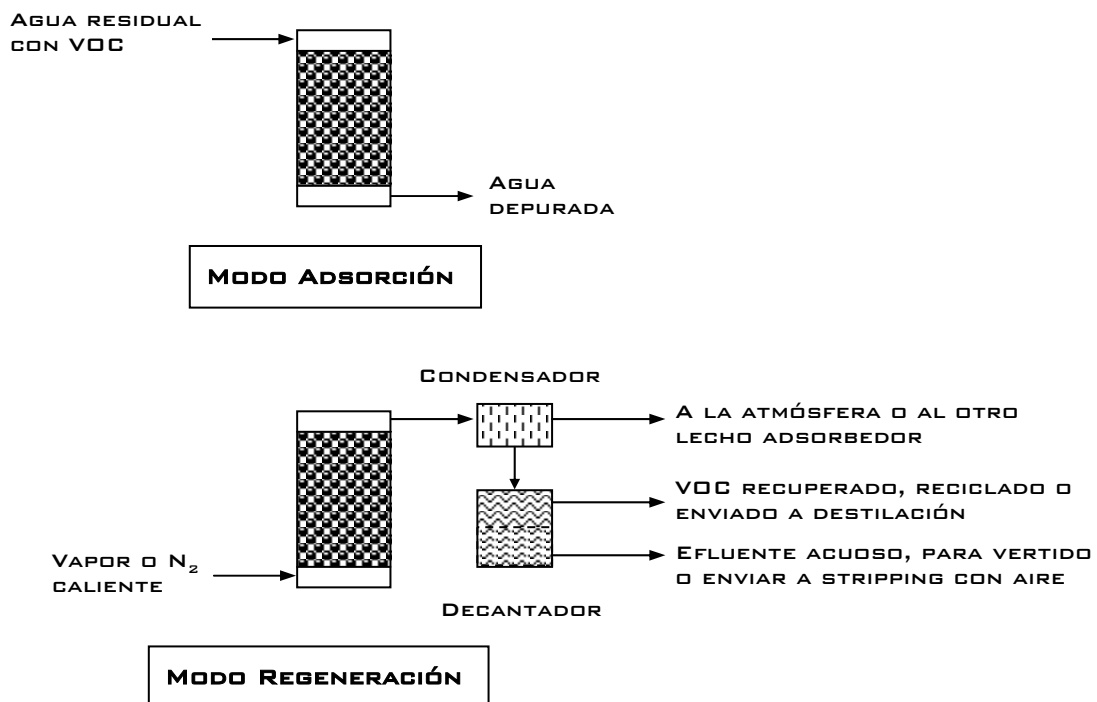


Figura 1.4. Esquema de un sistema para adsorción con carbón activado

En cuanto a otras técnicas menos utilizadas, la efectividad de la oxidación avanzada es dependiente del compuesto tratado, y puede dar lugar a la formación de nuevos productos indeseados, más peligrosos que los compuestos iniciales. Los procesos biológicos aeróbicos también están ganando importancia en la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas contaminadas. Sin embargo, una parte de los VOCs son emitidos a la atmósfera durante el proceso de biodegradación [Mahmud et al., 1998].

En resumen, los procesos convencionales existentes para la eliminación de VOCs, aún con modificaciones, presentan algunos de los siguientes inconvenientes:

- 1) Transferencia de los contaminantes de una fase a otra, creando otro problema de depuración o de deposición.
- 2) Generación de subproductos o compuestos intermedios indeseables.
- 3) Solo son aplicables para ciertos niveles de concentración de los contaminantes.

Estas limitaciones de las tecnologías convencionales han llevado a la búsqueda de tecnologías alternativas viables que puedan reemplazarlas con ventajas. En tal sentido, las tecnologías de membranas no presentan los inconvenientes antes mencionados y permiten simultáneamente la separación y concentración de los contaminantes.

1.5. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS UTILIZADAS EN LA ELIMINACIÓN DE VOCs DE LOS EFLUENTES ACUOSOS

Según las recomendaciones de la IUPAC, se define a una membrana como una estructura que tiene dimensiones laterales mucho mayores que su espesor, a través de la cual puede tener lugar el transporte de materia bajo una variedad de fuerzas impulsoras [Koros et al., 1996].

Durante las últimas dos décadas, las membranas industriales se han establecido por sí mismas como componentes indispensables en las industrias de procesos químicos. Las tecnologías basadas en membranas están vistas actualmente como una nueva

Introducción

frontera de la ingeniería química y están siendo ampliamente utilizadas para la purificación, concentración y fraccionamiento de mezclas fluidas.

El crecimiento global del uso de los procesos de separación con membranas en aplicaciones de ingeniería medioambiental puede ser atribuido al menos a tres factores [Mallevalle et al., 1998]:

- 1- Incremento de la presión jurídica que regula el tratamiento tanto para aguas potables como para aguas residuales.
- 2- Incremento de la demanda de agua, lo que implica explotar recursos de menor calidad que los utilizados previamente.
- 3- Fuerzas de mercado que rodean el desarrollo y comercialización de las tecnologías de membranas, así como de las industrias de aguas residuales.

El estudio de las razones por las que han surgido las tecnologías de membranas en la práctica de la Ingeniería Ambiental puede indicar no sólo en qué áreas pueden utilizarse éstas hoy en día, sino también anticipar futuras aplicaciones.

Los beneficios de las tecnologías de membranas se pueden resumir en los siguientes aspectos [Mulder, 1996]:

- ◆ La separación puede tener lugar en forma continua.
- ◆ Trabajan normalmente a temperaturas próximas a la del ambiente, con el consiguiente ahorro energético.
- ◆ El consumo de energía es generalmente bajo.
- ◆ Los procesos de membranas se pueden combinar fácilmente con otros procesos de separación (procesos híbridos).
- ◆ El cambio de escala es fácil de realizar.
- ◆ No requieren aditivos o terceros componentes.
- ◆ Los equipos son muy versátiles y hay disponible una amplia gama de membranas para necesidades específicas.

Por otra parte, deben mencionarse sus inconvenientes:

- ◆ Polarización de la concentración y ensuciamiento de la membrana.
- ◆ Cortos tiempos de vida de ciertas membranas.
- ◆ Algunas membranas presentan bajos flujos o baja selectividad.
- ◆ Los factores de cambio de escala no siempre son lineales.

Entre las diversas alternativas tecnológicas a base de membranas que han surgido en los últimos años, con vistas a la depuración de aguas que contengan VOCs, se destacan la pervaporación, perdestilación y la aireación en contactores de membranas.

1.5.1. PERVAPORACIÓN

La pervaporación se define como un proceso en el cual una mezcla líquida de alimentación se separa por medio de una vaporización parcial a través de una membrana densa selectiva. La mezcla líquida a ser separada se pone en contacto con una cara de la membrana y el producto que permea se separa como un vapor a baja presión por la otra cara (Figura 1.5). El vapor de permeado se puede condensar y recolectar, o desecharse si se desea.

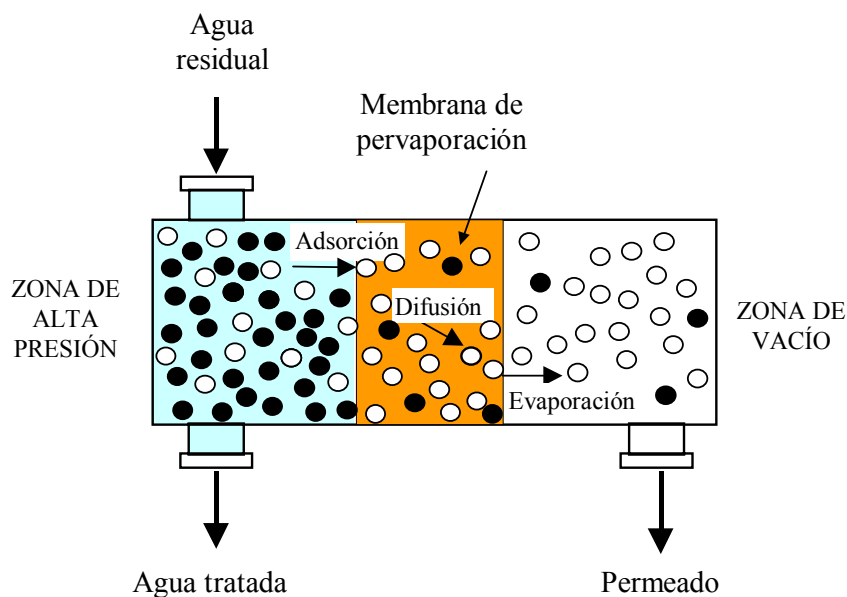


Figura 1.5. Esquema del proceso de pervaporación

Introducción

La fuerza impulsora para esta separación es la diferencia en presiones parciales de vapor, o en forma más general, el gradiente de potencial químico a través de la membrana, entre el líquido de alimentación y el vapor de permeado. La fuerza impulsora se puede establecer de dos maneras. La primera es manteniendo una presión total reducida en la zona de permeado de la membrana, empleando una bomba de vacío. La segunda forma es aplicar una purga con un gas inerte (normalmente aire o vapor) sobre la zona de permeado de la membrana. En ambas formas lo que se pretende es mantener la presión de vapor de permeado más baja que la presión parcial de vapor en la mezcla de alimentación. Un esquema de ambas disposiciones se presenta en la figura (1.6).

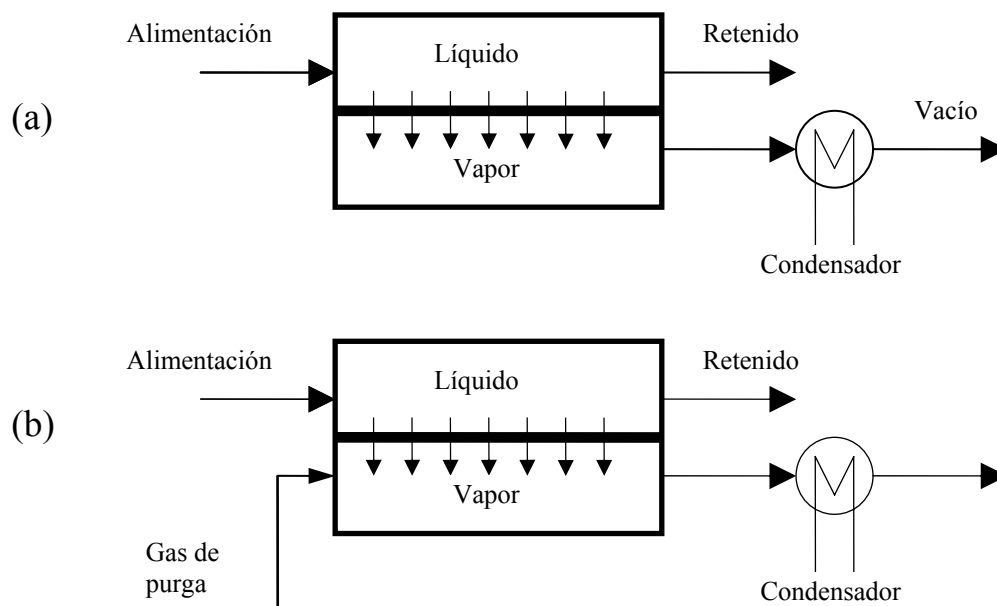


Figura 1.6. Modos de operación del proceso de pervaporación

a) Pervaporación al vacío. b) Pervaporación con gas de purga

La pervaporación utilizando vacío, a la cual se conoce como pervaporación estándar, es el modo de operación más ampliamente utilizado, mientras que la pervaporación con gas de purga suele ser de interés si el permeado se puede descargar sin

condensación. Además de estos dos modos de operación, hay otras variantes que incluyen la pervaporación térmica, la destilación osmótica, la *perstraction* y la permeación de vapor saturado [Néel, 1991, 1997; Sirkar, 1992]

Las aplicaciones de la pervaporación se pueden clasificar en tres categorías:

- (1) Deshidratación de disolventes orgánicos.
- (2) Separación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas.
- (3) Separación de mezclas orgánicas anhidras.

Hasta el momento, la pervaporación ha sido comercializada para dos aplicaciones: una es la deshidratación de alcoholes y otros disolventes, y la otra es la separación de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos en aguas contaminadas. En esta última aplicación, el control de la polución y la recuperación de disolventes se efectúan simultáneamente. El atractivo de la pervaporación reside en el hecho de que los compuestos contaminantes son separados selectivamente de la alimentación y se recuperan, al condensarse, en forma de una disolución con una concentración entre dos y tres órdenes de magnitud mayor que en la corriente de alimentación. Entre las posibles aplicaciones para el proceso de pervaporación se encuentran, por ejemplo, el tratamiento de aguas superficiales o de aguas subterráneas. Además, este proceso de membranas se puede integrar a los procesos industriales existentes, como el tratamiento de corrientes residuales acuosas en la industria petroquímica en mar abierto.

Desde que el uso de la pervaporación para la separación de VOCs del agua comenzó a adquirir mayor interés, se han realizado diversos estudios en los cuales se ha investigado el comportamiento de diferentes polímeros. Los elastómeros parecen tener el mayor potencial en este campo. Las razones para este hecho han sido explicadas cualitativamente con un modelo de disolución-difusión. La relativamente simple fabricación de las membranas de caucho de silicona (*silicone rubber*) y la alta permeabilidad para los compuestos orgánicos dió como resultado un incremento en las investigaciones sobre la recuperación de vapores y el tratamiento de disoluciones

acuosas usando este elastómero. Sin embargo, hay indicios de que otros elastómeros podrían tener mejor potencial en este campo [Brun, 1985b].

Comparado a otros procesos de membranas, la pervaporación está en un estado menos avanzado. Hasta ahora, los investigadores han estado concentrados principalmente en membranas densas planas. La mayoría de ellas han resultado ser selectivas para la permeación de agua y solo unas pocas son selectivas para la permeación de compuestos orgánicos. El flujo de permeación en pervaporación es generalmente bajo. En principio, este problema se puede resolver o compensar reduciendo el espesor efectivo de membrana y/o aumentando el área de membrana. Desde el punto de vista de las aplicaciones, las membranas asimétricas y las configuraciones en fibra hueca son de gran interés.

El conocimiento del proceso de separación en pervaporación es incompleto. Algunos investigadores sostienen que la adsorción preferencial de un componente en la membrana es el prerequisite para la permeación preferencial del componente [Mulder, 1996, cap. 6]. Basándose en esta idea, se han propuesto varias aproximaciones para la selección de materiales de membranas. Por otro lado, generalmente se asume una adsorción ideal del líquido en el polímero para describir la transferencia de materia usando el comúnmente aceptado modelo solución-difusión [Wijmans y Baker, 1995].

Para que una membrana sea eficiente en una separación específica, es siempre deseable tener una membrana con buena permeabilidad y selectividad. Sin embargo, las condiciones hidrodinámicas del flujo de alimentación, y en algunos casos del permeado, no pueden ser pasados por alto. La polarización de la concentración es inherente a todos los procesos de membranas, y se debe esperar que los efectos de capa límite sean más significativos para las membranas altamente permselectivas.

La literatura que trata sobre pervaporación ha sido extensa en los últimos años. Cabe destacar la publicación de varios trabajos de revisión que dan un excelente panorama sobre el desarrollo y estado actual de la tecnología de pervaporación; entre ellos: Fleming y Slater (1992), Karlsson y Trägård (1993a), Beaumelle et al. (1993), Zhang y Drioli (1995), Feng y Huang (1997), y Dutta et al. (1996-97). Además, los libros de

R.Y.M. Huang (1991) y de J. Néel (1997) proporcionan un extenso tratamiento, tanto de la teoría como de la implementación práctica de este proceso.

Aplicaciones de la pervaporación para la eliminación de VOCs

En las aplicaciones de tratamiento de aguas, tanto naturales como residuales, los compuestos volátiles están presentes generalmente en pequeñas concentraciones. Si la corriente de alimentación contiene más del 1 al 2% en peso de disolvente(s), los beneficios de la recuperación de disolventes suelen conducir a la selección del proceso de pervaporación. Sin embargo, si la concentración de disolventes en la corriente acuosa es muy baja, la selección del proceso puede basarse en el criterio del mejor control de la contaminación [Aptel y Semmens, 1998].

* **Efluentes industriales:** Las primeras aplicaciones industriales en el tratamiento de agua fueron para la extracción de disolventes de las aguas residuales. Por ejemplo, el isopropil-éter contamina las aguas residuales de las plantas químicas en las que se sintetizan ciclosiloxanos oligoméricos. La concentración varía del 0,5% al 0,9%. Mediante pervaporación con barrido por aire en el lado del permeado de la membrana, se obtiene una corriente de gases lo suficientemente rica en materias orgánicas como para su incineración y el agua tratada contiene una DQO reducida, que se puede controlar económicamente por tratamiento biológico [Néel, 1997].

Los estudios de recuperación del acetato de etilo para reutilización indican que el proceso puede ser económicamente viable [Blume y Baker, 1987; Wijmans et al., 1994]. Por ejemplo, parece viable tratar y recuperar el 90% de disolventes de un efluente que contenga un 2% de acetato de etilo. Basado en un factor de separación de 100, un sistema de PV puede producir un permeado con un 45,7 % de materia orgánica, que se separa espontáneamente en una fase orgánica (96,7% de contenido orgánico), la cual puede ser purificada y reutilizada, y una fase acuosa que se recircula a la corriente de alimentación. El coste de inversión de una planta de 20.000 gal/día se estima en \$140.000 y el coste anual de operación en \$100.000 ó \$0,75/galón de disolvente recuperado. El coste actual de acetato de etilo de grado

técnico es de \$5/gal, por lo que el coste de inversión del sistema de PV es amortizable en poco tiempo.

* **Aguas subterráneas:** La PV también parece ser una opción viable en el tratamiento de aguas subterráneas con bajas concentraciones de materia orgánica, en forma de compuestos tales como cloroformo, tricloroetano (TCA), tolueno, benceno y fenol. La pervaporación asistida por vacío ofrece varias ventajas fundamentales sobre la desorción con aire convencional:

- 1) El volumen de la fase gaseosa de escape es inferior en varios órdenes de magnitud, ya que sólo los gases disueltos, VOCs y una pequeña fracción de vapor de agua son extraídos del agua.
- 2) La concentración de VOCs en la fase gaseosa de escape es muy superior, siendo posible métodos alternativos para la eliminación y/o recuperación de disolventes. No obstante, si se usa carbón activado granular (CAG), su capacidad para retener los VOCs será mayor debido a la menor presencia de humedad y se requerirán menores volúmenes de CAG.
- 3) Dado que el proceso de PV está limitado por la difusión en la fase líquida, los compuestos orgánicos semivolátiles son eliminados tan eficazmente como sus semejantes más volátiles.
- 4) Se pueden evitar los problemas asociados a la incrustación férrica de las torres de aireación, al no introducir oxígeno al agua.
- 5) Los módulos requeridos para PV son compactos, siendo innecesarias las torres o altas estructuras poco vistosas.

Cuando se requieren altos niveles de eliminación de VOCs, los procesos tanto de desorción por aire como de pervaporación resultan muy costosos, debido a que el flujo de compuestos orgánicos es proporcional a su concentración, y la fuerza impulsora para el transporte se aproxima a cero a medida que la concentración de VOCs disminuye. En este caso se puede utilizar la PV en combinación con otros procesos como la adsorción con carbón activado.

Un estudio de Losin y Miller (1993) comenta un caso real en el que se utilizó la PV para tratar un agua subterránea contaminada con un 0,3% en peso de benceno, tolueno y xileno (BTX). Un sistema de 10 gal/min produjo un efluente con menos de 1 ppm de BTX y el permeado condensado fue separado en dos fases, produciendo una corriente de fase orgánica de 0,03 gal/min que contenía más del 99% de BTX. El pequeño volumen de agua separado en la decantación se recirculó a la corriente de alimentación. Los autores observaron que la corriente de permeado era de pureza suficientemente alta como para justificar la recuperación.

1.5.2. PERDESTILACIÓN

La perdestilación es un proceso de separación en el cual una disolución acuosa se pone en contacto con una membrana microporosa hidrófoba mientras que la zona de permeado se mantiene bajo vacío. Las condiciones básicas de operación están representadas por valores de presión en la zona de permeado inferiores a la presión de vapor de equilibrio de la alimentación, para prevenir la condensación. Por otro lado, la presión en la zona del líquido se debe mantener por debajo de la presión mínima de entrada a los poros, para inmovilizar la interfase líquido-vapor en la entrada de los poros de la membrana. Una revisión sobre el estado actual de esta tecnología ha sido presentada recientemente por Lawson y Lloyd (1997).

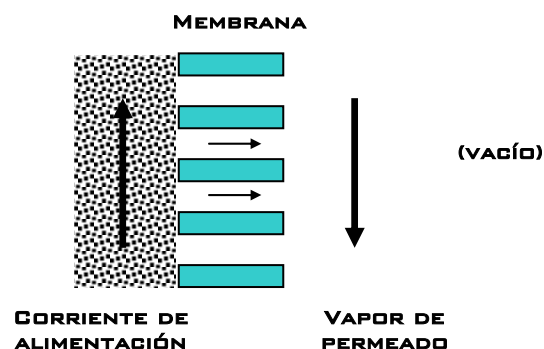


Figura 1.7. Esquema del proceso de perdestilación.

La perdestilación, también conocida como destilación con membranas (*Vacuum Membrane Distillation - VMD*) es un proceso de separación apropiado para la purificación de disoluciones acuosas diluidas. Este proceso ha sido propuesto para varios propósitos; la extracción de VOCs de las corrientes acuosas ha sido la aplicación más ampliamente investigada [Sarti et al., 1993; Banat y Simandl, 1996; Kokugan et al., 1996; Lawson y Lloyd, 1996; Bandini et al., 1997; Ruiz, 1999; Urtiaga et al., 1999e]. El proceso presenta particular interés cuando las mezclas acuosas contienen compuestos orgánicos altamente volátiles con respecto al agua, a muy bajas concentraciones. En este caso, en las corrientes de permeado se pueden obtener concentraciones de compuestos orgánicos que excedan el 50% en peso, para concentraciones de la alimentación de alrededor del 2% [Bandini y Sarti, 1999].

Las ventajas que ofrece la perdestilación con respecto a otros procesos de separación son [Lawson y Lloyd, 1997]:

- 1) Retención teórica del 100% para iones, macromoléculas, coloides, células y otros compuestos no volátiles, ya que la perdestilación opera sobre el principio del equilibrio líquido-vapor.
- 2) Temperaturas de operación más bajas que en la destilación convencional.
- 3) Las presiones de operación son más bajas que las necesarias en los procesos de membranas impulsados por un gradiente de presión, tales como la ósmosis inversa y la microfiltración.
- 4) Se reduce la interacción química entre la membrana y las disoluciones procesadas. La membrana simplemente sirve de soporte para la interfase líquido-vapor y no distingue químicamente entre los componentes de la disolución, ni actúa como filtro.
- 5) Es menos exigente en cuanto a propiedades mecánicas de la membrana, debido a que no tiene que soportar elevadas presiones.

Las perdestilación también tiene varias limitaciones, las cuales han resultado en una pérdida de interés general en este proceso. La principal limitación resulta de la propia

definición del fenómeno: las disoluciones deben ser acuosas y suficientemente diluidas para prevenir el mojado de la membrana microporosa.

Las membranas de perdestilación están hechas de polímeros hidrófobos, tales como polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE) y polifluoruro de vinilideno (PVDF). Las membranas tienen tamaños de poros de 0,1 a 3 μm y una porosidad de alrededor del 70%, pero es más habitual utilizar tamaños de 0,1 a 0,45 μm en las aplicaciones de destilación con membranas [Sirkar, 1992]. Las características hidrófobas de las membranas aseguran que los poros permanezcan secos y llenos de gas; como resultado, el transporte a través de la membrana es por difusión gaseosa de tipo Knudsen, y la resistencia de membrana es despreciable con respecto a la resistencia debida a la difusión en la película líquida. En consecuencia, para los compuestos orgánicos relativamente volátiles o gases disueltos (por ejemplo, $H_u > 0,01$), la velocidad de transporte de materia en un módulo de separación está limitada por el coeficiente de transporte de materia en la capa límite y es muy dependiente del diseño del módulo y de las condiciones hidrodinámicas.

Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre la pervaporación de disoluciones acuosas de cloroformo han sido comparados con un tratamiento por perdestilación en un trabajo aparte [Urtiaga et al., 1999c]. En igualdad de condiciones operativas, la perdestilación presenta una menor selectividad por los VOCs halogenados que la pervaporación, debido a que los flujos de agua en la membrana microporosa son mayores, y esto se acentúa a medida que se incrementa la temperatura de la corriente acuosa de alimentación. Como una alternativa para compensar esta desventaja, K. Sirkar y col. han propuesto recubrir externamente las fibras microporosas de polipropileno con una delgada capa densa de PDMS, lo que permite reducir el flujo de agua en tanto que afecta en menor medida al flujo de los solutos organoclorados. Esta disposición da lugar a un proceso híbrido, ya que los VOCs se desorben en los poros llenos de gas de la membrana y luego los vapores permean a través de la capa densa de PDMS, por lo que sus autores han propuesto para este proceso la denominación de “*stripmeation*” [Das et al., 1998].

1.5.3. AIREACIÓN EN CONTACTORES DE MEMBRANAS

Este proceso de desorción con aire en contactores de membranas (*Membrane Air Stripping*) es similar a la desorción con aire en torres de relleno en cuanto a que el transporte de los VOCs desde el agua al aire ocurre debido a un gradiente de concentración, el equilibrio se puede describir por la ley de Henry y la eficacia de la separación depende de un gran área de contacto entre las dos fases. En el sistema con membranas, esta área superficial está proporcionada por los poros llenos de aire que cubren prácticamente la mitad de la superficie de la membrana hidrófoba.

Algunos autores consideran a la desorción con aire en contactores de membranas como un caso particular de la destilación con membranas [Lawson y Lloyd, 1997]. Las membranas son similares a las descritas en el apartado anterior, siendo más utilizada la configuración de fibras huecas [Mahmud et al., 1998]. El agua contaminada se bombea por el interior de las fibras mientras que se hace pasar aire seco en contracorriente por el exterior de las fibras (lado de la carcasa). El gradiente de concentración se mantiene por el constante barrido que ejerce el aire sobre los VOCs que atraviesan la membrana, con lo que se mantiene una concentración despreciable de VOCs en el lado de la carcasa. En la figura (1.8) se presenta un esquema del sistema para aireación en contactores de membrana.

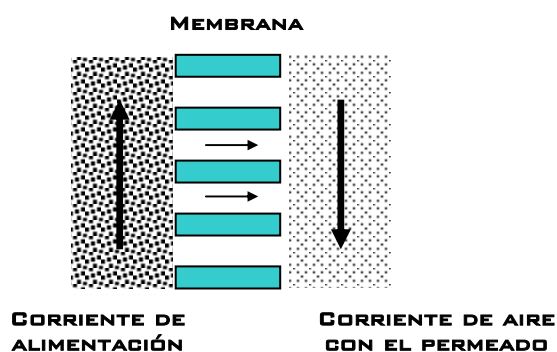


Figura 1.8. Esquema del proceso de aireación en contactores de membrana

La superficie específica en los contactores de membrana puede ser aproximadamente un orden de magnitud más alta que la de las torres rellenas convencionales. Como consecuencia, a una relación dada de aire-agua, la membrana será generalmente más eficaz en la eliminación de VOCs que la aireación en una torre de relleno convencional. Estudios comparativos al respecto han sido presentados por Semmens et al. (1989) y Zander et al. (1989). Los contactores de membrana son compactos y modulares, pudiendo ser utilizados en algunas aplicaciones en donde es imposible instalar altas torres de aireación. Otra ventaja de los contactores de membrana se debe al hecho de que al estar separados la fase acuosa y la corriente de aire por la membrana, es posible controlar sus caudales en forma independiente y optimizar cada uno para una tarea específica.

Esta operación con membranas no ha encontrado hasta la fecha una amplia aplicación para la desorción con aire, por varias razones [Aptel y Semmens, 1998]:

- 1) La elevada superficie específica de los contactores de membrana hace que tengan mayores pérdidas de carga del fluido que las torres rellenas convencionales.
- 2) La gran superficie de las membranas puede conducir a incrustaciones de contaminantes orgánicos e inorgánicos contenidos en el agua. La incrustación puede causar una reducción drástica del rendimiento y un aumento de pérdida de carga a través del contactor. La incrustación férrica es particularmente problemática en aplicaciones a aguas subterráneas. El contenido ferroso de un agua subterránea se oxida para convertirse en óxido férrico en la superficie de la membrana y, con el tiempo, sella los poros.
- 3) El coste de la membrana es muy superior al de los rellenos por unidad de superficie.

No obstante, las aplicaciones a pequeña escala parecen muy apropiadas para el uso de los módulos de membrana.

1.6. FUNDAMENTOS DE LA PERVAPORACIÓN

1.6.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

La separación en pervaporación está gobernada por la naturaleza química de las macromoléculas que forman la membrana, la estructura física de la membrana, las propiedades físico-químicas de las mezclas a separar, y de las interacciones permeante-permeante y permeante-membrana. El transporte en pervaporación se describe usualmente como un proceso de tres etapas: disolución-difusión-evaporación. La separación se basa en la selectividad que existe tanto en la adsorción como en la difusión, es decir, en las interacciones físico-químicas entre el material de la membrana y las moléculas permeantes, y no depende de la volatilidad relativa como en destilación. Es por ello que a la pervaporación se la considera un adecuado complemento a la destilación para la separación de mezclas azeotrópicas o de puntos de ebullición muy cercanos, las cuales requerían hasta ahora de procesos de energía intensiva.

La pervaporación se puede operar a bajas presiones de alimentación y a temperatura ambiente o aun por debajo de ésta, y no necesita el agregado de reactivos químicos para la separación. Por lo tanto, se puede aplicar en biotecnología a la concentración de productos bioquímicos que sean sensibles al calor o a los reactantes químicos.

El transporte en pervaporación no está limitado por la presión osmótica debido a que la fuerza impulsora para la transferencia de masa a través de la membrana está proporcionada por el bajo potencial químico de la corriente de permeado en la cara posterior de la membrana, y consecuentemente, la presión de alimentación no es crítica.

Al igual que en ósmosis inversa, el líquido en contacto con la membrana tiende a disolverse en ella y causa el hinchamiento de la membrana (*swelling*). El hinchamiento tiende a alterar las propiedades de la membrana y generalmente conduce a un aumento de la permeabilidad y a una selectividad más baja.

En la zona de permeado de la membrana, la presión parcial de vapor de un componente afecta significativamente su velocidad de permeación. Por lo tanto, la

presión de vapor en la zona de permeado se debe mantener tan baja como sea económicamente posible para maximizar la fuerza impulsora para la permeación.

A diferencia de la ósmosis inversa y de la separación de gases con membranas, la pervaporación involucra un cambio de fase de la especie permeante desde el estado líquido al de vapor. En consecuencia, se requiere energía para la vaporización del permeado. Así, desde el punto de vista del consumo de energía, la pervaporación es especialmente promisoría cuando la concentración de las especies preferencialmente permeantes en la alimentación es baja. En principio, el calor de vaporización requerido para la permeación se puede suministrar tanto en el líquido de alimentación o a través de un fluido de arrastre en la zona de permeado, o directamente a la membrana.

Los equipos de membrana para pervaporación son de construcción modular. Esto no significa economía de escala, sino que pueden ser usados tanto en pequeñas como grandes capacidades de procesamiento. Además, es fácil integrar las unidades de pervaporación con otras técnicas adecuadas de modo que los procesos híbridos resulten más efectivos que un esquema donde la separación completa se efectúe por una única técnica.

El diseño compacto, flexibilidad, simplicidad y versatilidad son algunos de los puntos destacados del proceso de pervaporación. En un extenso estudio comparativo de técnicas para la separación de fluidos, la PV quedó ubicada en 3º lugar en cuanto a potencial, entre 31 tecnologías bajo evaluación [Bravo et al., 1986].

Requerimientos para las membranas

En el desarrollo de membranas de pervaporación, tres aspectos deben ser evaluados: (1) productividad de la membrana. (2) Selectividad de la membrana. (3) Estabilidad de la membrana.

La productividad de una membrana es una medida de la cantidad de un componente que permea a través de un área específica de superficie de membrana en una unidad de tiempo dada. La productividad de una membrana se caracteriza frecuentemente por el flujo de permeación J . El flujo, J , es la velocidad de flujo de permeado por

unidad de área de membrana y por unidad de tiempo para un espesor de membrana dado. Si la composición del permeado es conocida, entonces se pueden calcular los flujos de los componentes. Es importante destacar que el flujo de permeación depende tanto de la permeabilidad intrínseca como del espesor efectivo de una membrana. La comercialización de las técnicas de pervaporación está relacionada, en gran medida, a la posibilidad de fabricar membranas delgadas con estructuras asimétricas y compuestas.

El factor de separación y el factor de enriquecimiento describen la capacidad del proceso para separar dos sustancias, **i** y **j**, presentes en el líquido de alimentación. El factor de separación, $\alpha_{i/j}$, se define como:

$$\alpha_{i/j} = \frac{W_{i,p} / W_{i,f}}{W_{j,p} / W_{j,f}} = \frac{W_{i,p} / W_{j,p}}{W_{i,f} / W_{j,f}} \quad (1.1)$$

donde **W** es la concentración en peso y los subíndices **p** y **f** se refieren a permeado y alimentación, respectivamente. Hay que destacar que el valor numérico de α es independiente de las unidades de concentración usadas. Cuando el factor de separación es la unidad, no se produce separación alguna. Si hay un enriquecimiento de **i** en el permeado respecto a la alimentación el factor de separación será más grande que la unidad, y viceversa. Cuando α se aproxima a infinito, la membrana resulta perfectamente “semipermeable”. La selectividad de una membrana constituye la base para la separación de una mezcla. Se debe puntualizar que solo cuando la polarización de concentración es despreciable, la selectividad expresada por la ecuación (1.1) será una propiedad intrínseca de la membrana. De lo contrario, $W_{f,i}$ no será igual a la concentración de la alimentación en la superficie de la membrana. Generalmente, la permeabilidad y selectividad de una membrana han de ser determinadas experimentalmente.

Ocasionalmente, la selectividad de una membrana se expresa en términos del factor de enriquecimiento, β , el cual se define como la relación de la concentración en el permeado de la especie que permea preferencialmente, respecto a la alimentación.

$$\beta_i = \frac{W'_{i,p}}{W'_{i,f}} \quad (1.2)$$

A diferencia de α , el valor numérico de β depende de las unidades de concentración usadas. El factor α es un término más significativo que β desde el punto de vista fisicoquímico, aunque el factor β es más conveniente de usar algunas veces, especialmente cuando se trata con disoluciones de alimentación muy diluidas.

En los sistemas diluidos la concentración (fracción másica) del disolvente es cercana a la unidad ($W_{p,j} \approx W_{f,j} \approx 1$) y el factor de separación se aproximará al factor de enriquecimiento; es decir:

$$\alpha_{i/j} \rightarrow \beta_i$$

Puesto que usualmente hay una relación entre permeabilidad y selectividad de una membrana, Huang y Yeom (1990) introducen un parámetro compuesto para evaluar la performance global de una membrana, al que denominan índice de separación en pervaporación (PSI), el cual fue expresado como el producto del flujo de permeación por el factor de separación. Considerando el caso cuando $\alpha = 1$ donde no ocurre separación, el correspondiente PSI puede resultar muy grande, dependiendo del flujo, como es el caso de membranas altamente porosas. Por lo tanto, el PSI fue redefinido como J multiplicado por $(\alpha - 1)$; un PSI de cero puede deberse a flujo cero o a separación cero (Feng y Huang, 1997).

La estabilidad de una membrana es la capacidad de mantener tanto la permeabilidad como la selectividad bajo condiciones específicas del sistema por un período extenso de tiempo. La estabilidad está afectada por las propiedades químicas, mecánicas y térmicas de la membrana. Cuando se consideran membranas poliméricas para la separación de mezclas orgánicas anhidras, la estabilidad de la membrana es de principal importancia.

1.6.2. PRINCIPIOS FÍSICOQUÍMICOS Y MECANISMOS DE TRANSPORTE

La pervaporación es un proceso de separación que combina las diferencias en coeficientes de reparto de los componentes con su permeación a través de una membrana selectiva polimérica no porosa. De este modo, la separación de varios componentes de una mezcla líquida no solo está determinada por las diferencias en adsorción, sino también por sus respectivas velocidades de permeación a través de la membrana. El proceso está ilustrado en la figura (1.9), de acuerdo al modelo de disolución-difusión [Heintz y Stephan, 1994a,b; Smart et al., 1998a].

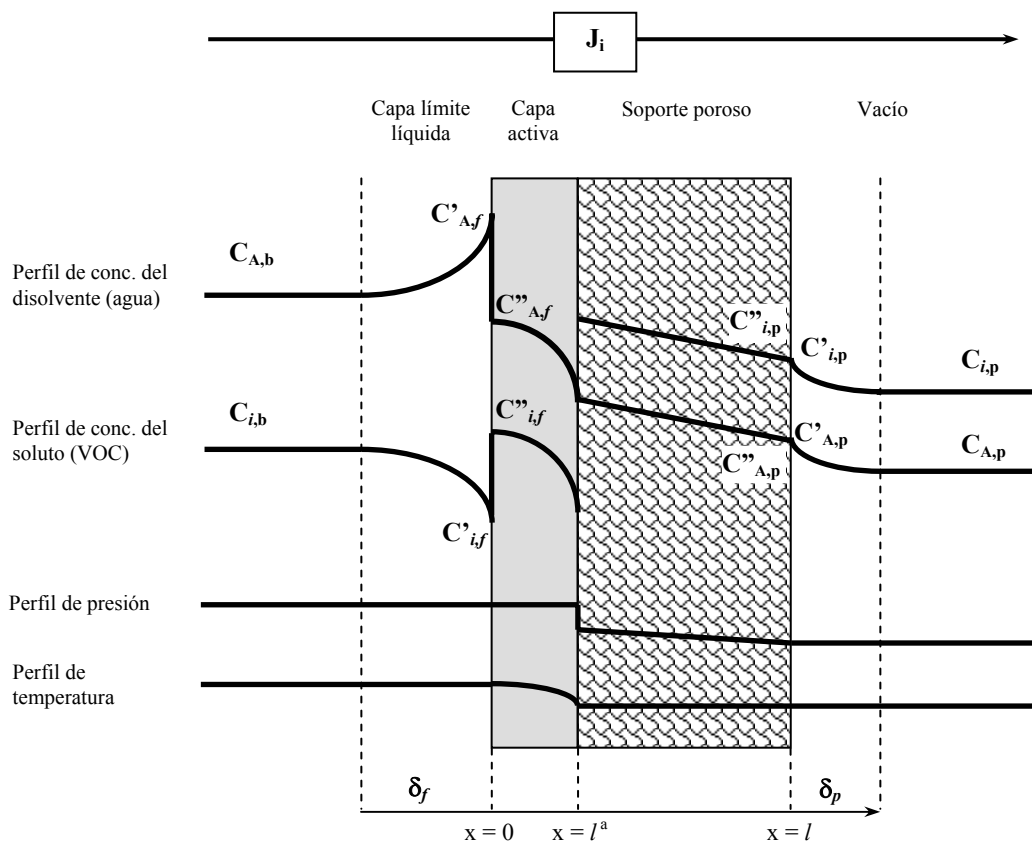


Figura 1.9. Perfiles de concentración, temperatura y presión en el proceso de pervaporación a través de membranas compuestas.

La pervaporación de un soluto orgánico (componente *i*) desde su disolución con el disolvente acuoso (componente A) a través de una barrera permselectiva (componente M) se puede describir por una serie de distintas etapas:

- 1) El agua y el soluto orgánico están perfectamente mezclados a la temperatura T y presión P (típicamente cercana a la atmosférica) en el volumen de la disolución. La concentración de soluto es $C_{i,b}$ en la figura (1.9).
- 2) Se produce un cambio de concentración a través de la capa límite, entre el volumen global de la disolución de alimentación y la interfase con la membrana. Este cambio de concentración es debido al fenómeno de polarización de la concentración o efecto de la capa límite. El espesor de la capa límite es designado como δ_f y la concentración de soluto en la película líquida sobre la interfase con la cara anterior de la membrana es $C'_{i,f}$ en la figura (1.9).
- 3) Adsorción desde la fase líquida en la interfase con la membrana hacia la cara anterior de la capa densa activa de la membrana. La concentración de soluto en la membrana es $C''_{i,f}$ en la figura (1.9).
- 4) Difusión de los componentes adsorbidos a través de la capa activa de la matriz polimérica.
- 5) Desorción (evaporación) desde la cara posterior de la capa activa hacia la fase vapor que llena los poros del soporte.
- 6) Transporte a través del soporte poroso de la membrana. Dependiendo de la morfología y la naturaleza química del soporte, pueden ocurrir algunos efectos relativamente menores de adsorción y difusión [Rautenbach, 1985a; Heintz y Stephan, 1994b]. El propósito de la capa soporte es proporcionar un soporte mecánico a la delgada capa activa.
- 7) Puede existir otra capa límite entre la cara posterior de la membrana y el volumen global de la fase vapor, la cual se indica como δ_p en la figura (1.9). Ji et al. (1994a) han mostrado que la resistencia al transporte de materia en fase vapor es despreciable cuando se separan VOCs diluidos del agua, siempre que la presión en la zona del permeado sea menor de 15 mmHg. La difusión resulta significativa

para el transporte de materia en la fase vapor cuando el nivel de vacío se aproxima a la presión de saturación de vapor de la corriente. La concentración final del soluto en el permeado, el cual deberá ser condensado para recuperarlo, se indica como $C_{i,p}$ en la figura (1.9).

La influencia dominante en lo que concierne a flujos y selectividad de los componentes a través de membranas compuestas ocurre en las etapas 2 – 4.

1.6.2.1. Efectos de capa límite

La primera etapa en el modelo de resistencias en serie es el transporte de materia desde el *bulk* de alimentación hasta la interfase alimentación-membrana. Las especies permeantes son transportadas convectivamente desde el *bulk* de alimentación hasta la superficie de la membrana, pero debido a la selectividad de la membrana la captación en la membrana del permeante más lento (agua) no puede ser tan alta como la captación del permeante más rápido (VOC). Esto, en combinación con la disminución de la velocidad de alimentación en las cercanías de la superficie de la membrana, en relación a la velocidad media de la corriente, dará como resultado una región próxima a la membrana, la capa límite, donde el transporte convectivo de materia está limitado y donde el transporte por difusión es importante. El permeante más lento será rechazado por la membrana, en comparación con el permeante más rápido, y ha de ser retransportado hacia el *bulk* de la alimentación por un mecanismo de difusión a través de la capa límite. Esto resultará, en relación a la composición del *bulk*, en un aumento de la concentración del permeante más lento en la proximidad de la superficie de la membrana. Por otro lado, el permeante más rápido será consumido por la membrana y ha de ser transportado hasta la membrana a través de la capa límite por un mecanismo difusivo, el cual no puede mantener la misma velocidad de transporte de materia que la membrana. En consecuencia, la concentración del permeante más rápido disminuirá en las cercanías de la superficie de la membrana.

El flujo total a través de la capa límite de este modo estará afectado tanto por el transporte convectivo de la alimentación hacia la membrana como por el transporte

difusivo en la capa límite. De acuerdo a Psaume et al. (1988), la ecuación general de flujo para un componente a través de la capa límite es:

$$J_{\text{tot}} = J_{\text{dif}} + J_{\text{conv}} \quad (1.3)$$

Si la parte convectiva del flujo total se compara a la parte difusiva por medio del número de Péclet radial, Pe_r , el cual se define como

$$Pe_r = \frac{J_{\text{conv}} d_h}{\rho D} \quad (1.4)$$

entonces se encuentra que el número de Péclet radial es mucho más pequeño que la unidad, $Pe_r \ll 1$, y la parte convectiva del flujo total en la capa límite se puede considerar despreciable en comparación al flujo difusivo.

En la teoría pelicular el transporte de materia en estado estacionario en la capa límite se considera que es solamente de naturaleza difusiva, es decir, no hay transporte convectivo de materia en la capa límite (en la dirección normal a la membrana). La transferencia de materia difusiva en la capa límite bajo condiciones de estado estacionario está afectada por varios factores, tales como velocidad de flujo cruzado/velocidad de agitación, régimen de flujo, perfil geométrico del módulo de membranas, viscosidad del fluido, difusividad de los componentes y tipo de sistema de pervaporación (flujo cruzado / celda agitada). Dos casos típicos, como son las celdas de flujo radial y los módulos de fibras huecas, serán analizados en detalle en los capítulos 3 y 4, respectivamente.

1.6.2.2. Adsorción de los solutos en la capa densa activa de la membrana

Las membranas usadas en pervaporación adsorben preferencialmente algunas sustancias comparadas con otras, en función de la afinidad química, y de este modo se verá afectada la velocidad de permeación de cada especie. Así, la concentración en la membrana de las sustancias permeantes diferirá de las concentraciones en las fases adyacentes, es decir la alimentación o el permeado (Figura 1.9).

◆ **Equilibrio de adsorción**

Un método común para describir la adsorción es asumir el equilibrio de reparto entre la membrana y la fase adyacente [Greenlaw et al., 1977; Rautenbach y Albrecht, 1985a). Las suposiciones básicas son las siguientes:

$$\mu'_{i,f} = \mu''_{i,f} \quad (1.5)$$

$$\mu'_{i,p} = \mu''_{i,p} \quad (1.6)$$

donde:

$$\mu'_{i,f} = \mu_o + RT \ln(a'_{i,f}) + \int_{P_o}^{P'_{i,f}} V'_{i,f} dP \quad (1.7)$$

$$\mu''_{i,f} = \mu_o + RT \ln(a''_{i,f}) + \int_{P_o}^{P''_{i,f}} V''_{i,f} dP \quad (1.8)$$

$$\mu''_{i,p} = \mu_o + RT \ln(a''_{i,p}) + \int_{P_o}^{P''_{i,p}} V''_{i,p} dP \quad (1.9)$$

$$\mu'_{i,p} = \mu_o + RT \ln(a'_{i,p}) + \int_{P_o}^{P'_{i,p}} V'_{i,p} dP \quad (1.10)$$

Si se considera que los volúmenes molares parciales son iguales, es decir

$$V'_{i,f} = V''_{i,f} = V''_{i,p} = V'_{i,p} \quad (1.11)$$

entonces de la combinación de la ecuaciones (1.5), (1.7) y (1.8) , y de la combinación de las ecuaciones (1.6), (1.9) y (1.10) resulta

$$a''_{i,f} = a'_{f,i} * e^{-V(P''_{i,f}-P'_{i,f})/RT} \quad (1.12)$$

$$a''_{i,p} = a'_{i,p} * e^{-V(P''_{i,p}-P'_{i,p})/RT} \quad (1.13)$$

La presión en la membrana a menudo se considera igual a la presión de la alimentación, es decir:

$$P'_{i,f} = P''_{i,f} = P''_{i,p} \quad (1.14)$$

Esta suposición reduce las ecuaciones (1.12) y (1.13) a:

$$a''_{i,f} = a'_{i,f} \quad (1.15)$$

$$a''_{i,p} = a'_{i,p} * e^{-V(P'_{i,f}-P'_{i,p})/RT} \quad (1.16)$$

La introducción de los coeficientes de actividad da como resultado una relación lineal de concentración en la interfase alimentación-membrana,

$$C''_{i,f} = \frac{\gamma'_{i,f}}{\gamma''_{i,f}} * C'_{i,f} \quad (1.17)$$

Las relaciones entre los coeficientes de actividad se pueden considerar como “coeficientes de reparto”. La expresión resultante para la interfase membrana-permeado incluye un coeficiente de reparto, un término de temperatura y un término de presión.

$$C''_{i,p} = \frac{\gamma'_{i,p}}{\gamma''_{i,p}} * C'_{i,p} * e^{-V(P'_{i,f}-P'_{i,p})/RT} \quad (1.18)$$

Esta expresión explica en alguna extensión la dependencia con la presión y la temperatura del proceso de pervaporación. Si en cambio la presión de uno de los componentes permeantes (presente en cantidad de trazas) es tomada como constante desde la alimentación hasta el permeado, como sugieren Bøddeker et al. (1990), entonces la ecuación (38) se reduce a la relación lineal

$$C''_{i,p} = \frac{\gamma'_{i,p}}{\gamma''_{i,p}} C'_{i,p} \quad (1.19)$$

Brun et al. (1985b) ensayaron la adsorción de disoluciones acuosas diluidas de acetona sobre membranas de caucho estireno-butadieno (SBR) y caucho nitrilo-

butadieno (NBR). Una dependencia lineal con la concentración de acetona para la adsorción en ambas membranas fue observada en el rango investigado, es decir para concentraciones de acetona de hasta 10.000 ppm. La adsorción de agua, para ambas membranas, fue independiente de la concentración de acetona en la alimentación. Una relación lineal entre la concentración en la alimentación y la concentración en la membrana también fue descrita por Bøddeker et al. (1990). Para mezclas fenol-agua que fueron adsorbidas sobre membranas PEBA, el fenol fue adsorbido linealmente para concentraciones en la alimentación entre 100 y 50.000 mg/kg. La adsorción de agua, sin embargo, fue constante para concentraciones de fenol en la alimentación por debajo de 15.000 ppm. A concentraciones más altas de fenol, la adsorción de agua aumenta linealmente. Bell et al. (1988) encontraron una relación lineal para la adsorción de mezclas etanol-agua sobre PDMS. Cuando la concentración de etanol en la alimentación fue variada entre 20 y 100 % molar, la selectividad de etanol aumentó linealmente. En ese estudio se encontró una adsorción lineal las mezclas acetona-isopropanol sobre celulosa.

♦ La descripción de Flory-Huggins

En muchos casos, solo existe una relación lineal a muy bajas concentraciones del componente adsorbido preferencialmente. Brun et al. (1985b) también ensayaron la adsorción de disoluciones acuosas diluidas de benceno y cloroformo sobre membranas de caucho estireno-butadieno y de caucho nitrilo-butadieno. La concentración de benceno en la membrana fue para ambas membranas directamente proporcional a la concentración de alimentación, por debajo de 100 ppm. A más altas concentraciones la adsorción se incrementa en forma no lineal. El mismo fenómeno fue observado para la adsorción de cloroformo, pero en este caso la adsorción fue lineal hasta concentraciones de aproximadamente 200 ppm. Nijhuis encontró una relación lineal para la adsorción de mezclas tricloroetileno-agua en membranas de caucho nitrilo-butadieno si la concentración de TCE en la alimentación era inferior a 200 ppm y una relación no lineal a más altas concentraciones. En tales casos la termodinámica de Flory-Huggins es una herramienta útil para modelar la partición entre la membrana y la alimentación. Nijhuis encontró una concordancia satisfactoria

entre los resultados experimentales y los cálculos del modelo, para mezclas de TCE-agua y tolueno-agua. Este modelo ha sido ampliamente descrito por Mulder (1991). El modelo se basa en una expresión para la entalpía libre de mezclado para la interfase alimentación-membrana. La expresión resultante que describe la adsorción de una mezcla líquida binaria en una membrana, considera las interacciones entre los componentes y la membrana, pero también las interacciones entre los componentes individuales:

$$\begin{aligned} & \ln\left(\frac{C''_{i,f}}{C''_{j,f}}\right) - \ln\left(\frac{C'_{i,f}}{C'_{j,f}}\right) = \\ & = \left(\frac{V_i}{V_j} - 1\right) \ln\left(\frac{C''_{j,f}}{C'_{j,f}}\right) - \chi_{ij}(C''_{j,f} - C''_{i,f}) - \chi_{ij}(C'_{i,f} - C'_{j,f}) - C''_{f,k} \left(\chi_{ik} - \frac{V_i}{V_j} \chi_{jk}\right) \end{aligned} \quad (1.20)$$

χ_{ij} es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, el cual describe la interacción entre los dos componentes líquidos, y χ_{ik} y χ_{jk} describen las interacciones entre los componentes individuales y la membrana. En la teoría original de Flory-Huggins los parámetros de interacción se consideran como constantes. Los resultados experimentales, por el contrario, indican que los parámetros de interacción son bastante dependientes de la concentración, especialmente χ_{ij} [Mulder, 1991; Dutta et al., 1996-97].

1.6.2.3. Transporte a través de la membrana

El transporte de materia a través de la membrana se puede describir por medio de varios modelos. Las principales aproximaciones son las que emplean las ecuaciones de Fick, la termodinámica de los procesos irreversibles y las ecuaciones de Maxwell-Stefan.

♦ La descripción de Fick

La fuerza impulsora en las ecuaciones de Fick son los gradientes de concentración. Para describir la difusión en estado estacionario de una especie a través de una membrana homogénea a menudo resulta conveniente la 1ª ley de Fick:

$$J_i = -\mathcal{D}_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1.21)$$

El coeficiente de difusión en la membrana, \mathcal{D}_i , presenta una fuerte dependencia con la concentración de las especies permeantes. Existen varias expresiones, de las cuales una de las más comunes es:

$$\mathcal{D}_i = \mathcal{D}_{0,i} e^{\tau C_i} \quad (1.22)$$

donde $\mathcal{D}_{0,i}$ es el coeficiente de difusión a dilución infinita y τ es un coeficiente que describe la interacción entre las especies permeantes y la membrana; a τ por lo general se lo denomina coeficiente de plastificación [Huang R.Y.M., 1991].

La difusión también presenta una fuerte dependencia con la temperatura. Este fenómeno se puede describir con una expresión del tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión a dilución infinita,

$$\mathcal{D}_{0,i} = \mathcal{D}_{00,i} e^{-E_a / RT} \quad (1.23)$$

Como la pervaporación implica una evaporación, ésto probablemente resulte en un gradiente de temperatura a través de la membrana. Este gradiente, sin embargo, se puede considerar despreciable y el proceso por lo tanto se modela como isotérmico.

Combinando las ecuaciones (1.21) y (1.22), seguido por una integración a lo largo de la membrana, se llega a :

$$J_i = \frac{\mathcal{D}_{0,i}}{\tau \delta} \left(e^{\tau C_{i,f}} - e^{\tau C_{i,p}} \right) \quad (1.24)$$

donde $C_{i,f}$ y $C_{i,p}$ son las concentraciones en la membrana de las especies permeantes en la interfase alimentación-membrana y membrana-permeado, respectivamente. Estas expresiones describen el transporte difusivo de un componente a través de una membrana homogénea. Esto tiene un uso limitado debido a que la pervaporación usualmente se practica para separar una mezcla

líquida de dos o más componentes. El modelado de la pervaporación de mezclas multicomponentes es más complejo. Los componentes permeantes no solo interactúan con la membrana sino también con cada uno de los otros componentes. Así, la difusividad de un componente en la membrana no está determinada solamente por su interacción con la membrana, sino también por sus interacciones con los otros componentes permeantes y por las interacciones de los otros componentes con la membrana [Karlsson y Trägård, 1993a; Heintz y Stephan, 1994b]. Esto generalmente resulta en una difusividad en la membrana más alta para un componente en una mezcla que la difusividad del componente puro. Este fenómeno es denominado acoplamiento de flujos. Cuando se trabaja con las ecuaciones de Fick, el acoplamiento de flujos se puede tener en cuenta de dos maneras diferentes, tanto modificando los coeficientes de difusión como modificando las ecuaciones de flujo total.

Los coeficientes de difusión se pueden modificar de varias maneras. Thompson y colaboradores han trabajado en una serie de estudios [Greenlaw et al., 1977; Shelden y Thompson, 1978] asumiendo que la influencia de cada componente sobre otro se da de un modo lineal, es decir

$$\mathcal{D}_i = \mathcal{D}_{o,i} + f (C''_i + g C''_j)^h \quad (1.25)$$

donde las constantes f y h solo dependen del componente i , mientras que g depende de ambos componentes. Debido a la falta de información sobre estas constantes esta expresión fue simplificada a

$$\mathcal{D}_i = f (C''_i + g C''_j) \quad (1.26)$$

En esta ecuación la condición $g = 0$ representa la difusión no acoplada, con un coeficiente de difusión lineal para i a través de la membrana.

Otra forma de modificar el coeficiente de difusión es usar una expresión exponencial tal como la de Brun et al. (1985a,b) y la de Mulder y Smolders (1984).

$$\mathcal{G}_i = \mathcal{G}_{0,i} e^{(lC_i + mC_j)} \quad (1.27)$$

Con $m = 0$ y $l = \tau$ esta expresión se convierte en la expresión frecuentemente usada para la difusión no acoplada (Ec. 1.22).

Todos los modelos antes mencionados se basan en el mecanismo de disolución-difusión. En esencia, la pervaporación es tratada como un proceso controlado por la difusión, y los fluidos a ambos lados de la membrana se consideran en equilibrio con sus respectivas interfases de la membrana. Estos modelos no explican donde ocurre el cambio de fase.

◆ Termodinámica de los procesos irreversibles

Cuando se describe la transferencia de materia por la termodinámica de los procesos irreversibles, la fuerza impulsora es el gradiente de potencial químico y la ecuación básica de flujo se puede escribir [Peppas y Meadows, 1983; Karlsson y Trägårdh, 1993a; Molina et al., 1997]:

$$J_i = L_i \nabla \mu_i \quad (1.28)$$

donde J_i es el flujo del componente i y L_i es un coeficiente fenomenológico. Para un sistema de z componentes la ecuación correspondiente es

$$J_i = \sum_{y=1}^z L_{iy} \nabla \mu_y \quad (i, y = 1, 2, \dots, z) \quad (1.29)$$

De acuerdo a la relación de Onsager, los coeficientes fenomenológicos de términos cruzados se considera que deben ser iguales, es decir $L_{iy} = L_{yi}$. En un sistema ideal la expresión para los potenciales químicos diferenciados es :

$$d\mu_i = V_i dP + RT d(\ln C_i) \quad (1.30)$$

Si la presión en la membrana se considera constante y el flujo unidimensional, entonces del desarrollo de la combinación de las ecuaciones (1.28) y (1.30) resulta

$$J_i = L_i \frac{RT dC_i''}{C_i'' dx} \quad (1.31)$$

Comparándola con la ecuación de Fick se observa que :

$$-D_i = L_i \frac{RT}{C_i''} \quad (1.32)$$

y en consecuencia la ecuación (1.28) se puede escribir como

$$J_i = \frac{D_i C_i''}{RT} \nabla \mu_i \quad (1.33)$$

En forma similar, la expresión para un sistema de dos componentes es :

$$J_i = \frac{D_{ii} C_i''}{RT} \nabla \mu_i - \frac{D_{ij} C_j''}{RT} \nabla \mu_j \quad (1.34)$$

$$J_j = \frac{D_{ji} C_i''}{RT} \nabla \mu_i - \frac{D_{jj} C_j''}{RT} \nabla \mu_j \quad (1.35)$$

donde el primer término de la ecuación (1.34) y el segundo término de la ecuación (1.35) describen el flujo de los componentes debido a su propio gradiente de potencial químico. El segundo término de la ecuación (1.34) y el primer término de la ecuación (1.35) describen el acoplamiento de los componentes. Mulder et al. (1984) usaron una expresión como ésta, en combinación con el potencial químico expresado como actividad química, se acuerdo a la termodinámica de Flory-Huggins, para estudiar el acoplamiento de flujos durante la pervaporación de mezclas etanol-agua a través de membranas de acetato de celulosa. En este estudio se observó que los coeficientes de difusión de los términos cruzados no fueron simétricos, es decir $D_{ij} \neq D_{ji}$, y las expresiones para la dependencia con la concentración de los coeficientes de difusión fueron incorporadas al modelo.

♦ La descripción de Maxwell-Stefan

Un modelo que describe el transporte de materia en una membrana de pervaporación cuyo uso no es muy común en la literatura es el modelo de Maxwell-Stefan. Este modelo ha sido ampliamente descrito por Krishna y Wesselingh (1997), y por Cussler (1997). El concepto básico del modelo de Maxwell-Stefan es que todas las fuerzas impulsoras que actúan sobre un componente que se mueve a través de otro medio son balanceadas por la fricción con este medio. Si varios componentes se mueven a través del medio, entonces también habrá fricción entre los componentes individuales. La ecuación básica de transporte es :

$$-\sum (\text{fuerzas impulsoras sobre } \mathbf{i}) = \sum (\text{fricción sobre } \mathbf{i}) \quad (1.36)$$

Una expresión más específica para el transporte de materia en una membrana es

$$\frac{1}{X_i} \frac{dX_i}{dx} = \sum_j X_j \frac{v_j - v_i}{D_{ij}} \quad (1.37)$$

donde el término de la izquierda representa a las fuerzas impulsoras que actúan sobre \mathbf{i} , es decir el gradiente de concentración. El término de la derecha es la suma de las fuerzas de fricción que actúan sobre \mathbf{i} . Este término está integrado por todos los otros componentes y por la membrana. D es la difusividad de Maxwell-Stefan. De esta forma se consideran ambas interacciones, con la membrana y con los otros componentes. Se debe resaltar que en este modelo no se usan los flujos específicos, sino las velocidades relativas.

1.6.3. MEMBRANAS Y MÓDULOS DE PERVAPORACIÓN

❖ Membranas

La permeabilidad de una membrana se rige por la estructura tanto química como física de la membrana, así como por las propiedades químicas de las materias orgánicas a eliminar. En general, los polímeros se dividen en dos grupos: polímeros

vítreos y elastómeros. La diferencia se basa en el estado del polímero a temperatura ambiente. Los polímeros vítreos tienen una temperatura de transición del estado vítreo por encima de la temperatura ambiente, y se pueden subdividir en tres grupos: cristalinos, semicristalinos y amorfos. La cristalinidad del polímero afecta a algunas de las propiedades del polímero como la elasticidad, solubilidad y difusividad. Los polímeros vítreos se utilizan normalmente para procesos de deshidratación. Los elastómeros tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente; son muy flexibles, con cadenas principales como C-C, Si-C o C-O, y no contiene grupos polares o grupos laterales largos. Estas propiedades les otorgan un carácter hidrófobo y facilitan la adsorción preferencial de materias orgánicas [Koops y Smolders, 1991; Favre et al., 1994]. Estos polímeros son flexibles por no tener grandes fuerzas de enlace intermoleculares, como interacciones de enlace de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo. Esta flexibilidad les otorga una permeabilidad relativamente alta para las materias orgánicas y resulta en una mayor selectividad para los compuestos orgánicos.

Los polímeros elastómeros más utilizados en la preparación de membranas son los cauchos de silicona, principalmente polidimetilsiloxano (PDMS) y algunos de sus copolímeros. El PDMS es un material ampliamente utilizado con diversos fines, y sus características y propiedades para la formación de membranas han sido detalladas en los trabajos de W.L. Robb (1965), Blume et al. (1991) y Favre et al. (1994). Para mejorar la selectividad de las membranas de PDMS, que suele ser baja para solutos de polaridad intermedia, se ha recurrido al agregado de zeolitas hidrófobas con lo cual se reduce sustancialmente el flujo de agua. El empleo de membranas de PDMS con agregado de zeolitas ha encontrado su mayor aplicación en la separación de alcoholes de sus disoluciones acuosas [Ji y Sikdar, 1996; Adnadjevic et al., 1997].

En la Tabla 1.7 se presenta un resumen de los antecedentes acerca de membranas utilizadas en la separación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas.

1. Tabla 1.7. Membranas utilizadas en la separación de compuestos orgánicos de sus disoluciones acuosas

MEMBRANA	SOLUTO ORGÁNICO	REFERENCIAS
PDMS	Disolventes clorados	Nguyen y Nobe (1987), Psaune et al. (1988), Watson y Payne (1990), Raghunath y Hwang (1992b), Ji et al. (1994a), Visvanathan et al. (1995), Crowder y Cussler (1998), Uriaga et al. (1999a),
PDMS + Zeolitas	Etanol Acetona	Y.M. Lee et al. (1989), te Hennepe et al. (1987), Bell et al. (1988) Hollain et al. (1993)
PEBA	Disolventes clorados	Goethaert et al. (1993), Doremont et al. (1993, 1994), Uriaga et al. (1999b)
PEBA + Adsorbentes	Etanol Anilina y etanol Aromas	te Hennepe et al. (1987), Jia et al. (1992), Vankellecom et al. (1995), Cen y Lichtenhaler (1992), Meckl y Lichtenhaler (1996), Karlsson y Trägård (1993b, 1994), Baudot y Marin (1996),
PEBA + Adsorbentes	Disolventes clorados	Ji et al. (1994a),
Polibutadieno	Fenol Anilina	Boddeker et al. (1990), Matsumoto et al. (1992), Raghunath y Hwang (1992a), Meckl y Lichtenhaler (1996),
NBR y SBR	1,1,1-TCA	Ji et al. (1995)
PVDF y PVDF	TCE y tolueno	Nijhuis et al. (1993)
Polietileno	Anilina	Meckl y Lichtenhaler (1996),
PVAc	Cloroformo y benceno	Brun et al. (1985a,b)
Poliacrilatos	Disolventes clorados	Y.M. Lee et al. (1989),
EPDM	Disolventes clorados	Eustache y Hishi (1981), G.T. Lee et al. (1989)
PTFE	Disolventes clorados	Zhu et al. (1983)
Silicalite	Disolventes clorados	Nijhuis et al. (1993), Nakagawa y Kanemasa (1995)
PTMSP	Disolventes clorados	Nijhuis et al. (1991), Pereira et al. (1998), Meuleman et al. (1999),
Membranas líquidas	Tricloroetileno	Nijhuis et al. (1993)
	Alcoholes	Cipriano y De Pinho (1992)
	Disolventes clorados	Nguyen y Nobe (1987), Zhu et al. (1983)
	Alcoholes	Sano et al. (1994), Q. Liu et al. (1996)
	Disolventes clorados	Hino et al. (1991)
	Etanol	Hickey y Slater (1989),
	Tricloroetileno	Yang et al. (1995)
	Tolueno	Ho et al. (1996)

Morfología de las membranas: Las membranas más utilizadas en estudios experimentales son homogéneas y simétricas, debido a que son fáciles de preparar y darán directamente las propiedades intrínsecas de separación del polímero. Otras morfologías que son apropiadas para pervaporación son las membranas asimétricas de un componente y las membranas compuestas. Estas dos morfologías ofrecen la posibilidad de hacer una membrana con una delgada capa activa, lo cual permite incrementar el flujo de permeado, y mantener la resistencia mecánica.

Las membranas asimétricas de un componente consisten de una capa soporte porosa con una delgada capa densa del mismo material por encima de ella. Estas membranas se preparan por la técnica de inversión de fases [Mulder, 1996].

Las membranas compuestas consisten de una capa soporte porosa y por encima de ella una delgada capa densa. Esta capa densa superior está hecha de un material diferente al de la capa soporte. A su vez, el soporte poroso a menudo se aplica sobre un tejido soporte que le confiere resistencia mecánica.

Un esquema de las distintas morfologías se muestra en la figura (1.10)

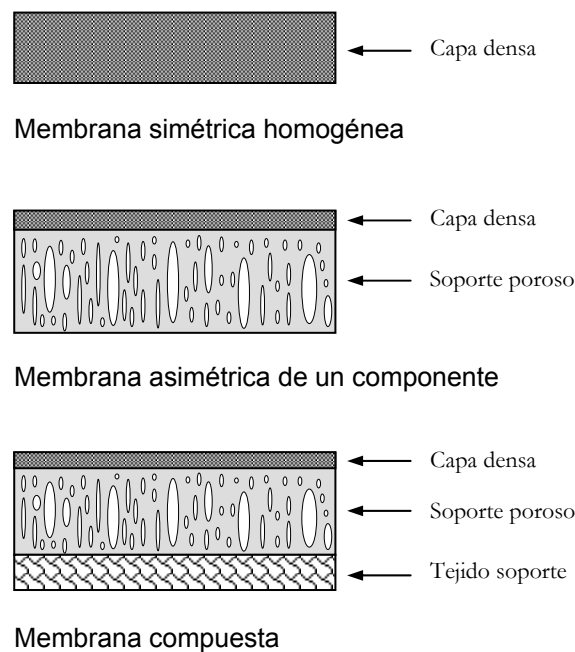


Figura 1.10. Representación esquemática de tres diferentes morfologías de membranas

Selección del material de la membrana: Actualmente no hay un criterio bien establecido para la selección de los materiales para membranas, y en el caso de membranas de pervaporación normalmente se seleccionan empíricamente. A menudo se prefieren polímeros con alta selectividad, debido a que la desventaja asociada con la baja permeabilidad se puede compensar en parte preparando membranas con estructura asimétrica, con lo cual se reduce el espesor efectivo de la membrana.

Tomando como base las evidencias de que adsorción preferencial de un componente es una condición para su permeación preferencial [Mulder, 1996], los aspectos de solubilidad ha sido empleados como criterio para la selección de materiales. La solubilidad de un componente en la membrana está determinada principalmente por la naturaleza química del material de la membrana y de las moléculas permeantes, y se puede describir cualitativamente usando el parámetro de solubilidad. Considerando un permeante A y una membrana M, mientras mayor sea su solubilidad mutua, menor será la diferencia entre sus parámetros de solubilidad, Δ_{AM} . Por ejemplo, en el presente trabajo se aborda el estudio de disoluciones acuosas de cloroformo. Los parámetros de solubilidad de los tres constituyentes de este sistema, expresados en $\text{MPa}^{0,5}$, son los siguientes [Néel, 1997]:

$$\delta (\text{PDMS}) = 18,6 \quad \delta (\text{Agua}) = 47,9 \quad \delta (\text{CHCl}_3) = 19$$

Estos valores indican que el polímero PDMS presenta una alta afinidad por el soluto orgánico. Por otra parte, puede observarse que los parámetros que caracterizan al agua y al cloroformo son tan diferentes que esto se traduce en una incompatibilidad entre los dos líquidos, que se manifiesta por el hecho de que solo son parcialmente miscibles.

❖ Módulos de pervaporación

Todos los tipos de módulos conocidos en el ámbito de las tecnologías de membranas han sido usados en pervaporación. En principio es posible recurrir a las diversas variantes que son las configuraciones planas (en placas), espiral, tubular y fibras huecas. Un análisis de las ventajas e inconvenientes de cada geometría se presenta en la Tabla 1.8. Se puede observar que no hay una configuración que sea la solución

única a todos los problemas. Por ejemplo, en los módulos en espiral o de fibras huecas es posible tratar corrientes acuosas diluidas en solutos orgánicos, pero es muy difícil hacerlo con mezclas de altas concentraciones a temperaturas elevadas, puesto que resultan agresivas para las resinas utilizadas para ensamblar estos módulos.

Tabla 1.8. Ventajas e inconvenientes de los diferentes módulos empleados en pervaporación

Tipo de Módulo	Ventajas	Inconvenientes
Plano (en placas)	<ul style="list-style-type: none"> • Buena fluidodinámica, tanto en la zona de alimentación como del permeado. • Poco volumen de carga líquida inmovilizada • Buen acceso a las membranas 	<ul style="list-style-type: none"> • Equipos poco compactos (superficie de transporte entre 200 y 500 m²/m³). • Estanqueidad difícil de asegurar. • Costo de inversión elevado.
Espiral	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada superficie de transporte (1000 a 1500 m²/m³) • Buena fluidodinámica, tanto en la zona de alimentación • Buena estanqueidad • Reducida inversión (50 a 70% del costo de una instalación de tipo placas-marcos). 	<ul style="list-style-type: none"> • Condiciones fluidodinámicas son desfavorables en la zona del permeado. • Difícil de utilizar para tratar mezclas líquidas orgánicas, a temperaturas elevadas. • Difícil acceso a las membranas.
Tubular	<ul style="list-style-type: none"> • Buena fluidodinámica, tanto en la zona de alimentación como del permeado. • Buen acceso a las membranas. • Estanqueidad correcta. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja relación S/V entre la superf. de la membrana y el volumen del líquido presente en el tubo de diámetro D. ($S/V=4/D$). • Equipos muy poco compactos (superficie de transporte del orden de 150 m²/m³). • Costo de inversión elevado.
Fibras huecas	<ul style="list-style-type: none"> • Equipos compactos (superficie de transporte comprendida entre 1.000 y 10.000 m²/m³). • Costo de inversión relativamente bajo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Poco utilizable en contacto con cargas orgánicas calientes, a causa de la sensibilidad de las resinas empleadas para ensamblar las fibras. • Importante pérdida de carga del fluido que circula por el interior de las fibras. • Imposibilidad de acceder a las membranas.

Introducción

De una forma general, se puede decir que la elección de un tipo de módulo deberá orientarse a aquella configuración que permita mantener en un nivel aceptable los fenómenos de polarización de concentración y temperatura, las pérdidas de carga en la alimentación y en el permeado, y que tenga un bajo costo por área de membrana.

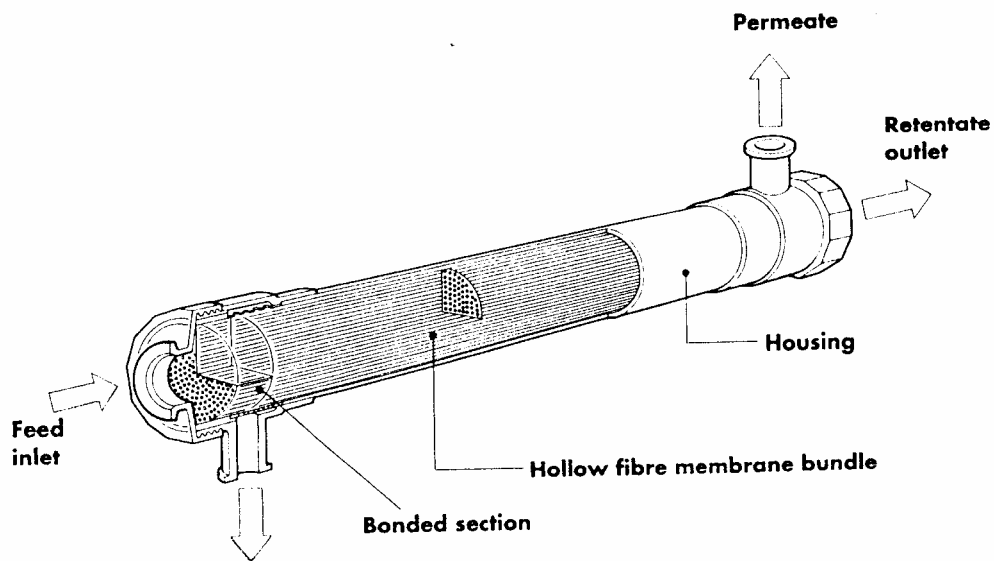


Figura 1.11. Módulo de fibras huecas

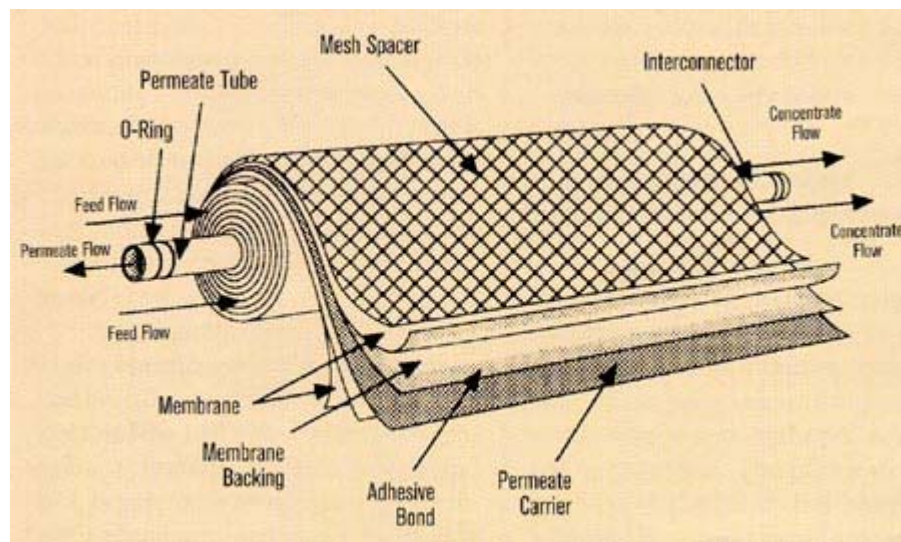


Figura 1.12. Módulo en espiral

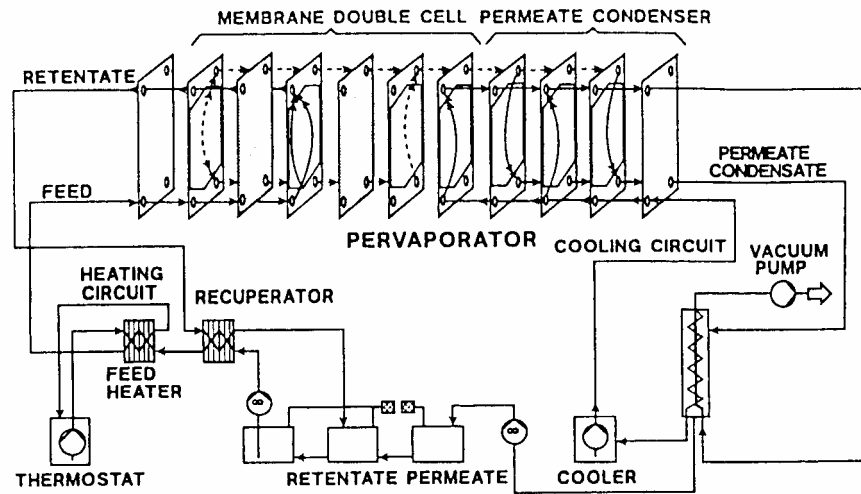


Figura 1.13. Sistema de pervaporación con módulos de configuración plana, tipo “placas y marcos”, fabricado por Lurgi GmgH [Sander y Soukup, 1988].

A continuación se incluye un resumen de los artículos publicados en los últimos años, en lo referente a la pervaporación de disoluciones acuosas de compuestos organoclorados volátiles (Tabla 1.9).

1. Tabla 1.9. Antecedentes sobre la pervaporación de disoluciones acuosas de compuestos organoalcohólicos volátiles.

REFERENCIA	SOLUTO	MATERIAL DE LA MEMBRANA	CONFIGURACIÓN
Bennett et al. (1997)	Cloroformo	PDMS PDMS + grupos funcionales	Membranas planas en una celda agitada
Blume y Baker (1987)	Cloroformo. 1,1,2-Tricloroetano	PDMS	Módulos en espiral
Brun et al. (1985b)	Cloroformo	NBR SBR	Membranas planas
Côte y Lipski (1988)	Tricloroetileno. Tetraclorometano	PDMS	Módulo de fibras huecas
Crowder y Cussler (1998)	Cloroformo	PDMS homogéneas PDMS sobre soporte microporoso de polisulfona	Membranas planas Fibras huecas
Das et al. (1998)	Tricloroetileno	PDMS sobre soporte microporoso de polipropileno	Módulo de fibras huecas con alimentación del lado de la carcasa
Dotremont et al. (1993, 1994)	Cloroformo. Diclorometano. Tricloroetileno. Diclороetano. Tricloroetano. 1-Cloropropano. 2-Cloropropano	PDMS PDMS + Zeolitas	Membranas planas en una celda de flujo radial
Goethaert et al. (1993)	Cloroformo. Tricloroetileno	PDMS PDMS + Zeolitas	Membranas planas en una celda de flujo radial
Hickey y Gooding (1994a)	Diclorometano	PDMS	Módulos en espiral
Hickey y Gooding (1994b)	Diclorometano. Cloroformo. Diclороetano. Tricloroetileno.	PDMS	Membranas planas en una celda con entrada tangencial del fluido.

REFERENCIA	SOLUTO	MATERIAL DE LA MEMBRANA	CONFIGURACIÓN
Ji et al. (1994a)	Diclorometano. 1,1,1-Tricloroetano.	PDMS PEBA Poliuretano	Membranas planas
Ji et al. (1994b)	Diclorometano. 1,1,1-Tricloroetano.	PDMS PEBA Poliuretano	Módulos de fibras huecas
Jian y Pintauro (1993)	Cloroformo	PVDF asimétricas	Membranas planas
Jian y Pintauro (1997)	Cloroformo	PVDF asimétricas	Módulo de fibras huecas
Kaschemekat et al. (1988)	1,1,2-Tricloroetano	PDMS	Módulos en espiral
Lau et al. (1997)	Diclorometano. Cloroformo 1,2-dicloroetano	Oligosilil-estireno-PDMS	Membranas planas
Lee Y.M. et al. (1989)	Cloroformo	PDMS PVDF PVDMS	Membranas planas
Lipski y Côté (1990)	Tricloroetileno	PDMS	Módulo de fibras huecas
Nakagawa y Kanemasa (1995)	1,1,2-Tricloroetano. Tricloroetileno. Tetracloroetileno	Poliacrilatos	Membranas planas
Nguyen y Nobe (1987)	Cloroformo. Diclorometano	PDMS	Módulos de fibras huecas
Nijhuis et al. (1991)	Tricloroetileno	PDMS homog. y compuestas EPDM Polyoctamer (OT)	Membranas planas

REFERENCIA	SOLUTO	MATERIAL DE LA MEMBRANA	CONFIGURACIÓN
Pereira et al. (1998)	Diclorometano, Cloroformo, Tricloroetileno	EPDM sobre soporte de polisulfona	Membranas planas
Psaume et al. (1988)	Tricloroetileno	PDMS	Módulo de fibras huecas
Schnabel et al. (1998)	Cloroformo	PDMS	Fibras huecas en módulos rectos y en arrollamientos en espiral
Urriaga et al. (1999a)	Cloroformo	PDMS	Módulo de fibras huecas
Urriaga et al. (1999b)	Cloroformo	PDMS + Zeolitas	Membranas planas en una celda de flujo radial
Viswanathan et al. (1995)	Tricloroetileno, 1,1,1-Tricloroetano	PDMS sobre soporte microporoso de polisulfona	Módulo de fibras huecas
Watson y Payne (1990)	Cloroformo	PDMS	Membranas planas
Wijmans et al. (1990)	1,1,2-Tricloroetano	PDMS	Módulos en espiral
Yamaguchi et al. (1994)	Cloroformo, Tricloroetileno.	Poliacrilatos sobre soporte de polietileno	Membranas planas
Yamaguchi et al. (1996)	1,1,2-Tricloroetano	Poliacrilatos sobre soporte de polietileno	Membranas planas
Zhu et al. (1983)	Cloroformo, 1,2-Dicloroetano.	PVAc sobre polisulfona PTFE / PVAc	Membranas planas

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallarán los aspectos referentes a reactivos, método analítico y equipos experimentales utilizados durante la realización de este trabajo. Además se indicará la secuencia de pasos seguidos durante la ejecución del procedimiento experimental.

2.1. REACTIVOS

Para la preparación de las disoluciones acuosas de alimentación, así como de las disoluciones patrones para análisis, se utilizó reactivos de calidad analítica (p.a), los cuales fueron empleados tal como los suministra el fabricante, es decir sin purificación posterior. Las características y algunas de las propiedades físicas más importantes indicadas por los suministradores, que resultan de interés para este trabajo, se muestran en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Características y propiedades de los reactivos utilizados

	Cloroformo	Diclorometano	Tricloroetileno
Suministrador	Merck	Panreac	Panreac
Riqueza mínima (GC)	99,4 %	99,8 %	99,5 %
Masa molecular (g/mol)	119,38	84,93	131,39
Densidad relativa 20/4	1,488	1,325	1,46
Solubilidad en agua a 20°C (g/l)	8	20	1,1
Punto de ebullición (°C)	61	39,75	86,7
Punto de fusión (°C)	- 63	- 95	- 84,8
Calor latente vap. (kJ/kg)	263	329	240
Presión de vapor a 20°C (hPa)	210	453	77
Nº identificación CAS	67-66-3	75-09-2	79-01-6
Abreviatura	TCM	DCM	TCE

En el Anexo 1 se presenta otra tabla donde se describen con más amplitud las propiedades físicas, tanto de estos como de otros compuestos organoclorados de interés por ser de la misma familia química.

El agua empleada en la preparación de las disoluciones es, según los casos:

- ◆ Agua desionizada, obtenida en un equipo Elix 3 (Millipore), para la preparación de la fase acuosa de alimentación utilizada en pervaporación.
- ◆ Agua desionizada ultrapura, obtenida en un equipo Milli-Q Plus (Millipore), para la preparación de disoluciones estándar y dilución de muestras experimentales

Cabe destacar que se ha constatado la calidad de ambos tipos de aguas, y en ambos casos no acusan la presencia de compuestos organoclorados, incluso a nivel de partes por billón (ppb). El uso de agua desionizada ultrapura está motivado por la intención de preservar la integridad del equipo analítico (GC).

En los experimentos de pervaporación, la concentración inicial de los solutos más frecuentemente utilizada fue de 500 mg/l para cloroformo y diclorometano, y de 250 mg/l para tricloroetileno. A pesar de que estos niveles de concentración están muy por debajo de los límites de solubilidad de los respectivos compuestos, el proceso de disolución en agua es lento y por ello se ha recurrido a la agitación magnética moderada.

Teniendo en cuenta la alta volatilidad de estos compuestos orgánicos, debe tenerse mucho cuidado al preparar sus disoluciones. Para evitar el problema en la medida de lo posible, se utilizaron jeringas con un volumen de 1 ml, terminadas en forma de aguja muy delgada, para medir los volúmenes necesarios de cada soluto.

2.2. MÉTODO ANALÍTICO

Para el análisis del contenido en compuestos organoclorados de las muestras se ha empleado la técnica de cromatografía de gases. El procedimiento está basado en una técnica DAI-GC-ECD, cromatografía de gases con inyección acuosa directa y

detector de captura de electrones, la cual es ampliamente usada para la determinación de trihalometanos en aguas potables [APHA-AWWA-WEF, 1995].

Las ventajas más importantes de una técnica DAI-GC son la simplicidad, elevada rapidez de análisis, fácil automatización, la eliminación del uso de disolventes y la etapa de preparación de muestras, la cual es laboriosa generalmente. Debido a los pequeños volúmenes de la muestra original inyectada (1 μ l), los límites de detección del procedimiento basado en DAI son relativamente altos. Cuando el procedimiento DAI-GC se combina con ECD (sistema de detección muy sensible a los compuestos halogenados) se pueden satisfacer los requerimientos de muchos protocolos para el análisis de trazas de organohalogenados, si se dispone de una columna que asegure la separación simultánea del agua y de todos los analitos de interés [Wolska et al., 1998].

El equipo empleado en la realización de los análisis es un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 Series GC System, equipado con AutoSampler HP 7673.

Preparación de la muestra:

- ◆ Al momento de extraerse la muestra, durante la experimentación, se procede a realizar la dilución que se considere conveniente, de modo que en la muestra diluida la concentración del organoclorado se encuentre en el rango de 1,5 a 3 mg/l preferentemente.
- ◆ Para contener las muestras diluidas se emplearon viales de vidrio (2 ml) con tapa a rosca y septum recubiertos con Teflon por el lado en contacto con el líquido. Los viales fueron llenados completamente (sin espacio de cabeza) con el fin de evitar cualquier posible evaporación de compuestos volátiles hacia la fase gas por encima de la muestra.
- ◆ Las muestras se transfieren al autosampler sin preparación adicional.
- ◆ Las muestras fueron analizadas inmediatamente, salvo escasas excepciones, pudiendo ser almacenadas por un máximo de 5 días a 4 °C.

Características de la instrumentación

El inyector automático HP 7673 trabaja con una microjeringa de 10 μl de capacidad total. El volumen inyectado es de 1 μl y la inyección se efectúa en la modalidad *cool on-colum*. Este inyector introduce la muestra líquida directamente en una columna semicapilar. Para ello, tanto el inyector como el horno deben estar fríos durante la inyección, por debajo del punto de ebullición del disolvente. Como la muestra no se vaporiza inmediatamente en el inyector, se minimizan los problemas de discriminación y alteración de la muestra. Se usa helio como gas portador, operando a un flujo constante de 2,6 ml/min.

En inyección directa, un problema clave es la rápida elución del agua. Este problema podría afectar a la separación de agua de los organoclorados y la exactitud analítica [Dingyuan y Jianfei, 1991]. Como solución se adoptó una precolumna desactivada (*retention gap*) de 5 metros de longitud (HP 19095 - 60610), insertada antes de la columna semicapilar (model HP 19095Z - 123). La columna está recubierta en su interior con una película relativamente gruesa de una fase estacionaria no polar. Las películas gruesas se utilizan con analitos muy volátiles, debido a que tales películas retienen más tiempo a los solutos, y así proporcionan un mayor tiempo para que pueda tener lugar la separación.

Las características de la columna son las siguientes:

Fase estacionaria: HP-1 Crosslinked Methyl Siloxane

Longitud nominal: 30 m

Diámetro nominal: 530 μm

Espesor de película: 2,65 μm

Esta selección permite una adecuada separación de los compuestos organoclorados y una rápida elución del agua.

Desde el momento de la inyección, la temperatura programada del horno sigue una rampa desde 50 $^{\circ}\text{C}$ hasta 150 $^{\circ}\text{C}$, con un régimen de incremento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y a continuación permanece a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos más, con lo que el tiempo total de cromatograma es de 15 minutos.

Este equipo analizador está equipado con un detector de captura de electrones (ECD) del tipo ^{63}Ni operando a 300 °C. Los detectores ECD se fundamentan en la creación de una corriente de fondo de origen radioactivo. Se utilizan como detectores de muy alta sensibilidad para compuestos de afinidad electrónica elevada, debido a que éstos capturan electrones de la corriente de fondo haciéndola disminuir. Esta disminución de corriente se utiliza como medida de la cantidad de sustancia que atraviesa al detector en un momento dado [Zlatkis y Poole, 1980; Skoog y Leary, 1994].

Existen dos tipos de detectores ECD muy utilizados, los de ^{63}Ni y los de ^3H . La principal ventaja del detector de ^{63}Ni frente al de ^3H radica en que es apto para trabajar a mayor temperatura, lo cual permite analizar compuestos menos volátiles y reduce el nivel de contaminación de la fuente radioactiva, aunque a expensas de una menor linealidad de respuesta [Willard et al., 1991; Skoog y Leary, 1994].

El gas auxiliar (*makeup*) entra en el detector cerca del final de la columna. Su propósito es acelerar el paso de los picos por el detector (especialmente con columnas capilares) de manera que la separación lograda en la columna, no se pierda al volver a mezclarse los compuestos en el detector. El flujo de *makeup* debe ser suficiente para obtener picos estrechos, pero no demasiado grande de manera que cause una pérdida de sensibilidad en el detector [Soniassy, Sandra y Schlett, 1994; Jennings y Shibamoto, 1980]. Es por ello que se emplea una corriente de N_2 (alta pureza) a un régimen de flujo constante de 60 ml/min.

La señal emitida por el detector es procesada por la unidad ChemStation, la cual efectúa la integración y tratamiento de los datos. El cálculo cuantitativo está basado en el área de los picos.

Para efectuar la calibración se prepara una serie de disoluciones estándar, con composiciones en el intervalo 1 - 5 mg/l, rango en el cual está verificada la linealidad de respuesta del detector. En la preparación de los estándares se empleó agua desionizada ultrapura (Milli-Q Plus) y reactivos de grado analítico, utilizándose una microjeringa Hamilton de 25 μl para medir las cantidades necesarias de los reactivos, y una micropipeta automática para hacer las correspondientes diluciones.

Los parámetros característicos del método utilizado se indican en la Tabla 2.2. Por otra parte, en la figura (2.1) puede observarse un cromatograma típico de una disolución de 3 compuestos organoclorados en agua. Los tiempos medios de retención han sido:

agua (disolvente): 3,70 min

diclorometano: 4,95 min

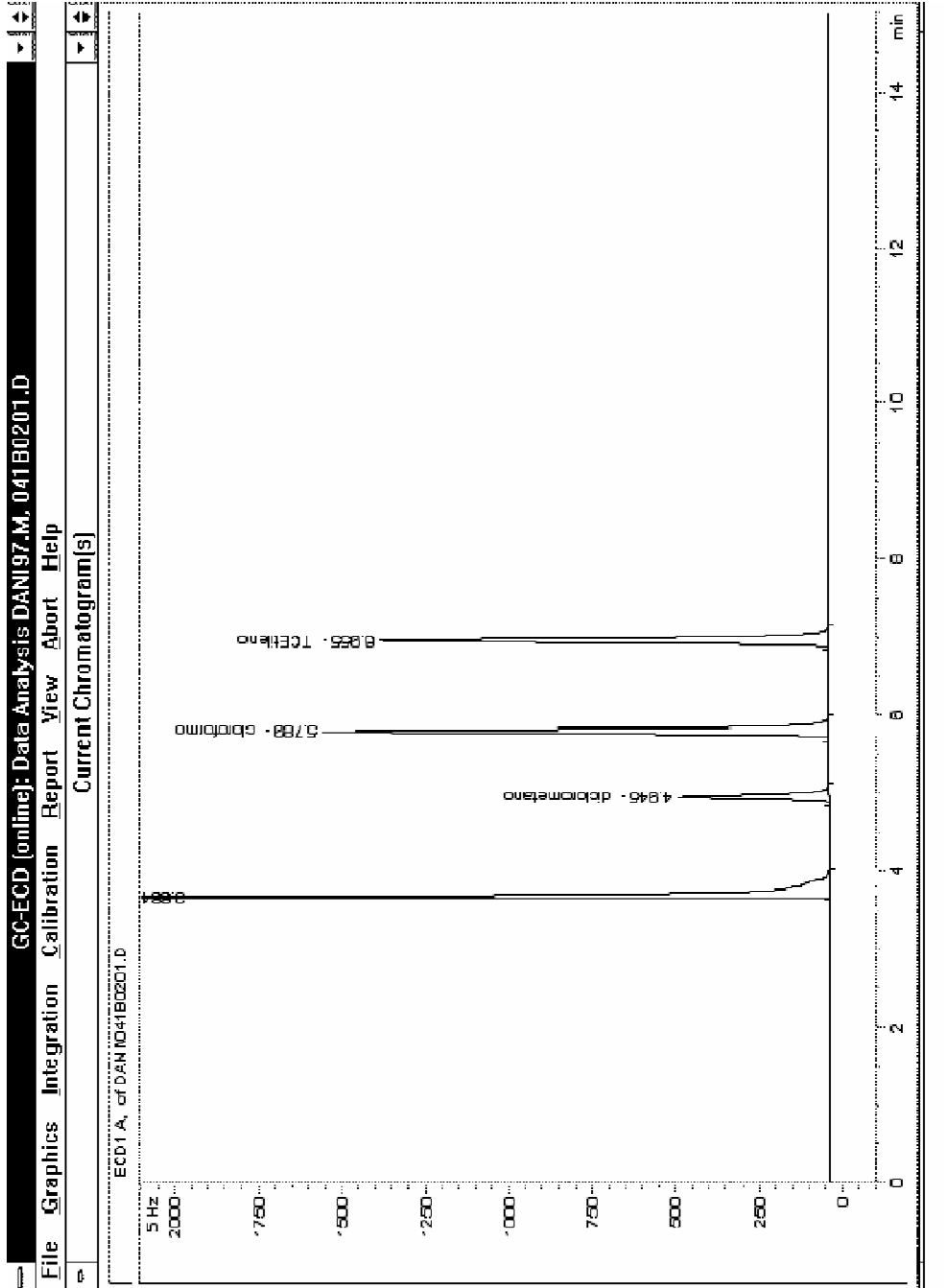
cloroformo: 5,80 min

tricloroetileno: 6,95 min

Puede observarse una muy buena resolución de los picos, y además es de destacar que la respuesta del detector, ante una misma concentración de analitos, aumenta exponencialmente con el número de átomos de cloro en la molécula.

Tabla 2.2. Método analítico utilizado para el análisis de compuestos organoclorados en disolución acuosa mediante cromatografía de gases

Equipo HP 6890 Series GC System	
Características	
HORNO	Temperatura inicial: 50 °C Tiempo inicial: 0,00 min. Temperatura máxima: 300 °C Tiempo de equilibrado: 3,00 min. Rampa: <ul style="list-style-type: none">• Aumento de temperatura: 10 °C/min.• Temperatura final: 150 °C• Tiempo final: 15,00 min. Post-run: <ul style="list-style-type: none">• Temperatura: 250 °C• Tiempo: 5 min. Tiempo total del análisis: 20,00 min
INYECTOR	Automático Inyección: <i>cool on column</i> Portal de inyección: <i>back inlet</i> Modo de operación: <i>oven track</i> Gas portador: helio Presión: 2,1 psi
COLUMNA	Columna capilar Modelo: HP 19095Z – 193 HP-1 Methyl siloxane Temperatura máxima: 300 °C Longitud nominal: 30 m Diámetro nominal: 530 µm Espesor nominal: 2,65 µm Modo de operación: flujo constante Flujo de gas portador: 2,6 ml/min Presión inicial nominal: 2,1 psi Velocidad promedio: 20 cm/seg Entrada: <i>back inlet</i> Salida: <i>front detector</i>
DETECTOR (ECD)	Temperatura: 300 °C Flujo de purga en el ánodo: 6,0 ml/min Modo: flujo constante del gas auxiliar (<i>makeup</i>) Flujo del gas auxiliar: 60 ml/min. Gas <i>makeup</i> : nitrógeno Ajuste de offset: 45,0



1. Figura 2.1. Cromatograma típico de una solución acuosa conteniendo diclorometano, cloroformo y trichloroetano.

2.3. EQUIPOS EXPERIMENTALES

2.3.1. EQUIPO DE PERVAPORACIÓN CON UNA CELDA DE FLUJO RADIAL

El equipo experimental utilizado para los distintos experimentos realizados con membranas planas en la celda de flujo radial se muestra esquemáticamente en la figura (2.2). La instalación está formada básicamente por un sistema de pervaporación estándar, que fue suministrado por G.F.T. (Sulzer Chemtech) y al que fue necesario modificar algunas características para adaptarlo a las necesidades operativas.

Durante los experimentos, la fase acuosa de alimentación es bombeada desde el tanque de alimentación, pasa por el rotámetro, en la celda se pone en contacto con la membrana, y desde allí es recirculada al tanque. La cara posterior de la membrana se mantiene bajo un nivel de vacío apropiado, proporcionado por una bomba de vacío. El permeado en fase vapor es recogido en el sistema de condensación, que se encuentra situado entre la celda y la bomba de vacío.

El material de todos los elementos en contacto con el agua residual sintética es acero inoxidable AISI 316L, mientras que todos los sellos y juntas están hechos de Teflon o Viton. Todos los accesorios de tuberías pertenecen a la serie Gyrolok de Hoke Inc.

El tanque de alimentación tiene forma cilíndrica, con una capacidad de 2 litros, y cuenta con una camisa para intercambio de calor. En la parte superior está cerrado por una tapa roscada con una junta de Teflon para asegurar la estanqueidad. En dicha tapa van insertados cuatro elementos:

- ◆ Una tubería para ingresar la alimentación, provista con un embudo de Teflon y válvula de cierre, y comunicada por una conexión en T con una válvula de seguridad (Hoke 6532 G6YMMI, regulable en el rango 20 – 75 psi).
- ◆ La tubería de retorno de la alimentación desde la celda de membranas.
- ◆ Un termómetro analógico (Gulbinat).

- ◆ Una tubería con válvula de cierre para permitir la purga de aire.

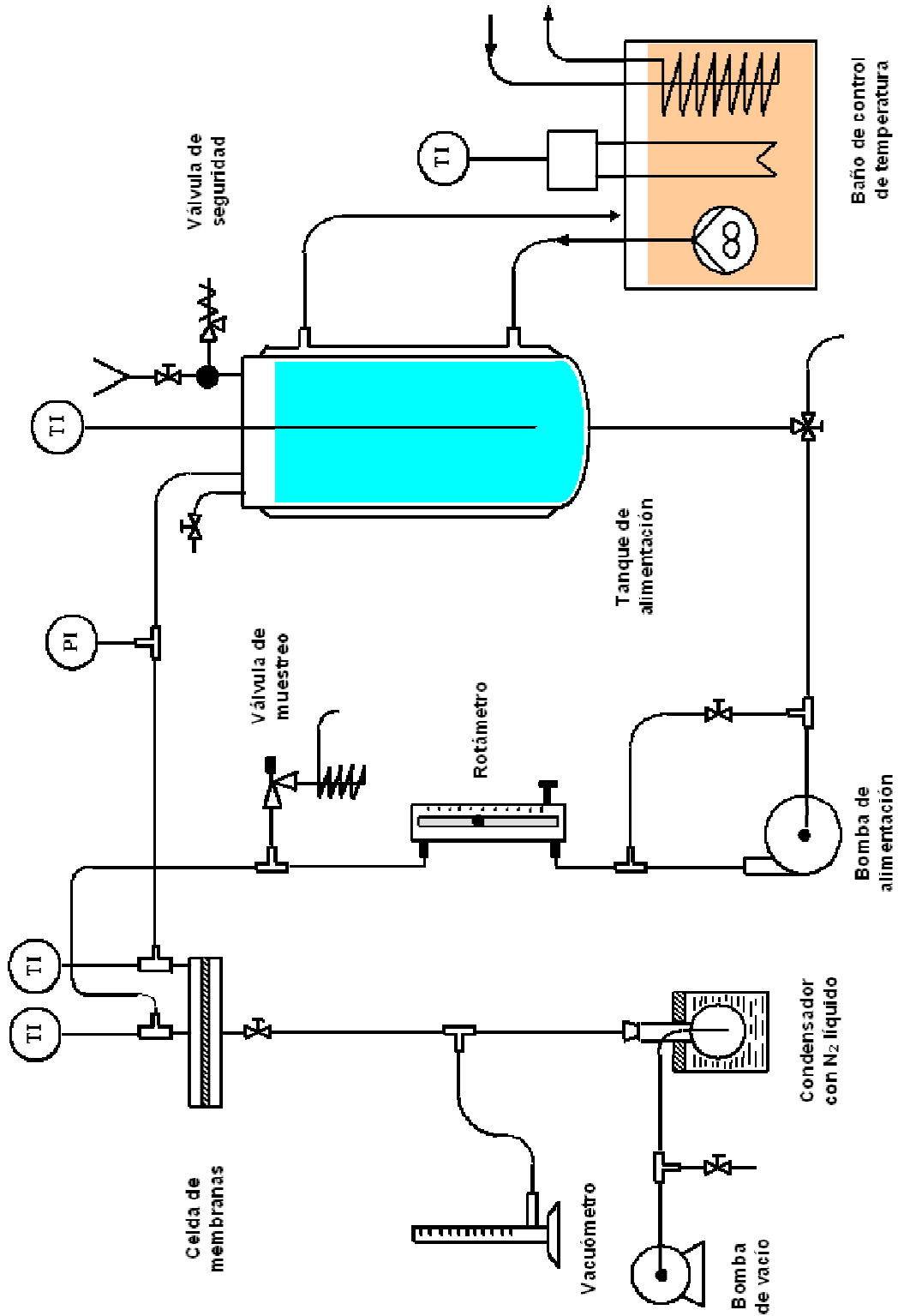
Durante todos los experimentos se mantiene constante la temperatura de operación. La temperatura de la alimentación se controla bombeando a través de la camisa un fluido de transferencia térmica (etilenglicol) desde un baño termostatzado (DC3-B3, Haake, Germany). Este circulador-calefactor cuenta con una potencia calefactora de 1500 W. Para los experimentos realizados a temperaturas por debajo de 40°C se requiere refrigerar la fase acuosa de alimentación para compensar la energía aportada por la bomba de alimentación, para lo cual se ha usado, según los casos, tanto agua corriente como un baño criogénico (*Polyscience digital temperature controller*, model 9510).

Para impulsar la corriente de alimentación a través de la instalación, el equipo cuenta con una bomba centrífuga, cuya característica más destacable es el hecho de estar acoplada magnéticamente al motor. La ausencia de empaquetaduras garantiza la estanqueidad en la carcasa, lo cual es muy importante cuando se manipulan disoluciones conteniendo compuestos volátiles. La bomba ha sido suministrada por Speck (SPY -2071) y tiene las siguientes características:

- ◆ Potencia: 0,25 kW. Motor eléctrico de 2850 rpm.
- ◆ Suministro eléctrico: 230 voltios (CA).
- ◆ Conexiones: Aspiración: conexión roscada ¾" (rosca ISO)
 Impulsión: conexión roscada ¾" (rosca ISO)
- ◆ Caudal máximo: 17 l/min. Altura máxima: 35 m.

Para regular el caudal de fluido impulsado por la bomba se ha dispuesto un *by-pass* entorno a la bomba provisto de una válvula esférica, que permite modificar la fracción de fluido que pasa por la bomba.

Para medir los caudales de la fase acuosa se ha incorporado un rotámetro equipado con una válvula de aguja para regulación del flujo. Este rotámetro fue suministrado por Tecfluid, con un flotador de acero inoxidable y permite medir caudales desde 1 l/min hasta 10 l/min.



1. Figura 2.2. Esquema del equipo experimental utilizado en los experimentos con membranas planas

El sistema de pervaporación cuenta con una válvula para muestrear la corriente de alimentación. Se trata de una válvula de aguja cuya descarga está conectada a un capilar con forma de serpentín. Puesto que en ocasiones puede operarse a temperaturas un tanto elevadas, se debe ser cuidadoso al recoger las muestras de alimentación. Para minimizar las pérdidas de VOCs, se utilizó un vaso apropiado conteniendo agua fría como líquido refrigerante y se colocó de tal forma que el capilar en espiral quedara inmerso en el agua fría. Al momento de tomar una muestra, se abre lentamente la válvula, se desechan los primeros 10 ml y a continuación se recoge un pequeño volumen de muestra, puesto que solo se ocupan 0,5 ml tomados con micropipeta automática para realizar las diluciones con vistas al análisis cromatográfico.

Un esquema de la celda utilizada para alojar a las membranas planas se presenta en la figura (2.3). La celda construida completamente en acero inoxidable torneado está formada por dos cuerpos de forma circular, con una configuración semejante a la de “placas y marcos”. La membrana está soportada por un disco de metal sinterizado y la celda queda sellada herméticamente por medio de una junta tórica de un material fluor-elastómero (Kalrez, Dupont), estando el cierre asegurado por cuatro bulones exteriores. El área útil de membrana resultante es de 0,0178 m².

Es importante destacar que la circulación del fluido por el interior de la celda es análoga a la circulación entre placas paralelas, pero en nuestro caso la distancia entre placas varía moderadamente como una función de la posición radial, donde la altura del canal está dada por:

$$b(r) = -0,16 * r + 0,0132 \quad (2.1)$$

La corriente de alimentación circula radialmente dentro de la celda. Es decir, ingresa por el centro del compartimento de alimentación y sale por un canal circular ubicado en el perímetro de la celda.

Debido a la forma y dimensiones de la celda, el movimiento de un fluido dentro de ella queda restringido al régimen laminar, para velocidades que impliquen una caída

de presión aceptable. Puede observarse que la velocidad del fluido cambia con la posición radial y por tanto no existe un número de Reynolds único para toda la celda.

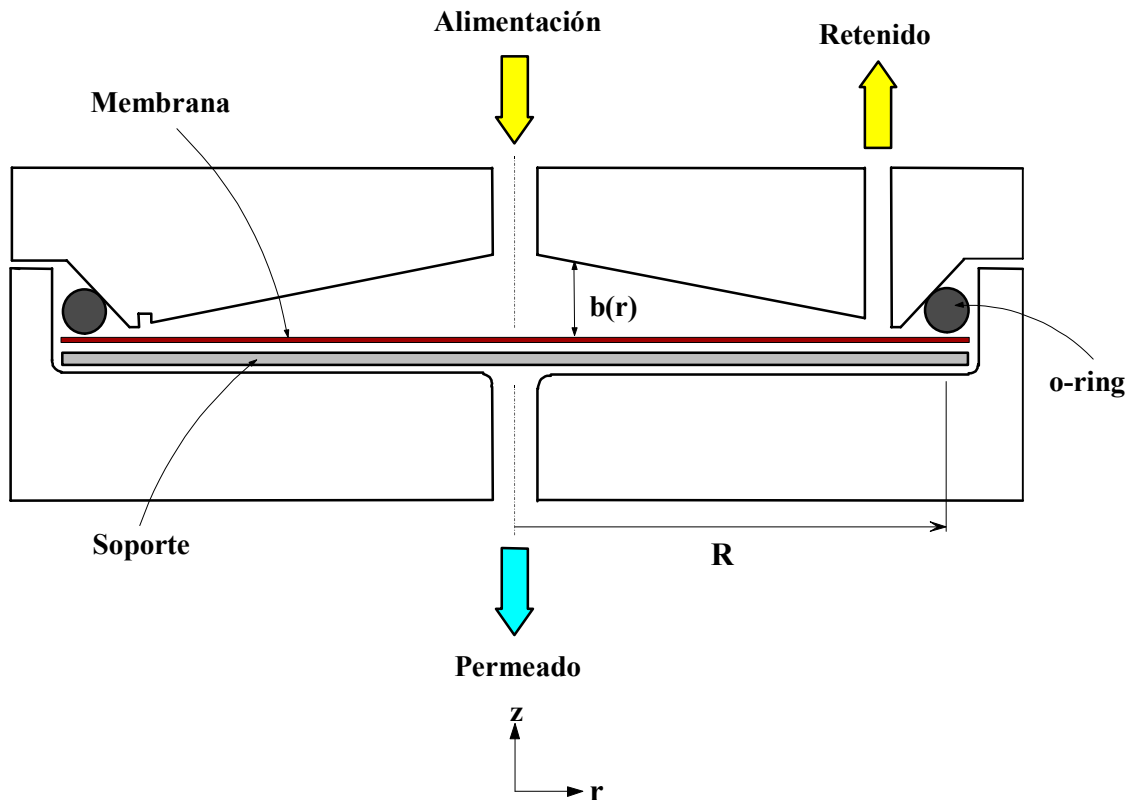


Figura 2.3. Esquema de la celda de pervaporación con flujo radial (sección transversal)

Área específica de membrana:

$$A_e = \frac{A_m}{V^c} = \frac{\pi R^2}{\frac{1}{3} * \pi R^2 * b_{r=0}} = \frac{3}{b_{r=0}} = \frac{3}{0,0132 \text{ m}} = 227 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$$

Puesto que la pervaporación se caracteriza por ser una operación endotérmica, resulta importante poder cuantificar la disminución de temperatura al pasar por la celda. Para ello se dispone de dos sondas de temperatura en forma de termopares (Ni Cr / Ni Al – Tipo K; Thermocoax, Philips) ubicadas una en el punto de entrada del fluido

a la celda y la otra en el punto de salida, y están conectadas ambas sondas a un termómetro digital (GTH 1100/2 – DIF; Greisinger electronic GmbH) que permite ver alternativamente las temperaturas individuales o la diferencia de temperatura entre ambos puntos. Cabe destacar que en los experimentos realizados no se observó ningún ΔT y esto se debe a los bajos flujos de permeado en relación a los caudales de la corriente de retenido, lo que lleva a que el calor latente absorbido por las moléculas de permeado no se traduce en un cambio significativo de la entalpía de la corriente de retenido.

En la tubería de retorno de la corriente de retenido al tanque de alimentación se ha incorporado un manómetro. La instalación está diseñada contemplando la posibilidad de trabajar con presiones de hasta 3 bar, en particular si se trabaja con líquidos volátiles a temperaturas elevadas. Sin embargo, en los experimentos realizados en este trabajo la presión del sistema se mantuvo muy próxima a la presión atmosférica.

Para mantener un nivel de vacío apropiado en la cara posterior de la membrana, del orden de 1 – 2 mmHg (presión absoluta), se adoptó una bomba de vacío de paletas rotativas lubricada por aceite, suministrada por Telstar S.A., modelo 2P-3. Sus características más importantes son:

- ◆ Vacío máximo: 8×10^{-4} mbar (sin *gas ballast*)
- ◆ Caudal de aspiración nominal: 3 m³/h
- ◆ Potencia del motor (220 V, II): 0,25 CV
- ◆ Tolerancia al vapor de agua: 25 mbar

Una bomba sencilla de paletas deslizantes se compone de un rotor ranurado montado asimétricamente en una carcasa prácticamente circular. Las paletas rígidas están montadas en dichas ranuras del rotor por las que se deslizan en dirección radial (figura 2.4). Normalmente son impulsadas hacia el exterior por la acción de la fuerza centrífuga desarrollada por la rotación, si bien dicho movimiento radial puede estar asistido por la acción de un resorte o por la presión aplicada en la base de cada paleta. El cierre está asegurado por las paletas que se desplazan manteniendo un contacto de rozamiento a lo largo de la superficie interna de la carcasa; el espacio

entre paletas adyacentes configura cámaras cuyo volumen aumenta y disminuye progresivamente de manera alternativa. La boca de aspiración está localizada en un punto próximo a aquel en el que la cámara tiene su máximo volumen; la depresión que en ella se produce da lugar a la aspiración del fluido que después es transportado por la cámara hasta que ésta llega al orificio de descarga por donde se impulsa a medida que el volumen de la cámara se va reduciendo. La carcasa tiene una forma real tal que promueve la aceleración uniforme de las paletas, al mismo tiempo que evita su agarrotamiento, a fin de lograr el máximo rendimiento. La lubricación de la bomba se consigue mediante circulación interna del aceite.

Además la bomba cuenta con un dispositivo denominado “*gas ballast*” que permite una entrada controlada de aire en la cámara de expulsión que evita la condensación de vapores.

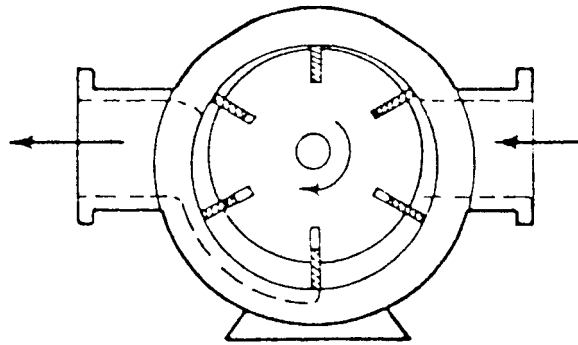


Figura 2.4. Esquema de una bomba de vacío de paletas deslizantes

Para medir el nivel de vacío que se alcanza en la zona de permeado se emplea un vacuómetro de tubos concéntricos con mercurio, modelo Afora 8100. Este aparato permite medir presiones absolutas desde 1 hasta 180 mmHg. Es importante que la medición de presión se realice lo más próximo posible a la cara posterior de la membrana, por ser éste el dato que resulta de interés, ya que en este punto el nivel de vacío puede ser inferior al logrado a pie de bomba, a causa de las pérdidas de carga en el condensador, tuberías y accesorios.

Para condensar los vapores de permeado se utilizó una trampa de vidrio con una capacidad de 50 ml, la cual se sumergía en un vaso Dewar con nitrógeno líquido. Los resultados obtenidos indican la imposibilidad de retener con este dispositivo la totalidad de la masa de VOCs presentes en el permeado. Esta situación coincide con lo observado por otros autores [Visvanathan et al., 1995; Crowder y Cussler, 1998]. Por ejemplo, en el caso de los experimentos realizados con disoluciones de cloroformo se encontró que las cantidades de cloroformo retenidas en el condensador correspondían en término medio a un 70 % de lo que podría esperarse de acuerdo al balance de materia. Por tal motivo, el seguimiento del proceso se hizo midiendo la evolución de la concentración de soluto en el tanque de alimentación.

Características de la membrana plana utilizada

Todos los experimentos en la celda de flujo radial fueron realizados con una membrana plana con estructura de tipo compuesta, suministrada por GFT (Sulzer Chemtech) con la referencia Pervap 1070.

La membrana compuesta está formada por 3 capas [Brüschke, 1997]:

- Una capa densa (no porosa) del polímero polidimetilsiloxano (PDMS) con el agregado de 80 % de zeolitas hidrófobas. Su espesor es de alrededor de 15 micrómetros. Esta capa es la responsable de la selectividad del proceso.
- Una capa soporte formada por una subestructura porosa de acrilonitrilo con un espesor aproximado de 0,1 mm. Presenta una estructura de poros asimétrica con un diámetro mínimo de alrededor de 20 nanómetros.
- Un tejido soporte de poliéster, con un espesor aproximado de 0,1 mm y un diámetro de poros en un rango de varios micrómetros.

Un esquema de la estructura compuesta se presenta en la figura (2.5):

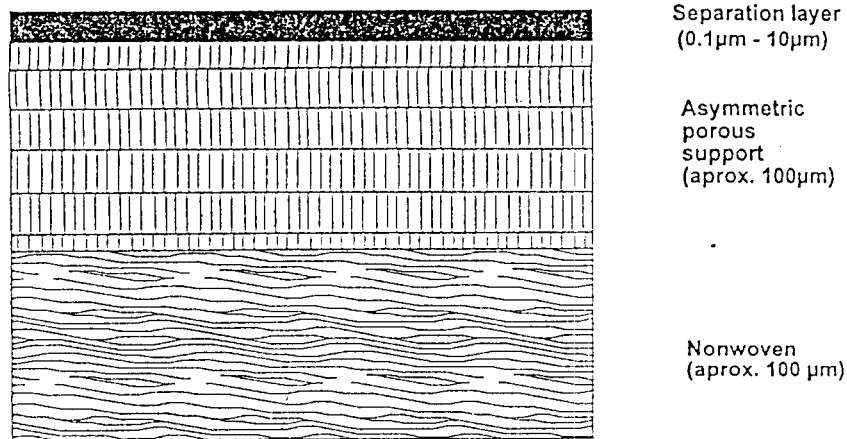


Figura 2.5. Esquema de la estructura compuesta de la membrana Pervap 1070

En cuanto a los límites de utilización de esta membrana, están dados por:

- Máxima temperatura en operación continua: 80 °C.
- Máxima temperatura por cortos períodos de tiempo: 90 °C.
- Máxima concentración de comp. orgánicos en la alimentación: 50 % (orgánicos miscibles con agua).
- Compuestos excluidos: disolventes apróticos (DMF, DMSO), álcalis, aminas fuertes.

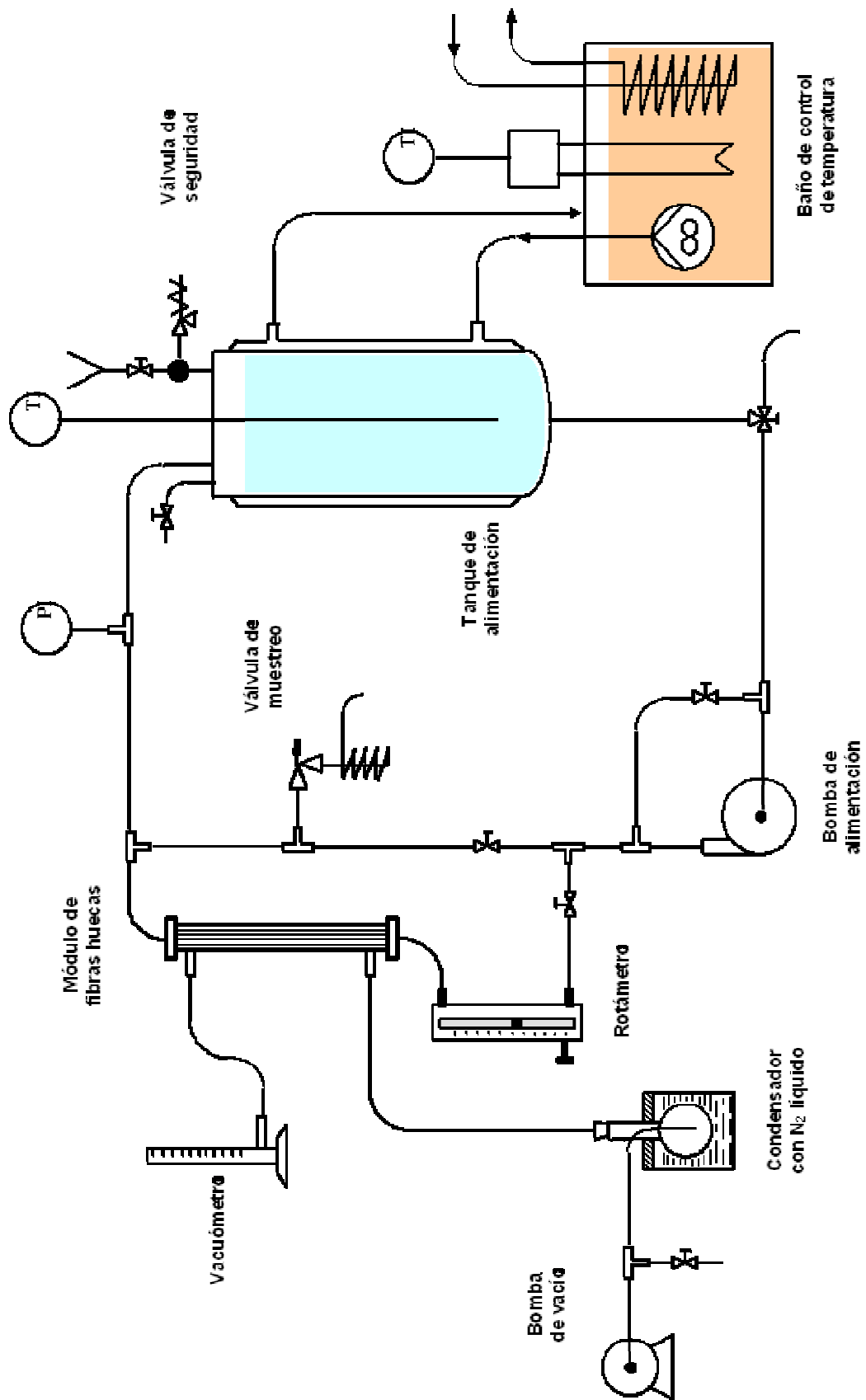
Es conocido que el acondicionamiento de las membranas de pervaporación puede tener una fuerte influencia sobre su rendimiento. Las membranas nuevas no dan los resultados óptimos inmediatamente, sino que necesitan un cierto tiempo de acondicionamiento. Este tiempo depende del tipo de membrana y de las condiciones de operación (temperatura, composición de la alimentación). En el caso de la membrana Pervap 1070 el fabricante recomienda hacer recircular la mezcla de prueba a 70 °C durante 4 horas antes de comenzar a recoger datos [GFT, 1996]. Este acondicionamiento solo es requerido cuando se usa por primera vez una membrana nueva. El propósito de este procedimiento es permitir que la membrana, que inicialmente está totalmente seca, se equilibre con el líquido de alimentación y requiere un período de tiempo en el cual la membrana cambia sus características .

Tabla 2.3. Antecedentes de la utilización de la membrana Pervap 1070 para el tratamiento de disoluciones acuosas con distintos solutos:

Tipo de soluto	Referencias
• Organoclorados	Goethaert et al. (1993); Dotremont et al. (1994).
• Disolventes orgánicos	Devine et al. (1995); Mencarini et al. (1994); Slater et al. (1997).
• Aromas	Baudot y Marín (1996); Baudot et al. (1999); Karlsson y Tragardh (1993b,1994)
• Alcoholes	Karlsson y Tragardh (1994). Jonquières y Fane (1997)

2.3.2. EQUIPO DE PERVAPORACIÓN CON UN MÓDULO DE FIBRAS HUECAS

El equipo experimental utilizado para los distintos experimentos realizados con módulos de fibras huecas se muestra esquemáticamente en la figura (2.6). La instalación está formada básicamente por los elementos descritos en el apartado anterior, donde la celda de membranas ha sido reemplazada por un módulo de fibras huecas. Puesto que los caudales de alimentación que admiten los módulos utilizados son bastante inferiores a los caudales utilizados con la celda, la corriente de alimentación proveniente de la bomba centrífuga se dividió en dos corrientes. Una de estas corrientes se hizo pasar sucesivamente a través de un rotámetro y del módulo de membranas, mientras que la segunda corriente (la fracción mayoritaria del caudal) fue reciculada directamente al recipiente de alimentación, con lo cual se consigue suficiente mezclado sin necesidad de agitación mecánica. Sobre ambas ramificaciones de la tubería se han incorporado válvulas esféricas apropiadas para poder establecer la relación de caudales que se desee, sin introducir pérdidas de carga importantes.



1. Figura 2.6. Esquema del equipo experimental utilizado en los experimentos con módulos de fibras huecas

El caudal volumétrico de alimentación a través del módulo de membranas fue monitorizado por medio de un rotámetro Fischer & Porter, modelo 10A3135N, con un flotador esférico de vidrio, que permite medir caudales de una corriente acuosa en un intervalo de 10 ml/min hasta 200 ml/min.

Características de los módulos de fibras huecas

Para la realización de los diversos experimentos fue necesario construir cuatro módulos de fibras huecas. Se emplearon fibras de PDMS suministradas por Dow Corning (*Silastic laboratory tubing*), con distintas dimensiones en cuanto a diámetro interno y espesor de pared. Las fibras fueron ensambladas dentro de una carcasa de vidrio aplicando un adhesivo a base de silicona (*Dow Corning 732*) en los extremos de las fibras. Las carcasas de vidrio presentan dos aperturas laterales con conexiones en forma de oliva, con el fin de permitir la conexión del modulo al sistema de vacío y al medidor de presión absoluta (1 – 180 mmHg).

Para corroborar los datos sobre las dimensiones de las fibras aportados por el suministrador, se hicieron varias mediciones con una lupa micrométrica Karl Zeiss. En la Tabla 2.4 se comparan los valores nominales especificados con las dimensiones reales medidas (en micrómetros):

Tabla 2.4. Dimensiones de las fibras huecas de PDMS.

	Dimensiones nominales		Dimensiones reales	
	Diám. interno	Espesor	Diám. interno	Espesor
Fibra N° 1	305	165	327,1	148,2
Fibra N° 2	635	279	656,7	252,7
Fibra N° 3	508	215	516,3	195,6
Fibra N° 4	762	444	778	433,3

Metodología Experimental

Los cuatro módulos fueron construidos con distinto número de fibras tal que para un determinado caudal los números de Reynolds correspondientes a cada uno de los módulos fuesen lo más cercanos posibles. En la Tabla 2.5 se detallan las características de los cuatro módulos:

Tabla 2.5. Dimensiones de los módulos de fibras huecas

	Número de Fibras	Fibras (μm)		Longitud módulo (m)	Area de membrana	Factor de forma (S)
		DI	Espesor			
Módulo N° 1	15	327,1	148,2	0,37	0,0057	1,405
Módulo N° 2	7	656,7	252,7	0,38	0,00549	1,348
Módulo N° 3	9	516,3	195,6	0,38	0,00555	1,343
Módulo N° 4	6	778	433,3	0,38	0,00557	1,488

Hickey y Gooding (1994b) reportaron la necesidad de tener en cuenta aquellas pérdidas de compuestos orgánicos no debidas al transporte en la membrana sino a fugas en la instalación, cuando se trabaja con disoluciones acuosas de compuestos orgánicos volátiles. Por lo tanto, en este trabajo se siguió un procedimiento experimental con el fin de verificar que las fugas debidas a la alta volatilidad de los solutos organoclorados eran despreciables. El módulo de membranas fue retirado del equipo experimental y se realizaron ensayos en blanco con disoluciones de cloroformo ($C_0 = 500 \text{ mg/l}$) en condiciones similares a los experimentos de separación, concluyéndose a partir de los ensayos realizados a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$ que no se detectaba ninguna variación cuantificable en la concentración de cloroformo en el tanque de alimentación en 3 horas de operación.

2.4. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO DE PERVAPORACIÓN

A continuación se detallan los pasos seguidos para la realización de un experimento de pervaporación con la celda de membranas planas:

- 1- Se debe disponer de una membrana que ha sido recortada con las medidas necesarias y acondicionada en la forma antes indicada. Las membranas se cortan en forma de disco con un diámetro de 158 mm empleando un *cutter* bien afilado, sobre una superficie plana, limpia y rígida. Además se deben tomar las siguientes precauciones:
 - Evitar tocar la superficie de la membrana (capa activa) con los dedos.
 - No dañar la membrana al cortarla, con perforaciones o pliegues.
 - No cortarla de un diámetro mayor porque podría resultar en la formación de pliegues.
- 2- En un matraz se preparan 2 litros de agua residual sintética con la concentración deseada.
- 3- Se pesa el balón de vidrio limpio destinado a recoger el permeado y se coloca en la trampa de condensación con nitrógeno líquido.
- 4- Estando la válvula de permeado abierta (bajo la celda), encender la bomba de vacío. Cerrar esta válvula y comprobar el vacío para verificar que no hay pérdidas.
- 5- Colocar en la celda el disco de metal sinterizado, un soporte intermedio (*fleece disc*) y el disco de la membrana Pervap 1070. Se abre lentamente la válvula en la zona de permeado y se aplica un vacío parcial. Esto ayudará a mantener la membrana lisa y en su sitio, cuando se cierre la celda.
- 6- Se coloca la junta tórica cubriendo el perímetro de la membrana. Si la membrana ocupa la posición correcta podrá observarse en el vacuómetro que el vacío alcanza su nivel máximo. Se cierra la celda y se ajustan los pernos de fijación. Una vez instalada la membrana se recomienda mantener la zona de permeado de

la celda siempre bajo vacío. La ruptura del vacío, especialmente cuando la capa activa está en contacto con una disolución acuosa caliente, puede dañar a la membrana. En caso de no poder mantener el vacío, se debe detener el ensayo y retirar la membrana de la celda.

- 7- Verificar el nivel de glicol en el baño termostático. Encender la bomba de circulación y verificar nuevamente el nivel del líquido. Ajustar el controlador a la temperatura deseada.
- 8- Se activan los termopares que miden la temperatura del fluido tanto a la entrada como a la salida de la celda.
- 9- Asegurarse que estén cerradas la válvula de drenaje del tanque y la válvula de muestreo. Se añade la disolución preparada mediante un embudo incorporado al tanque de alimentación. Se cierran las válvulas de llenado y de purga de aire.
- 10- Se abre la válvula sobre la tubería de *by-pass* y se enciende la bomba centrífuga.
- 11- Se toma una muestra inicial de la mezcla acuosa de alimentación y se lleva a análisis.
- 12- Se ajusta la circulación del fluido al caudal deseado manipulando las válvulas del *by-pass* y del rotámetro.
- 13- La toma de muestras se efectúa cada ciertos intervalos de tiempo hasta que finaliza el experimento. En general, se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora del experimento, y a partir de allí cada 30 minutos
- 14- Al final de cada experimento se recoge el condensado obtenido, se pesa, se diluye adecuadamente y se analiza para conocer su contenido en VOCs. Por diferencia respecto a la masa total, se averigua el contenido de agua.

En los experimentos con módulos de fibras huecas se sigue una secuencia similar, con la ventaja de que las fibras están ensambladas en el módulo y no sufren daños al romperse el vacío. No necesitan quitarse de la instalación al finalizar un experimento. Los módulos pueden intercambiarse sin inconvenientes, puesto que van conectados a las tuberías mediante conectores estándar.

3. PERVAPORACIÓN CON MEMBRANAS PLANAS EN UNA CELDA DE FLUJO RADIAL

3. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PERVAPORACIÓN DE DISOLUCIONES DE CLOROFORMO EN CELDAS CON FLUJO RADIAL

3.1. INTRODUCCIÓN

El importante rol del fenómeno de polarización de la concentración en la fase líquida sobre la eficacia del proceso de pervaporación ha sido demostrado en los trabajos de diferentes autores [Karlsson y Trägårdh, 1993b; Wijmans et al., 1996; Bhattacharya y Hwang, 1997; Baker et al., 1997; Pereira et al., 1998]. Similares conclusiones se han obtenido en los estudios sobre destilación con membranas [Banat y Simandl, 1996; Bandini et al., 1997]. Tales efectos dependen principalmente de las condiciones hidrodinámicas en la fase líquida y usualmente se los investiga experimentalmente cambiando la velocidad de flujo de la mezcla de alimentación.

La predicción teórica de la transferencia de materia en la fase líquida está bien establecida para los fluidos que circulan en régimen laminar a través de un tubo cilíndrico o entre placas paralelas [Bird, Steward y Lightfoot, 1960; Skelland, 1974]. Sin embargo, cuando la membrana con una configuración plana está confinada en una celda, las diferentes geometrías de las celdas y los tipos de patrones de flujo resultan en una variedad de correlaciones que en la mayoría de los casos solo se pueden aplicar al sistema bajo investigación [Bandini et al., 1997; Dotremont et al., 1994; Hickey y Gooding, 1994b; Jiang et al., 1997; Smart et al., 1998b]. Resulta de relevante interés el modelo matemático publicado por Camera-Roda et al. [1994] para analizar el transporte de calor y materia en flujo radial entre dos placas paralelas. Sin embargo, cuando se aplicó a un proceso de destilación con membranas, fueron observadas importantes desviaciones entre los datos experimentales y las predicciones del modelo.

En esta etapa del presente trabajo, se investigó la separación de cloroformo a partir de disoluciones acuosas usando membranas planas de polidimetilsiloxano. Los experimentos se realizaron en una celda con forma ligeramente cónica con flujo radial, circulando el fluido desde el centro hacia la región más exterior del

compartimento. Fueron estudiados los efectos de la concentración inicial de cloroformo, el caudal y la temperatura de la disolución de alimentación.

3.2. EL MODELO DE RESISTENCIAS EN SERIE

El transporte a través de una membrana polimérica densa se puede describir por el modelo de solución-difusión [Wijmans y Baker, 1995]. En pervaporación existen resistencias adicionales al transporte de materia en las capas límites que se forman en las interfases de la membrana tanto con la fase líquida como con el vapor. Con el fin de simplificar el modelo para la mayoría de las aplicaciones prácticas, se realizaron una serie de aproximaciones razonables [M.G. Liu et al., 1996; Smart et al., 1998a].

En la pervaporación de disoluciones diluidas, tales como agua conteniendo trazas de compuestos orgánicos, la concentración de soluto es usualmente baja, y la membrana tiene una alta selectividad por el soluto. El flujo de permeado es por lo tanto bajo. Las siguientes hipótesis se presentan como razonables:

- 1- Las condiciones isotérmicas prevalecen durante la pervaporación. Cualquier caída de temperatura a través de la delgada membrana es despreciable puesto que el flujo de permeación es pequeño comparado con el caudal de alimentación. Las medidas realizadas entre la entrada y la salida de la celda de permeación indican que el cambio de temperatura es menor de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_1 \approx T_2$).
- 2- La ley de Henry es válida para el soluto (bajas concentraciones): $p_{A,l} = H_A C_{A,l}$.
- 3- La presión de vapor del disolvente (agua) en la disolución de alimentación se aproxima a la del disolvente puro: $p_{w,l} \approx p_w^0(T_1)$.
- 4- En la interfase disolución-membrana se alcanza rápidamente el equilibrio termodinámico.
- 5- La 1ª ley de Fick describe el transporte (difusión) de los componentes a través de la capa activa. Se asume que el coeficiente de difusión en la membrana es constante, lo cual conduce a gradientes de concentración lineales en la membrana. Aún cuando algunos investigadores reconocen que el coeficiente de

difusión en la membrana es una función de la concentración, la hipótesis de constancia en disoluciones diluidas se usa a menudo. Varios estudios han establecido la validez del uso de un coeficiente de difusión constante para disoluciones diluidas de solutos orgánicos [Greenlaw et al., 1977; Côté y Lipski, 1988; Raghunath y Hwang, 1992a].

Con referencia a la figura (1.9), se deriva la siguiente expresión para el flujo de un componente:

$$J_i = \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{1}{S_{ML} * k_m} + \frac{1}{\frac{S_{ML}}{S_{MV}} * k_v}} * \left(C_{i,b} - \frac{S_{MV}}{S_{ML}} * C_{i,p} \right) \quad (3.1)$$

Se puede definir S_{VL} como una forma adimensional de la constante de Henry:

$$S_{VL} = \frac{S_{ML}}{S_{MV}} = H' \quad (3.2)$$

Considerando que el coeficiente de difusión en la membrana, D_m , no tiene dependencia con la concentración ni con la posición, el coeficiente de transporte de materia en la membrana se puede expresar como:

$$k_m = \frac{D_m}{l} \quad (3.3)$$

donde l es el espesor de membrana [Côté y Lipski, 1988].

El producto $S_{ML} * D_m$ se denomina normalmente permeabilidad de la membrana:

$$P_m = S_{ML} * D_m \quad (3.4)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.2) y (3.4) en la ecuación (3.1) se obtiene:

$$J_i = \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{l}{P_m} + \frac{1}{H' * k_v}} * \left(C_{i,b} - \frac{C_{i,p}}{H'} \right) \quad (3.5)$$

La ecuación (3.5) es similar a las ecuaciones convencionales para transporte de calor y materia, donde se expresa el flujo como una relación entre una fuerza impulsora y una resistencia total al transporte de materia. En la ecuación (3.5) las resistencias parciales para la capa límite líquida, la membrana y la fase vapor son, respectivamente:

$$R_L = \frac{1}{k_l} \quad (3.6)$$

$$R_m = \frac{l}{P_m} \quad (3.7)$$

$$R_v = \frac{1}{k_v * H'} \quad (3.8)$$

La fuerza impulsora se toma como la diferencia entre la concentración de soluto en la alimentación, $C_{i,b}$, y una concentración equivalente de soluto, $C_{i,p}$, en la mezcla vapor. El valor de $C_{i,p}$ depende de la presión de permeado, de la composición del permeado y de la constante de Henry.

Puesto que $C_{i,p}$ aumenta al incrementarse la presión en la zona de permeado, la concentración de soluto en la mezcla vapor no siempre se puede considerar despreciable comparada con la concentración de la disolución de alimentación.

3.3. RESULTADOS

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de pervaporación que se han realizado para la eliminación de cloroformo en la celda de flujo radial empleando la membrana Pervap 1070. El estudio de este proceso implicó la realización de diferentes series de experimentos, que permiten demostrar la viabilidad del proceso y evaluar la influencia de las principales variables de operación sobre el flujo de cloroformo y el flujo de agua. Las variables de operación que se estudiaron son: la concentración inicial de cloroformo, el caudal de la fase acuosa de alimentación, la temperatura de alimentación y la presión en la zona del permeado.

3.3.1. VIABILIDAD DEL PROCESO

Para demostrar la viabilidad del proceso y comprobar que el modo de operación era correcto, se realizaron algunos experimentos, los cuales se repitieron en idénticas condiciones, con el fin de comprobar que la separación de cloroformo de la fase acuosa de alimentación era posible con el equipo experimental empleado y además determinar el error experimental asociado al método de operación seguido en cada experimento.

A modo de ejemplo, en la figura (3.1) se presentan los datos obtenidos al procesar una disolución acuosa de cloroformo. En ella se representa la evolución de la concentración adimensional de cloroformo, C/C_0 , frente al tiempo; C representa la concentración de cloroformo en el tanque de alimentación a un tiempo dado y C_0 es la concentración inicial de cloroformo, también medida en el tanque. En la gráfica se puede apreciar claramente una disminución de la concentración de cloroformo en el tanque de alimentación a medida que transcurre el tiempo. Esta evidencia permite sostener que este proceso es viable para la eliminación de cloroformo de una disolución acuosa.

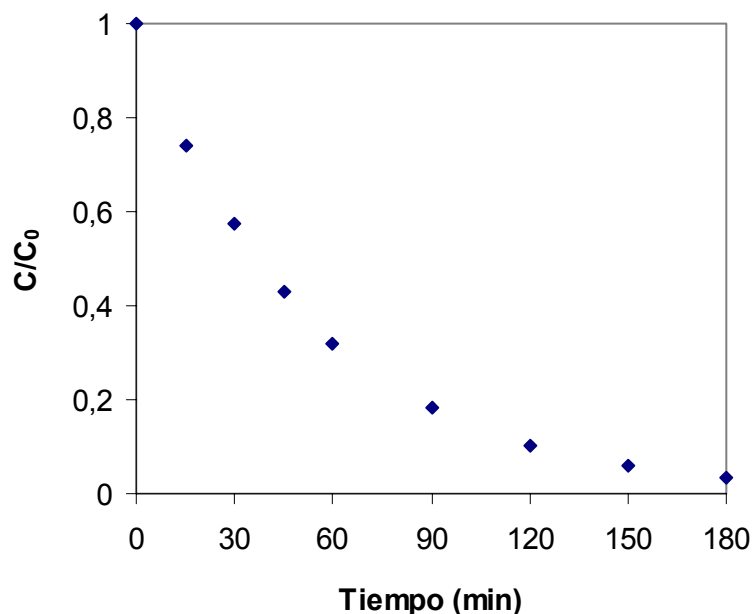


Figura 3.1. Evolución de la concentración adimensional de cloroformo frente al tiempo. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 423 mg/l; caudal de fase acuosa de alimentación 4 l/min; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

Además se puede observar que la concentración de cloroformo decrece en forma exponencial con el tiempo. Por lo tanto, la dependencia de la concentración adimensional de cloroformo en la fase acuosa con el tiempo podrá expresarse del siguiente modo:

$$C/C_0 = e^{(-m*t)} \quad (3.9)$$

Dicho en otras palabras, la velocidad de separación de cloroformo presenta una dependencia de primer orden respecto a la concentración de cloroformo en la disolución de alimentación.

El comportamiento cinético de primer orden de la velocidad de separación del cloroformo se puede verificar realizando la gráfica de $\ln (C_0/C)$ en función del tiempo (figura 3.2).

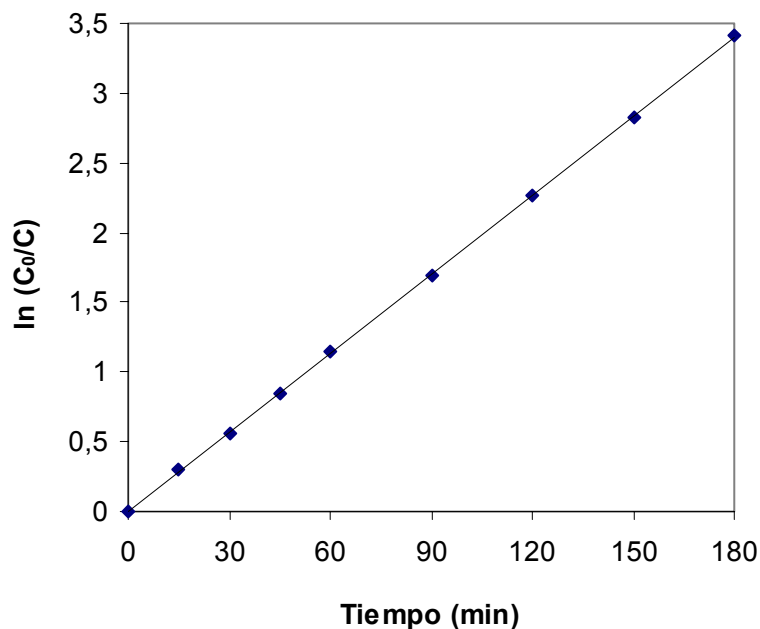


Figura 3.2. Comportamiento cinético de primer orden. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 423 mg/l; caudal de fase acuosa de alimentación 4 l/min; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

Pervaporación con membranas planas

Con el fin de verificar que los resultados experimentales son repetibles, se realizaron varios experimentos por duplicado. Algunos de ellos se muestran a continuación, pudiendo observarse que la repetitividad lograda es ampliamente aceptable.

En la figura (3.3) se representan dos experimentos realizados en idénticas condiciones de operación:

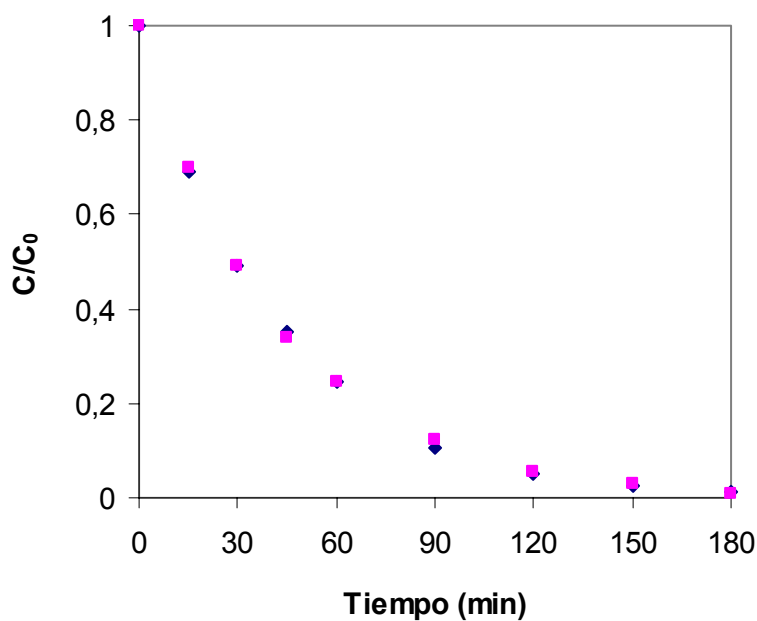


Figura 3.3. Experimentos realizados por duplicado. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; caudal de fase acuosa de alimentación 6 l/min; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

Para el conjunto de experimentos que se realizaron con disoluciones de cloroformo en la celda de flujo radial, el error experimental se estimó inferior al 3 % .

3.3.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

3.3.2.1. Efecto de la concentración inicial de alimentación

Los primeros experimentos fueron realizados con el fin de analizar el efecto de la concentración inicial de cloroformo en la disolución de alimentación. Los experimentos se desarrollaron bajo las siguientes condiciones:

- Concentración inicial de cloroformo en el intervalo 220-850 mg/l
- Temperatura de alimentación: 40 °C
- Caudal de alimentación: 6 l/min
- Presión en la zona de permeado: 1,5 mmHg

Se realizaron tres experimentos diferentes en los cuales solo se modificó la concentración inicial del soluto. La figura (3.4) muestra la evolución de la concentración adimensional de cloroformo en el tanque de alimentación en función del tiempo.

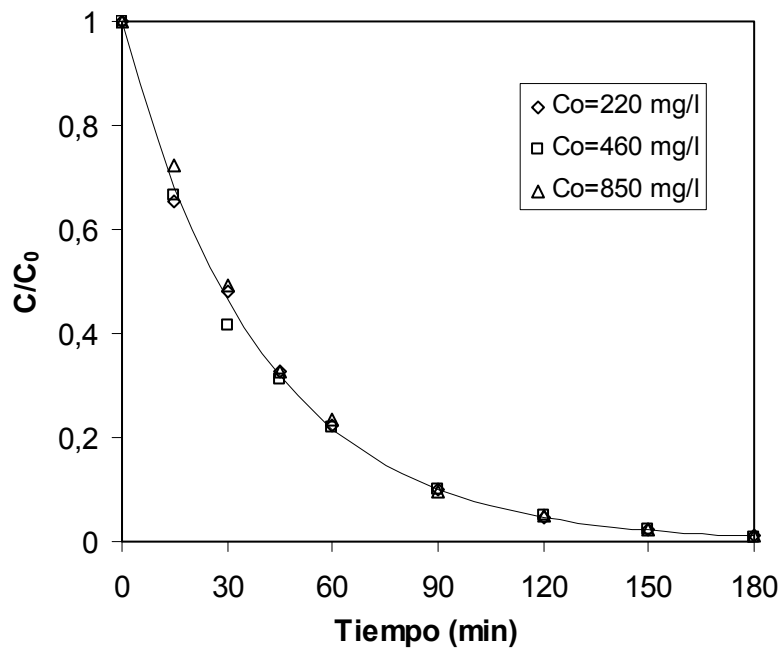


Figura 3.4. Influencia de la concentración inicial en la alimentación. Condiciones de operación: caudal de fase acuosa de alimentación 6 l/min; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

Pervaporación con membranas planas

Se puede observar que la evolución con el tiempo de la concentración adimensional de cloroformo no está influenciada por la concentración inicial del soluto en la disolución de alimentación, bajo las condiciones experimentales de investigación. Es decir, en todos los casos se mantiene el comportamiento cinético de primer orden de la velocidad de separación del cloroformo (figura 3.5). Los datos se pueden ajustar a una expresión lineal obteniendo un valor del coeficiente de correlación $r^2 > 0,99$ para el conjunto de todos los datos experimentales.

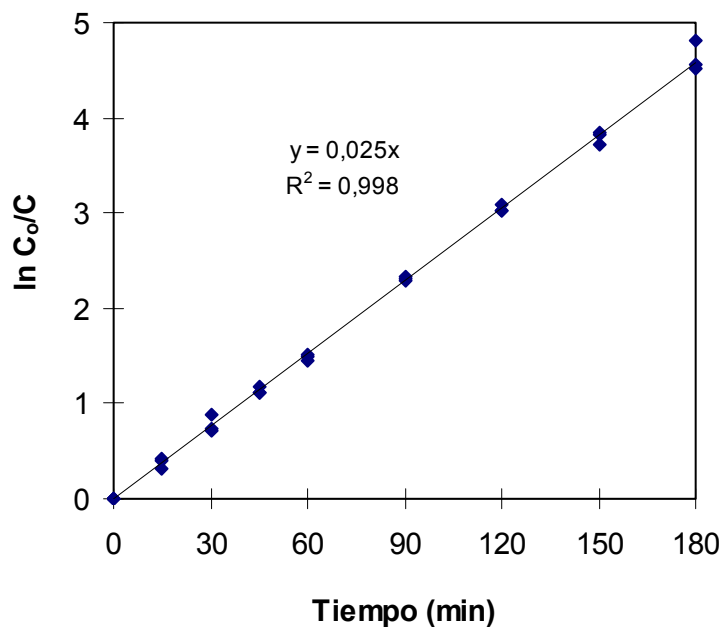


Figura 3.5. Linealización de los datos de la figura 3.4

3.3.2.2. Influencia del caudal de la fase acuosa de alimentación

Los experimentos fueron realizados a 40 °C y 50 °C. El caudal de alimentación fue variado en el intervalo 1 – 8,2 l/min. Los resultados se muestran en las figuras (3.6) y (3.7).

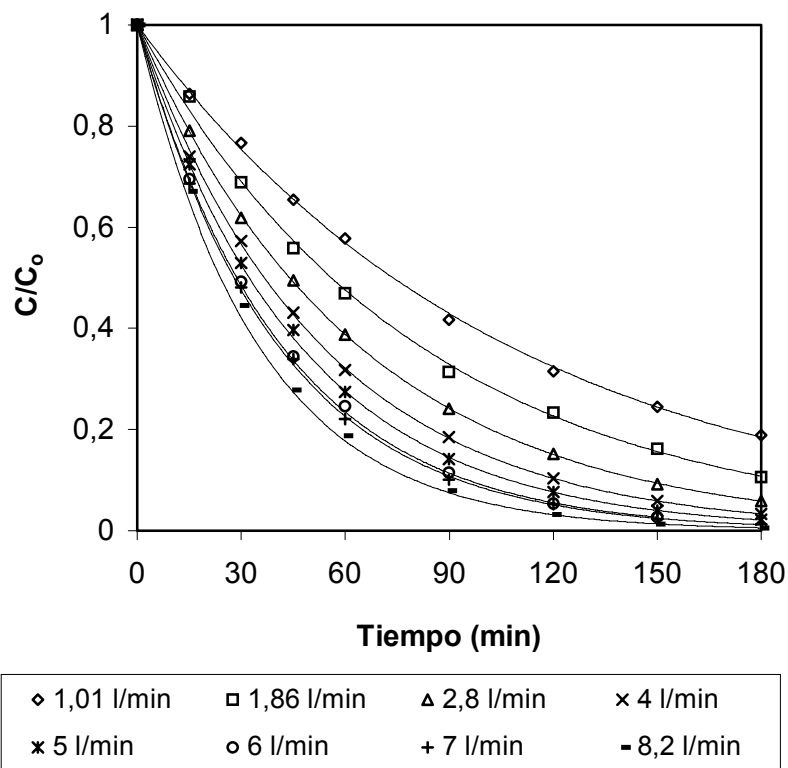


Figura 3.6. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

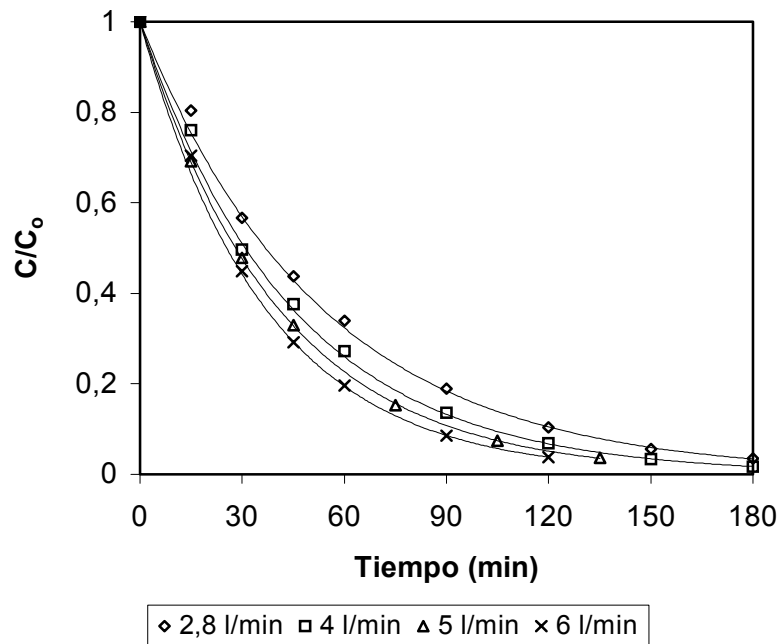


Figura 3.7. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; temperatura de alimentación 50 °C; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

El efecto del caudal de alimentación fue estudiado con más amplitud a 40 °C. El valor superior (8,2 l/min) del rango de caudales ensayados está dado por la máxima capacidad de la bomba centrífuga del sistema experimental. A partir de los resultados que aparecen en la figura (3.6) se puede notar que al aumentar los valores del caudal se alcanzan velocidades de separación del cloroformo más altas, indicando de este modo que el transporte de materia está influido por la difusión a través de la capa límite líquida adyacente a la membrana.

Estos resultados están en concordancia con los resultados dados por otros autores [Psaume et al., 1988; Côte y Lipski, 1988; Urriaga et al., 1999a] usando membranas de polidimetilsiloxano para la separación de compuestos organoclorados volátiles desde corrientes acuosas, concluyendo que la principal resistencia al transporte de materia está localizada en la película líquida. Por otro lado en recientes trabajos ha sido reconocida la alta afinidad por el cloroformo y la baja resistencia al transporte de materia de las membranas de PDMS para la permeación de cloroformo.

3.3.2.3. Influencia de la temperatura de alimentación

La figura (3.8) muestra la evolución de la concentración de cloroformo en el tanque de alimentación con el tiempo como una función de la temperatura de la corriente de alimentación. Los tres experimentos fueron realizados a un caudal de 6 l/min. Los resultados experimentales muestran que una temperatura más alta resulta en una separación del cloroformo más rápida. Un comportamiento similar se obtuvo en un trabajo previo con fibras huecas de PDMS [Urtiaga et al., 1999a]. Nuevamente, este comportamiento muestra claramente la importancia significativa del fenómeno de transporte que ocurre en la fase líquida; a medida que la temperatura de la alimentación se incrementa, la difusividad del cloroformo en agua aumenta, y con ello aumenta el flujo de este componente a través de la capa límite líquida.

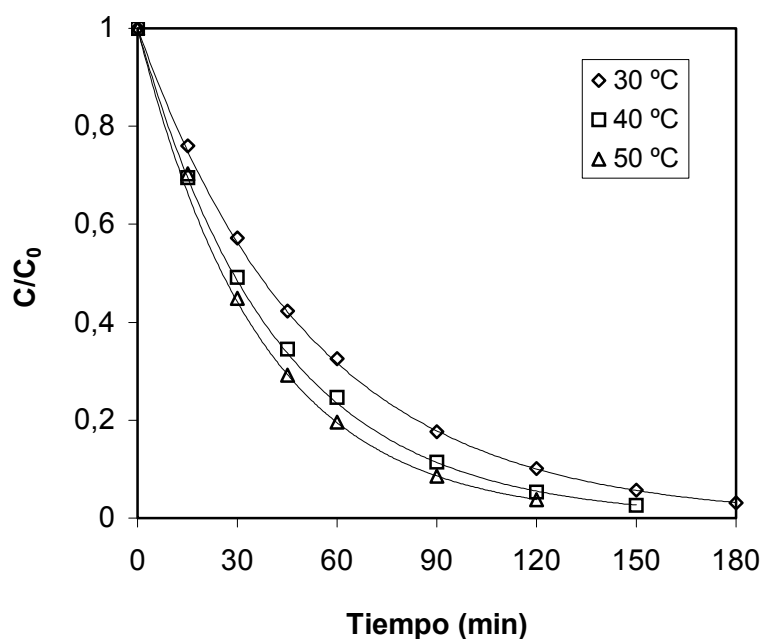


Figura 3.8. Influencia de la temperatura de alimentación. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; caudal de alimentación 6 l/min; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

3.4. ANÁLISIS DEL TRANSPORTE DE MATERIA

El modelo para el transporte de cloroformo en la celda operando en modo discontinuo, consta de dos ecuaciones que describen:

- I) el cambio de concentración de cloroformo en la alimentación cuando circula a través de la celda de permeación
- II) el cambio de concentración de cloroformo en el tanque de alimentación, a donde la corriente acuosa de alimentación está siendo recirculada continuamente, basada en la hipótesis del mezcla completa.

En la figura (3.9) están indicados los dos subsistemas que componen el modelo. Las líneas de puntos marcan los límites de cada subsistema.

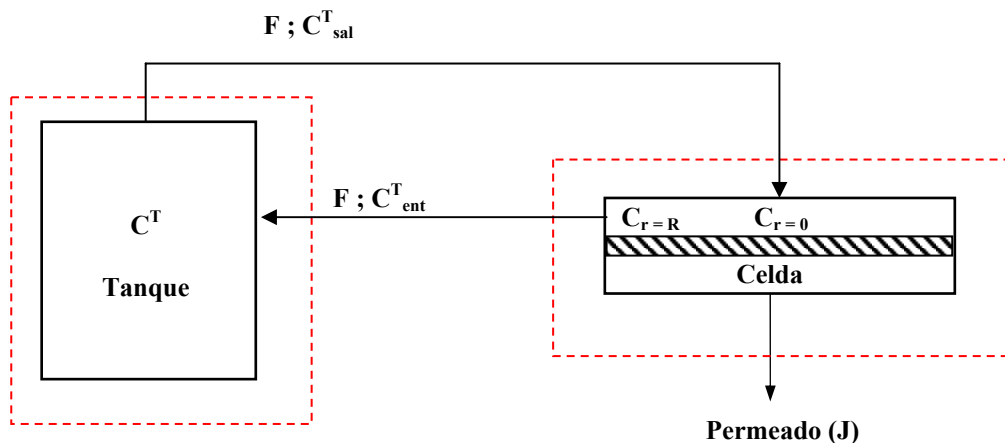


Figura 3.9. Esquema de los dos subsistemas que forman parte del modelo

Asumiendo flujo pistón y ausencia de gradientes de concentración en la dimensión z , el balance a la celda de membranas es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{v}_r \frac{\partial C}{\partial r} = - \frac{A_m}{V^c} k_l C \quad (3.10)$$

donde el flujo de cloroformo a través de la membrana está dado por $J = k_l C$. Es importante destacar que de acuerdo con este planteo la variable C , concentración dentro de la celda, constituye una variable distribuida unidimensionalmente, es decir que su valor depende de la posición radial. En la ecuación (3.10) se asume que la resistencia al transporte de materia está localizada en la capa límite líquida, y que la resistencia de la membrana de PDMS es despreciable. Ésta es una hipótesis general cuando se trabaja con compuestos organoclorados volátiles, tal como sostienen diversos autores [Psaume et al., 1988; Lipski y Côté, 1990; Raghunath y Hwang, 1992b; Nijhuis et al., 1991; Crowder y Cussler, 1998, Urtiaga et al., 1999a].

Asumiendo que la composición del soluto es uniforme en el tanque de alimentación (mezcla perfecta), el cambio de concentración de soluto puede expresarse mediante un balance diferencial :

$$V^T \frac{dC^T}{dt} = F * (C_{ent}^T - C_{sal}^T) \quad (3.11)$$

En la celda de interés consideramos el flujo de un fluido entre dos discos, desde el centro de los discos hacia la región de mayores radios. La geometría de la celda se presenta en la figura (2.3), donde se puede observar que las placas no son paralelas. El interior de la celda presenta una forma cónica. La distancia entre placas es una función de la posición radial y está dada por la expresión $b(r) = -0,16 r + 0,0132$.

Asumiendo flujo pistón, la velocidad lineal del fluido se calcula del siguiente modo:

$$\bar{v}_r(r) = \frac{\text{caudal}}{\text{sección de paso}} \quad (3.12)$$

$$\bar{v}_r(r) = \frac{F}{2 \pi r b(r)} = \frac{F}{2 \pi r (-0,16 r + 0,0132)} \quad (3.13)$$

La respuesta dinámica del sistema se determinó resolviendo simultáneamente las ecuaciones diferenciales de los balances de materia en la celda de membranas y en el tanque de alimentación.

Tabla 3.1. Ecuaciones correspondientes al modelo matemático desarrollado

Balance de materia a la celda	$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{v}_r \frac{\partial C}{\partial r} = -\frac{A_m}{V^c} k_l C$ <p>para $r = 0$ $C = C_{ent}$ para $r = R$ $C = C_{sal}$ para $t = 0$ $C = C_0$</p>
Balance de materia al tanque	$V^T \frac{dC^T}{dt} = F * (C_{ent}^T - C_{sal}^T)$ <p>para $t = 0$ $C = C_0$</p>
Ecuaciones de conexión	$C_{sal} = C_{ent}^T$ $C_{ent} = C_{sal}^T$

El modelo propuesto constituye un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas acopladas (Tabla 3.1) para cuya resolución mediante un sistema de integración numérica se ha utilizado el simulador de procesos gPROMS. Los valores del parámetro k_l , el coeficiente de transporte de materia, para cada experimento fueron calculados usando el paquete de estimación de parámetros gEST en combinación con el programa gPROMS, cuyo algoritmo de estimación se basa en un proceso iterativo hasta alcanzar un valor del parámetro k_l con el cual al comparar los resultados experimentales (concentraciones vs tiempo) con los resultados simulados se alcanza una mínima desviación estándar. [Urriaga et al., 1999a; Oh y Pantelides, 1996]. En el Anexo 3 se describe el funcionamiento del paquete integrado gPROMS-gEST para simulación de procesos y estimación de parámetros.

Los valores experimentales de k_l , el coeficiente de transporte de materia basado en la solución del problema en estado no estacionario, están reportados en la Tabla 3.2. Algunas de los experimentos fueron duplicados; como se observa en la Tabla 3.2 se obtuvo muy buena repetibilidad de los datos, puesto que los valores calculados de k_l

para experimentos realizados en las mismas condiciones difieren en la segunda cifra significativa.

Tabla 3.2. Valores experimentales del coeficiente de transporte de materia en la fase líquida

Temperatura (°C)	Caudal (l/min)	k_l (m/s) experimental, gEST
30	6	$3,16 \cdot 10^{-5}$
40	1	$1,58 \cdot 10^{-5}$
40	1,86	$2,16 \cdot 10^{-5}$
40	1,86	$2,21 \cdot 10^{-5}$
40	2,8	$2,65 \cdot 10^{-5}$
40	2,8	$2,70 \cdot 10^{-5}$
40	4	$3,17 \cdot 10^{-5}$
40	5	$3,55 \cdot 10^{-5}$
40	6	$3,93 \cdot 10^{-5}$
40	6	$3,95 \cdot 10^{-5}$
40	7	$4,10 \cdot 10^{-5}$
40	8,2	$4,62 \cdot 10^{-5}$
50	2,8	$3,07 \cdot 10^{-5}$
50	4	$3,66 \cdot 10^{-5}$
50	5	$4,15 \cdot 10^{-5}$
50	6	$4,46 \cdot 10^{-5}$

La figura (3.10) muestra la dependencia de k_l con el caudal de la corriente acuosa para los datos obtenidos a 40 °C y 50 °C. En la misma figura también se han graficado las líneas obtenidas después del ajuste por regresión de los valores de k_l como una función potencial del caudal. Se observa que el exponente de la función potencial es 0,5 a las dos temperaturas experimentales.

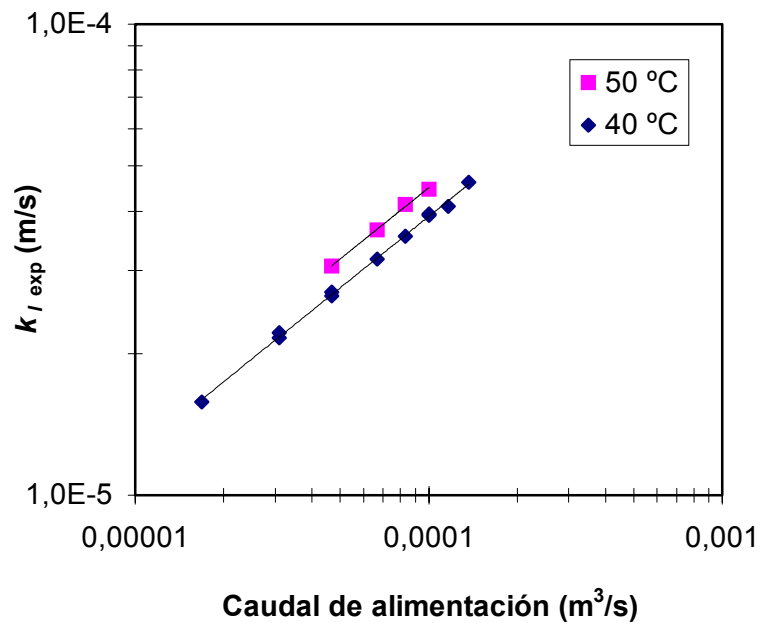


Figura 3.10. Valores experimentales del coeficiente de transporte de materia en la fase líquida como una función del caudal de alimentación.

Expresión de ajuste: (♦) $T = 40\text{ °C}$, $k_l = 3,98 \cdot 10^{-3} F^{0,5}$; (■) $T = 50\text{ °C}$, $k_l = 4,53 \cdot 10^{-3} F^{0,5}$

La Tabla 3.3 resume diferentes correlaciones para el coeficiente de transporte de materia, para fluidos circulando sobre una superficie plana y entre dos placas paralelas. El número de Sherwood varía con el exponente $\frac{1}{2}$ del número de Reynolds en las referencias [Jiang et al., 1997; Smart et al., 1998b; Cussler, 1997] y con el exponente 0,47 en la correlación de Bandini et al. [1997].

Tabla 3.3. Correlaciones de transporte para geometrías de placas planas y placas paralelas

Correlación	Sistema	Autores
$\frac{kz}{D} = 0.323 \left(\frac{zv\rho}{\mu} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu}{D\rho} \right)^{1/3}$	Flujo laminar sobre una placa plana $Re < 15000$	Cussler, 1997
$k = 552.2 (Re_R)^{1/3} Sc^{1/3} D$ $Re_R = \frac{F\rho}{\pi R\mu}$	Celda con flujo radial, similar a este trabajo. Derivada de la ecuación de Sieder para canales cilíndricos con un patrón de flujo completamente desarrollado $100 < Re_R < 635$	Dotremont et al., 1994
$\frac{1}{k_{ov}} = a + b \frac{1}{F^c}$ <p>Para cloroformo $a=16820 \quad c=0,70$</p>	La alimentación entra en la celda tangencialmente y fluye con un patrón en espiral hasta la salida en el centro. a, b y c se determinan a partir de la línea de ajuste de los resultados experimentales	Hickey and Gooding, 1994b
$k = 0,145 Re^{0,5}$ $Re = \frac{v\rho d_h}{\mu}$	Datos obtenidos a 30°C $20 < Re < 500$	Jiang et al., 1997
$Sh = 0,3 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ $Re = \frac{(Channel\ height)^3 \rho \Delta P}{\mu^2 L}$	Celda circular con dos placas paralelas	Smart et al., 1997b
$Sh = 1,80 Re^{0,47} Sc^{1/3}$ $Sh = \frac{kR}{D} \quad Re = \frac{m_F}{\pi b\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{D\rho}$	Flujo radial entre placas paralelas. Regresión de datos obtenidos en experimentos de destilación con membranas $70 < Re < 5000$	Bandini et al., 1997
$Sh(r) = 0.81 [Re(r)]^{0.5} Sc^{1/3}$	Celda cónica con flujo radial $100 < Re_R < 874$	Este trabajo, ec. (3.25)

Para tener en cuenta la influencia del caudal y la temperatura es necesario reportar los resultados obtenidos para todas las condiciones operativas en términos de números adimensionales relevantes. Las correlaciones para calcular coeficientes de transferencia de masa tienen la siguiente forma general:

$$Sh = a (Re)^\alpha (Sc)^\beta \quad (3.14)$$

donde:

$$Sh = \text{Número de Sherwood} = k_l * d_h / \mathcal{D}$$

$$Re = \text{Número de Reynolds} = v * \rho * d_h / \mu$$

$$Sc = \text{Número de Schmidt} = \mu / (\rho * \mathcal{D})$$

d_h = diámetro equivalente del canal por el que discurre el líquido en contacto con la superficie de la membrana (m).

v = velocidad del líquido sobre la superficie de la membrana (m/s)

ρ = densidad del líquido (kg/m^3)

μ = viscosidad del líquido (kg/(m.s))

El número de Sherwood es una medida de la relación entre la transferencia de masa convectiva y molecular; es también la razón entre el diámetro equivalente y el espesor de la capa límite debida a la polarización de la concentración. El número de Reynolds mide la relación entre los efectos inerciales y los efectos viscosos, es decir, el estado de turbulencia. El número de Schmidt mide la relación entre el transporte de cantidad de movimiento y el de materia (Catchpole y Fulford, 1966).

Si observamos la dependencia del coeficiente de transporte de materia con el caudal de alimentación, proporcional a $F^{0.5}$, la misma dependencia podría esperarse entre el número de Sherwood y el número de Reynolds.

Como se observa en la Tabla 3.3 una de las dificultades cuando comienza el análisis dimensional reside en la definición del número de Reynolds. En el presente trabajo se tomó como dimensión característica al diámetro equivalente d_h , siguiendo la consideración establecida para flujo laminar en conductos cerrados, aunque algunos autores [Bandini et al., 1997] prefieren tomar como longitud característica a la

distancia radial desde el centro, similar a la longitud de la placa en el caso análogo de flujo laminar sobre una placa plana. De esta manera el número de Reynolds resulta una función de la posición radial r :

$$\text{Re}(r) = \frac{v(r) d_h \rho}{\mu} \quad (3.15)$$

donde

$$d_h = \frac{4 * \text{Sección de flujo}}{\text{Perímetro mojado}} = \frac{4(2\pi r)b(r)}{2(2\pi r)} = 2b(r) \quad (3.16)$$

Reemplazando las ecuaciones (3.13) y (3.16) en la expresión (3.15) se obtiene:

$$\text{Re}(r) = \frac{F \rho}{\pi \mu r} \quad (3.17)$$

Observando las correlaciones en la Tabla 3.3 y los resultados reportados en la figura (3.10), se postuló que el coeficiente de transporte de materia k_l se podría describir razonablemente en la región laminar por la siguiente expresión [Urutiaga et al., 1999b]:

$$Sh = \frac{k_l d_h}{\mathcal{D}} = a \text{Re}^{0,5} \text{Sc}^{1/3} \quad (3.18)$$

Teniendo en cuenta la definición del número de Reynolds y el diámetro equivalente d_h , según las ecuaciones (3.16) y (3.17), el coeficiente de transporte de materia para la capa límite líquida se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$Sh(r) = \frac{k_l(r) 2b(r)}{\mathcal{D}} = a \left(\frac{F \rho}{\pi r \mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\mathcal{D} \rho} \right)^{1/3} \quad (3.19)$$

donde $k_l(r)$ es el coeficiente local de transporte de materia, una función de la posición radial del fluido dentro de la celda. El coeficiente a en la ecuación (3.19) es el parámetro a determinar.

Siguiendo la derivación de Dotremont et al. [1994], el flujo total de cloroformo a través de la membrana en la celda de pervaporación, J_{tot} , se puede obtener por la integración del flujo de cloroformo a cada posición radial, J_r , como se muestra a continuación:

$$J_{tot} = \int_0^R J_r dA = \int_0^R J_r 2\pi r dr = \int_0^R k_l(r) C_r 2\pi r dr \quad (3.20)$$

Por sustitución de la ecuación (3.19) en la ecuación (3.20), el flujo total de cloroformo en la celda se puede escribir como:

$$J_{tot} = a C_{av} \mathcal{D} \pi \left(\frac{F\rho}{\pi\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\mathcal{D}\rho} \right)^{1/3} \int_0^R \frac{r^{1/2}}{(-0,16r + 0,0132)} dr \quad (3.21)$$

El flujo total se puede relacionar con un coeficiente global de transporte de materia por la siguiente expresión:

$$J_{tot} = k_l C_{av} (\pi R^2) \quad (3.22)$$

donde k_l es un coeficiente medio de transporte de materia, independiente de la posición dentro de la celda.

A partir de la combinación de la ecuación (3.21) con la ecuación (3.22) se obtiene:

$$k_l = \frac{a}{R^2} \mathcal{D} \left(\frac{F\rho}{\pi\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\mathcal{D}\rho} \right)^{1/3} \int_0^R \frac{r^{1/2}}{(-0,16r + 0,0132)} dr \quad (3.23)$$

Puesto que el radio de la celda es $R = 0,07527$ m, el término integral para la celda empleada en nuestro trabajo experimental tiene un valor de 3,3474.

En la figura (3.10) los valores experimentales del coeficiente de transporte de materia fueron correlacionados con el caudal de la fase acuosa de alimentación a 40°C y 50°C. Las expresiones de ajuste se puede usar para determinar el valor del coeficiente a en la ecuación (3.23). Un único experimento realizado a 30°C fue forzado a una

dependencia del coeficiente de transporte de materia con el caudal de alimentación, proporcional a $F^{0,5}$. El coeficiente de difusión del cloroformo en agua fue calculado empleando la ecuación de Wilke-Chang, obteniendo los siguientes valores:

$$D(30\text{ °C}) = 1,21 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D(40\text{ °C}) = 1,53 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D(50\text{ °C}) = 1,89 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

De este modo, igualando la ecuación (3.23) a las expresiones de ajuste obtenidas para cada una de las temperaturas de trabajo y reemplazando los valores de los parámetros conocidos, se puede obtener un valor del coeficiente a para cada caso:

$$T = 40\text{ °C}, \quad k_l = 3,98 * 10^{-3} F^{0,5} = a (3,3474) \frac{D}{R^{3/2}} \left(\frac{F \rho}{\pi R \mu} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu}{D \rho} \right)^{1/3} \quad (3.24)$$

$$a = 0,83$$

$$T = 50\text{ °C}, \quad k_l = 4,53 * 10^{-3} F^{0,5}$$

$$a = 0,80$$

$$T = 30\text{ °C} \quad k_l = 3,16 * 10^{-3} F^{0,5}$$

$$a = 0,80$$

Puede observarse que en los tres casos se obtienen valores cercanos del coeficiente a . Por medio del estimador de parámetros gEST se realizó la estimación de un único valor óptimo del coeficiente a empleando todos los datos obtenidos a las tres temperaturas, obteniéndose un valor de $a = 0,81$.

Por otra parte se usaron los valores del coeficiente de difusión del cloroformo en agua que habían sido determinados en un trabajo previo [Urriaga et al., 1999a] para estimar el parámetro a : $D(30\text{ °C}) = 1,06 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D(40\text{ °C}) = 1,55 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,

obteniendo un valor de $a = 0,816$, muy similar al valor del parámetro a calculado anteriormente.

De esta forma, el número de Sherwood local definido en la ecuación (3.19) se correlaciona al número de Reynolds local por la siguiente relación:

$$Sh(r) = 0,81 [Re(r)]^{0,5} Sc^{1/3} \quad (3.25)$$

La ecuación (3.25) es válida para flujo radial en una celda con una geometría de placas y marcos, y dentro del intervalo de números de Reynolds de este trabajo experimental.

Sustituyendo el valor de $a = 0,81$ en la ecuación (3.23), el coeficiente de transporte de materia en nuestra celda está dado por:

$$k_l = 131,2 Re_R^{0,5} Sc^{1/3} \mathcal{D} \quad (3.26)$$

donde Re_R es el número de Reynolds calculado al radio máximo de la celda,

$$Re_R = \frac{F * \rho}{\pi R \mu} \quad (3.27)$$

La validez de la ecuación (3.26) para describir simultáneamente la influencia del caudal y temperatura de la alimentación fue verificada graficando la relación $\frac{Sh_R}{Sc^{1/3}}$ contra el número de Reynolds Re_R en una escala doble logarítmica, incluyendo todos los experimentos realizados a 30 °C, 40 °C y 50 °C. En este caso el número de Sherwood Sh_R está calculado a partir de los valores de k_l experimentales y con los coeficientes de difusión \mathcal{D} obtenidos por la correlación de Wilke-Chang. Como se puede observar en la figura (3.11), el ajuste por regresión es muy bueno, proporcionando una pendiente de 0,5, equivalente al exponente del número de Reynolds.

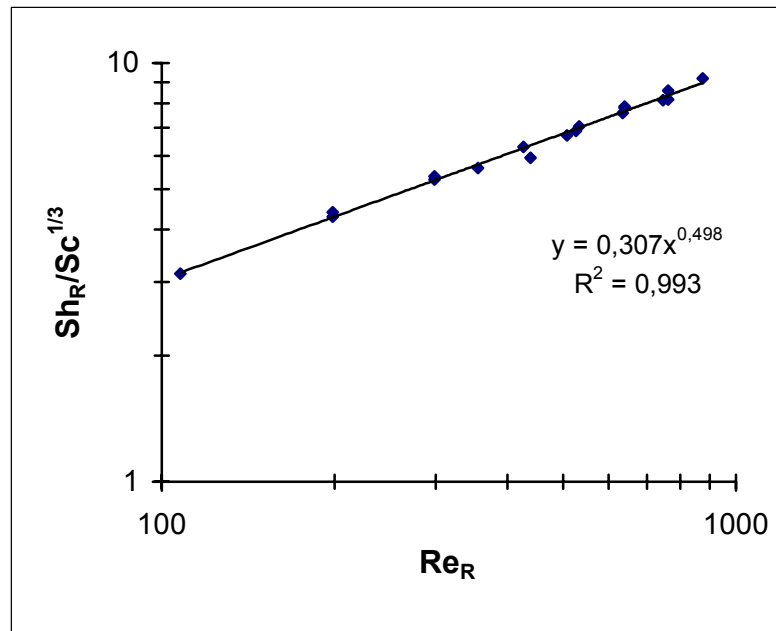


Figura 3.11. Número de Sherwood vs Número de Reynolds, calculado a radio máximo de la celda. Incluye los valores obtenidos a diferentes caudales y diferentes temperaturas.

Adicionalmente, la validez de las ecuaciones propuestas se comprobó comparando los coeficientes de transporte de materia calculados a través de la ecuación (3.26) con los valores correspondientes de k_l obtenidos a partir de los resultados experimentales. La buena correspondencia entre los datos experimentales y los valores simulados se refleja en los valores hallados de desviación estándar relativa, definida por la ecuación (3.28), que se mantiene por debajo del 1,9% para los datos a 40 °C y alrededor de 1,6% para los datos a 50 °C.

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{k_{ov,exp} - k_l}{k_{ov,exp}} \right)^2}{N - 1}} \quad (3.28)$$

Finalmente, se presenta en la figura (3.12) un *gráfico de paridad* de los valores de las concentraciones simuladas contra las concentraciones experimentales. Las concentraciones simuladas han sido obtenidas resolviendo las ecuaciones de la Tabla 3.1 por medio del programa de resolución numérica gPROMS y usando como parámetro de transporte de materia los valores estimados de k_l que están dados por la ecuación (3.25).

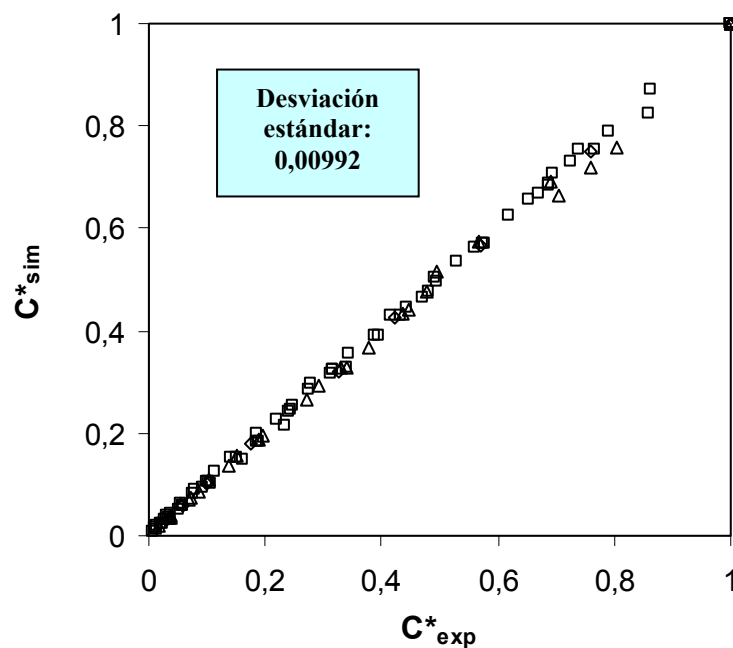


Figura 3.12. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas vs. Conc. experimentales de cloroformo. (∇) $T = 30\text{ °C}$; (\square) $T = 40\text{ °C}$; (\triangle) $T = 50\text{ °C}$. Valores obtenidos y calculados a diferentes caudales de alimentación.

El 96% de los resultados de C^*_{sim} caen dentro del intervalo $C^*_{exp} \pm 10\% C^*_{exp}$, confirmando que el ajuste del modelo se puede tomar como muy satisfactorio. Además, la mayor dispersión corresponde a los datos experimentales con concentraciones de cloroformo por debajo de 5 mg/l, lo cual es menos del 1% de la concentración inicial de la alimentación, valores que pueden estar afectados por un mayor error analítico.

La influencia conjunta de la temperatura y las condiciones hidrodinámicas sobre el coeficiente k_f predicho por la ecuación (3.25) se puede observar en la figura (3.13).

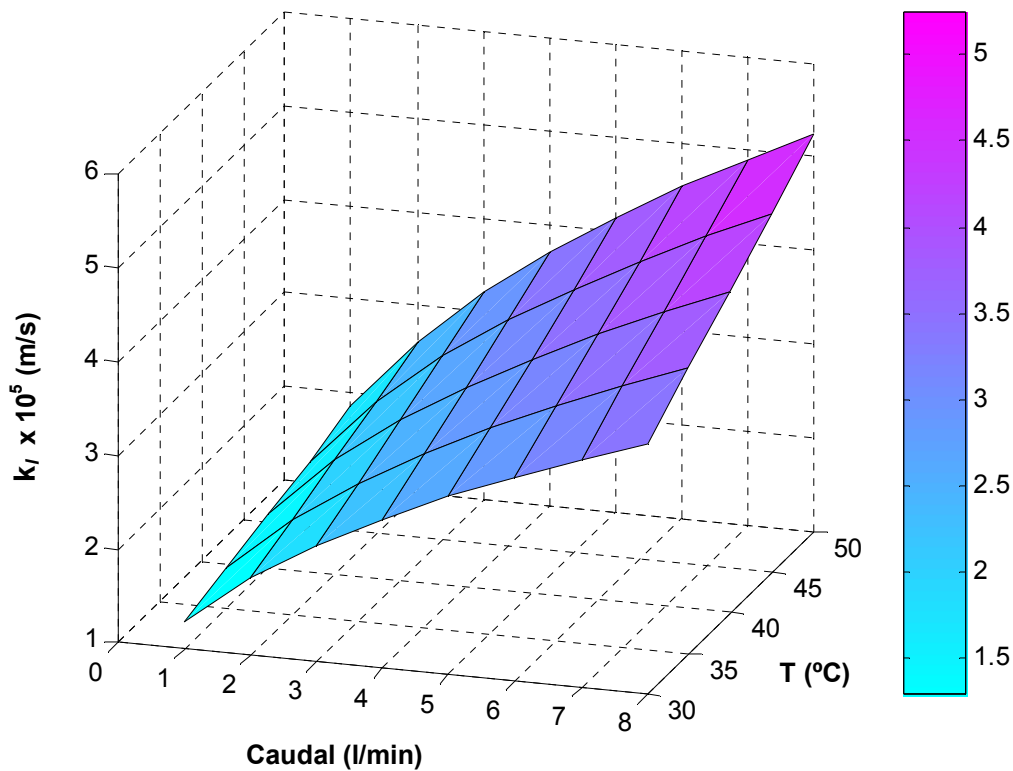


Figura 3.13. Efecto de caudal y temperatura sobre k_f (Ecuación 3.25)

Con el fin de comprobar la validez del análisis del efecto de la polarización en las celdas con flujo radial realizado en el presente trabajo, este análisis fue aplicado a los datos obtenidos de Dotremont et al. [1994] para la pervaporación de disoluciones acuosas diluidas de tricloroetileno a través de una membrana de polidimetilsiloxano rellena con zeolitas. En el estudio de Dotremont, la celda fue obtenida de la empresa GFT, con iguales características geométricas a la celda empleada en el presente trabajo. El estudio fue realizado a 50 °C y el caudal de alimentación fue variado en el intervalo 1-5 l/min.

Usando los datos experimentales disponibles del trabajo de Dotremont, se ha construido una gráfica indicando la relación $\frac{Sh_R}{Sc^{1/3}}$ contra los valores de Re_R . Los valores de Sh_R se han calculado como $Sh_R = \frac{k_l * 2 b(R)}{\mathcal{D}}$ donde k_l corresponde a los datos experimentales aportados en el trabajo de referencia. Esto está representado en la figura (3.14). El valor del coeficiente de difusión para TCE se ha derivado de la ecuación de Wilke-Chang ($\mathcal{D} = 1,81 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) y este valor se empleó para calcular el número de Schmidt, que para una temperatura de 50 °C toma un valor de $Sc = 307,8$. En la misma figura (3.14) se han graficado las curvas teóricas obtenidas a partir de la ecuación (3.26) y de la correlación derivada por Dotremont et al. [1994] (indicada en la Tabla 3.3).

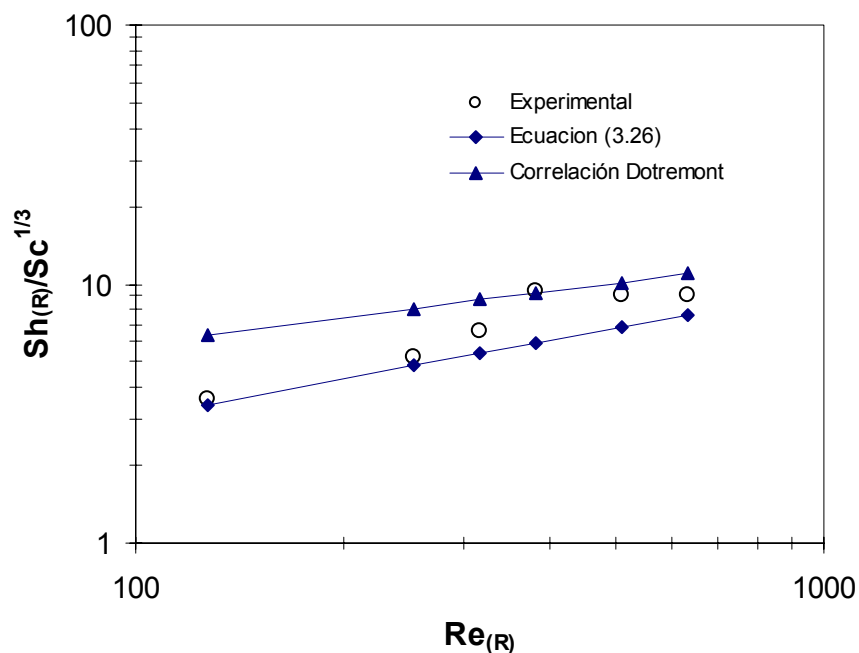


Figura 3.14. Número de Sherwood vs. Número de Reynolds. Datos experimentales de Dotremont et al. [1994] para el sistema TCE/PDMS con zeolitas.

La desviación estándar relativa entre el coeficiente experimental k_l y los valores simulados es de 23% cuando se usa la ecuación (3.26) de este trabajo y del 47% cuando se usa la correlación de Dotremont et al. La observación de la figura (3.14) también nos indica que la ecuación (3.26) ajusta mejor los datos obtenidos a bajos caudales de alimentación, mientras que la ecuación derivada por Dotremont et al. a partir de la correlación de Sieder y Tate describe mejor los datos a caudales de alimentación más altos.

3.5. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA ZONA DE PERMEADO

En las aplicaciones industriales, los límites prácticos sobre los sistemas de condensación y vacío son tales que no se pueden alcanzar las bajas presiones que se emplean en los sistemas a escala de laboratorio. Cuando la presión de permeado es alta (10 mmHg ó más) la resistencia al transporte de materia en la zona de permeado puede resultar significativa.

Con el fin de evaluar el efecto de esta variable operativa, se realizó una serie de experimentos, en los que únicamente se modificó la presión de permeado. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Presión de permeado = 1,5 – 10 – 20 – 30 – 40 mmHg

Temperatura = 40 °C

Concentración inicial de cloroformo = 500 mg/l aprox.

Caudal = 6 l/min.

Membrana = Pervap 1070 (GFT)

La presión total en la zona del permeado se reguló por medio de una válvula de aguja que permitía una entrada de aire, la cual estaba localizada en la conducción después del condensador y muy próxima a la bomba de vacío.

En la figura (3.15) se puede observar el efecto de la variable estudiada sobre la evolución con el tiempo de la concentración adimensional en los distintos experimentos.

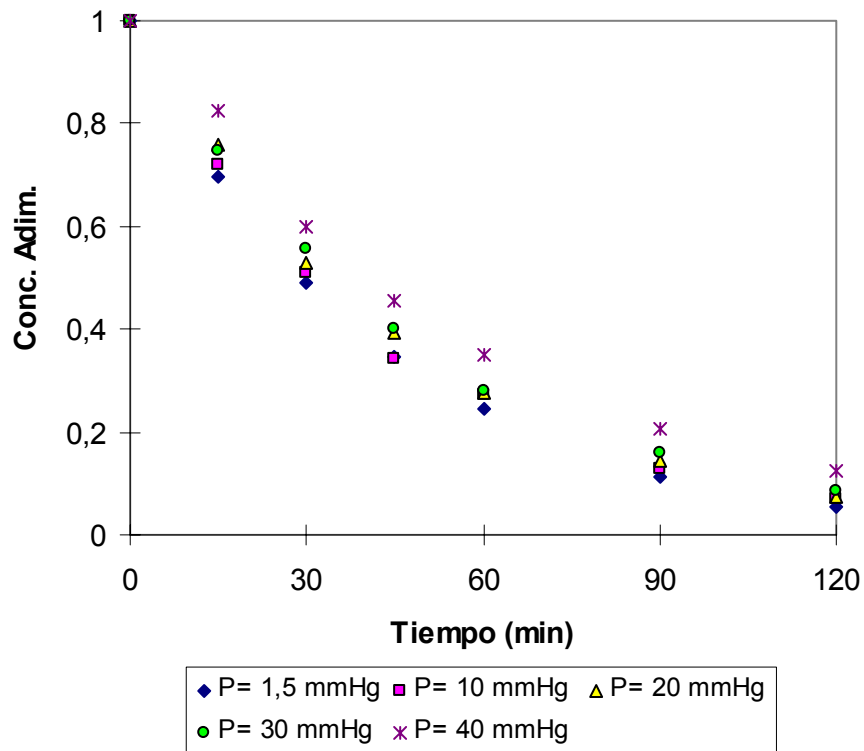


Figura 3.15. Efecto de la presión de permeado sobre la evolución de la concentración de cloroformo. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; caudal 6 l/min; temperatura 40 °C.

Los trabajos de diversos autores [Greenlaw et al., 1977; Mencarini et al., 1994; Kokugan et al., 1996; Slater et al., 1997; Baudot et al., 1999] son coincidentes en señalar una disminución en el flujo del componente orgánico al incrementarse la presión en la zona del permeado.

Si se evalúan los resultados obtenidos en las condiciones iniciales ($C_0 = 500$ mg/l), a medida que la presión de permeado se incrementa desde 1,5 hasta 40 mmHg, el flujo de cloroformo disminuyó de 82,9 a 58,5 g/m²h. Esto se puede apreciar en la gráfica (3.16).

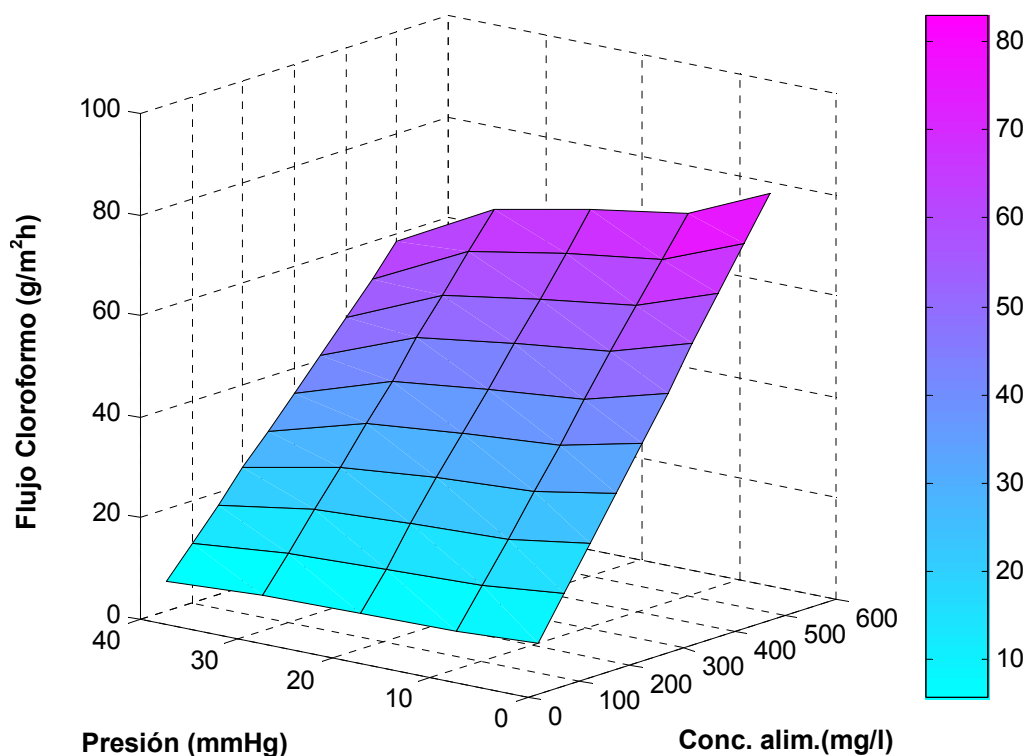


Figura 3.16. . Efecto de la presión de permeado sobre el flujo de cloroformo. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; caudal 6 l/min; temperatura 40 °C.

En un estudio realizado por Mencarini et al. (1994) sobre la separación de tetrahydrofurano (THF) de disoluciones acuosas, se empleó la membrana Pervap 1170 (GFT) de características similares a la Pervap 1070 usada en el presente trabajo. Con una concentración en la alimentación de 4,4 % de THF y una temperatura de 50 °C, los autores reportan haber incrementado la presión de permeado en un rango de 2 a 120 mmHg con la consiguiente disminución del flujo de THF de 0,92 hasta 0,41 kg/m²h.

La disminución en el flujo con el incremento de la presión en la zona del permeado es debido a una disminución de la fuerza impulsora. A medida que la presión aumenta, se aproxima a la presión de vapor saturado del cloroformo y del agua. La diferencia entre estas presiones por lo tanto disminuye, y con ello disminuye la fuerza impulsora. Puesto que la presión de vapor saturado del agua es mucho menor que la

del cloroformo, el flujo de agua disminuye más rápidamente que el flujo de cloroformo, y por lo tanto la concentración de cloroformo en el permeado aumentará. La presión límite para el proceso es por lo tanto la presión de vapor del cloroformo a la temperatura de operación. Más allá de esta presión, la fuerza impulsora es cero. Con una temperatura de experimentación de 40 °C, la presión de vapor saturado de cloroformo es de 360 mmHg.

Además de la reducción de los flujos por la disminución de la fuerza impulsora, algunos autores sostienen que el coeficiente de transporte de materia en fase vapor, k_v , puede ser una función de la fuerza impulsora ΔP [Nguyen, 1986; Ji et al., 1994a]. Cuando la presión de permeado es baja, la concentración en la interfaz membrana-vapor resulta casi igual a la de los vapores que llegan al condensador, indicando que la resistencia R_v es despreciable en esas condiciones. Sin embargo, la diferencia de concentraciones entre la interfaz y el volumen global de vapor aumenta con el incremento de la presión de permeado. Esto es debido a la disminución proporcional de la difusividad de los vapores con el incremento de la presión.

3.6. FLUJO DE AGUA

Resulta de interés conocer como influyen las variables de operación en el flujo de agua a través de la membrana, puesto que nuestra intención es mantenerlo lo más bajo posible para que el permeado resulte con un mayor contenido porcentual del soluto. La membrana empleada en este estudio (Pervap 1070) está constituida por un polímero hidrófobo, polidimetilsiloxano, con el agregado de un 80 % de zeolitas, con lo cual se acentúa su carácter hidrófobo y le permite mejorar su selectividad por el cloroformo.

Experimentalmente el flujo de agua se determinó a partir de la masa de permeado obtenida en cada experimento, la cual era pesada y luego analizada para conocer su contenido en cloroformo. Por diferencia se obtuvo la masa de agua, que relacionada al tiempo de proceso y el área de membrana nos permite calcular el flujo J_A .

3.6.1. Influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de agua

Este estudio se realizó en forma conjunta con la determinación de la influencia del caudal sobre el flujo de cloroformo. En la figura (3.17) se muestran los resultados obtenidos a 40 °C, lo que permite sostener que el caudal de alimentación en el rango experimental no influye sobre el flujo de agua.

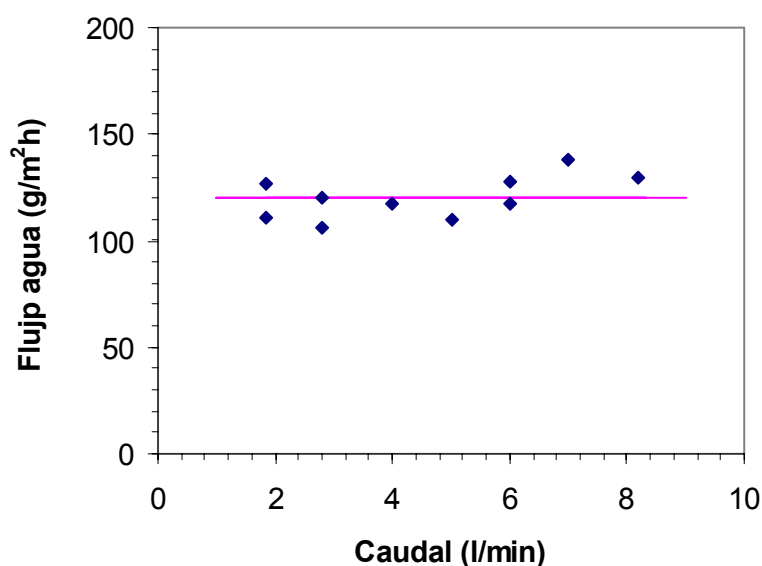


Figura 3.17. Influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de agua. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg; membrana Pervap 1070.

La constancia del flujo de agua con el caudal pone en evidencia la ausencia del fenómeno de polarización de la concentración para este componente. Esto se debe a que en la mezcla de alimentación la fracción molar de soluto es de $7,5 \cdot 10^{-5}$ (inicialmente), con lo que la fracción molar de agua es prácticamente igual a 1. Esto también justifica que el flujo de agua para unas condiciones especificadas no esté afectado por la concentración de soluto en la corriente de alimentación; este hecho ha sido reportado para compuestos orgánicos en disoluciones acuosas diluidas por diversos autores [Raghunath y Hwang, 1992b; Netke et al., 1994, Ji et al., 1994a, Dotremont et al., 1994, Jonquières y Fane, 1997; Pereira et al., 1998].

3.6.2. Influencia de la temperatura de alimentación sobre el flujo de agua

En la figura (3.18) se muestran los flujos promedio de agua obtenidos durante la pervaporación de las mezclas binarias, para el rango de temperaturas de 22 a 50 °C.

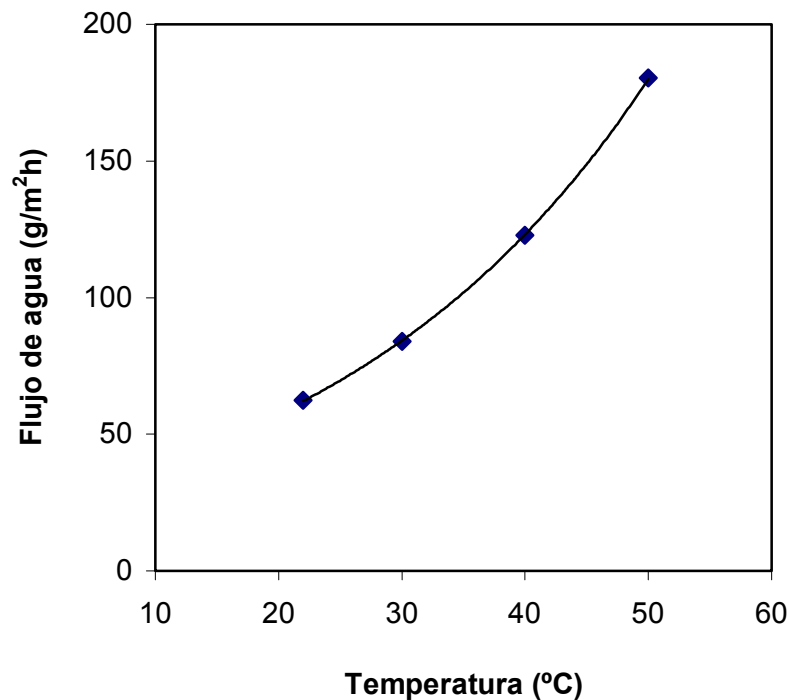


Figura 3.18. Influencia de la temperatura sobre el flujo de agua. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; caudal de alimentación 6 l/min; presión en la zona de permeado 1,5 mmHg.

En todos los casos, el transporte por pervaporación se acelera cuando se eleva la temperatura. Para aquellos procesos controlados por la resistencia en la membrana, las variaciones del flujo de los componentes generalmente obedecen una ley del tipo Arrhenius [Néel, 1997; Feng y Huang, 1996]. En este caso:

$$J_A = J_{A0} * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.29)$$

Considerando todos los sistemas cuyo comportamiento se describe en la literatura, parece que el valor de energía de activación aparente es muy variable según la naturaleza de la membrana y de la mezcla examinada. Los datos publicados están comprendidos entre 5 y 22 kcal por mol según Néel (1997), y entre 4 – 92 kJ/mol según Feng y Huang (1996).

Graficando el logaritmo natural del flujo de agua respecto al valor recíproco de la temperatura absoluta, los resultados corresponden con el efecto Arrhenius de la temperatura sobre la cinética del proceso (figura 3.19).

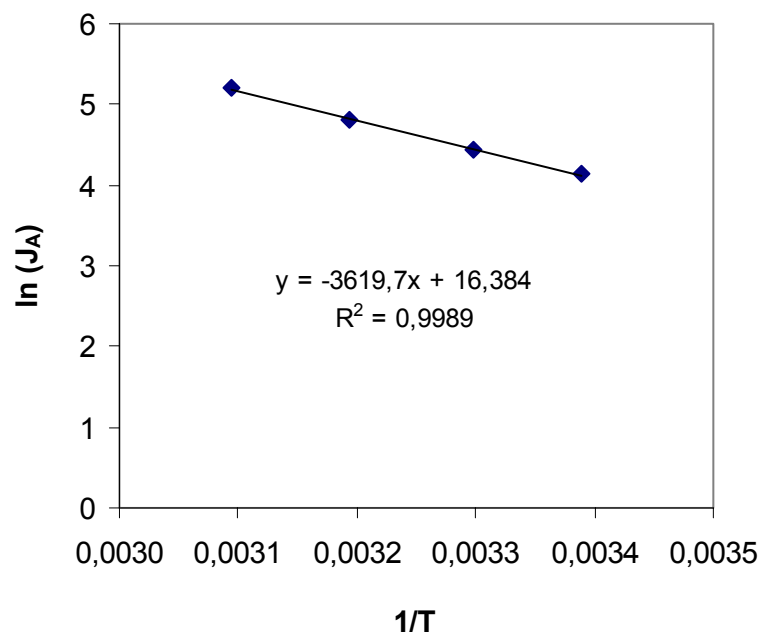


Figura 3.19. Efecto de la temperatura sobre el flujo de agua

Para evaluar la energía de activación aparente, E_a ,

según la gráfica: $E_a/\mathfrak{R} = 3619,7 \text{ (K)}$

$$\mathfrak{R} = 8,3143 \cdot 10^{-3} \text{ kJoule/mol K}$$

$$\rightarrow E_a = 30,09 \text{ kJoule/mol}$$

Pervaporación con membranas planas

Las energías de activación aparentes deben ser consideradas como datos fenomenológicos, útiles para describir la evolución de los flujos de pervaporación en función de la temperatura. Es difícil poder obtener información precisa sobre el mecanismo del transporte. Las energías de activación dependen de múltiples fenómenos que implican simultáneamente a las propiedades termodinámicas de la mezcla tratada, el equilibrio de partición que se establece a nivel de la cara anterior de la membrana, y la movilidad de los permeantes en el material de la membrana (Néel, 1997).

Puesto que los experimentos mencionados en este apartado se realizaron a bajas presiones (1,5 mmHg), se puede despreciar la resistencia al transporte en fase vapor. En consecuencia, la única resistencia reside en la membrana, y más específicamente en su capa densa. Esta consideración permite un cálculo directo de la permeabilidad de la membrana al agua para cada temperatura:

$$J_A = \frac{P_{m,A}}{l} * \rho_A * W_A \quad (3.30)$$

donde:

$P_{m,A}$ = permeabilidad de la membrana al agua (m^2/s)

l = espesor de la capa densa de la membrana ($15 \cdot 10^{-6} m$)

ρ_A = densidad de la disolución acuosa (kg/m^3)

W_A = fracción másica del agua ($\cong 1$)

Tabla 3.4. Permeabilidad del agua en la membrana Pervap 1070

Temperatura (°C)	ρ_A (kg/m ³)	J_A (g/m ² h)	$P_{m,A}$ (m ² /s)
22	997,77	62,4	$2,61 \cdot 10^{-13}$
30	995,67	83,9	$3,51 \cdot 10^{-13}$
40	992,24	122,9	$5,16 \cdot 10^{-13}$
50	988,07	180,4	$7,61 \cdot 10^{-13}$

3.7. SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA PERVAP 1070

De acuerdo a la literatura, la selectividad de la operación de pervaporación usualmente se describe por medio del factor de separación α que es análogo a la volatilidad relativa usada en destilación. Este parámetro es una relación adimensional que en este caso está dada por:

$$\alpha = \frac{W_{\text{CHCl}_3}^{\text{perm}} / W_{\text{CHCl}_3}^{\text{alim}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{perm}} / W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{alim}}} = \frac{X_{\text{CHCl}_3}^{\text{perm}} / X_{\text{CHCl}_3}^{\text{alim}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{perm}} / X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{alim}}} \quad (3.31)$$

donde:

W = fracción en peso (kg/kg)

X = fracción molar (mol/mol)

El factor de separación α es independiente de las unidades usadas para la fracción (mol/mol o kg/kg).

De acuerdo con la descripción del proceso, la relación existente entre las fracciones másicas en el colector de permeado se pueden determinar a partir de la relación entre los flujos de ambos componentes a través de la membrana, es decir:

$$\frac{W_{\text{CHCl}_3}^{\text{perm}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{perm}}} = \frac{J_{\text{CHCl}_3}}{J_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.32)$$

Como se ha expuesto anteriormente, a pesar de las condiciones no estacionarias de experimentación el flujo de agua es constante en el tiempo y se determina a partir de la masa de permeado obtenida en cada experimento.

En cambio, el flujo de cloroformo por la forma en que ha sido definido $[J_i(r) = k_l * C_i(r)]$ tendrá una variación espacial con el radio y una variación temporal por su proporcionalidad con la concentración. Por tal motivo se define un flujo promedio para la celda:

$$\bar{J}_{\text{CHCl}_3} = \frac{F}{A_m} (C_{\text{sal}}^T - C_{\text{ent}}^T) = - \frac{dC^T}{dt} * \frac{V^T}{A_m} \quad (3.33)$$

donde:

F = caudal de alimentación (m^3/s)

A_m = área de membrana ($0,0178 \text{ m}^2$)

V^T = volumen del tanque de alimentación ($2 * 10^{-3} \text{ m}^3$)

Para una concentración inicial de cloroformo en el tanque de alimentación de 500 mg/l, la fracción másica del agua tiene un valor de 0,9995 y a medida que evoluciona el proceso su valor se acerca a 1 más aún. Por tanto se considera $W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{alim}} = 1$.

Si reemplazamos las consideraciones realizadas en la ecuación (3.31) se obtiene:

$$\alpha = \frac{\bar{J}_{\text{CHCl}_3} / J_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{CHCl}_3}^{\text{alim}}} \quad (3.34)$$

Los resultados de los cálculos nos permiten ver que en un experimento en unas condiciones especificadas, el factor de separación α no varía con el tiempo. Observando la ecuación (3.34), esto se debe a que $J_{\text{H}_2\text{O}}$ es constante, y entre \bar{J}_{CHCl_3} y $W_{\text{CHCl}_3}^{\text{alim}}$ hay una relación de proporcionalidad.

Debido al fenómeno de polarización de la concentración el parámetro α no es una propiedad intrínseca de la membrana sino que estará influido por las condiciones operativas. En la Tabla 3.5 se muestra la variación de la selectividad con las condiciones hidrodinámicas a 40 °C.

Tabla 3.5. Influencia del caudal en la selectividad a 40 °C
Condiciones: caudal 6 l/min; presión 1,5 mmHg; $C_0 = 500$ mg/l

Caudal (l/min)	Selectividad
1	513
1,86	673
2,8	865
4	1029
5	1168
6	1315
7	1362
8,2	1567

En la Tabla 3.6 se muestra la variación de la selectividad con la temperatura, para experimentos realizados a un mismo caudal.

Tabla 3.6. Influencia de la temperatura en la selectividad
Condiciones: caudal 6 l/min; presión 1,5 mmHg; $C_0 = 500$ mg/l

Temp. (°C)	Selectividad
22	1648
30	1533
40	1315
50	1010

Pervaporación con membranas planas

Para hacer más evidente el efecto conjunto de la temperatura y el caudal de la fase acuosa de alimentación sobre la selectividad, a continuación se presenta la figura (3.20), donde se puede apreciar que a temperatura constante la selectividad aumenta con el caudal porque mejora el transporte de cloroformo pero el flujo de agua permanece inalterado. En cambio, con un incremento de temperatura desciende la selectividad, porque a pesar de que aumentan los flujos parciales de ambos componentes, es evidente que el flujo de agua crece en mayor medida que el flujo de cloroformo.

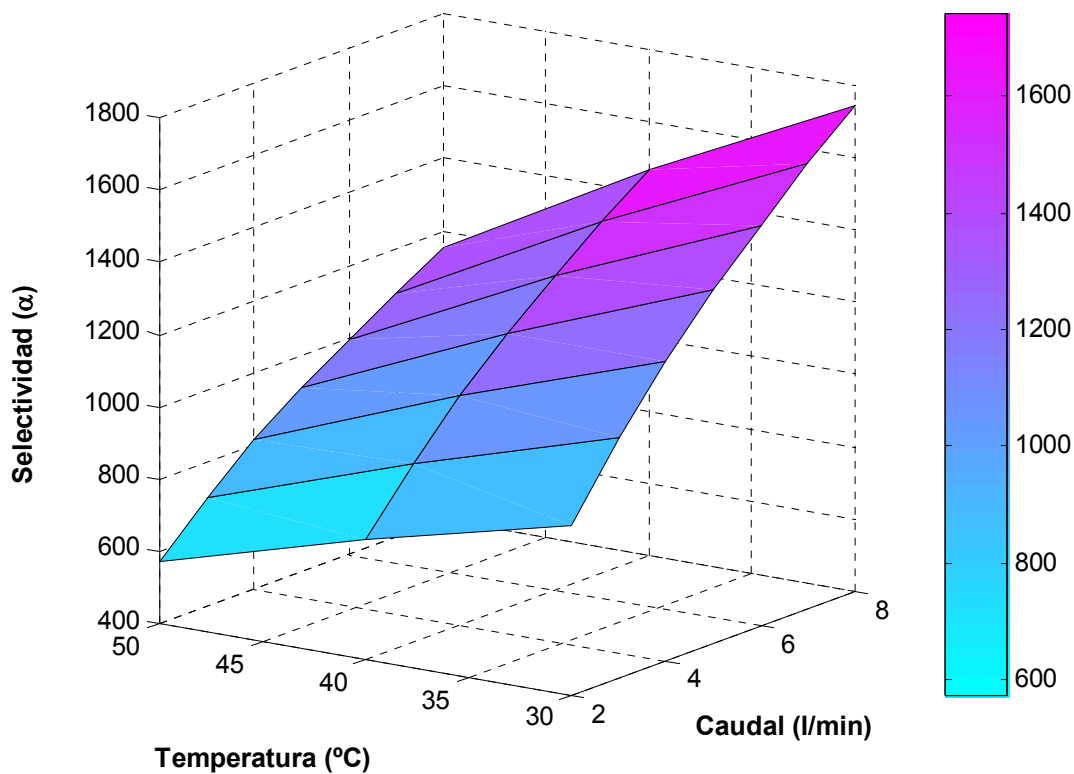


Figura 3.20. Efecto de temperatura y caudal sobre la selectividad de la membrana Pervap 1070

Una comparación entre estos resultados y los obtenidos con una membrana con una capa activa de 1 μm de PDMS (sin agregado de zeolitas) suministrada por GKSS ha sido presentada en un trabajo aparte [Urtiaga et al., 1999d].

Tabla 3.7. Influencia de variables sobre la selectividad en los experimentos realizados con la membrana Pervap 1070 en la celda de flujo radial

Temp. (°C)	Caudal (m ³ /s)	Re _R	Pendiente <i>m</i> (min ⁻¹)	k _{ov} exp. (gEST)	Flujo TCM (§) (g/m ² h)	Flujo agua (g/m ² h)	Selectividad α
22	1,000x10 ⁻⁴	439	0,01529	2,522x10 ⁻⁵	51,54	62,4	1639
30	1,000x10 ⁻⁴	526	0,01916	3,159x10 ⁻⁵	64,58	83,9	1527
40	1,683x10 ⁻⁵	108	0,00942	1,579x10 ⁻⁵	31,75	122,9	513
40	3,100x10 ⁻⁵	198	0,01199	2,211x10 ⁻⁵	40,42	122,9	652
40	3,100x10 ⁻⁵	198	0,01276	2,161x10 ⁻⁵	43,01	122,9	694
40	4,667x10 ⁻⁵	299	0,01578	2,647x10 ⁻⁵	53,19	122,9	859
40	4,667x10 ⁻⁵	299	0,01602	2,696x10 ⁻⁵	54,00	122,9	872
40	6,667x10 ⁻⁵	426	0,01891	3,172x10 ⁻⁵	63,74	122,9	1029
40	8,333x10 ⁻⁵	533	0,02146	3,546x10 ⁻⁵	72,34	122,9	1168
40	1,000x10 ⁻⁴	640	0,02446	3,932x10 ⁻⁵	82,45	122,9	1331
40	1,000x10 ⁻⁴	640	0,02387	3,952x10 ⁻⁵	80,46	122,9	1299
40	1,167x10 ⁻⁴	746	0,02503	4,100x10 ⁻⁵	84,37	122,9	1362
40	1,367x10 ⁻⁴	874	0,02880	4,623x10 ⁻⁵	97,08	122,9	1567
50	4,667x10 ⁻⁵	355	0,01880	3,065x10 ⁻⁵	63,37	180,4	697
50	6,667x10 ⁻⁵	507	0,02244	3,660x10 ⁻⁵	75,64	180,4	832
50	8,333x10 ⁻⁵	634	0,02472	4,147x10 ⁻⁵	83,33	180,4	916
50	1,000x10 ⁻⁴	761	0,02725	4,464x10 ⁻⁵	91,85	180,4	1010

(§) Flujo de cloroformo calculado en las condiciones iniciales (C₀ = 500 mg/l)

4. Pervaporación en Módulos de Fibras Huecas

4.1. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PERVAPORACIÓN DE DISOLUCIONES DE CLOROFORMO EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS

4.1.1. INTRODUCCIÓN

El estudio del transporte de materia en equipos de pervaporación que emplean fibras huecas está justificado por varias razones. En primer lugar, el creciente número de usos, principalmente en el campo de la separación de compuestos orgánicos a partir de fases acuosas usando la bien conocida familia de cauchos de silicona como materiales constituyentes de la membrana. Dentro de este campo ha sido demostrada la viabilidad técnica de la separación y recuperación de compuestos orgánicos volátiles de las aguas residuales industriales y aguas subterráneas usando fibras huecas de polidimetilsiloxano [Lipski y Côté, 1990].

Desde un punto de vista de las aplicaciones, las membranas con configuración de fibras huecas parecen ser la mejor alternativa puesto que ofrecen las siguientes características ventajosas [Feng y Huang, 1997]:

- 1- La densidad de empaquetamiento de las membranas puede ser mucho más alta que la que se alcanza con membranas planas.
- 2- En contraste a las membranas planas que necesitan soporte mecánico, las membranas con forma de fibras huecas son autosoportadas.

Por otro lado, las membranas planas se pueden ensamblar fácilmente con una delgada capa selectiva a la permeación, lo cual es una característica deseable cuando la resistencia en la membrana controla la velocidad de transferencia de materia, de modo que la preparación de membranas asimétricas de alto rendimiento con la configuración de fibras huecas es un campo de creciente interés. Con referencia a este aspecto en particular, varios autores han reportado el uso de recubrimientos de silicona no porosa sobre substratos microporosos tales como fibras huecas de poliétersulfona (PES) [Visvanathan et al., 1995; Friedl et al., 1995] y de polipropileno [Cha et al., 1997]. También se ha publicado recientemente el desarrollo

de fibras huecas asimétricas de difluoruro de polivinilideno (PVDF) y su ensayo con disoluciones benceno-agua [Jian y Pintauro, 1997].

Los modelos matemáticos para describir el transporte de materia en equipos de separación con fibras huecas han hecho uso de dos aproximaciones diferentes [Urtiaga et al., 1992; Urtiaga e Irabien, 1993]. Como una primera aproximación, el flujo de materia de un componente se puede relacionar con un coeficiente de transporte de materia, el cual engloba tanto las propiedades de transporte de materia como las condiciones hidrodinámicas del sistema (flujo de fluidos y características geométricas del módulo de membranas). De esta manera la cantidad transferida es proporcional a la diferencia de concentración y al área interfacial. Diversos tipos de coeficientes de transporte de materia se pueden distinguir en función de la definición de diferencia de concentración involucrada. Cuando se consideran diferencias de concentración locales para una posición particular del módulo de membranas, se obtiene el coeficiente local de transporte de materia [Cussler, 1997], en contraste al coeficiente medio de transporte de materia.

De acuerdo al modelo de resistencias en serie, la resistencia global al transporte de materia ($1/k_{ov}$) es la suma de la resistencia de la membrana [$1/(k_m \cdot S_{ML})$] y de la resistencia en la capa límite líquida ($1/k_l$). Varios autores han reportado la validez del modelo de resistencias en serie [Côté y Lipski, 1988; Nijhuis et al., 1991; Crowder y Cussler, 1998] para el análisis de la separación de VOCs por medio de pervaporación. El transporte a través de la membrana es interpretado en base al modelo disolución-difusión, con coeficientes de permeabilidad constantes. Además, la usual combinación de bajas concentraciones de compuestos orgánicos en las disoluciones acuosas y los altos valores de selectividad de la membrana conducen al fenómeno de polarización de la concentración, con lo cual la principal limitación al transporte de materia se localiza en la capa límite líquida [Raghunath y Hwang, 1992a,b; Michaels, 1995; Wijmans et al., 1996; Charbit et al., 1997]. Actualmente están siendo investigados nuevos prototipos con novedosas configuraciones de las fibras huecas que permiten reducir la resistencia en la capa límite [Crowder y Gooding, 1997; Schnabel et al., 1998].

Sin embargo, una aproximación más exacta para el modelado de la pervaporación en sistemas de fibras huecas consiste en considerar la ecuación de conservación de la materia (ecuación de continuidad) y las condiciones límites asociadas para el soluto en el fluido que circula por el interior de las fibras, pero pocos trabajos han sido reportados con esta aproximación. Raghunath y Hwang (1992b) resuelven la ecuación de continuidad en estado estacionario con condiciones de contorno lineales. Como resultado estos autores concluyen que las condiciones fluidodinámicas en la fase líquida tiene gran influencia en el diseño y construcción de módulos de membranas para la separación de solutos orgánicos volátiles a partir de disoluciones acuosas.

En esta etapa del presente trabajo, se investigó la separación de cloroformo a partir de disoluciones acuosas usando módulos de fibras huecas de polidimetilsiloxano. Fueron estudiados los efectos de la concentración inicial de cloroformo, el caudal y la temperatura de la disolución de alimentación. Los experimentos fueron realizados en modo batch, por lo que en todos los casos se ha debido integrar los balances de materia en estado no estacionario. El estudio del modelado se ha abordado en forma detallada con el fin de poder establecer una comparación en las consideraciones y alcances de los tres niveles de modelado, identificando los beneficios de aumentar la complejidad de la descripción matemática.

4.1.2. RESULTADOS

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de pervaporación que se han realizado para la eliminación de cloroformo en los módulos de fibras huecas. Las variables de operación que se estudiaron son: la concentración inicial de cloroformo, el caudal de la fase acuosa de alimentación, la temperatura de alimentación y el espesor de la pared de la membrana.

En primer término y con la intención de determinar el error experimental asociado al método de operación, se realizaron algunos experimentos, los cuales se repitieron

trabajando en idénticas condiciones. En la figura (4.1) se presenta el caso de un conjunto de datos que corresponden a experimentos realizados por cuadruplicado, donde puede apreciarse la buena repetitividad alcanzada.

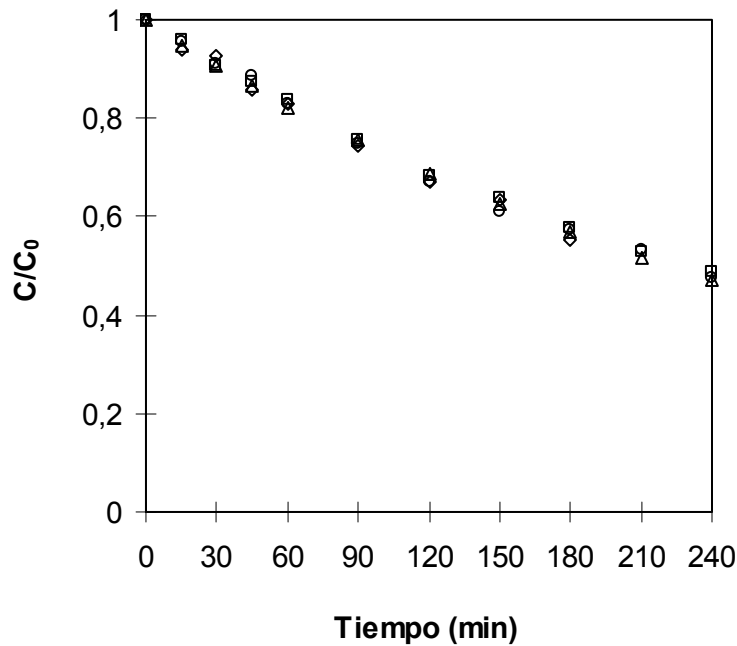


Figura 4.1. Experimentos realizados por cuadruplicado. Condiciones de operación: conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox. ; caudal de fase acuosa de alimentación 88,7 ml/min; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 2 mmHg; DI fibras 778 µm.

Para el conjunto de experimentos que se realizaron con disoluciones de cloroformo en los módulos de fibras huecas, el error experimental se estimó inferior al 3 % .

4.1.2.1. Influencia de la concentración inicial de alimentación

En forma análoga a lo realizado para membranas con configuración plana (apartado 3.3.2.1), se procedió a hacer una serie de tres experimentos en los cuales solo se modificó la concentración inicial de soluto. Los experimentos se desarrollaron bajo las siguientes condiciones:

Pervaporación en módulos de fibras huecas

- Concentración inicial de cloroformo en el intervalo 250-1000 mg/l
- Temperatura de alimentación: 40 °C
- Caudal de alimentación: 0,089 l/min ($5,34 \times 10^{-3}$ m³/h)
- Presión en la zona de permeado: 2 mmHg
- Módulo de membranas N° 1 (diámetro interno de las fibras: 327 μ m)

La figura (4.2) muestra la evolución de la concentración adimensional de cloroformo en el tanque de alimentación en función del tiempo.

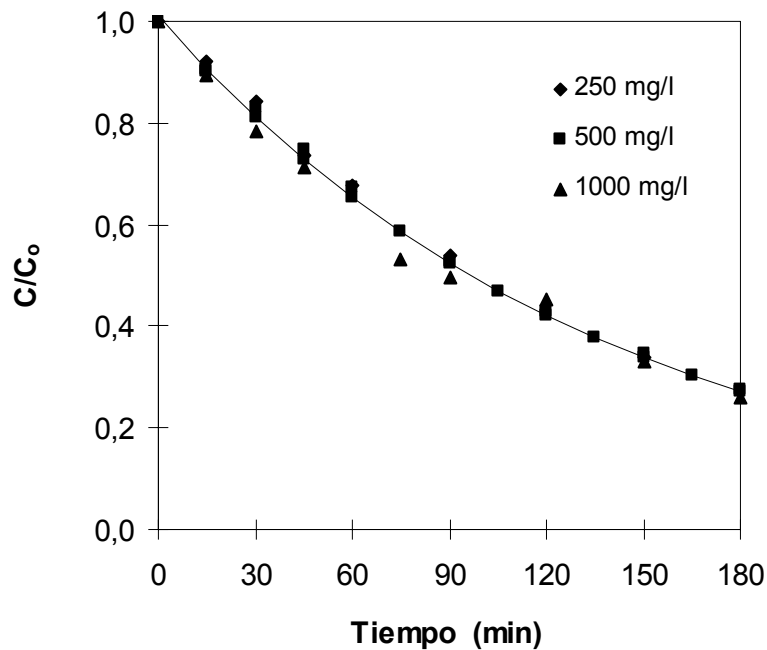


Figura 4.2. Influencia de la concentración inicial en la alimentación. Condiciones de operación: caudal de fase acuosa de alimentación 0,089 l/min; temperatura de alimentación 40 °C; presión en la zona de permeado 2 mmHg; DI fibras 327 μ m.

Se puede observar que la evolución con el tiempo de la concentración adimensional de cloroformo no está influenciada por la concentración inicial del soluto en la disolución de alimentación, bajo las condiciones experimentales de investigación.

4.1.2.2. Influencia del caudal de la fase acuosa de alimentación

El estudio del efecto del caudal volumétrico de alimentación en la unidad de pervaporación se realizó a las temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C y 50 °C, variando la velocidad de flujo a través del módulo en el intervalo 0,02 – 0,105 l/min (números de Reynolds en régimen laminar, con valores comprendidos entre 132 y 818). Las figuras (4.3)-(4.6) presentan la evolución con el tiempo de la concentración adimensional de cloroformo en el tanque de alimentación como una función del caudal de la fase acuosa de alimentación a cada una de las temperaturas experimentales. Los resultados obtenidos muestran una reducción en la velocidad de separación del cloroformo al disminuir el caudal de alimentación. Este hecho verifica que la resistencia al transporte de materia en la película líquida adyacente a la membrana tiene una fuerte influencia sobre el flujo de cloroformo.

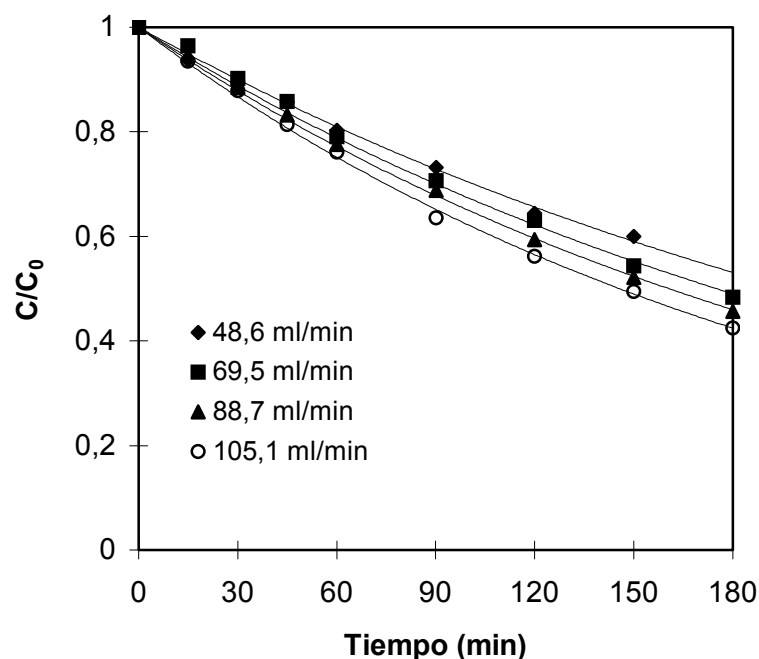


Figura 4.3. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 20 °C; conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox.; presión en la zona de permeado 2 mmHg; DI fibras 327 µm.

Pervaporación en módulos de fibras huecas

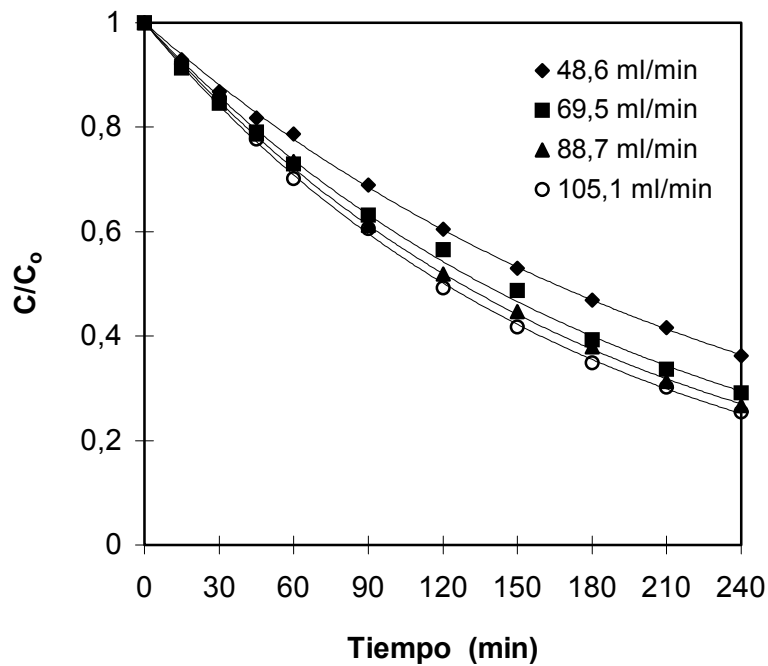


Figura 4.4. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 30 °C; conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox.; presión en la zona de permeado 2 mmHg; DI fibras 327 μ m.

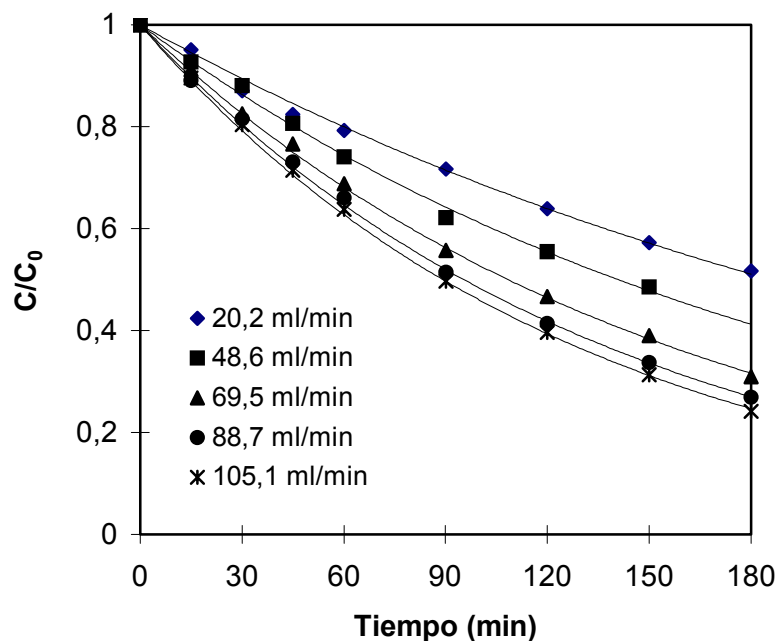


Figura 4.5. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox.; presión en la zona de permeado 2 mmHg; DI fibras 327 μ m.

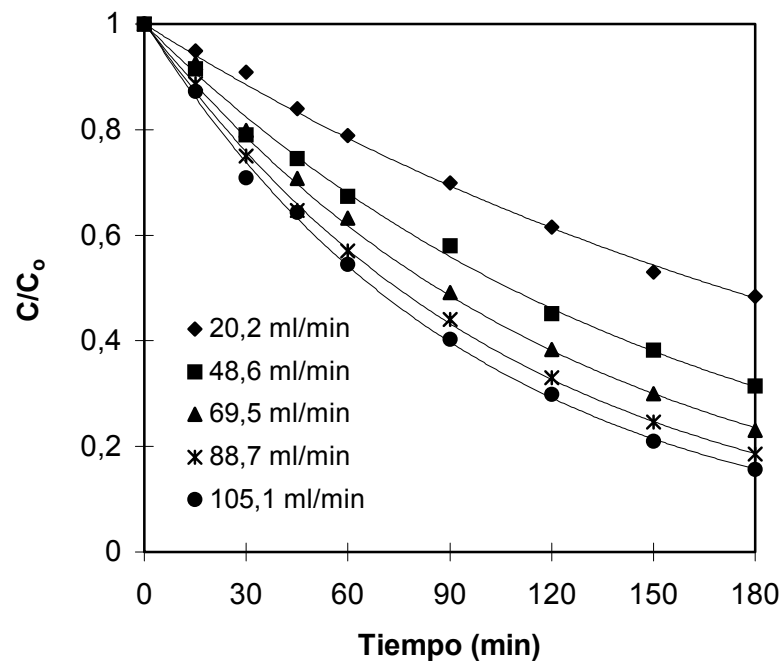


Figura 4.6. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 50 °C; conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox.; presión en la zona de permeado 2 mmHg; DI fibras 327 μ m.

4.1.2.3. Influencia de la temperatura de alimentación

La figura (4.7) muestra la evolución de la concentración de cloroformo en el tanque de alimentación con el tiempo como una función de la temperatura de la corriente de alimentación. Los tres experimentos fueron realizados a distintos caudales elegidos de modo que los valores del número de Reynolds resultaran bastante cercanos entre si. Los resultados experimentales muestran que el flujo de cloroformo mejora al aumentar la temperatura. Si la velocidad de transporte de materia está gobernada por la difusión del cloroformo en la capa límite líquida, la influencia de la temperatura de alimentación debería estar determinada por la variación del coeficiente de difusión del cloroformo en la fase acuosa de alimentación.

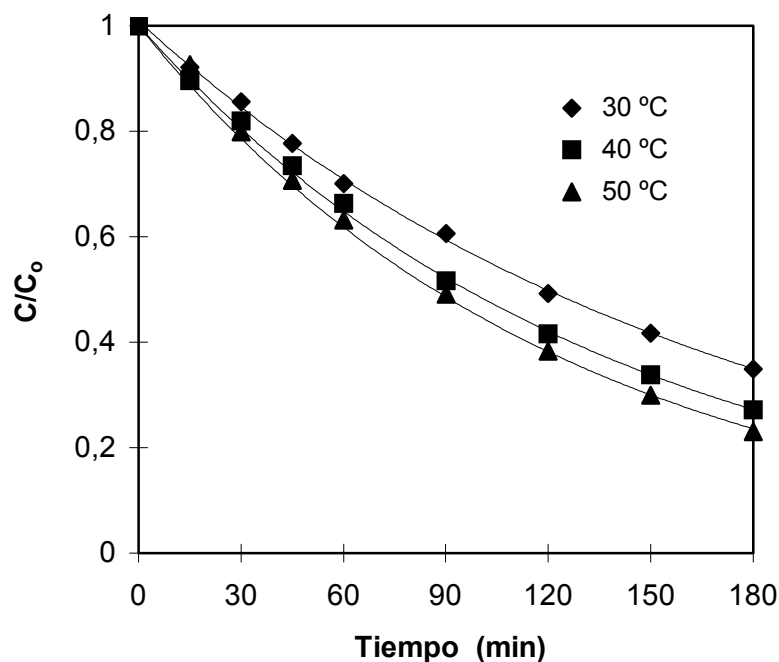


Figura 4.7. Influencia de la temperatura de alimentación. Condiciones de operación: (♦) Re = 565, (■) Re = 580, (▲) Re = 541; conc. inicial de cloroformo 500 mg/l aprox.; presión en la zona de permeado 2 mmHg; DI fibras 327 μm

4.1.3. ANÁLISIS Y MODELADO DEL PROCESO

El análisis de procesos se basa en la aplicación de métodos científicos para el reconocimiento y definición de problemas, así como en el desarrollo de procedimientos para su resolución. En una forma más concreta, esto quiere decir: (1) especificación matemática del problema para la situación física dada, (2) análisis detallado para obtener modelos matemáticos, y (3) síntesis y presentación de resultados. El *proceso* representa una serie real de operaciones o tratamiento de materiales, y ha de ser contrastado con el *modelo*, que representa una descripción matemática del proceso real [Himmelblau y Bischoff, 1968; Aris, 1994].

Es evidente que la representación conceptual de un proceso real no puede abarcar todos los detalles del proceso, a pesar de los avances de las modernas técnicas de cálculo. Los modelos desarrollados no dejan de ser siempre altamente idealizados y generalmente solo representan con exactitud unas pocas propiedades del proceso, especialmente aquellas que son fáciles de medir y tienen importancia desde el punto de vista de su efecto sobre el proceso. Por consiguiente, estamos interesados en el desarrollo de modelos de procesos que pueden ser fácilmente manipulados, que sirven para un elevado número de variables e interrelaciones y que tienen una cierta seguridad de representar el proceso físico real con un razonable grado de confianza.

En relación a nuestra necesidad de desarrollar un modelo para el proceso de pervaporación en módulos de fibras huecas, se comenzó proponiendo un modelo sencillo y luego, en base a la evaluación realizada, se decidió construir otros modelos para describir el proceso cada vez con mayor grado de detalle físico interno, siempre que esto permitiera corregir las deficiencias del modelo precedente y que al mismo tiempo fuera lo suficientemente sencillo para su tratamiento matemático.

Una premisa fundamental que interviene en todo análisis de procesos es que el proceso global se puede descomponer en subsistemas diferentes (elementos) y que existen relaciones entre los subsistemas que, cuando se integran en un todo, pueden simular el proceso.

Modelos de parámetro globalizado frente a modelos de parámetro distribuido

Una representación de parámetro globalizado quiere decir que se ignoran las variaciones espaciales y que las distintas propiedades del sistema (variables dependientes) se pueden considerar homogéneas. Todas estas variables se “globalizan” conjuntamente en un valor medio total. Por otra parte, una representación de parámetros distribuidos tiene en cuenta variaciones detalladas de comportamiento desde el punto de vista del sistema en su conjunto. Todos los sistemas reales son, por supuesto, distribuidos, debido a que existen algunas variaciones en todo el conjunto.

Debido a que los procedimientos matemáticos para la resolución de sistemas de parámetros globalizados son más sencillos que para los sistemas de parámetros distribuidos, con frecuencia se aproxima este último por un sistema equivalente de parámetro globalizado. Sin embargo, es preciso tener mucho cuidado en evitar el enmascaramiento de las características sobresalientes del elemento distribuido debido a la globalización, lo que dará lugar a la construcción de un modelo inadecuado.

Las variaciones espaciales consideradas en los modelos de parámetros distribuidos pueden ser tanto para una dimensión solamente, como para dos o tres dimensiones.

A continuación se detallan los sucesivos modelos desarrollados para describir el proceso de pervaporación. Como punto de partida, se empleó una descripción macroscópica que hace uso de parámetros globalizados. En las siguientes etapas, con el fin de perfeccionar la representación del sistema, se recurrió a modelos con parámetros distribuidos, primero sobre una dimensión solamente y posteriormente sobre dos dimensiones. En todos los casos se ha tenido en cuenta la condición de operación isotérmica en estado no estacionario.

4.1.3.1. Descripción macroscópica

En la descripción macroscópica se ignora todo tipo de detalle dentro del sistema especificado y, en consecuencia, en el planteamiento matemático no intervienen gradientes espaciales. De hecho, en los balances generales, solamente el tiempo permanece como una variable diferencial independiente. Las variables dependientes, tales como la concentración y temperatura, no son funciones de la posición y, por tanto, representan valores medios para todo el volumen del sistema. Esta pérdida de detalle simplifica grandemente la descripción matemática, pero, como contrapartida, lleva consigo una pérdida de información concerniente a las características del comportamiento del sistema.

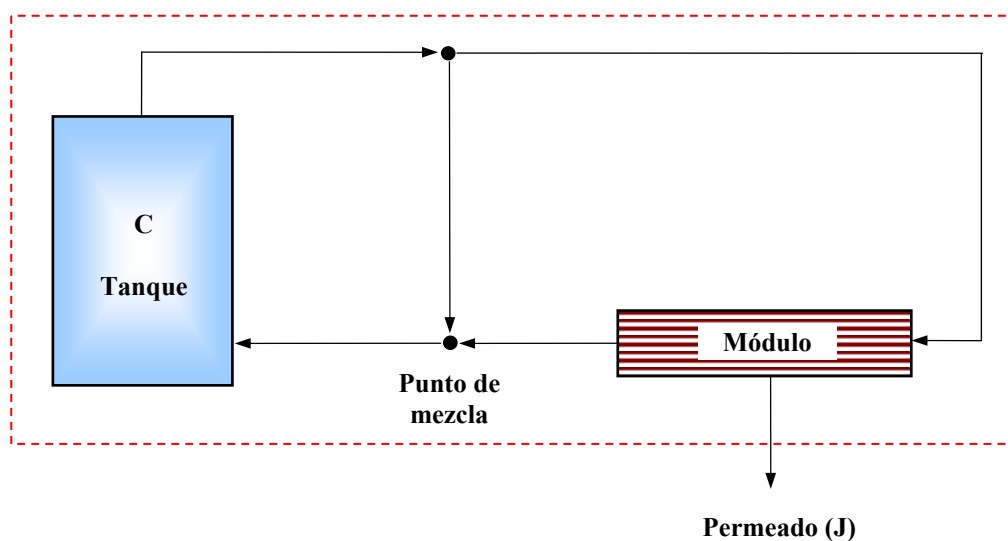


Figura 4.8. Esquema del sistema en estudio y sus límites para la descripción macroscópica

En el esquema de la figura (4.8) se muestran los límites del sistema y de acuerdo a esta definición no existen corrientes de entrada/salida por flujo convectivo. El único flujo a través de la superficie (corriente de permeado) se considera como transporte de interfase.

El enunciado de la ecuación de continuidad para el cloroformo es:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Acumulación} \\ \text{neta} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Transporte debido} \\ \text{al flujo global neto} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Transporte de} \\ \text{interfase neto} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Generación} \\ \text{neta} \end{array} \right\} \quad (4.1)$$

Simplificaciones:

- El sistema es isotérmico
- Por operarse con disoluciones muy diluidas, su densidad se considera constante
- No hay corrientes de entrada/salida por flujo convectivo
- No hay reacciones químicas

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el balance de la ecuación (4.1) queda simplificado del siguiente modo:

$$V^T * \frac{dC}{dt} = -A_m * J \quad (4.2)$$

En este balance de materia global vamos a considerar que el flujo de soluto a través de la membrana (J) es proporcional a un coeficiente global de transporte de materia y a una fuerza impulsora que está dada por el gradiente de potencial químico. Considerando que el equilibrio líquido-vapor para el soluto se puede describir por la ley de Henry y suponiendo un comportamiento de gas ideal en el permeado, el flujo de cloroformo está dado por

$$J = k_{ov} C_{total} \left(x - \frac{y * P}{H} \right) \quad (4.3)$$

Durante la realización de los experimentos la presión de permeado se mantuvo constante e igual a 2 mmHg permitiendo asumir que la presión parcial de cloroformo en la fase vapor del permeado es despreciable. Con esta asunción la ecuación (4.3) se reduce a:

$$J = k_{ov} * C \quad (4.4)$$

La ecuación (4.4) se puede reemplazar en el balance de materia no estacionario para el componente orgánico (ecuación 4.2) para obtener:

$$J = k_{ov} * C = \left(-\frac{V^T}{A_m} \right) \frac{dC}{dt} \quad (4.5)$$

La ecuación (4.5) se puede integrar considerando la siguiente condición inicial:

$$t = 0, \quad C = C_0 \quad (4.6)$$

para dar como resultado

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = \left(-\frac{k_{ov} * A_m}{V^T} \right) * t \quad (4.7)$$

donde k_{ov} , el coeficiente de permeabilidad global, es un parámetro globalizado para este sistema y condiciones de proceso en particular, el cual reúne tanto la influencia de las propiedades de transporte de materia como de las condiciones de operación.

El coeficiente global de transporte de materia empleado en este modelo de descripción a nivel macroscópico puede ser fácilmente evaluado a partir de los datos experimentales de un ensayo en particular. La evolución de la concentración de soluto en el tanque se representa en una gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo y haciendo un ajuste de los datos experimentales por regresión lineal se obtiene una línea recta que pasa por el origen y con una pendiente que denominaremos m . Este valor de pendiente m es el que nos permite obtener el valor del coeficiente k_{ov} .

$$m = \frac{\ln \left(\frac{C_0}{C} \right)}{t} \Rightarrow k_{ov} = \frac{m * V^T}{A_m} \quad (4.8)$$

La similitud observada entre los tres transcurros de concentraciones representados en la figura (4.2) permite un simple ajuste para el cálculo del coeficiente de

permeabilidad global, el cual se puede obtener de la pendiente de los datos graficados en la figura (4.9), de donde se obtiene un valor de $k_{ov} = 4,52 \cdot 10^{-5}$ m/s. De una manera similar los cálculos fueron aplicados a todos los resultados cinéticos. Los valores de k_{ov} como una función de la temperatura de alimentación y del caudal volumétrico están dados en la Tabla 4.1.

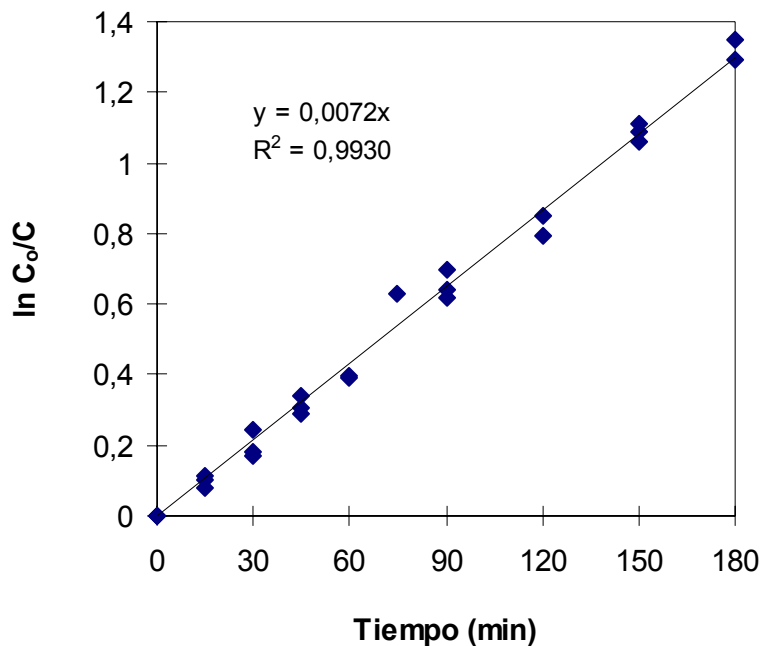


Figura 4.9. Linealización de los datos de la figura 4.2 de acuerdo a la ecuación (4.7)

En contrapartida a su sencillo tratamiento matemático, este tipo de coeficiente global k_{ov} presenta el inconveniente de no poder ser predicho a partir de correlaciones que tengan en cuenta las propiedades y parámetros del sistema.

Tabla 4.1. Coeficientes de transporte de materia calculados de acuerdo a la ecuación (4.7) como una función de la temperatura y el caudal de alimentación

Temperatura (°C)	Caudal (ml/min)	Nº Reynolds	k_{ov} (m/s)
20	48,6	209	$2,06 \times 10^{-5}$
20	69,5	299	$2,32 \times 10^{-5}$
20	88,7	381	$2,54 \times 10^{-5}$
20	105,1	451	$2,79 \times 10^{-5}$
30	48,6	261	$2,46 \times 10^{-5}$
30	69,5	373	$2,98 \times 10^{-5}$
30	88,7	476	$3,19 \times 10^{-5}$
30	105,1	565	$3,36 \times 10^{-5}$
40	20,2	132	$2,18 \times 10^{-5}$
40	48,6	318	$3,17 \times 10^{-5}$
40	69,5	455	$3,74 \times 10^{-5}$
40	88,7	580	$4,25 \times 10^{-5}$
40	105,1	687	$4,54 \times 10^{-5}$
50	20,2	157	$2,38 \times 10^{-5}$
50	48,6	378	$3,77 \times 10^{-5}$
50	69,5	541	$4,69 \times 10^{-5}$
50	88,7	690	$5,40 \times 10^{-5}$
50	105,1	818	$6,00 \times 10^{-5}$

El balance de materia realizado utilizando un coeficiente de transferencia de materia global medio se emplea habitualmente cuando el sistema experimental consta de celdas con membranas planas o módulos con arrollamientos en espiral, donde las condiciones fluidodinámicas no están bien definidas [Nijhuis et al., 1991; Hickey y Gooding, 1994a; Wijmans et al., 1996; Baker et al., 1997; Charbit et al., 1997]. La evaluación de nuevos módulos de membranas también ha sido abordada de acuerdo a este simple modelo [Crowder y Gooding, 1997].

Sin embargo, la evidencia experimental acerca de la influencia del caudal de alimentación sobre la velocidad de transporte de materia sugiere la conveniencia de plantear un modelo matemático que tenga en cuenta las características fluidodinámicas del sistema para poder analizar los datos obtenidos a diferentes caudales.

4.1.3.2. Descripción de gradiente máximo

Consideraremos el sistema compuesto por dos subsistemas: el *tanque de alimentación*, donde supondremos la condición de mezcla completa, y el *módulo de fibras huecas*, donde ocurre la pervaporación propiamente dicha.

En el modelo de gradiente máximo se desprecia toda la dispersión y solamente el mayor componente (unidimensional) del gradiente de la variable dependiente se considera en cada balance [Himmelblau y Bischoff, 1968].

El modelo de gradiente máximo se denomina con frecuencia modelo de “flujo en pistón”; solamente se consideran los gradientes de concentración en la dirección axial originados por el flujo global, mientras que los gradientes radiales, la dispersión, etc., se ignoran.

En este tipo de tratamiento se asume que el perfil de velocidad $v_z(r)$ es plano. Las concentraciones ya no son valores puntuales sino valores promediados para la sección transversal, y son funciones únicamente de la coordenada axial. Por lo tanto, se trata de un modelo de parámetros distribuidos unidimensionalmente.

Determinación del coeficiente de transporte de materia global local

El modelo para el transporte de cloroformo en el módulo de membranas operando en modo discontinuo, consta de dos ecuaciones que describen:

- I) el cambio de concentración de cloroformo en la alimentación cuando circula a través del módulo de fibras huecas.
- II) el cambio de concentración de cloroformo en el tanque de alimentación, a donde la corriente acuosa de alimentación está siendo recirculada continuamente, basada en la hipótesis de mezcla completa.

En la figura (4.10) están indicados los dos subsistemas que componen el modelo (tanque y módulo) además del punto de mezcla, cuyo balance sirve a modo de ecuación auxiliar. Las líneas de puntos marcan los límites de cada subsistema.

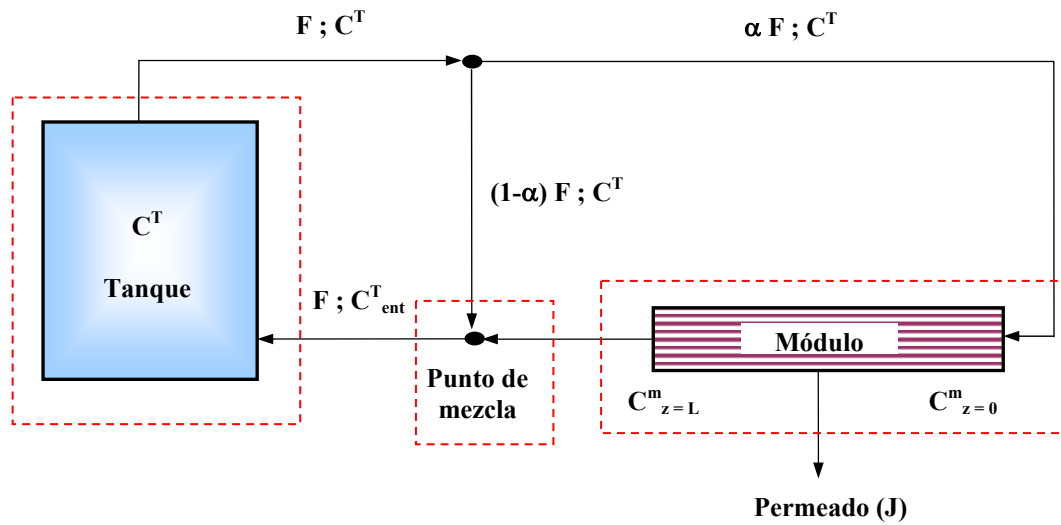


Figura 4.10. Esquema de los subsistemas que forman parte del modelo

Balance de materia al módulo:

En términos generales, el balance de materia para el soluto en el módulo consta de los siguientes términos:

$$\frac{\partial C_i^m}{\partial t} + \frac{\partial (v_z * C_i^m)}{\partial z} = R_i + m_i^{(t)} \quad (4.9)$$

Acumulación Transporte global Generación Transporte de interfase

Asumiendo flujo pistón y gradientes de concentración lineales, la ecuación (4.9) queda expresada del siguiente modo:

$$-\frac{l}{v} \frac{\partial C^m}{\partial t} = \frac{\partial C^m}{\partial z} + \frac{2 \pi r_i n}{\alpha F} J \quad (4.10)$$

Con las siguientes condiciones inicial y de contorno:

$$\text{a } z = 0 \quad C^m = C^T \quad (\text{tanque agitado}) \quad (4.11)$$

$$\text{a } t = 0 \quad C^m = C_0 \quad (4.12)$$

Balance de materia al tanque:

$$V^T * \frac{dC^T}{dt} = F * (C_{\text{ent}}^T - C^T) \quad (4.13)$$

Condición inicial:

$$\text{a } t = 0 \quad C = C_0 \quad (4.14)$$

Balance al punto de mezcla:

$$(1 - \alpha) * F * C^T + \alpha F * C_{z=L}^m = F * C_{\text{ent}}^T \quad (4.15)$$

La ecuación (4.10) incluye el término de variación de concentración dentro del módulo con el tiempo (término de acumulación), considerando el comportamiento no estacionario del sistema. Algunos estudios previos con membranas en forma de fibras huecas han evitado el término de acumulación realizando experimentos en condiciones de estado pseudoestacionario [Lipski y Côté, 1990; Cha et al., 1997; Psaume et al., 1988; Ji et al., 1994a]. En los casos donde es posible aplicar esta simplificación se reduce la complejidad matemática y el sistema de ecuaciones del modelo se pueden resolver analíticamente, como se describe en el Anexo 4.

El uso de la diferencia de concentración local a una posición particular dentro del módulo da lugar al denominado coeficiente de transporte de materia “global local”, $k_{\text{ov, local}}$, el cual tiene un valor único para todo el módulo pero utiliza diferencias de concentración locales para cada posición z . Das et al. (1998) demuestran que emplear una diferencia de concentración logarítmica media (ΔC_{lm}) entre la entrada y la salida del módulo es equivalente al uso de diferencias de concentración locales.

Aplicando la teoría pelicular, se puede ver que la velocidad de transferencia de materia para el cloroformo desde la corriente interna hasta la interface debe ser igual a la velocidad de transporte a través de la membrana e igual a la velocidad de transporte de materia en la zona del permeado:

$$J = k_l (C^m - C^{m,interfase}) = k_m (C_{membrana}^1 - C_{membrana}^2) = k_v (C_{permeado}^{interfase} - C_{permeado}) \quad ..(4.16)$$

La asunción de presión parcial de cloroformo despreciable en la zona de permeado permite reducir la ecuación (4.16) a la forma simplificada:

$$J = k_{ov,local} * C^m \quad (4.17)$$

donde

$$\frac{1}{k_{ov,local}} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_m S_{ML}} \quad (4.18)$$

Para evaluar el comportamiento del modelo se debe resolver la integración numérica de las ecuaciones diferenciales y algebraicas que lo componen, las cuales se han resumido en la Tabla 4.2 .

Los valores del coeficiente de transporte de materia global local para cada experimento se obtuvieron por medio del estimador de parámetros gEST en combinación con el programa gPROMS, usando como función de optimización la desviación estándar definida por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_{exp}^* - C_{sim}^*)^2}{N - 1}} \quad (4.19)$$

Tabla 4.2. Ecuaciones correspondientes al modelo de gradiente máximo

Balance de materia al módulo	$\frac{\partial C^m}{\bar{v}_z \partial t} + \frac{\partial C^m}{\partial z} = -\frac{2\pi r_i n}{\alpha F} k_{ov} C^m$ <p>para $z = 0$ $C^m = C_{z=0}^m$</p> <p>para $z = L$ $C^m = C_{z=L}^m$</p> <p>para $t = 0$ $C^m = C_0$</p>
Balance de materia al tanque	$V^T \frac{dC^T}{dt} = F * (C_{ent}^T - C^T)$ <p>para $t = 0$ $C^T = C_0$</p>
Ecuaciones de conexión	$C_{z=0}^m = C_{sal}^T$ $(1 - \alpha) * F * C^T + \alpha F * C_{z=L}^m = F * C_{ent}^T$

Los valores de $k_{ov, local}$ obtenidos para cada experimento por este procedimiento están reportados en la Tabla 4.4 en forma de número de Sherwood y están representados gráficamente en la figura (4.12)

Estimación del coeficiente k_l por medio de correlaciones

Hasta aquí hemos visto como podemos evaluar los coeficientes de transporte a partir de datos experimentales. Sin embargo a menudo deseamos predecir el comportamiento del sistema en otras condiciones operativas, y a la vez evitar hacer nuevos experimentos. Para ello podemos hacer uso de alguna de las correlaciones publicadas en la bibliografía.

La Tabla 4.3 muestra diferentes ecuaciones para estimar k_l y que corresponden a tres categorías: ecuaciones teóricas, ecuaciones empíricas determinadas originalmente para transmisión de calor y ecuaciones empíricas determinadas directamente en contactores de membrana. Todas ellas se expresan como una función entre el número de Sherwood y el número de Graetz (también denominado número de Péclet modificado), definidos como:

$$\text{Sh}_L = \frac{k_l d_i}{\mathcal{D}} \quad (4.20)$$

$$\text{Gz} = \text{Re} * \text{Sc} * \frac{d_i}{L} = \left(\frac{\bar{v} \rho d_i}{\mu} \right) * \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right) * \left(\frac{d_i}{L} \right) \quad (4.21)$$

donde el valor de k_l está referido al área superficial interna de un tubo de longitud L .

Ante la variedad de correlaciones disponibles, se deben tomar precauciones al adoptar alguna. En primer lugar se debe determinar qué correlaciones están más próximas a la situación real. Como los coeficientes de transporte de materia que predicen las correlaciones se derivan de modelos, ellos deberán ser empleados en modelos similares. Por ejemplo, si una diferencia de concentración logarítmica media (ΔC_{lm}) se usó para determinar k , este k solo se debería usar en una expresión de transporte de materia con una ΔC_{lm} . En algunas correlaciones no suele quedar claro si el número de Sherwood es un valor local o un valor medio para toda la longitud del módulo. Es importante puntualizar que solo el número de Sherwood

medio es útil en la práctica, y que tiene una expresión matemática diferente al valor local.

La determinación teórica de k_f se realiza suponiendo flujo laminar a través de un tubo cilíndrico, dado el pequeño diámetro de las fibras. Las soluciones teóricas a este problema, conocido como problema de Graetz, tienen la forma general de funciones en serie y pueden encontrarse diversos textos [Skelland,1974; Wankat, 1997]. A valores de $Gz > 25$ estas soluciones convergen con la ecuación de Lévêque; si la longitud del tubo es grande, el valor de Gz puede ser inferior a 25. En este caso es necesario considerar la solución general o bien utilizar la aproximación numérica de Hausen. Das et al. (1998) utilizan la solución general en serie para interpretar sus resultados de permeación obtenidos en un contactor de fibras huecas microporosas recubiertas con una capa densa de silicona.

Una correlación empírica, originalmente determinada para transmisión de calor en tubos, es la ecuación de Sieder-Tate [Geankoplis, 1993]. A pesar de la analogía entre transporte de materia y calor, la generalización de estas ecuaciones no parece muy recomendable debido a que pueden incorporar el efecto de la convección natural entre el fluido adyacente a la pared y el centro del tubo, aumentando el flujo de calor; el efecto equivalente en transferencia de materia es despreciable y a él podría deberse la diferencia entre las ecuaciones de Lévêque y Sieder-Tate.

Tabla 4.3. Ecuaciones para la estimación del coeficiente k_f

Autores	Ecuación	Características	Referencias
Lévêque	$Sh = 1,62 Gz^{1/3}$, $Gz > 25$	Teórica. Flujo laminar	Skelland, 1974
Hausen	$Sh = 3,66 + \frac{0,0668 * Gz}{1 + 0,04 * Gz^{2/3}}$	Aproximación numérica. Transmisión de calor	Skelland, 1974
Sieder-Tate	$Sh = 1,86 Gz^{1/3}$, $Gz > 100$	Empírica Transmisión de calor	Kern, 1950
Yang-Cussler	$Sh = 1,64 Gz^{1/3}$, $30 < Gz < 2000$	Empírica. Módulos de fibra hueca hidrófoba. Sistema G/L	Yang y Cussler, 1986
Dahuron-Cussler	$Sh = 1,5 Gz^{1/3}$	Empírica. Módulos de fibra hueca hidrófoba. Sistema L/L. Permeantes de alto PM (proteínas)	Dahuron y Cussler, 1988
Takeuchi y cols.	$Sh = 1,4 Gz^{1/3}$, $50 < Gz < 1000$	Empírica. Fibra hueca hidrófoba única. Sistema L/L	Takeuchi et al., 1990
Urtiaga-Irabien	$Sh_{local} = 1,718 Gz^{1/3}$ $40 < Gz$	Empírica. Módulos de fibra hueca hidrófoba.	Urtiaga e Irabien, 1993

De las ecuaciones mencionadas en la Tabla 4.3 se destaca la ecuación de Lévêque, que pese a surgir de una deducción teórica suele representar aceptablemente los datos experimentales.

$$Sh_L = 1,62 Re^{1/3} Sc^{1/3} \left(\frac{d_i}{L} \right)^{1/3} = 1,62 * Gz^{1/3} \quad (4.22)$$

La ecuación (4.22) ha resultado útil para predecir el coeficiente de transporte de materia en la película líquida para flujo en la región de entrada de conductos circulares cerrados con perfil de velocidad desarrollado y perfil de concentración en

desarrollo y ha sido usada ampliamente para la descripción de resultados de pervaporación en la literatura [Psaume et al., 1988; Lipski y Côte, 1990; Hickey y Gooding, 1994b; Wijmans et al., 1996; Charbit et al., 1997; Crowder y Cussler, 1998]. Su deducción teórica resulta una resolución aproximada del problema de Graetz, asumiendo que la capa límite de concentración está confinada a una delgada zona próxima a la pared del tubo en casos de altas velocidades másicas a través de tubos relativamente cortos en régimen laminar. Como simplificación matemática se asume un perfil de velocidad lineal dentro de la delgada capa límite de concentración [Skelland, 1974; Deen, 1998].

Para constatar la aplicabilidad de la ecuación de Lévêque al sistema experimental se ha calculado la longitud de entrada necesaria para que el perfil de velocidad resulte completamente desarrollado, lo cual está dado aproximadamente por:

$$\left(\frac{L_e}{d_i} \right) = 0,05 \text{ Re} \quad (4.23)$$

donde:

L_e : longitud de entrada (transición)

d_i : diámetro interno de la fibra

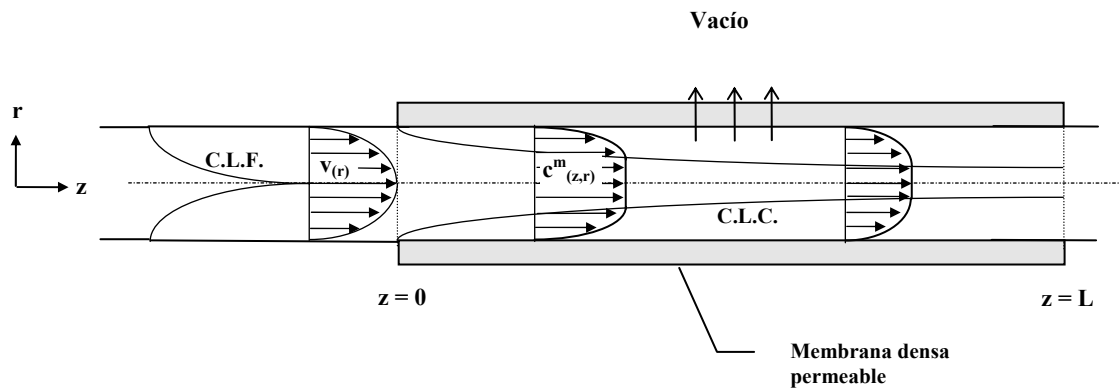
es decir, que en el más desfavorable en este aspecto de los casos experimentales, que corresponde al de mayor número de Reynolds ($\text{Re} = 818$), la distancia necesaria para alcanzar el completo desarrollo del perfil de velocidad es de 41 diámetros (0,013 m).

Por otro lado, la longitud necesaria para que el perfil de concentración alcance su completo desarrollo se puede estimar por [Skelland, 1974, pág. 165]:

$$\left(\frac{L_e}{d_i} \right) = 0,05 \text{ Re} * \text{Sc} \quad (4.24)$$

Para todos los experimentos realizados se cumple que esta longitud es muy superior a la longitud total del módulo. Por lo tanto se verifican las condiciones necesarias de

presentar un perfil de velocidades completamente desarrollado y un perfil de concentración en desarrollo, lo cual está esquematizado en la figura (4.11).



C.L.F. = capa límite fluidodinámica
 C.L.C. = capa límite de concentración

Figura 4.11. Análisis de la convección forzada en régimen laminar en una configuración tubular. Perfil de velocidades plenamente desarrollado y perfil de concentración en desarrollo

Los valores experimentales del número de Sherwood calculado como $Sh_{ov} = k_{ov,local} * d_i / \mathcal{D}$ para los experimentos en el módulo N° 1 están reportados en la Tabla 4.4 y se muestran en la figura (4.12) como una función del número de Graetz. El valor del coeficiente de difusión \mathcal{D} empleado en los cálculos fue estimado a partir de la correlación de Wilke-Chang. La línea continua en la figura (4.12) representa el coeficiente de transporte teórico para la capa límite líquida obtenido a partir de la correlación de Lévêque. Aunque se observan algunas desviaciones significativas entre los números de Sherwood predichos y los determinados experimentalmente para temperaturas de 30°C y 50°C, los valores predichos del coeficiente de transporte de materia en la película líquida son del mismo orden de magnitud que los resultados experimentales, indicando que la principal resistencia al transporte de materia está localizada en la película líquida, en concordancia con similares conclusiones obtenidas por Psaume et al. (1988) y por Lipski y Côté (1990) en la separación de tricloroetileno usando fibras huecas de PDMS.

Pervaporación en módulos de fibras huecas

Un razón por la cual la ecuación de Lévêque puede no ser apropiada para algunos sistemas de membranas es la condición de contorno de concentración constante en la pared, que no siempre prevalece en los sistemas de membranas.

Tabla 4.4. Números de Sherwood experimentales obtenidos en el módulo N° 1 como una función de la temperatura y del caudal de alimentación

Temperatura	N° Reynolds	N° Graetz	Sh experim.	Sh Lévêque
20	209	199	7,78	9,46
20	299	285	8,61	10,65
20	381	363	9,37	11,56
20	451	430	10,24	12,23
30	261	154	7,29	8,68
30	374	220	8,70	9,77
30	477	280	9,19	10,60
30	565	332	9,62	11,22
40	132	50	5,82	5,99
40	318	121	7,68	8,02
40	318	121	7,01	8,02
40	455	174	8,53	9,04
40	455	174	8,23	9,04
40	580	222	10,12	9,80
40	580	222	9,61	9,80
40	688	263	10,16	10,37
40	688	263	10,64	10,37
50	157	41	5,27	5,58
50	378	99	7,59	7,48
50	541	141	9,25	8,43
50	690	180	10,59	9,14
50	690	180	10,42	9,14
50	818	213	11,56	9,68

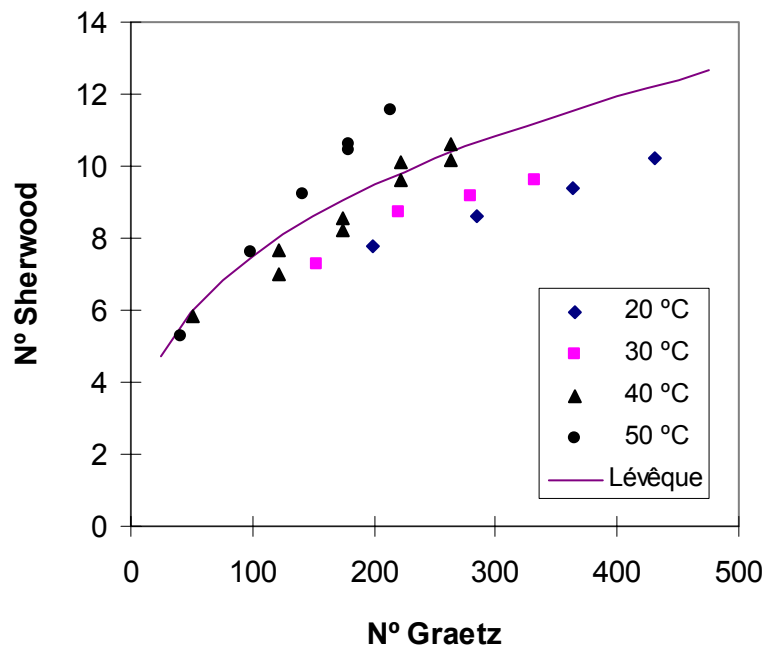


Figura 4.12. Valores experimentales de Nº Sherwood para experimentos a distintas temperaturas en el módulo Nº 1

Los valores experimentales de Sh_{ov} fueron ajustados a la expresión lineal

$$\log Sh_{ov} = a + b \log Gz \quad (4.25)$$

Los datos se han representado en la figura 4.13 y los valores de los parámetros ajustados están dados en la Tabla 4.5 :

Tabla 4.5. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales dados por la ecuación (4.25)
(Ecuación de Lévêque: $a = 0,209$; $b = 0,33$)

Temperatura (°C)	a	b
20	0,0838	0,349
30	0,0926	0,356
40	0,1135	0,369
50	- 0,053	0,476

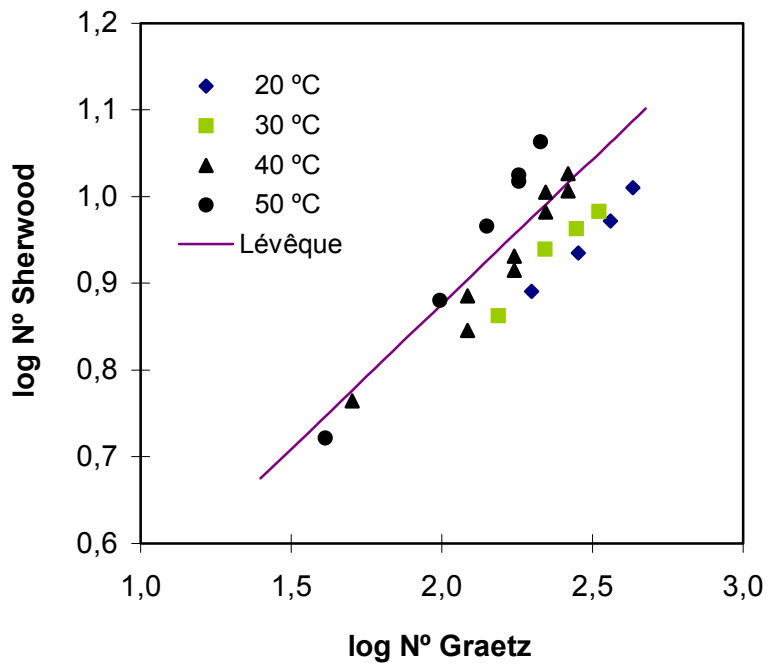


Figura 4.13. Linealización de los valores experimentales de N° Sherwood para experimentos a distintas temperaturas en el módulo N° 1 de acuerdo a la ecuación (4.22)

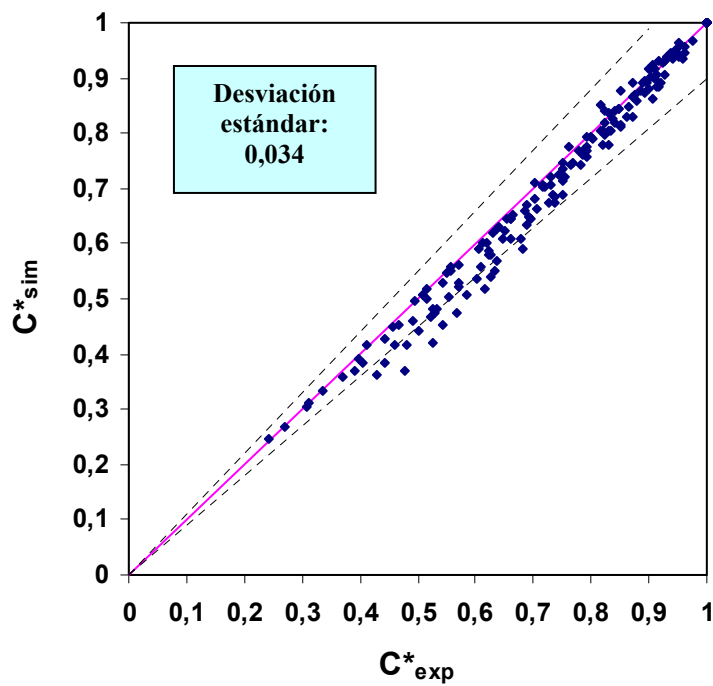


Figura 4.14. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas con ecuación de Lévêque para experimentos a 40°C realizados en módulos con fibras de distinto diámetro. $D_i = 1,53 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Wilke-Chang) y $R_m = 0$.

Aunque la dependencia con el número de Graetz se aproxima al exponente 1/3 de la correlación de Lévêque a 20°C y 30°C, se observan mayores desviaciones en la medida que la temperatura se incrementa, indicando que para temperaturas mayores que 30°C la correlación de Lévêque no es útil para la predicción del coeficiente de transferencia de materia para el cloroformo como soluto.

Tanto la ecuación de Lévêque como las demás correlaciones de la Tabla 4.3 tienen como forma general $Sh = A * Gz^{1/3}$ para la resistencia en la película líquida; si en el modelo de resistencias en serie (ecuación 4.18) despreciamos la resistencia en la membrana entonces Sh_{ov} debería tener una dependencia con $Gz^{1/3}$, y en caso de ser apreciable la resistencia en la membrana ese exponente debería ser menor aún.

El caso de la pervaporación a 40°C fue estudiado con mayor detenimiento, realizándose experimentos en los cuatro módulos construidos con fibras huecas de diferentes espesores y diámetros internos. En la figura (4.14) para un total de 20 experimentos a 40°C, se comparan las concentraciones obtenidas en los transcurros experimentales con las concentraciones simuladas empleando la ecuación de Lévêque. Puede observarse que esta correlación en las condiciones mencionadas predice velocidades de separación de cloroformo mayores que las observadas experimentalmente.

Los resultados alcanzados implican que se necesita una mejor descripción del sistema para poder analizar la influencia combinada del caudal de alimentación y la temperatura sobre la velocidad de separación del cloroformo.

4.1.3.3. Descripción microscópica

Una forma alternativa de describir el proceso consiste en resolver la ecuación de conservación de la materia (ecuación de continuidad) junto a las condiciones de contorno asociadas para el soluto disuelto en el fluido que circula por el interior de las fibras. El análisis por medio de las ecuaciones fundamentales separa los efectos de las variables operativas tales como las condiciones fluidodinámicas y la geometría del sistema de las propiedades de transferencia de materia del sistema, descritas por el coeficiente de difusión en la fase acuosa y la permeabilidad de la membrana.

Hay dos partes principales en cualquier modelo de transporte. Una es la *ecuación constitutiva* usada para relacionar el flujo difusivo de un componente con las propiedades materiales locales (ley de Fick). La otra parte es la *ecuación de conservación*, la cual relaciona la velocidad de acumulación del componente con respecto a la velocidad a la cual entra o se forma, en una región específica. Para poder desarrollar el balance de materia es necesario definir un volumen de control, el cual en este caso estará constituido por el volumen que ocupa el fluido en el interior de una fibra. Es importante destacar que el rol que juega la membrana aparece incluido aquí como una condición de contorno.

Este tipo de descripción es apropiada para procesos en fibras huecas, donde debido a su reducido diámetro se asegura el régimen laminar, lo que permite una descripción de los perfiles radiales de velocidad y de concentración a lo largo de las fibras. Cuando la resistencia externa y la concentración en la carcasa son constantes, para condiciones de estado estacionario se dispone de soluciones analíticas [Kooijman, 1973; Cooney et al., 1974]. Los métodos numéricos se han usado para resolver el mismo problema en procesos de membranas [Tang y Hwang, 1976; Raghunath y Hwang, 1992b, Qin et al., 1996; Malek et al., 1997]. Raghunath y Hwang (1992b) presentan un análisis similar para describir la separación de benceno, clorobenceno y tolueno con fibras huecas de PDMS, pero resolviendo la ecuación de continuidad bajo condiciones de estado estacionario.

Debido a la baja concentración del componente que permea preferencialmente a través de la membrana, su coeficiente de reparto entre fases y su coeficiente de difusión en la membrana y en el fluido de la carcasa pueden ser considerados como constantes. Por lo tanto, las resistencias de la pared de membrana y de la fase vapor son independientes de la concentración.

El modelo de transporte de materia

Las siguientes suposiciones se hacen para describir el movimiento del fluido y el transporte a través de la pared de las fibras:

- 1) El fluido que circula por el interior de las fibras es newtoniano y tiene propiedades físicas constantes.
- 2) No existen fuentes ni sumideros en las fibras.
- 3) El movimiento del fluido por el interior de las fibras es en flujo laminar estacionario unidimensional, válido en la mayoría de los casos para procesos en fibras huecas con bajas caídas de presión.
- 4) La velocidad de flujo en las fibras es constante a lo largo del eje de las fibras, y es válido cuando la concentración del componente en la fase líquida es pequeña (disoluciones diluidas).
- 5) Debido a la configuración característica de los módulos de fibras huecas, en los que usualmente las fibras están selladas con adhesivos a los extremos de la carcasa, el flujo laminar está completamente desarrollado cuando comienza el transporte de materia a través de la membrana, a una cierta distancia desde la entrada al módulo.
- 6) El transporte radial del componente volátil en el interior de las fibras tiene lugar por difusión molecular, la convección radial es despreciable.
- 7) La difusión axial es despreciable comparada a la convección axial. Esta asunción es habitual para este tipo de problemas y es válida cuando el número de Peclet

$$\left(\text{Pe} = \frac{2 \bar{v} r_i}{D} \right) \text{ es mayor que } 100 \text{ [Tan y Hsu, 1972; Papoutsakis et al., 1980].}$$

- 8) El coeficiente de reparto del componente en la interfase es constante.
- 9) Asumiremos que en la interfase líquido/membrana las fases están en equilibrio. Esto significa que los potenciales químicos de todas las especies presentes son continuos a través del límite de fases (se establece un equilibrio local). El uso de potenciales químicos en la descripción de un problema físico no es generalmente recomendable, debido a que son escasos los datos experimentales para potenciales químicos en función de la concentración de las disoluciones (Slattery, 1999, pág. 483).
- 10) Las resistencias de la membrana y del fluido en la carcasa (fase vapor) no varían con la dirección axial, de modo que el coeficiente de transporte de materia combinado a partir de ambas resistencias se puede tratar como una constante.
- 11) Todos los experimentos en fibras huecas se realizaron a un nivel de vacío importante ($P = 2 \text{ mmHg}$), por lo que puede despreciarse la resistencia al transporte en fase vapor. Esto es debido a que los coeficientes de difusión para las especies en estado gas son alrededor de 4 órdenes de magnitud mayores que los correspondientes a fase líquida [Deen, 1998].

La situación planteada está descrita gráficamente en la figura (4.15).

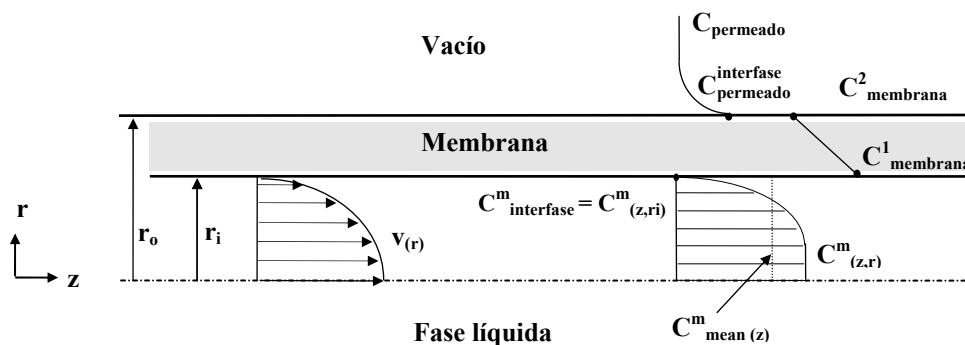


Figura 4.15. Esquema para la descripción microscópica del sistema.

Por la geometría de las fibras resulta conveniente adoptar coordenadas cilíndricas para las ecuaciones del modelo. En $z = 0$ el fluido contacta con la membrana; en este punto la concentración es uniforme e igual a $C_{z=0}^m$. Con estas aproximaciones, la ecuación de conservación de la materia en estado no estacionario para el soluto y las condiciones límite asociadas serán:

$$\frac{\partial C^m}{\partial t} + 2\bar{v}_z \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial C^m}{\partial z} = \mathcal{D} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C^m}{\partial r} \right) \quad (4.26)$$

Condiciones de contorno:

$$\text{BC 1:} \quad t = 0, \quad C^m = C_0 \quad \text{para todo } r \text{ y todo } z \quad (4.27)$$

$$\text{BC 2:} \quad z = 0, \quad C^m = C^T \quad \text{para todo } r \quad (4.28)$$

$$\text{BC 3:} \quad r = 0, \quad \frac{\partial C^m}{\partial r} = 0 \quad \text{para todo } z \quad (4.28)$$

$$\text{BC 4:} \quad r = r_i, \quad -\mathcal{D} \frac{\partial C^m}{\partial r} = s * k_m (C_{\text{mem}}^1 - C_{\text{mem}}^2) \quad \text{para todo } z \quad (4.30)$$

Aquí C^m es la concentración de soluto en el fluido interior y resulta una variable distribuida en dos dimensiones; \mathcal{D} es la difusividad del soluto en la fase acuosa y k_m es el coeficiente de transporte de materia en la membrana, basado en el radio interno de la fibra.

El factor de forma s propuesto por Noble (1983) es:

$$s = \frac{r_o - r_i}{r_i \ln \frac{r_o}{r_i}} \quad (4.31)$$

Para el caso donde el sistema está limitado por la difusión, el factor s está basado en el área superficial interna y relaciona el flujo en una geometría cilíndrica con el flujo en una geometría plana.

La cuarta condición de contorno impone la continuidad del flujo de cloroformo en la interfase fluido/membrana. El primer miembro de la ecuación representa el flujo de soluto que alcanza la pared de la membrana desde el interior de la fibra debido a la difusión radial. La parte derecha de la ecuación tiene en cuenta el transporte de soluto a través de la membrana debido a la difusión en el polímero sólido PDMS. Es habitual que las bajas presiones en la zona del permeado permitan considerar $C_{\text{permeado}} = C_{\text{membrana}}^2 = 0$. Debido a que las concentraciones en la membrana no se pueden medir, resulta conveniente expresarla en función de la concentración de cloroformo en la fase líquida, por medio de un coeficiente de distribución:

$$S_{ML} = \frac{C_{\text{mem}}^1}{C_{r=r_i}^m} \quad (4.32)$$

A su vez el coeficiente de transporte en la membrana, k_m , está relacionado con la permeabilidad de la membrana, P_m , por la siguiente relación:

$$\frac{1}{k_m * S_{ML}} = \frac{l}{P_m} \quad (4.33)$$

con lo cual la ecuación (4.30) se puede expresar del siguiente modo:

$$\text{BC 4:} \quad r = r_i, \quad -\mathcal{D} \frac{\partial C^m}{\partial r} = \frac{P_m}{l} * s * C^m \quad \text{para todo } z \quad (4.34)$$

El parámetro P_m es una función del coeficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la membrana. Puesto que por las bajas concentraciones del soluto su coeficiente de distribución se puede considerar constante, esto da lugar a condiciones de contorno lineales [Urriaga et al., 1992; Qin y Cabral, 1997].

En este caso en particular hemos observado que el proceso está controlado por la resistencia en la película líquida, por lo que supondremos que la resistencia en la

membrana es despreciable, con lo cual la cuarta condición de contorno se puede reemplazar por:

$$\text{BC 4 : } \quad r = r_i, \quad C^m = 0 \quad \text{para todo } z \quad (4.35)$$

La ecuación (4.35) es una aproximación válida cuando la membrana de pervaporación muestra una alta afinidad por el soluto orgánico, como en el caso del sistema polidimetilsiloxano-cloroformo [Bennett et al., 1997].

La resolución del modelo por medio de un programa de computación nos permite obtener los valores para la concentración de soluto en el módulo como una función de las coordenadas z y r . Para poder relacionar estos valores con las concentraciones en el tanque de alimentación se debe considerar un valor medio de concentración en la corriente de fluido a la salida del módulo de membranas. Para ello se ha adoptado como concentración media global la que suele denominarse concentración de “copa mezclada” [Bird, Steward y Lightfoot, 1960]:

$$\bar{C}_{z=L}^m = \frac{\int_0^{r_i} v_z(r) C^m(r, L) r \, dr}{\int_0^{r_i} v_z(r) r \, dr} \quad (4.36)$$

Introduciendo la expresión del perfil parabólico de velocidad, la expresión se simplifica:

$$\bar{C}_{z=L}^m = \frac{4}{r_i^2} \int_0^{r_i} C^m(r, L) r \left(1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right) dr \quad (4.37)$$

Para completar la descripción del sistema bajo estudio se requiere otra ecuación que muestra la variación de la concentración de soluto en el tanque de alimentación. Esta situación está descrita por las ecuaciones (4.13), (4.14) y (4.15) indicadas en el modelo anterior.

Pervaporación en módulos de fibras huecas

Para el manejo de las variables resulta conveniente convertirlas a formas adimensionales. Con esa finalidad definimos:

$$C^{*m} = C^m / C_0 \quad (4.38)$$

$$C^{*T} = C^T / C_0 \quad (4.39)$$

$$Z = z / L \quad (4.40)$$

$$R = r / r_i \quad (4.41)$$

El conjunto de ecuaciones que componen este modelo de descripción microscópica están recogidas en la Tabla 4.6 .

Tabla 4.6. Ecuaciones correspondientes al modelo de descripción microscópica

<p>Balance de materia al módulo</p>	$\frac{\partial C^{*m}}{\partial t} + 2 \frac{\bar{v}_z}{L} [1 - R^2] \frac{\partial C^{*m}}{\partial Z} = \frac{\mathcal{D}}{r_i^2} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial C^{*m}}{\partial R} \right)$ $t = 0, \quad C^{*m} = 1 \quad \forall Z \wedge \forall R$ $Z = 0, \quad C^{*m} = \bar{C}_{z=0}^{*m} \quad \forall R$ $R = 0, \quad \frac{\partial C^{*m}}{\partial R} = 0 \quad \forall Z$ $R = 1, \quad \frac{-\mathcal{D}}{r_i} \frac{\partial C^{*m}}{\partial R} = \frac{P_m s}{l} * C^{*m} \quad \forall Z$ $\bar{C}_{z=1}^{*m} = 4 \int_0^1 C^{*m}(R,1) R (1 - R^2) dR$
<p>Balance de materia al tanque</p>	$V^T \frac{dC^{*T}}{dt} = F * (C_{ent}^{*T} - C^{*T})$ $t = 0, \quad C^{*T} = 1$
<p>Ecuaciones de conexión</p>	$\bar{C}_{z=0}^{*m} = C^{*T}$ $(1 - \alpha) * F * C^{*T} + \alpha F * \bar{C}_{z=L}^{*m} = F * C_{ent}^{*T}$ $\bar{v}_z = \frac{\alpha F}{\pi n r_i^2}$

El conjunto de ecuaciones indicadas en la Tabla 4.6 se pueden resolver simultáneamente usando el paquete de integración numérica del simulador gPROMS. Como se puede observar en las ecuaciones del modelo, para poder ejecutar una simulación y realizar el diseño del proceso es necesario conocer el parámetro \mathcal{D} referido a la difusividad del cloroformo en la fase acuosa. Siguiendo el mismo procedimiento descrito previamente, por medio del estimador de parámetros gEST se

realizó una comparación entre las curvas experimentales y simuladas, conduciendo a la obtención de un valor del parámetro \mathcal{D} para cada experimento.

Los valores de difusividad se muestran en la figura (4.16) para las temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C y 50°C, donde se han representado los resultados obtenidos en los experimentos realizados con diferentes caudales. En esta figura se observa que \mathcal{D} calculado no varía en los experimentos realizados a la misma temperatura, como podría esperarse, confirmando que \mathcal{D} es el único parámetro de ajuste del modelo (para $R_m = 0$) y que no está enmascarando a otra variable no considerada en el modelo.

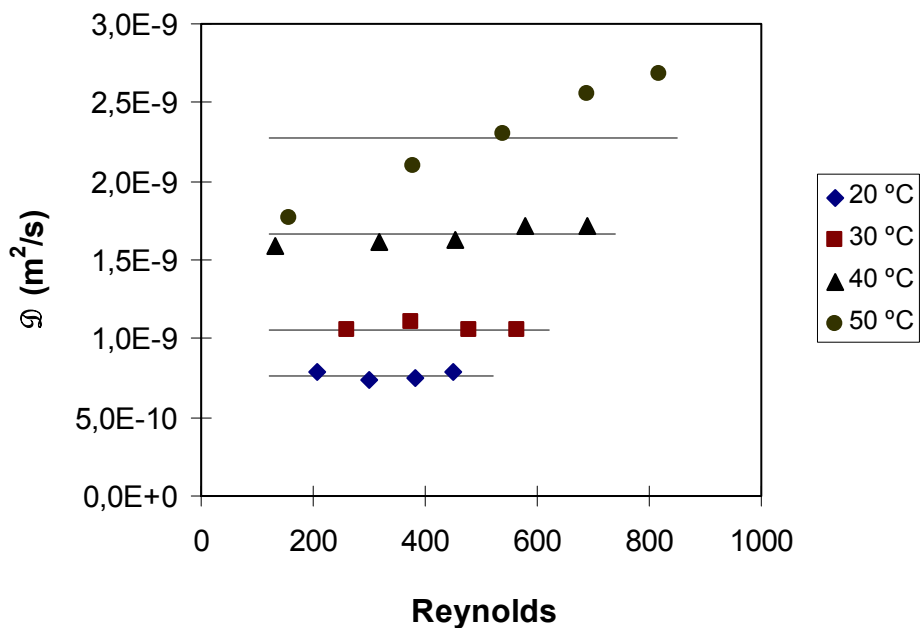


Figura 4.16. Coeficiente de difusión del cloroformo en agua como una función de la temperatura

La resolución de este modelo de parámetros distribuidos nos permite analizar en detalle la forma que adquiere el perfil de concentración de soluto en el interior de la fibra. En la figura (4.17) se presenta esta distribución para unas condiciones operativas determinadas.

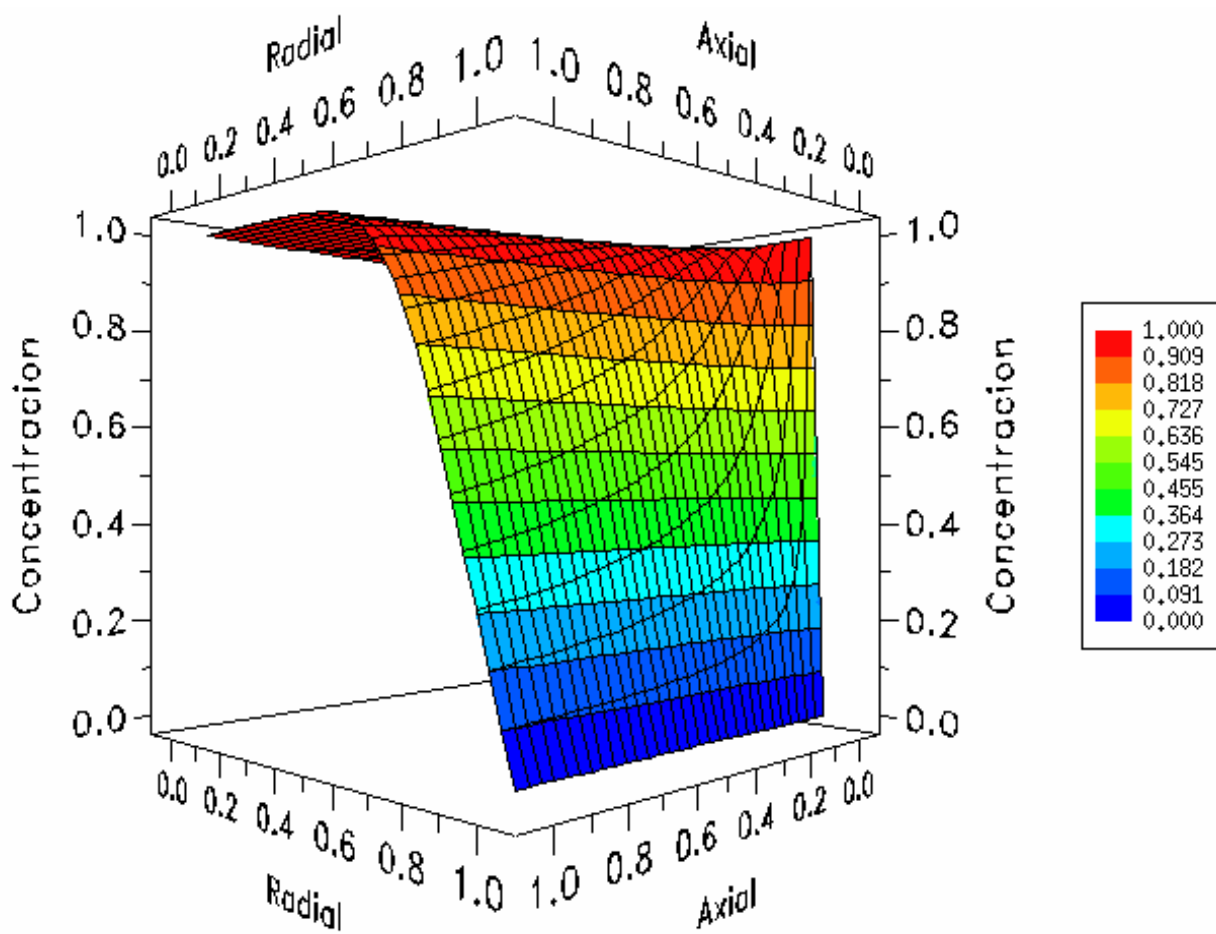


Figura 4.17. Perfil de concentraciones dentro de la fibra. Simulación con gPROMS.

Condiciones: temperatura 40°C; caudal $1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$; módulo N° 1; 15 fibras; DI 327,1 μm ; $R_m = 0$.

Análisis aproximado considerando estado pseudoestacionario

Bajo las condiciones experimentales el tiempo de residencia del fluido en el módulo N° 1 varía en el rango 0,23 – 1,2 segundos mientras que el tiempo de residencia en el tanque de alimentación varía en el rango 1142 – 5940 segundos. La diferencia es lo suficientemente alta de modo que un estado cuasi-estacionario en el módulo se puede considerar como una buena aproximación. En otras palabras, aunque la concentración en el módulo varía en el transcurso de períodos largos de tiempo, el valor de $C_{z=0}^m$ no cambia apreciablemente durante un intervalo de tiempo equivalente al tiempo de residencia en el módulo.

Este estado cuasi-estacionario permite que el término $\left(\frac{\partial C^m}{\partial t}\right)$ en la ecuación (4.26)

se pueda considerar igual a cero.

Para poder exponer otras implicaciones de esta aproximación, a continuación definimos las siguientes variables adimensionales:

$$\vartheta_t = \left(\frac{C^m}{C_{z=0}^m} \right) \Rightarrow \partial C^m = C_{z=0}^m * \partial \vartheta_t \quad (4.42)$$

(ϑ_t es función de las posiciones axial y radial)

$$\bar{\vartheta}_L = \left(\frac{\bar{C}_{z=L}^m}{C_{z=0}^m} \right) : \left(\frac{\text{Conc. media a la salida del módulo}}{\text{Concentración a la entrada del módulo}} \right) \quad (4.43)$$

Además emplearemos las longitudes adimensionales:

$$Z = z/L \Rightarrow \partial z = L * \partial Z \quad (4.44)$$

$$R = r/r_i \Rightarrow \partial r = r_i * \partial R \quad (4.45)$$

Reemplazando en la expresión (4.26)

$$2 \frac{\bar{v}_z}{L} [1-R^2] \frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} = \frac{\mathcal{D}}{r_i^2} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \right) \quad (4.46)$$

La velocidad media del fluido está relacionada al caudal volumétrico:

$$\bar{v}_z = \frac{\alpha F}{\text{Area flujo módulo}} = \frac{\alpha F}{n \pi r_i^2} \quad (4.47)$$

Reemplazando esta expresión en la (4.46):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} = \left(\frac{n \pi L \mathcal{D}}{2 \alpha F} \right) \left(\frac{1}{1-R^2} \right) \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \right) \quad (4.48)$$

En esta instancia podemos definir un nuevo grupo adimensional:

$$G = \left(\frac{n \pi L \mathcal{D}}{2 \alpha F} \right) \quad (4.49)$$

De esta manera las ecuaciones que describen el transporte de materia en el módulo en base a esta aproximación son las siguientes:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} = [G] \left(\frac{1}{1-R^2} \right) \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial^2 u}{\partial R^2} \right) \quad (4.50)$$

Condiciones de contorno:

$$\text{BC 1 : } \quad Z = 0, \quad u = 1 \quad \text{para todo } R \quad (4.51)$$

$$\text{BC 2: } \quad R = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial R} = 0 \quad \text{para todo } Z \quad (4.52)$$

$$\text{BC 3: } \quad R = 1, \quad -\frac{\mathcal{D}}{r_i} \frac{\partial u}{\partial R} = \frac{P_m s}{l} * u \quad \text{para todo } Z \quad (4.53)$$

Para el caso particular de concentración de cloroformo en la interfase igual a cero:

$$\text{BC 3: } \quad R = 1, \quad u = 0 \quad \text{para todo } Z \quad (4.54)$$

Puesto que la ecuación (4.53) es una expresión lineal, es posible integrar analíticamente la ecuación (4.50) para un valor dado de G , pero la solución implicaría una serie de términos. Soluciones analíticas de este tipo están disponibles en la literatura (Sideman et al., 1964/65; Davis y Parkinson, 1970; Urriaga et al., 1992). En este trabajo el sistema de ecuaciones (4.50) – (4.54) ha sido resuelto empleando métodos numéricos. Habiendo determinado el valor de $\varrho_{l,z=1}$ como una función de (R), se puede usar una expresión similar a la ecuación (4.38) para calcular $\bar{\varrho}_{l,L}$ para un valor dado de G :

$$\bar{\varrho}_{l,L} = 4 \int_0^1 \varrho_{l,R=1} R (1 - R^2) dR \quad (4.55)$$

En la figura (4.18) se muestra la dependencia de la concentración adimensional $\bar{\varrho}_{l,L}$ con el parámetro G .

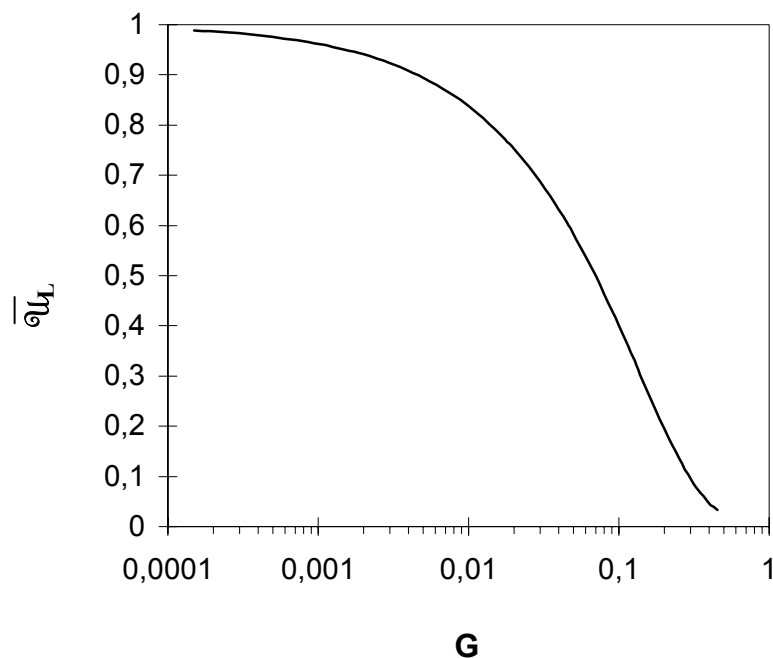


Figura 4.18. Concentración media adimensional $\bar{\varrho}_{l,L}$ a la salida del módulo como una función del parámetro G . Resistencia de la membrana = 0.

Por otro lado, los valores de \bar{q}_{L} se pueden obtener a partir de los datos experimentales usando el siguiente procedimiento:

1) Velocidad de eliminación de TCM en el módulo = $(\alpha F) * (C_{z=0}^m - \bar{C}_{z=L}^m)$

$$= (\alpha F * C_{z=0}^m) * \left(1 - \frac{\bar{C}_{z=L}^m}{C_{z=0}^m}\right) = (\alpha F * C_{z=0}^m) * (1 - \bar{q}_{L}) \quad (4.56)$$

2) Velocidad de desaparición de TCM en el recipiente de alimentación (a través del

$$\text{módulo}) = -V^T \frac{dC^T}{dt} \quad (4.57)$$

3) Teniendo en cuenta que $C_{z=0}^m = C^T$, el balance de materia es entonces:

$$(\alpha F * C^T) * (1 - \bar{q}_{L}) = -V^T \frac{dC^T}{dt} \quad (4.58)$$

En las condiciones de estado cuasi-estacionario \bar{q}_{L} es constante, por encima de los amplios cambios en C^T . Esto implica que $m = \left(\frac{\alpha F}{V^T}\right) * (1 - \bar{q}_{L})$ también es constante, lo cual ha sido verificado experimentalmente y se refleja en la figura (4.9), cuya pendiente es constante en el tiempo.

Separando variables en la ecuación (4.58) e integrando:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C}\right) = \left[\frac{\alpha F}{V^T} (1 - \bar{q}_{L})\right] * t \quad (4.59)$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C}\right) = m * t \quad \Rightarrow \quad \bar{q}_{L} = \left[1 - \left(\frac{V^T}{\alpha F} * m\right)\right] \quad (4.60)$$

Los valores de \bar{q}_{L} se determinan a partir de la pendiente de la gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs. t . La figura (4.18) se usa para obtener el correspondiente valor de G. Los experimentos realizados abarcan un rango de valores de G desde 0,005 hasta

Pervaporación en módulos de fibras huecas

0,047. A partir de la definición de G es posible calcular el valor del coeficiente de difusión \mathcal{D} :

$$\mathcal{D} = \left[\frac{2 \alpha F}{n \pi L} \right] * G \quad (4.61)$$

En la Tabla 4.7 están reportados los valores del coeficiente de difusión \mathcal{D} calculados por este procedimiento para los experimentos realizados con cloroformo en el módulo N° 1:

Tabla 4.7. Concentraciones adimensionales \bar{u}_L calculadas de acuerdo a la ecuación (4.60) y valores del coeficiente de difusión \mathcal{D}

Temperatura (°C)	Caudal (ml/min)	\bar{u}_L	G (interpolado)	Difusividad (m ² /s)
20	48,6	0,855	0,00828	7,69x10 ⁻¹⁰
20	69,5	0,886	0,00563	7,48x10 ⁻¹⁰
20	88,7	0,902	0,00444	7,52x10 ⁻¹⁰
20	105,1	0,909	0,00392	7,89x10 ⁻¹⁰
30	48,6	0,827	0,01113	1,03x10 ⁻⁹
30	69,5	0,853	0,00844	1,12x10 ⁻⁹
30	88,7	0,877	0,00636	1,08x10 ⁻⁹
30	105,1	0,891	0,00528	1,06x10 ⁻⁹
40	20,2	0,631	0,04014	1,55x10 ⁻⁹
40	48,6	0,777	0,01696	1,58x10 ⁻⁹
40	69,5	0,816	0,01231	1,64x10 ⁻⁹
40	88,7	0,836	0,01014	1,72x10 ⁻⁹
40	105,1	0,852	0,00857	1,72x10 ⁻⁹
50	20,2	0,598	0,04669	1,80x10 ⁻⁹
50	48,6	0,735	0,02263	2,10x10 ⁻⁹
50	69,5	0,769	0,01792	2,38x10 ⁻⁹
50	88,7	0,792	0,01510	2,56x10 ⁻⁹
50	105,1	0,805	0,01355	2,72x10 ⁻⁹

Alternativamente, la figura (4.18) se puede usar para predecir la velocidad de separación de un componente mediante pervaporación en sistemas de fibras huecas en unas condiciones operacionales dadas y en situación de estado estacionario, siendo suficiente con conocer el coeficiente de difusión y despreciando la resistencia en la membrana.

Un aspecto de interés que merece resaltarse es que como resultado del análisis anterior podemos ver que G y la pendiente $\left[\left(\frac{\alpha F}{V^T} \right) * (1 - \bar{u}_L) \right]$ no son funciones del radio interno (r_i) de las fibras. Esto implica que el tamaño de la fibra podría cambiar y no afectaría a la velocidad de separación del cloroformo, siempre que se mantenga el mismo caudal volumétrico de alimentación. Este análisis es válido para la situación particular considerada donde se asume que la resistencia en la membrana es despreciable. Este comportamiento del sistema nos indica la conveniencia de emplear radios más pequeños que permitirían el empaquetamiento de un gran número de fibras en un módulo, incrementando así el área de transferencia de materia por unidad de volumen y con ello mejoraría la velocidad de separación del soluto.

A continuación se efectúa una comparación de los dos procedimientos de cálculo descritos anteriormente. Se ha calculado un valor medio del coeficiente de difusión a cada una de las temperaturas experimentales. La Tabla 4.8 indica que los valores de difusividad obtenidos mediante la resolución de las ecuaciones en estado no estacionario, Ec. (4.26) – (4.30), son muy similares a aquellos obtenidos resolviendo las ecuaciones (4.50) – (4.54), confirmando la validez de la aproximación en estado pseudoestacionario. Por otra parte, los valores de difusividad obtenidos en este estudio difieren ligeramente de los valores calculados empleando la correlación semiempírica de Wilke-Chang, teniendo en cuenta que esta correlación predice difusividades con una desviación media de 10 – 15 % [Geankoplis, 1993, cap. 6]. Este hecho confirma que la asunción inicial de resistencia despreciable en la membrana al transporte de cloroformo es válida puesto que el parámetro de ajuste del modelo es coincidente con el valor estimado por medio de la conocida correlación de Wilke-Chang.

Tabla 4.8. Coeficientes de difusión de cloroformo en agua

Temperatura (°C)	Difusividad (m ² /s) (Wilke-Chang)	Difusividad (m ² /s) aprox. estado estac. (este estudio)	Difusividad (m ² /s) (este estudio)	Error (%) (1-D _{exp} /D _{WC}) x100
20	9,34x10 ⁻¹⁰	7,65x10 ⁻¹⁰	7,67x10 ⁻¹⁰	17,9
30	1,21x10 ⁻⁹	1,07x10 ⁻⁹	1,06x10 ⁻⁹	12,4
40	1,53x10 ⁻⁹	1,64x10 ⁻⁹	1,66x10 ⁻⁹	8,5
50	1,89x10 ⁻⁹	2,31x10 ⁻⁹	2,28x10 ⁻⁹	20,6

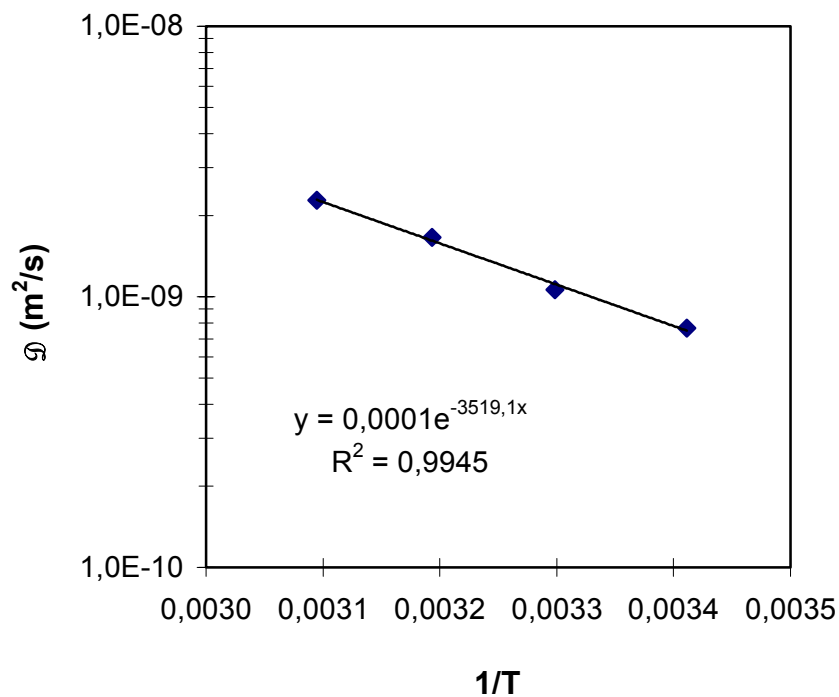


Figura 4.19. Dependencia del coeficiente de difusión D con la temperatura absoluta

La figura (4.19) muestra que los valores experimentales del coeficiente de difusión del cloroformo en agua siguen una dependencia exponencial con respecto a la

temperatura absoluta (K). La expresión de ajuste, obtenida con los valores medios a cada temperatura, está dada por la ecuación (4.62):

$$\mathcal{D} = 1,225 \times 10^{-4} * \exp\left(\frac{-3519,1}{T}\right) \quad (4.62)$$

El coeficiente de regresión para la ecuación (4.62) es $r^2 = 0,995$.

Los valores experimentales medios del coeficiente de difusión \mathcal{D} se usaron para obtener los transcurros de concentraciones simuladas para cada una de las condiciones operativas, las que fueron comparadas a las concentraciones experimentales. Las predicciones teóricas siguen estrechamente la tendencia mostrada por los datos experimentales. La buena correspondencia entre los valores experimentales y simulados está validada por la desviación estándar, la cual se mantiene por debajo del 5 % para los ensayos a 20°C, 30°C y 40°C, y por debajo del 11 % para 50°C.

Finalmente, se presenta en la figura (4.20) un gráfico de paridad donde se comparan C_{sim}^* con los valores de C_{exp}^* para diversos experimentos realizados con el módulo N° 1, a distintos caudales que corresponden a números de Reynolds en el intervalo (132 – 818), a cada una de las temperaturas indicadas. El 98 % de los resultados de C_{sim}^* caen dentro del intervalo $C_{exp}^* \pm 10 \% C_{exp}^*$, confirmando que el ajuste del modelo se puede tomar como muy satisfactorio.

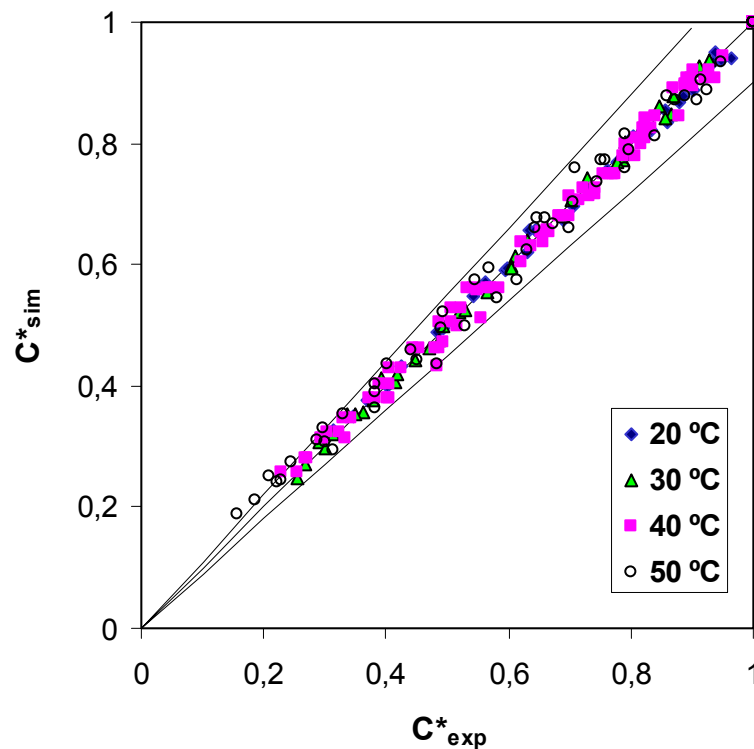


Figura 4.20. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas vs. concentraciones experimentales de cloroformo. Valores obtenidos a diferentes caudales de alimentación

Aquellos casos donde la hipótesis inicial de resistencia despreciable en la membrana no puede ser aplicada son tratados en el siguiente apartado, por medio de un tratamiento generalizado en base a parámetros adimensionales.

Análisis del efecto de la resistencia de la membrana

Las soluciones de la ecuación de continuidad para el transporte de materia por convección forzada en flujo laminar a través de un tubo circular o entre placas paralelas ha sido bien establecido para las condiciones de concentración constante en la pared (problema de Graetz clásico) y de flujo de materia constante en la pared (problema de Graetz extendido). Ambos casos han sido ampliamente descritos en la

literatura [Skelland, 1974, cap. 5; Slattery, 1999, cap. 6] y su resolución suele expresarse en forma de series de eigenfunciones. Un buen resumen de estas soluciones está dado por Sellars et al. (1956) y por Brown (1960); sin embargo estas soluciones no tienen en cuenta el efecto de la resistencia al transporte en la interfase.

Una forma más general de condición límite para el transporte de materia o calor involucra una combinación lineal de la variable de campo (concentración) y de su gradiente en la pared [W. Deen, 1998, pág. 391]. Esto se conoce como condición de contorno mixta o de Robin y puede ser escrita en forma adimensional como:

$$\frac{\partial C}{\partial R}(1, \xi) + B * C(1, \xi) = 0 \quad (4.62)$$

donde B es un parámetro de conductancia en la pared y su valor en nuestro caso es de:

$$B = \frac{P_m s r_i}{l \mathcal{D}} \quad (4.63)$$

Puede observarse que B es similar al inverso del número de Biot, siendo la diferencia que el coeficiente de transporte de materia para el fluido ha sido reemplazado por \mathcal{D}/r_i . Para dar forma a la condición de contorno se introducirá la expresión del número de Sherwood de pared (Sh_w) que de acuerdo a la definición de Colton et al. (1971) resulta igual a 2B. El parámetro Sh_w se define como la relación de la resistencia al transporte de materia en el fluido interno a la resistencia en la membrana. El caso de $Sh_w = \infty$ es equivalente a la condición límite de concentración constante en la pared (resistencia despreciable en la membrana) y $Sh_w = 0$ es equivalente a la condición límite de flujo constante (la resistencia de la membrana es dominante).

En este apartado abordaremos la resolución de la ecuación de continuidad y sus condiciones de contorno [ecuaciones (4.26), (4.28), (4.29) y (4.30)], manteniendo la hipótesis de estado pseudoestacionario en el módulo y haciendo uso de las siguientes variables adimensionales:

$$\varrho_l = \left(\frac{C^m}{C_{z=0}^m} \right) \Rightarrow \partial C^m = C_{z=0}^m * \partial \varrho_l \quad (4.64)$$

$$\bar{\varrho}_{lL} = \left(\frac{C_{z=L}^m}{C_{z=0}^m} \right) \quad (4.65)$$

$$R = r/r_i \Rightarrow \partial r = r_i * \partial R \quad (4.66)$$

$$\xi = \frac{z \mathcal{D}}{4 v r_i^2} = \frac{1}{Gz} \quad \text{donde } Gz = Re * Sc * \frac{d_i}{L} \quad (4.67)$$

$$Sh_w = \frac{2 P_m s r_i}{l \mathcal{D}} \quad (4.68)$$

Reemplazando, las ecuaciones quedan expresadas:

$$\left[1 - R^2 \right] * \frac{\partial \varrho_l}{\partial \xi} = \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left[R \frac{\partial \varrho_l}{\partial R} \right] \quad (4.69)$$

Condiciones de contorno:

$$BC 1 : \quad \xi = 0, \quad \varrho_l = 1 \quad \text{para todo } R \quad (4.70)$$

$$BC 2 : \quad R = 0, \quad \frac{\partial \varrho_l}{\partial R} = 0 \quad \text{para todo } \xi \quad (4.71)$$

$$BC 3 : \quad R = 1, \quad \frac{\partial \varrho_l}{\partial R} = \frac{-Sh_w}{2} * \varrho_l \quad \text{para todo } \xi \quad (4.72)$$

Concentración media a la salida (relativa con relación a la entrada al módulo):

$$\bar{\varrho}_{lL} = 4 \int_0^1 \varrho_l(R,1) R (1 - R^2) dR \quad (4.73)$$

Las ecuaciones precedentes se pueden resolver analíticamente por separación de variables. Sideman et al. (1964/65) usando hasta cinco eigenvalores, calculan las distribuciones de temperatura para números de Nusselt de pared con valores de 40; 20; 10; 6,66 ; 4; 2 y 1. Este trabajo fue extendido por Davis y Parkinson (1970) quienes presentan números de Sherwood globales para valores de Sh_w de 0,66 ; 0,4 ; 0,2 y 0,1. Estos resultados fueron obtenidos usando entre siete y veinte eigenvalores.

En este trabajo, para ser consistente con la resolución de los otros modelos empleados, las ecuaciones han sido resueltas aplicando métodos numéricos.

Para propósitos de diseño usualmente se asumen distribuciones uniformes de velocidad y concentración, y se recurre a coeficientes globales de transporte de materia, k_{ov} , para caracterizar el transporte de materia. Por lo tanto, a continuación definimos la forma de calcular el número de Sherwood global logarítmico medio, Sh_{ov} , que se puede expresar como [Kooijman, 1973]:

$$Sh_{ov} = \frac{-\ln(\bar{u}_L)}{4 \xi} \quad (4.74)$$

Un número de Sherwood logarítmico medio para la fase líquida (Sh_L) se puede obtener a partir de la aditividad de las resistencias:

$$\frac{1}{Sh_{ov}} = \frac{1}{Sh_L} + \frac{1}{Sh_w} \quad (4.75)$$

Para $\xi = 0$ se cumple que $Sh_{ov} = Sh_w$, y a medida que se incrementa ξ va disminuyendo Sh_{ov} hasta alcanzar un valor asintótico cuando $\xi \rightarrow \infty$.

El análisis precedente se aplicó a un conjunto de 20 experimentos realizados con el sistema cloroformo/agua, con el fin de evaluar los alcances de la hipótesis sostenida en los apartados previos, acerca de una resistencia despreciable en la membrana. Con la intención de disponer de un mayor número de elementos de juicio para determinar la relación de ambas resistencias en juego con la cinética del proceso, los experimentos se realizaron a diversos caudales en los cuatro módulos de membranas disponibles, los cuales difieren entre sí en el diámetro y espesor de las fibras. Otras

condiciones operativas se mantuvieron constantes: 40°C de temperatura y 2 mmHg de presión en la zona de permeado. Los resultados de este análisis se presenta en la figura (4.21):

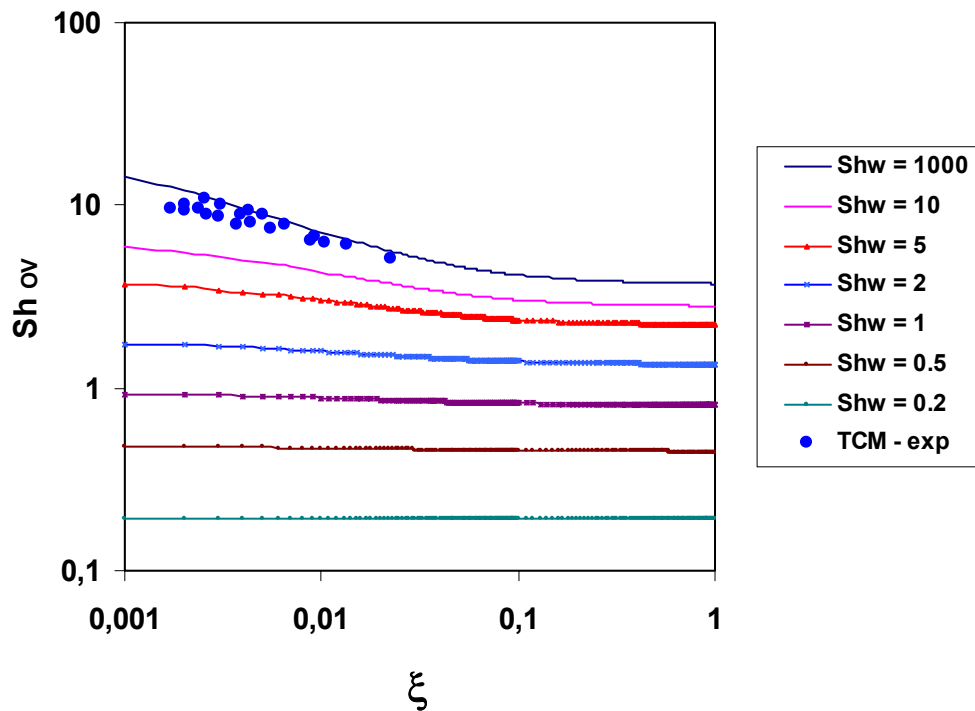


Figura 4.21. Relación de Sh_{ov} con el parámetro adimensional ξ

Los cálculos efectuados indican que los puntos experimentales se encuentran en un intervalo de Sh_w entre 71 y 94. Teniendo en cuenta que Sh_w representa la relación entre la resistencia al transporte de materia en el fluido interno respecto a la resistencia en la membrana, los resultados obtenidos confirman la validez de despreciar R_m con fines prácticos.

Sin embargo, a título orientativo, resulta de interés conocer el valor de P_m para el cloroformo en PDMS. Haciendo uso del programa estimador de parámetros gEST conjuntamente con el simulador gPROMS, se evaluaron los datos de C vs. tiempo para los 20 experimentos realizados a 40°C. De esta forma se obtuvieron valores

óptimos de los dos parámetros de ajuste del modelo, el coeficiente de difusión, \mathcal{D} , y la permeabilidad de la membrana, P_m .

Cloroformo (40°C) – Estimación de parámetros (gEST)	
Difusividad (\mathcal{D}):	$1,677 \times 10^{-9}$
Permeabilidad (P_m)	$4,46 \times 10^{-8}$

Crowder y Cussler (1998) reportan un valor de permeabilidad de $1,31 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para el cloroformo a 24°C en membranas planas de PDMS, usando espesores de membranas en un intervalo de 0,5 a 5 mm.

Los valores de P_m y Sh_w están vinculados, pero P_m tiene un valor único, en cambio Sh_w depende de las relaciones geométricas de las fibras.

En la figura (4.22) se comparan las concentraciones obtenidas en los transcurros experimentales con las concentraciones simuladas que se obtienen empleando los parámetros estimados en este apartado. A continuación, en la figura (4.23) se compara con los datos simulados con el mismo modelo de descripción microscópica, pero empleando el coeficiente de difusión calculado con la correlación de Wilke-Chang y despreciando la resistencia en la membrana. Observando ambas gráficas y los respectivos valores de desviación estándar, se aprecia que la segunda situación es una aproximación válida para el cloroformo como soluto.

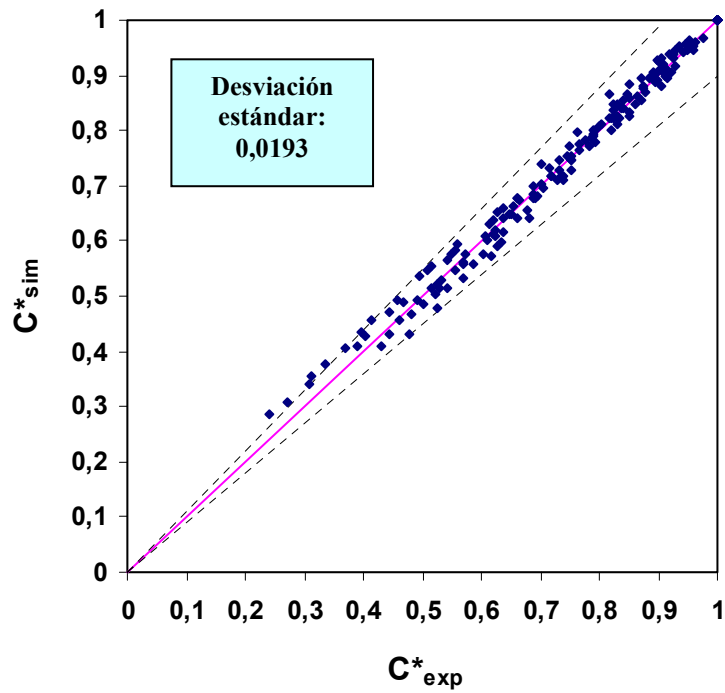


Figura 4.22. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas con el modelo de descripción microscópica. Sistema TCM/agua; temperatura 40°C. Parámetros: $\mathcal{D} = 1,677 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $P_m = 4,46 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (estimación gEST)

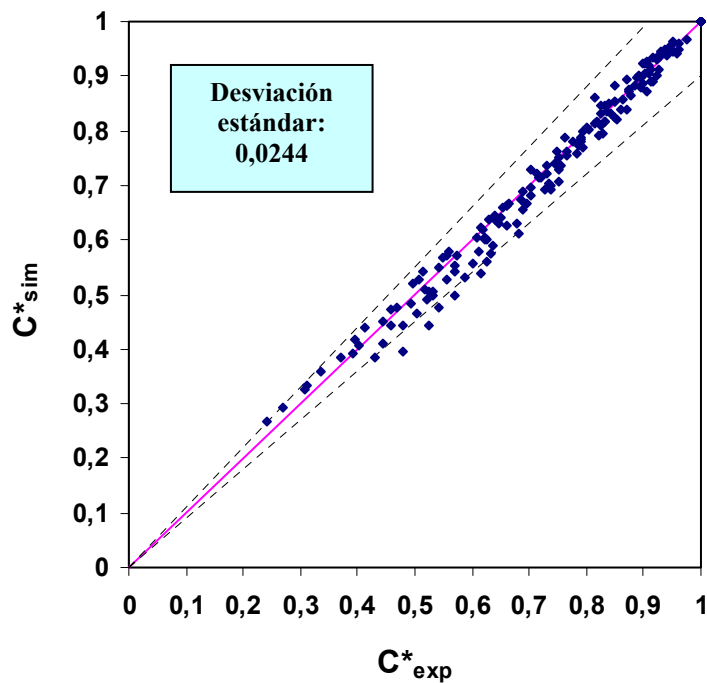


Figura 4.23. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas con el modelo de descripción microscópica. Sistema TCM/agua; temperatura 40°C. Parámetros: $\mathcal{D} = 1,53 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Wilke-Chang); $R_m = 0$

4.1.4. FLUJOS DE AGUA

El polímero polidimetilsiloxano (PDMS) es un material notablemente hidrófobo que tiene una tendencia a dificultar el paso de moléculas de agua, mientras que al mismo tiempo permite el paso de una amplia variedad de moléculas orgánicas más grandes que la molécula de agua. Esto se debe a que las membranas densas de PDMS, de acuerdo a la característica esencial de la pervaporación, no se comportan como meros tamices que separan de acuerdo al tamaño, sino como un verdadero separador químico que funciona de acuerdo a la naturaleza de las moléculas permeantes.

En la bibliografía se registran diversos trabajos que han abordado el estudio del comportamiento del agua en membranas de PDMS, intentando dar una descripción mecanicista del proceso. Entre estos estudios cabe destacar los de Watson et al. (1992), Favre et al. (1994), Watson y Baron (1996) y de Yeom et al. (1999).

Igual que se describe en el apartado [3.6] para los experimentos con membranas planas en la celda de flujo radial, el flujo de agua se determinó a partir de la masa de permeado obtenida en cada experimento, la cual era pesada y luego analizada para conocer su contenido en cloroformo. Por diferencia se obtuvo la masa de agua, que relacionada al tiempo de proceso y el área de membrana nos permite calcular el flujo de agua, J_A .

4.1.4.1. Influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de agua

Este estudio se realizó en forma conjunta con la determinación de la influencia del caudal sobre el flujo de cloroformo. En la figura (4.24) se muestran los resultados obtenidos con el módulo N° 2 en los ensayos a 40°C, como una función del número de Reynolds. Los valores obtenidos en módulos de fibras huecas permiten sostener que el caudal de alimentación en el intervalo experimental no influye sobre el flujo de agua, en coincidencia con lo observado para el caso de membranas planas.

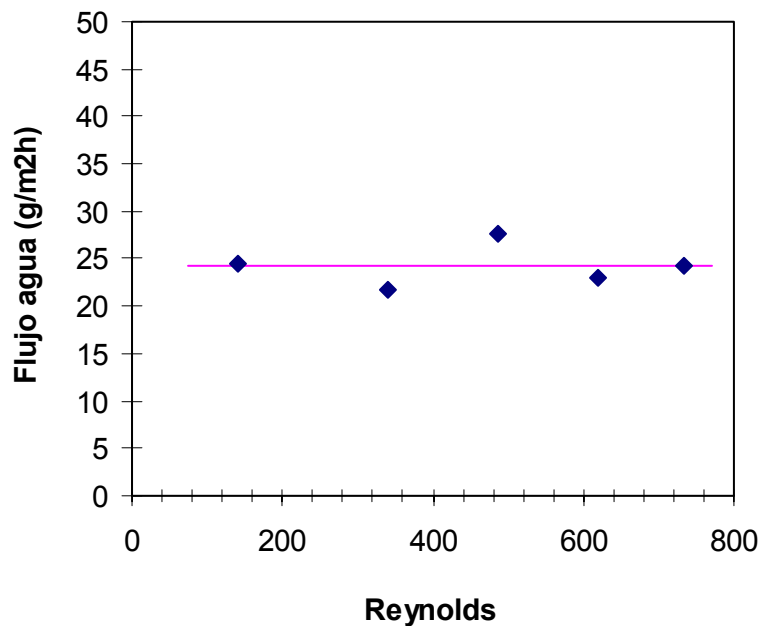


Figura 4.24. Influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de agua. Condiciones de operación: temperatura 40 °C; presión en la zona de permeado 2 mmHg; espesor de membrana 252,7 μm (módulo N° 2)

Las discrepancias en los datos pueden atribuirse a los errores experimentales en las sucesivas diluciones realizadas sobre el permeado para efectuar la determinación analítica del contenido del compuesto orgánico.

La constancia del flujo de agua con independencia de las condiciones hidrodinámicas en la corriente de alimentación ha sido reportado en la literatura por diversos autores [Nguyen y Nobe, 1987; Psaume et al., 1988; Lipski y Côté, 1990; Raghunath y Hwang, 1992b] para fibras huecas de PDMS de características similares a las empleadas en este estudio. Una comparación de estos resultados se expone en la Tabla 4.9 :

Tabla 4.9. Flujos de agua en fibras huecas de PDMS

Temperatura (°C)	Diámetro interno (µm)	Espesor (µm)	Flujo agua medio (g/m ² h)	Referencia
25	305	165	14	Psaume et al. (1988)
25	305	165	15	Lipski y Côté (1990)
22	305	165	9,4 – 11,5	Raghunath y Hwang (1992b)
22	2007	203	5,1 – 6,8	
20	327,1	148,2	19,6	Resultados de este estudio, Módulo 1
30	327,1	148,2	27,5	Módulo 1
40	327,1	148,2	41,7	Módulo 1
40	516,3	195,6	28,9	Módulo 3
40	656,7	252,7	24,3	Módulo 2
40	778	433,3	15,6	Módulo 4
50	327,1	148,2	58,1	Módulo 1

4.1.4.2. Influencia del espesor de membrana sobre el flujo de agua

Todos los estudios son coincidentes en señalar que el transporte de agua está controlado por la resistencia en la membrana, y por lo tanto el espesor de membrana es un parámetro clave para limitar el paso de agua. Puesto que para lograr la recuperación de un soluto orgánico es deseable alcanzar en el proceso de separación la mayor selectividad posible, un modo de conseguirlo es emplear mayores espesores de pared de membrana, lo cual puede afectar notablemente a la velocidad de permeación del agua.

En la Tabla 4.9 se reportan valores medios del flujo de agua correspondientes a los experimentos realizados con los 4 módulos de fibras huecas empleados en este

estudio. La figura (4.25) permite visualizar la relación inversamente proporcional que existe entre el flujo de agua y el espesor de membrana:

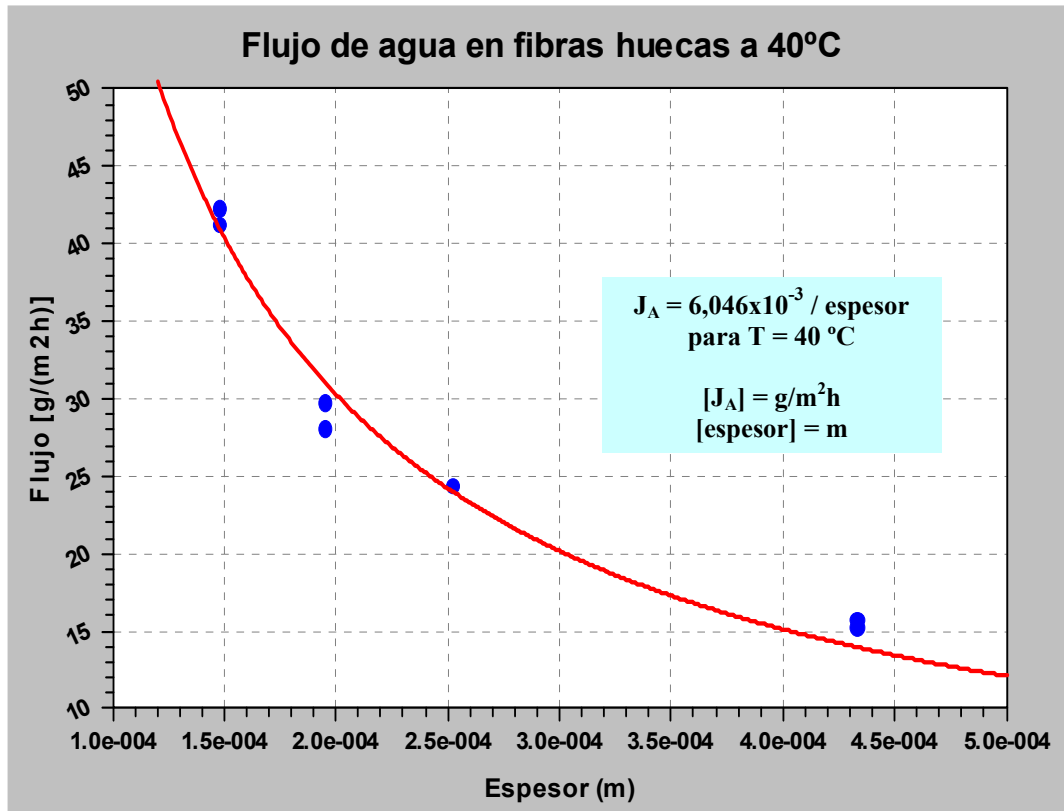


Figura 4.25. Influencia del espesor de membrana sobre el flujo de agua. Condiciones de operación: temperatura 40 °C; presión en la zona de permeado 2 mmHg.

4.1.4.3. Influencia de la temperatura de alimentación sobre el flujo de agua

En la figura (4.26) se muestran los flujos promedio de agua obtenidos durante la pervaporación de las mezclas binarias, para el intervalo de temperaturas de 20 a 50°C.

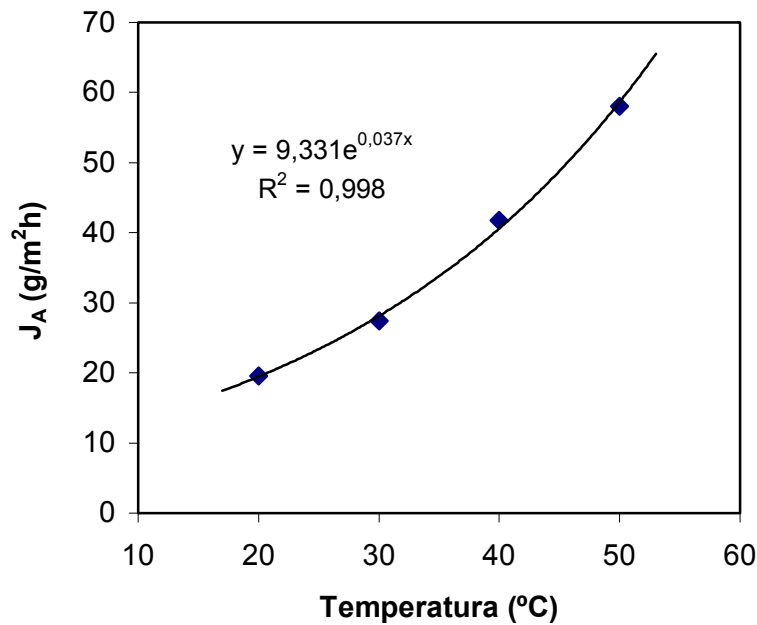


Figura 4.26. Influencia de la temperatura sobre el flujo de agua. Condiciones de operación: espesor de membrana 148,2 μ m; presión en la zona de permeado 2 mmHg.

Puede observarse que el flujo de agua se incrementa exponencialmente con la temperatura. Graficando el logaritmo natural del flujo de agua respecto al valor recíproco de la temperatura absoluta (figura 4.27), los resultados corresponden a un comportamiento del tipo Arrhenius, similar al encontrado en los experimentos realizados con la celda de flujo radial.

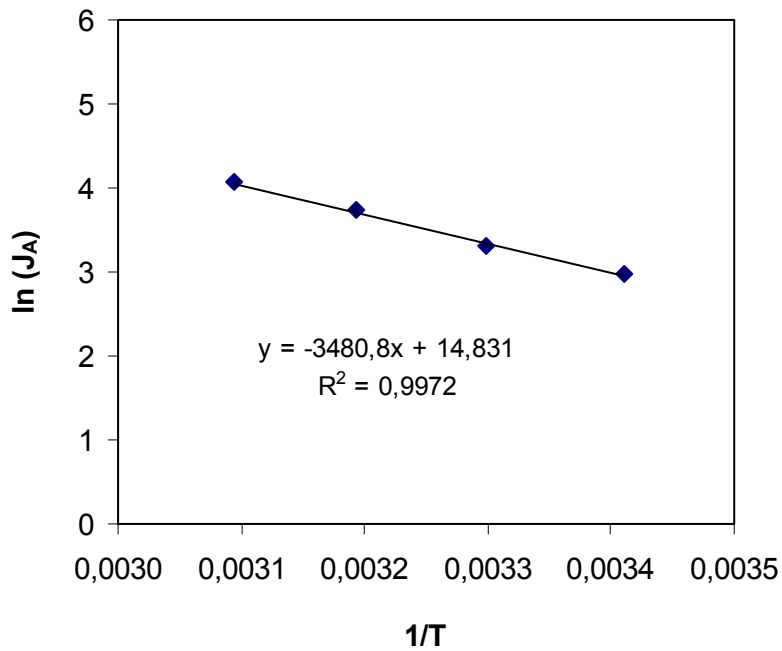


Figura 4.27. Efecto de la temperatura sobre el flujo de agua.

A partir de la expresión de ajuste linealizada puede evaluarse la energía de activación, E_a ,

$$E_a / \mathcal{R} = 3480,8 \text{ (K)} \quad (4.76)$$

$$\Rightarrow E_a = 28,94 \text{ kJoule/mol} \quad (4.77)$$

Puesto que todos los experimentos en módulos de fibras huecas se realizaron a bajas presiones de permeado (2 mmHg), mantenemos en este punto la consideración de despreciar la resistencia al transporte en fase vapor. Por lo tanto, a partir de los datos experimentales podremos calcular un valor de permeabilidad de la membrana al agua para cada temperatura, de acuerdo a la relación:

$$J_A = \frac{P_{m,A}}{l} * \rho * W_A \quad (4.78)$$

Los valores medios de permeabilidad para el agua en relación a la temperatura están reportados en la Tabla 4.10 :

Tabla 4.10. Permeabilidad del agua en membranas densas de PDMS

Temperatura (°C)	ρ_A (kg/m ³)	$P_{m,A}$ (m ² /s)
20	998,23	$8,08 \times 10^{-13}$
30	995,67	$1,137 \times 10^{-12}$
40	992,24	$1,73 \times 10^{-12}$
50	988,07	$2,42 \times 10^{-12}$

Si se compara con los valores indicados en la Tabla 3.4 , obtenidos a partir de experimentos realizados empleando la membrana Pervap 1070, puede apreciarse un notable efecto de reducción en la permeabilidad al agua debido al agregado de zeolitas al polímero PDMS, lo que ocasiona un incremento de su carácter hidrófobo. Esta situación está representada en la figura (4.28):

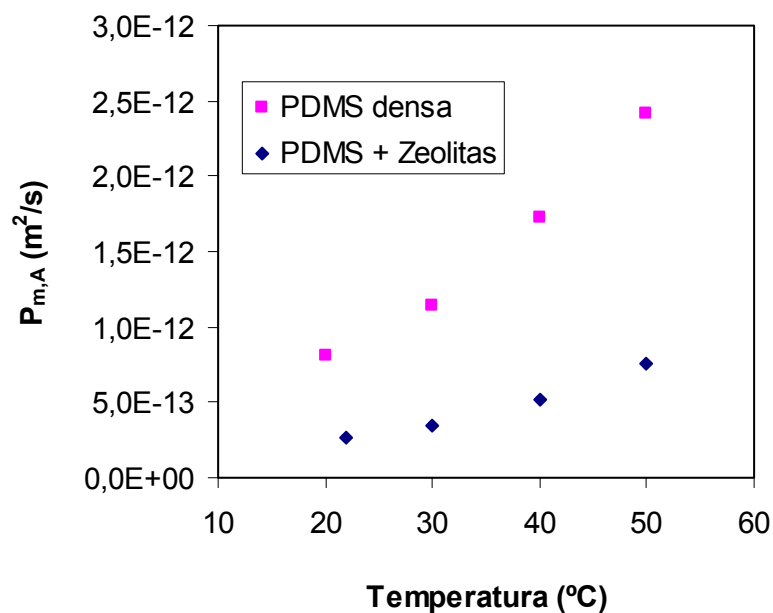


Figura 4.28. Comparación de las permeabilidades para agua en fibras huecas (PDMS densa) y membrana Pervap 1070 (PDMS + zeolitas)

4.1.5. SELECTIVIDAD DE LAS FIBRAS HUECAS DE PDMS

Haciendo idénticas consideraciones a las realizadas en el apartado (3.7), la selectividad del proceso está dada por la expresión:

$$\alpha = \frac{\bar{J}_{\text{CHCl}_3} / J_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{CHCl}_3}^{\text{alim}}} \quad (4.79)$$

El flujo de cloroformo a través de las paredes de la fibras tendrá una variación espacial con la posición axial y una variación temporal por su proporcionalidad con la concentración de la fase acuosa. Por tal motivo, se define un flujo promedio para el módulo:

$$\bar{J}_{\text{CHCl}_3} = \frac{\alpha F}{A_m} \left[\bar{C}_{z=0}^m - \bar{C}_{z=L}^m \right] \quad (4.80)$$

donde A_m = área total de membrana para un módulo (m^2)

$$A_m = 2 \pi r_i n L \quad (4.81)$$

En la Tabla 4.11 se registran los efectos de las variables operativas (temperatura y caudal de alimentación) y del espesor de membrana sobre la selectividad del proceso:

Tabla 4.11. Influencia de variables sobre la selectividad en fibras huecas

Temp. (°C)	Caudal (m ³ /s)	Número Reynolds	Flujo agua (g/m ² h)	Selectividad	Flujo TCM (§) (g/m ² h)	Módulo
20	3,367x10 ⁻⁷	86,8	19,6	2626	25,9	1
	8,100x10 ⁻⁷	208,8	19,6	3714	36,7	1
	1,158x10 ⁻⁶	298,6	19,6	4256	42,0	1
	1,478x10 ⁻⁶	381,0	19,6	4665	46,1	1
	1,752x10 ⁻⁶	451,5	19,6	4969	49,1	1
30	3,367x10 ⁻⁷	108,6	27,5	2263	31,4	1
	8,100x10 ⁻⁷	261,3	27,5	3227	44,7	1
	1,158x10 ⁻⁶	373,6	27,5	3707	51,4	1
	1,478x10 ⁻⁶	476,9	27,5	4068	56,4	1
	1,752x10 ⁻⁶	565,0	27,5	4337	60,1	1
40	3,367x10 ⁻⁷	132,1	41,7	1927	40,5	1
	8,100x10 ⁻⁷	317,9	41,7	2789	58,6	1
	1,158x10 ⁻⁶	454,7	41,7	3216	67,6	1
	1,478x10 ⁻⁶	580,3	41,7	3538	74,4	1
	1,752x10 ⁻⁶	687,5	41,7	3777	79,4	1
50	3,367x10 ⁻⁷	157,2	58,1	1646	48,2	1
	8,100x10 ⁻⁷	378,3	58,1	2414	70,7	1
	1,158x10 ⁻⁶	541,0	58,1	2794	81,8	1
	1,478x10 ⁻⁶	690,4	58,1	3080	90,2	1
	1,752x10 ⁻⁶	818,1	58,1	3293	96,4	1
40	3,367x10 ⁻⁷	141,0	24,3	2138	26,2	2
	8,100x10 ⁻⁷	339,3	24,3	2956	36,2	2
	1,158x10 ⁻⁶	485,3	24,3	3349	41,0	2
	1,478x10 ⁻⁶	619,3	24,3	3641	44,6	2
	1,752x10 ⁻⁶	733,9	24,3	3854	47,2	2
40	3,367x10 ⁻⁷	139,5	28,9	2074	30,2	3
	8,100x10 ⁻⁷	335,7	28,9	2891	42,1	3
	1,158x10 ⁻⁶	480,1	28,9	3285	47,8	3
	1,478x10 ⁻⁶	612,7	28,9	3577	52,1	3
	1,752x10 ⁻⁶	726,0	28,9	3791	55,2	3
40	3,367x10 ⁻⁷	138,9	15,6	2927	23,0	4
	8,100x10 ⁻⁷	334,2	15,6	4000	31,4	4
	1,158x10 ⁻⁶	477,9	15,6	4510	35,5	4
	1,478x10 ⁻⁶	609,9	15,6	4886	38,4	4
	1,752x10 ⁻⁶	722,7	15,6	5161	40,6	4

(§) Flujo de cloroformo calculado en las condiciones iniciales (C₀ = 500 mg/l)

Si se analizan los efectos de las variables en forma individual puede observarse que la selectividad

- disminuye con la temperatura, porque el flujo de agua crece en mayor proporción que el flujo de cloroformo.
- aumenta con el caudal de la fase acuosa de alimentación, porque éste mejora las condiciones hidrodinámicas para el transporte de cloroformo en la fase líquida, que está afectado por el fenómeno de polarización de la concentración. En cambio, el flujo de agua permanece constante.
- aumenta con el espesor de membrana debido a la fuerte disminución en el flujo de agua.

La figura (4.29) muestra el efecto conjunto de la temperatura y el caudal de alimentación en la selectividad para los experimentos realizados con el módulo N° 1 (espesor de membrana = 148,2 μm).

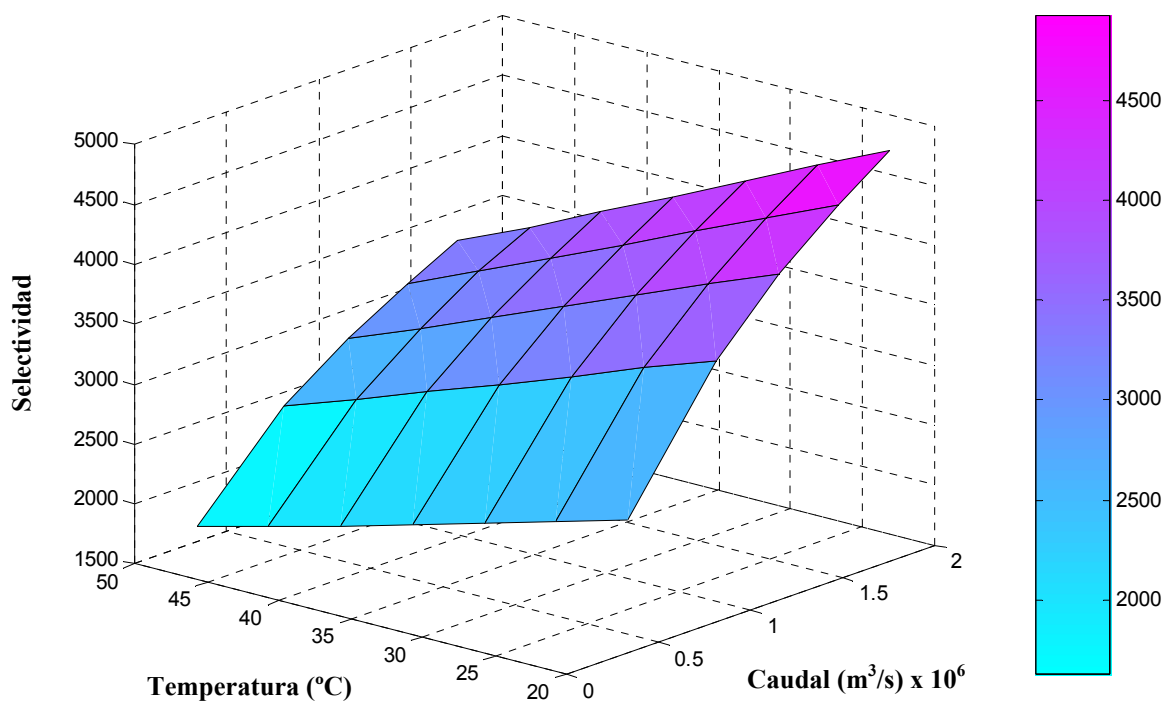


Figura 4.29. Efecto conjunto de temperatura y caudal sobre la selectividad. Sistema cloroformo/agua. Fibras huecas DI 327 μm , espesor 148 μm .

Con el fin de visualizar la influencia conjunta del espesor de membrana y caudal de alimentación sobre la selectividad en el sistema cloroformo/agua se presenta la figura (4.30). Los datos para la construcción de la gráfica han sido obtenidos por simulación a partir del modelo matemático y de los parámetros obtenidos previamente. Para poder establecer una comparación se ha establecido una temperatura de operación de 40°C, se ha considerado un módulo con 15 fibras huecas con un diámetro interno de 327,1 μm (similar al DI de las fibras del módulo N° 1) y se han simulado condiciones experimentales para un rango de espesores de pared de 100 – 350 μm , y un intervalo de caudales entre 3×10^{-7} y $1,8 \times 10^{-6}$ m^3/s ($\text{Re} = 118 - 707$).

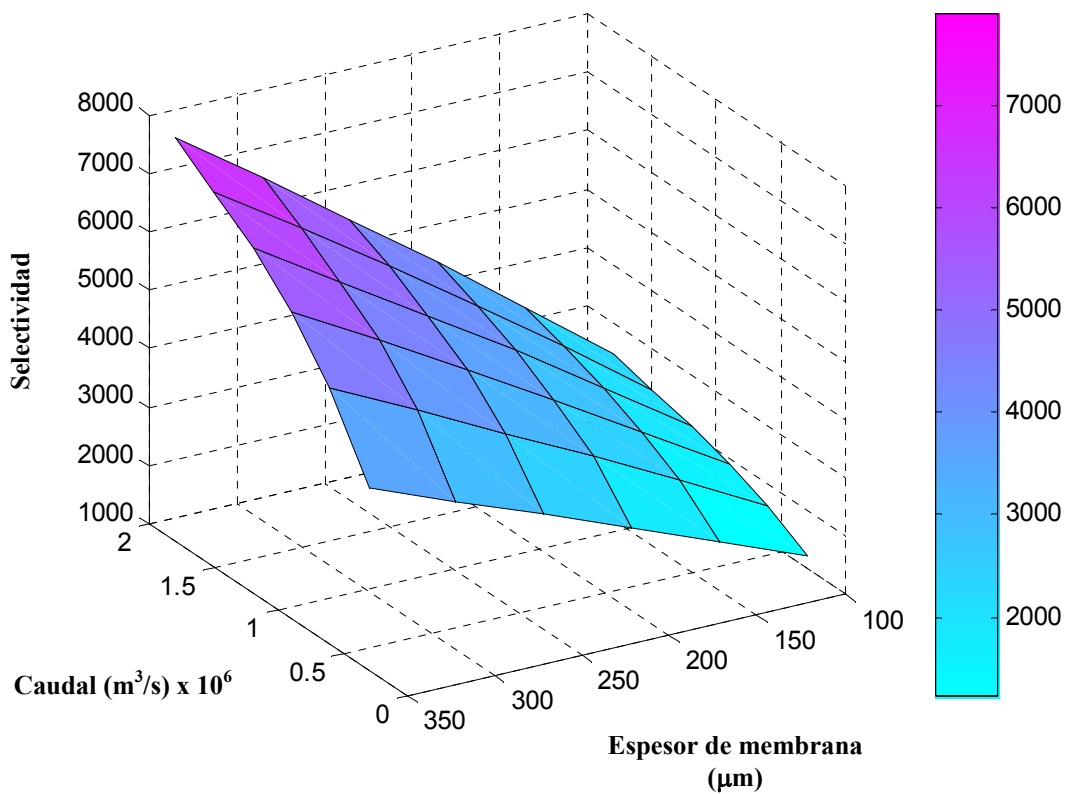


Figura 4.30. Efecto conjunto del espesor de membrana y caudal de alimentación sobre la selectividad. Sistema cloroformo/agua. Fibras huecas DI 327 μm , temperatura 40°C.

4.2. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PERVAPORACIÓN DE DISOLUCIONES DE DICLOROMETANO EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS

4.2.1. INTRODUCCIÓN

El diclorometano (DCM) es otro importante disolvente organoclorado, ampliamente utilizado en la industria, que debido a su estructura molecular difiere ligeramente en sus propiedades físicas respecto al cloroformo. Esencialmente, es más volátil y su molécula es más polar.

En la literatura existen diversos trabajos dedicados a estudiar la pervaporación de disoluciones acuosas de DCM. Nguyen y Nobe (1987) emplean fibras huecas de PDMS (DI 305 μm) y encuentran una relación lineal entre el flujo de soluto y la concentración de la alimentación; además observan que la afinidad del polímero PDMS es mayor por el cloroformo que por el DCM. Otros trabajos abordan el estudio de este proceso con membranas de configuración plana de diversos materiales, entre los que cabe mencionar las publicaciones de Hickey y Gooding (1994), Ji et al. (1994), Lau et al. (1997) y Pereira et al. (1998)

4.2.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al evaluar el comportamiento de las disoluciones acuosas de cloroformo, se estudió detalladamente la influencia del caudal de alimentación. Los experimentos se realizaron a 40 °C y 2 mmHg de presión en la zona de permeado, con una concentración inicial de DCM de 500 mg/l aproximadamente. Para operación en régimen laminar, tal como podía esperarse, el fenómeno de polarización de la concentración constituye un importante obstáculo que afecta al transporte de DCM, de modo que la resistencia en la película líquida resulta la principal resistencia encontrada. A fin de poder evaluar el aporte de la resistencia en la membrana se hicieron experimentos con módulos de distinto espesor de membrana. Las figuras (4.31) – (4.34) muestran los resultados obtenidos, en forma de transcurros en el tiempo de la concentración adimensional en el tanque de

alimentación, para diversos caudales de la fase acuosa en cada uno de los cuatro módulos de membranas utilizados.

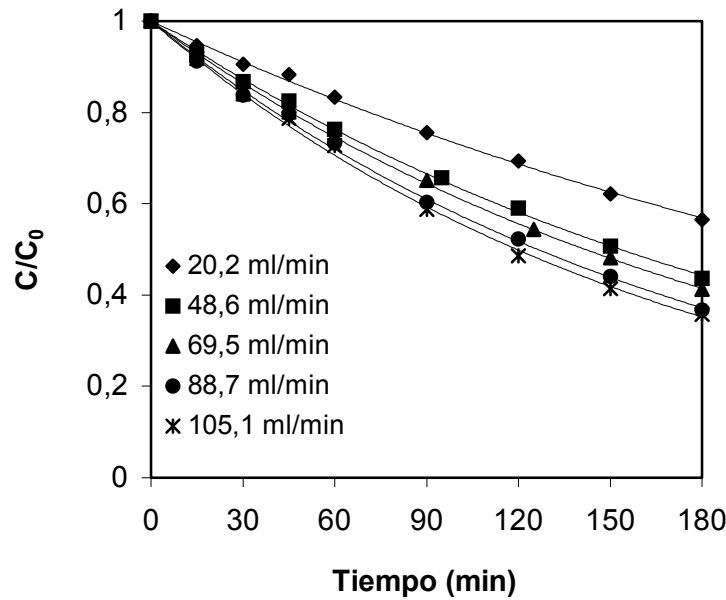


Figura 4.31. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de DCM 500 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 327 µm, espesor 148 µm.

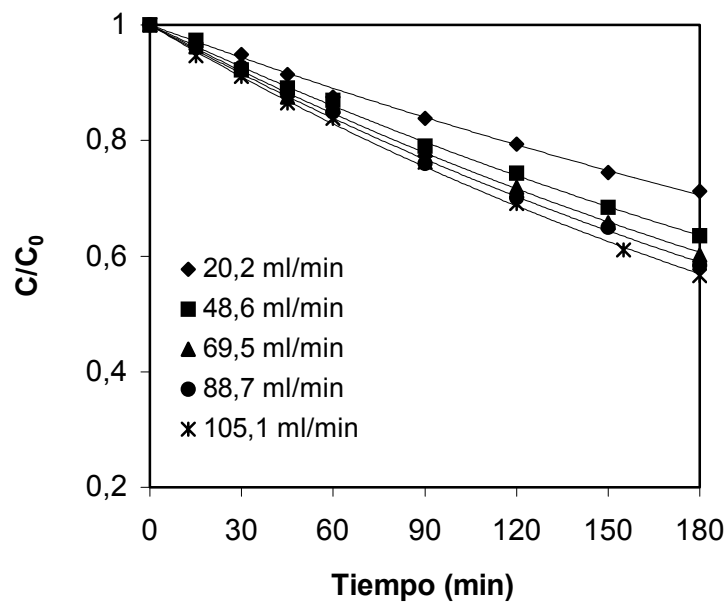


Figura 4.32. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de DCM 500 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 656 µm, espesor 253 µm.

Pervaporación en módulos de fibras huecas

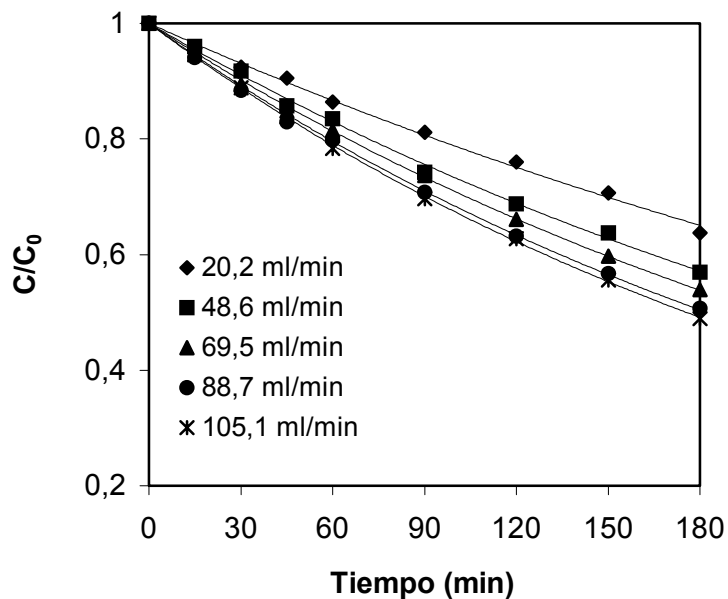


Figura 4.33. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de DCM 500 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 516 μm , espesor 196 μm .

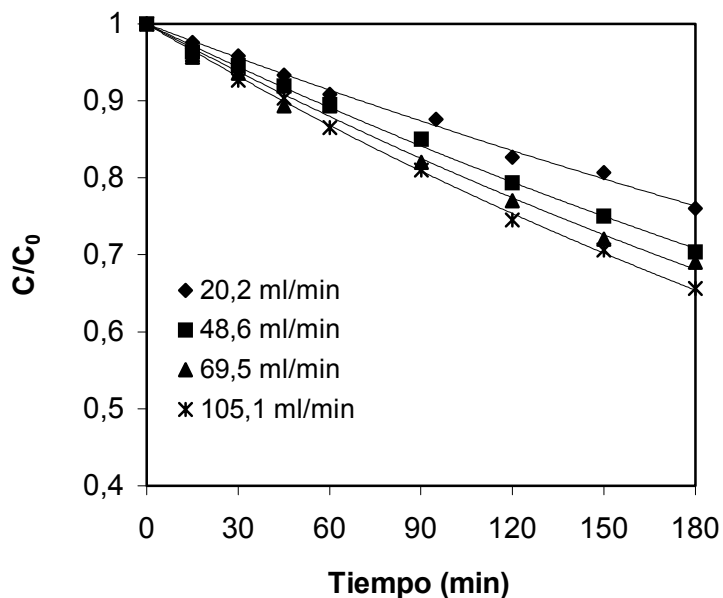


Figura 4.34. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de DCM 500 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 778 μm , espesor 433 μm .

4.2.3. ANALISIS Y MODELADO DEL PROCESO

4.2.3.1. Descripción de gradiente máximo

Este tipo de descripción resulta de amplio interés en la práctica, debido a su carácter simplificado respecto a la descripción microscópica, pero dando una descripción del comportamiento del sistema lo suficientemente aproximada de modo que resulte útil en tareas de diseño. En este sentido es de gran importancia la disponibilidad de un buen número de correlaciones tales como las indicadas en la Tabla 4.3 . Los valores del coeficiente de transporte de materia global local ($k_{ov, local}$) para cada experimento con el sistema DCM/agua se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones del modelo (Tabla 4.2) y los valores obtenidos están reportados en la Tabla 4.12. En la misma tabla además están indicados el número de Sherwood global, calculado como $Sh_{ov} = k_{ov,local} * d_i / D$ y el número de Sherwood teórico para la película líquida estimado a partir de la correlación de Lévêque. El coeficiente de difusión empleado en los cálculos fue estimado a partir de la correlación de Wilke-Chang, con un valor de $1,83 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 40°C .

Tabla 4.12. Coeficientes globales de transporte experimentales (DCM)

Módulo	DI fibras (µm)	Espesor (µm)	Re	Gz	$k_{ov, local}$ (m/s)	Sh_{ov} experim.	Sh Lévêque
1	327,1	148,2	132,1	41	$2,32 \times 10^{-5}$	4,15	5,59
1	327,1	148,2	132,1	41	$2,13 \times 10^{-5}$	3,82	5,59
1	327,1	148,2	317,9	99	$2,85 \times 10^{-5}$	5,10	7,50
1	327,1	148,2	454,7	142	$3,00 \times 10^{-5}$	5,37	8,45
1	327,1	148,2	580,3	181	$3,35 \times 10^{-5}$	6,00	9,16
1	327,1	148,2	687,5	214	$3,50 \times 10^{-5}$	6,27	9,69
2	656,7	252,7	141,0	88	$1,32 \times 10^{-5}$	4,73	7,21
2	656,7	252,7	339,3	212	$1,62 \times 10^{-5}$	5,81	9,66
2	656,7	252,7	485,3	304	$1,76 \times 10^{-5}$	6,33	10,89
2	656,7	252,7	619,3	388	$1,85 \times 10^{-5}$	6,65	11,81
2	656,7	252,7	733,9	459	$1,99 \times 10^{-5}$	7,14	12,50
3	516,3	195,6	139,5	69	$1,58 \times 10^{-5}$	4,48	6,63
3	516,3	195,6	335,7	165	$1,97 \times 10^{-5}$	5,58	8,89
3	516,3	195,6	480,1	236	$2,18 \times 10^{-5}$	6,15	10,01
3	516,3	195,6	612,7	301	$2,39 \times 10^{-5}$	6,75	10,86
3	516,3	195,6	726,0	357	$2,47 \times 10^{-5}$	6,98	11,49
4	778	433,3	138,9	103	$9,78 \times 10^{-6}$	4,17	7,59
4	778	433,3	334,2	248	$1,20 \times 10^{-5}$	5,13	10,17
4	778	433,3	477,9	354	$1,31 \times 10^{-5}$	5,57	11,46
4	778	433,3	722,7	536	$1,43 \times 10^{-5}$	6,10	13,16

Estimación aproximada de la resistencia en la membrana

El diclorometano es un compuesto que, dentro de su carácter hidrófobo, tiene menor afinidad por el polímero PDMS que el cloroformo. Esto lleva a que la R_m no pueda despreciarse, y una forma aproximada para evaluarla es por medio de las gráficas de Wilson (Hickey y Gooding, 1994b; Crowder y Cussler, 1998; Gabelman y Hwang, 1999). Esta técnica consiste en evaluar los resultados obtenidos en un sistema a distintos caudales, con el resto de las condiciones constantes, y para régimen laminar se acepta una dependencia de k_l con respecto al número de Reynolds elevado a un exponente igual a $1/3$. Representando gráficamente los valores de resistencia total ($1/k_{ov}$) en función de $1/Re^{1/3}$, los datos experimentales se ajustan a una expresión lineal y el valor de la ordenada al origen corresponde a la resistencia aportada por la membrana ($R_m = 1/k_m$). A continuación, esta resistencia puede relacionarse al espesor equivalente de la pared de la membrana para obtener un valor de permeabilidad de la membrana de PDMS al paso de diclorometano (ecuación 4.82). De esta forma, la R_m y el coeficiente de permeabilidad, P_m , se calcularon individualmente a partir de los datos obtenidos con los módulos N° 2 y N° 4, por ser los que cuentan con mayor espesor de membrana y por lo tanto aportan mayor sensibilidad para este estudio.

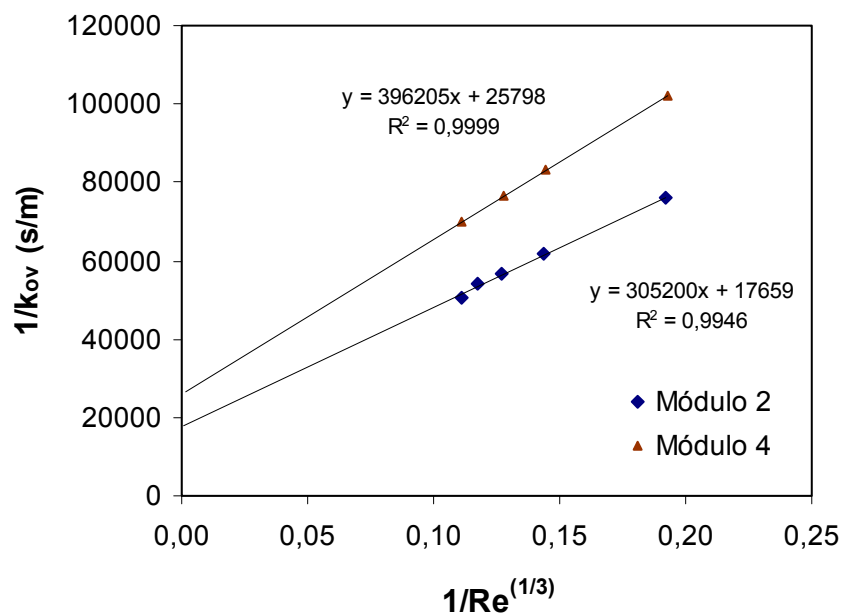


Figura 4.35. Gráfica de Wilson para estimar la permeabilidad de diclorometano en PDMS a 40°C

$$R_m = \frac{1}{k_m * S_{ML}} = \frac{d_i * \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2 * P_m} \quad (4.82)$$

Cálculo de la permeabilidad del DCM:

◆ Módulo 2

$$P_m = \frac{d_i * \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2 * R_m} = 1,061 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad (4.83)$$

◆ Módulo 4

$$P_m = \frac{d_i * \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2 * R_m} = 1,129 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad (4.84)$$

Puede observarse que ambos valores de P_m son bastante cercanos y podemos considerar un valor medio de $1,095 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Con este valor de permeabilidad y con k_l predicho por la correlación de Lévêque, podemos estimar el coeficiente global de transporte por medio de la relación:

$$\frac{1}{k_{ov,local}} = \frac{1}{k_l} + \frac{l}{P_m} \quad (4.85)$$

Los valores de $k_{ov, local}$ estimados por medio de este planteamiento se comparan con los valores experimentales en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Coeficientes globales de transporte experimentales y calculados

Módulo	DI fibras (μm)	Re	$k_{ov, local}$ (m/s) experimental	$k_{ov, local}$ (m/s) calculado
1	327,1	132,1	$2,32 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$
1	327,1	132,1	$2,13 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$
1	327,1	317,9	$2,85 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-5}$
1	327,1	454,7	$3,00 \times 10^{-5}$	$2,88 \times 10^{-5}$
1	327,1	580,3	$3,35 \times 10^{-5}$	$3,02 \times 10^{-5}$
1	327,1	687,5	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,12 \times 10^{-5}$
2	656,7	141,0	$1,32 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$
2	656,7	339,3	$1,62 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-5}$
2	656,7	485,3	$1,76 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$
2	656,7	619,3	$1,85 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-5}$
2	656,7	733,9	$1,99 \times 10^{-5}$	$1,93 \times 10^{-5}$
3	516,3	139,5	$1,58 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^{-5}$
3	516,3	335,7	$1,97 \times 10^{-5}$	$2,01 \times 10^{-5}$
3	516,3	480,1	$2,18 \times 10^{-5}$	$2,17 \times 10^{-5}$
3	516,3	612,7	$2,39 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-5}$
3	516,3	726,0	$2,47 \times 10^{-5}$	$2,35 \times 10^{-5}$
4	778	138,9	$9,78 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-5}$
4	778	334,2	$1,20 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-5}$
4	778	477,9	$1,31 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$
4	778	722,7	$1,43 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-5}$

En la figura (4.36) para un total de 20 experimentos a 40°C, se comparan las concentraciones obtenidas en los transcurros experimentales con las concentraciones simuladas que se obtienen empleando el $k_{ov, local}$ dado por la ecuación (4.85) y que están detallados en la Tabla 4.13.

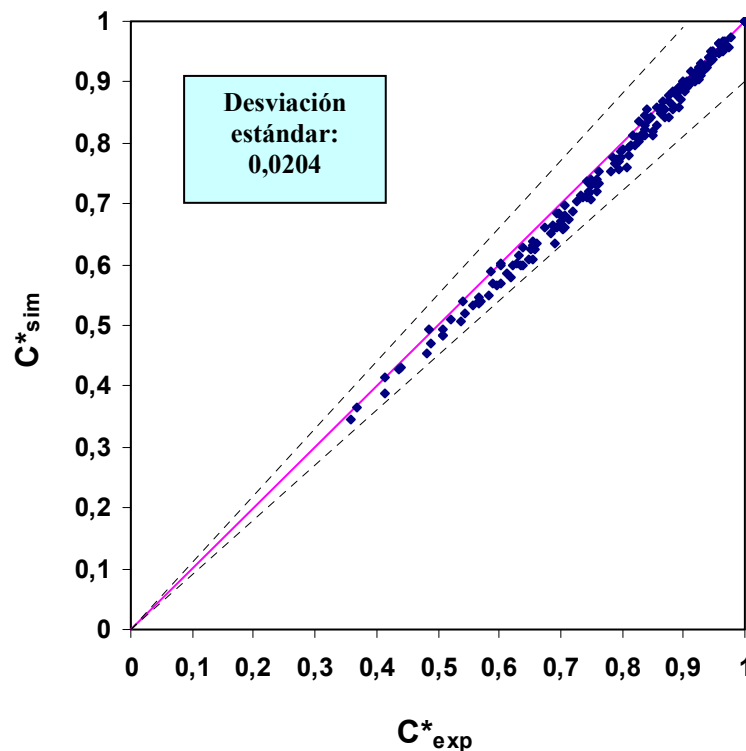


Figura 4.36. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas con $k_{ov, local}$ calculado por la ecuación (4.85). Sistema DCM/agua; temperatura 40°C.

4.2.3.2. Descripción microscópica

En forma análoga a lo descrito en el apartado 4.1.3.3, se ha empleado la ecuación de continuidad y sus condiciones de contorno, resumidas en la Tabla 4.6, para describir la pervaporación de disoluciones acuosas de DCM en módulos de fibras huecas.

Haciendo uso del programa estimador de parámetros gEST conjuntamente con el simulador gPROMS, se evaluaron los datos de C vs. tiempo para 20 experimentos realizados (representados en las figuras 4.31 – 4.34). De esta forma se obtuvieron valores óptimos de los dos parámetros de ajuste del modelo, el coeficiente de difusión, \mathcal{D} , y la permeabilidad de la membrana, P_m .

Diclorometano (40°C) – Estimación de parámetros (gEST)	
Difusividad (\mathcal{D}):	$1,843 \times 10^{-9}$
Permeabilidad (P_m)	$0,897 \times 10^{-8}$

Ji et al. (1994) reportan un valor de permeabilidad de $6,6 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para el diclorometano a 30°C en membranas planas de PDMS. La diferencia entre ambos valores está justificada por las distintas temperaturas experimentales. Por otra parte el coeficiente de difusión obtenido como parámetro estimado resulta prácticamente igual al predicho por la correlación de Wilke-Chang ($\mathcal{D} = 1,826 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

Si se compara este dato de P_m con el obtenido a partir de la gráfica de Wilson, se aprecia que los valores son bastante cercanos. El valor calculado por medio del estimador de parámetros resulta más exacto, puesto que se obtiene a partir de todos los puntos experimentales y se basa en un modelo de descripción más completo. La técnica de Wilson resulta útil cuando el sistema se comporta de un modo lo suficientemente sensible a la presencia de la membrana, como puede ser el caso considerado del DCM.

En la figura (4.37) se comparan las concentraciones obtenidas en los transcurso experimentales con las concentraciones simuladas que se obtienen empleando los parámetros estimados en este apartado. Si se coteja con la gráfica (4.36) se puede observar que el modelo de descripción microscópica representa mejor el comportamiento del sistema, lo cual se refleja en una menor desviación estándar.

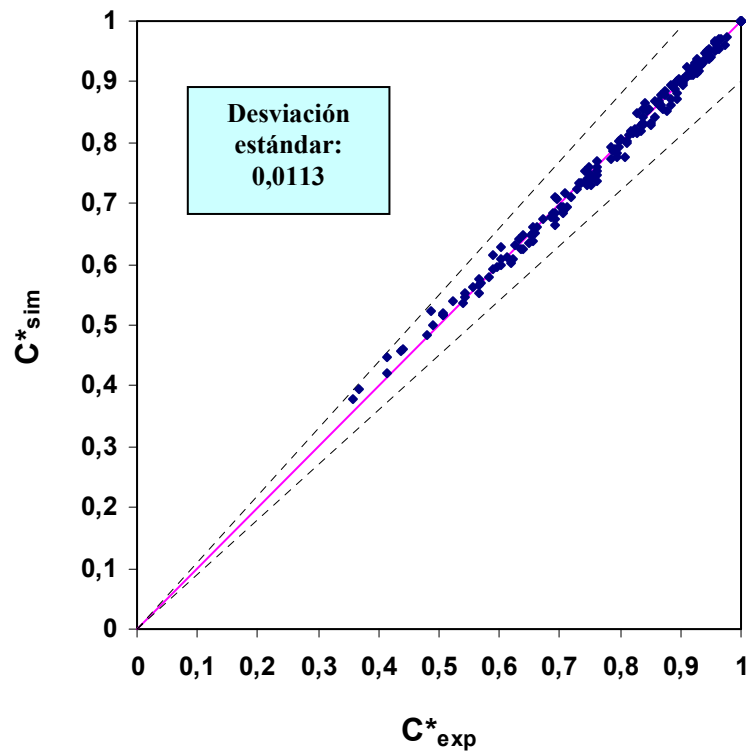


Figura 4.37. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas con el modelo de descripción microscópica. Sistema DCM/agua; temperatura 40°C.

4.3. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PERVAPORACIÓN DE DISOLUCIONES DE TRICLOROETILENO EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS

4.3.1. INTRODUCCIÓN

El tricloroetileno es el tercer compuesto elegido para estudiar su comportamiento en disoluciones acuosas binarias, al ser sometido a pervaporación. Difiere de los dos VOCs estudiados previamente en que posee un mayor punto de ebullición y su molécula es menos polar, lo que ocasiona que sea menos soluble en agua

Existen diversos antecedentes en la literatura en relación a la pervaporación de disoluciones acuosas de TCE. Empleando fibras huecas de PDMS, tanto Psaume et al. (1988) como Lipski y Côté (1990) destacan que la velocidad de separación del soluto está controlada por la resistencia en la fase líquida. Acerca de este proceso con membranas de configuración plana construidas con diversos polímeros, podemos citar las publicaciones de Nijhuis et al. (1991), Dotremont et al. (1994), Nakagawa y Kanemasa (1995) y Pereira et al. (1998).

4.3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES

Siguiendo la metodología empleada anteriormente con los otros solutos considerados, DCM y TCM, se estudió detalladamente la influencia de las condiciones hidrodinámicas de la corriente de alimentación. Los experimentos se realizaron a 40°C y 2 mmHg de presión en la zona de permeado, con una concentración inicial de TCE de 250 mg/l, debido a su escasa solubilidad en agua. Las figuras (4.38) – (4.41) muestran los resultados obtenidos, en forma de evolución de la concentración adimensional con el tiempo en el tanque de alimentación, para diversos caudales de la fase acuosa en cada uno de los cuatro módulos de membranas utilizados.

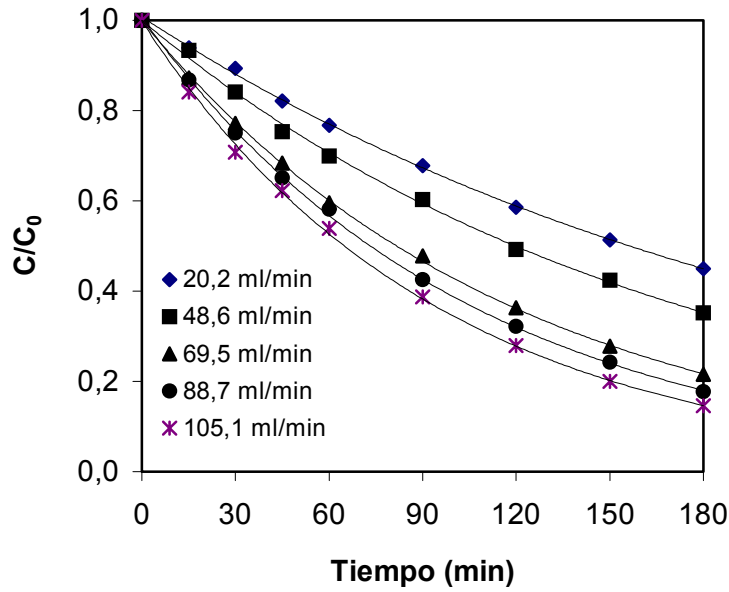


Figura 4.38. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de TCE 250 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 327 µm, espesor 148 µm.

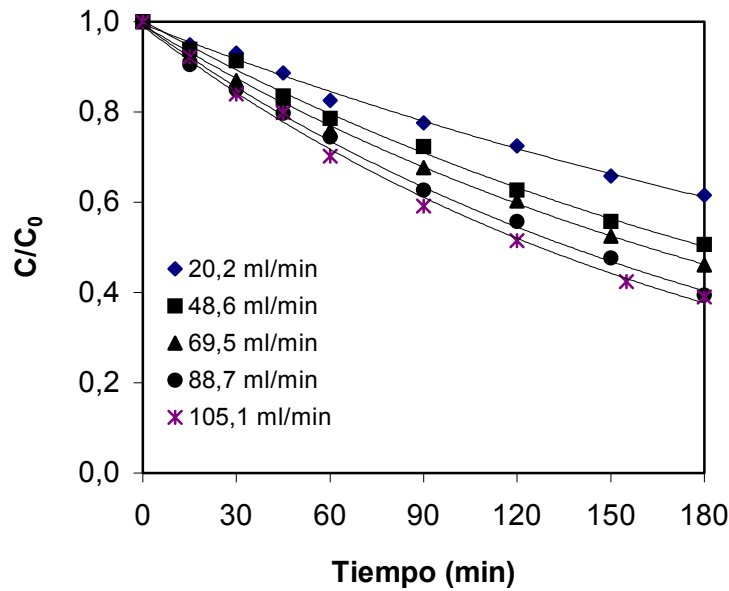


Figura 4.39. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de TCE 250 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 656 µm, espesor 253 µm.

Pervaporación en módulos de fibras huecas

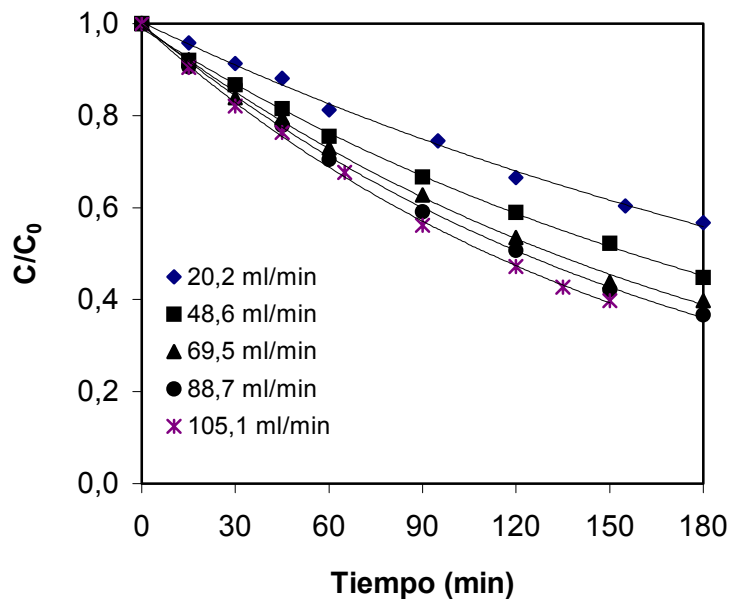


Figura 4.40. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de TCE 250 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 516 µm, espesor 196 µm.

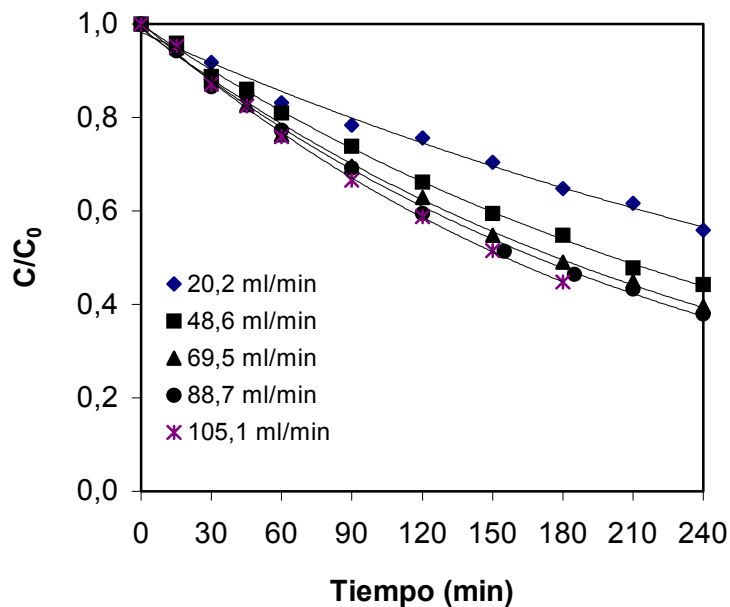


Figura 4.41. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones de operación: temperatura de alimentación 40 °C; conc. inicial de TCE 250 mg/l aprox.; presión de permeado 2 mmHg; Fibras DI 778 µm, espesor 433 µm.

4.3.3. ANALISIS Y MODELADO DEL PROCESO

4.3.3.1. Descripción de gradiente máximo

La aplicación de las ecuaciones de este modelo (Tabla 4.2) a los resultados experimentales nos conduce a la obtención de los coeficientes globales de transporte de materia, que están reportados en la Tabla 4.14. Con estos datos se ha calculado el número Sh_{ov} experimental, el cual se muestra en la figura (4.42) como una función del número de Graetz (Gz). El coeficiente de difusión empleado en los cálculos fue estimado a partir de la correlación de Wilke-Chang, con un valor de $1,46 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 40°C .

Tabla 4.14. Coeficientes globales de transporte experimentales (TCE)

Módulo	DI fibras (μm)	Espesor (μm)	Re	Gz	$k_{ov, local}$ (m/s)	Sh_{ov} experim.	Sh Lévêque
1	327,1	148,2	132,1	52	$3,40 \times 10^{-5}$	7,62	6,03
1	327,1	148,2	317,9	124	$4,34 \times 10^{-5}$	9,71	8,08
1	327,1	148,2	454,7	177	$5,54 \times 10^{-5}$	12,41	9,10
1	327,1	148,2	580,3	226	$6,08 \times 10^{-5}$	13,63	9,87
1	327,1	148,2	687,5	268	$6,79 \times 10^{-5}$	15,21	10,45
2	656,7	252,7	141,0	110	$1,92 \times 10^{-5}$	8,66	7,77
2	656,7	252,7	339,3	266	$2,52 \times 10^{-5}$	11,35	10,41
2	656,7	252,7	485,3	380	$2,79 \times 10^{-5}$	12,54	11,73
2	656,7	252,7	619,3	485	$3,26 \times 10^{-5}$	14,65	12,72
2	656,7	252,7	733,9	574	$3,49 \times 10^{-5}$	15,72	13,47
3	516,3	195,6	139,5	86	$2,37 \times 10^{-5}$	8,40	7,15
3	516,3	195,6	335,7	207	$2,95 \times 10^{-5}$	10,42	9,58
3	516,3	195,6	480,1	295	$3,40 \times 10^{-5}$	12,02	10,79
3	516,3	195,6	612,7	377	$3,65 \times 10^{-5}$	12,89	11,70
3	516,3	195,6	726,0	447	$3,98 \times 10^{-5}$	14,09	12,38
4	778	433,3	138,9	129	$1,65 \times 10^{-5}$	8,78	8,18
4	778	433,3	334,2	310	$2,23 \times 10^{-5}$	11,86	10,96
4	778	433,3	477,9	443	$2,47 \times 10^{-5}$	13,15	12,35
4	778	433,3	609,9	565	$2,57 \times 10^{-5}$	13,68	13,40
4	778	433,3	722,7	670	$2,78 \times 10^{-5}$	14,82	14,18

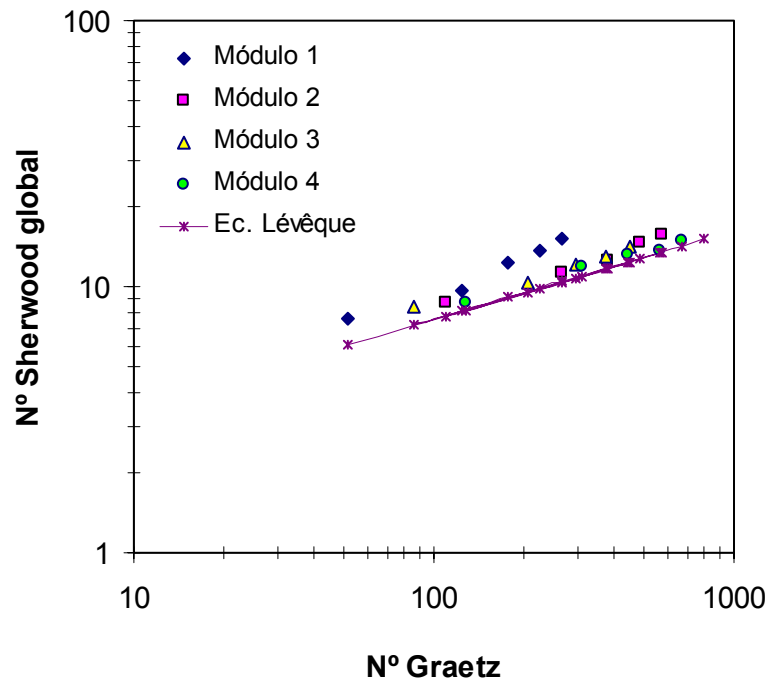


Figura 4.42. Sistema TCE/agua. Valores experimentales de número de Sherwood para experimentos a 40°C en distintos módulos.

La línea continua en la figura (4.42) representa el coeficiente de transporte teórico para la fase líquida, bajo la forma de Sh_L , calculado por medio de la ecuación de Lévêque. En una situación análoga a lo observado con el sistema cloroformo/agua, los valores predichos del coeficiente k_l son del mismo orden de magnitud que los valores experimentales de $k_{ov, local}$, indicando que la principal resistencia al transporte de materia está localizada en la película líquida adyacente a la membrana.

Psaume et al. (1988) en su trabajo con el sistema TCE/agua en fibras huecas de PDMS (DI 305 μm), para experimentos a 20°C y un intervalo de números de Reynolds de 1 – 60, afirman que por medio de la ecuación de Lévêque describen en forma aceptable sus resultados experimentales, despreciando el aporte de la resistencia en la membrana. Lipski y Côté (1990) amplían estas conclusiones para el intervalo 200 – 670 de números de Reynolds, con idénticas fibras huecas.

En la figura (4.43), sobre 20 experimentos a 40 °C, se comparan las concentraciones obtenidas en los transcurso experimentales con las concentraciones simuladas empleando la ecuación de L ev e para estimar el coeficiente de transporte. Puede observarse que esta ecuación en las condiciones mencionadas predice velocidades de separación del tricloroetileno menores que las observadas experimentalmente. Es posible que esto se deba a que el coeficiente de difusión predicho por la correlación de Wilke-Chang, que se empleó en los cálculos, sea inferior al verdadero valor del coeficiente D .

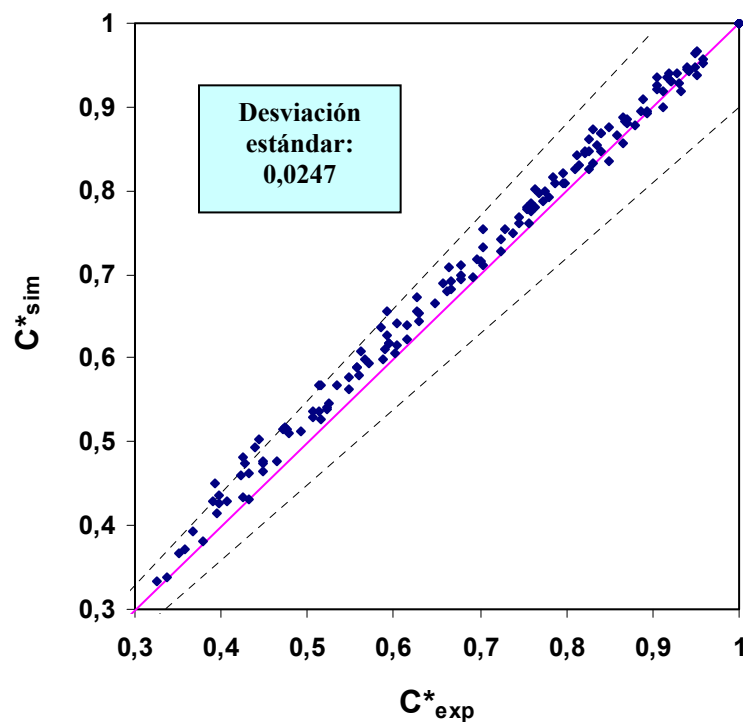


Figura 4.43. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas con $k_{ov, local} = k_L$ calculado por la ecuación de L ev e. Sistema TCE/agua; temperatura 40°C.

Con el fin de establecer una comparación con los otros VOCs estudiados como solutos, puede estimarse un valor del coeficiente de permeabilidad, P_m , para el TCE en membranas de PDMS. Este cálculo tiene carácter aproximado debido a la muy baja resistencia en la membrana, lo que dificulta su cuantificación. Empleando los

datos obtenidos con el módulo N° 4 , de mayor espesor de membrana, se ha construido una gráfica de Wilson, indicada como figura (4.45), a partir de la cual se puede alcanzar un valor orientativo de P_m .

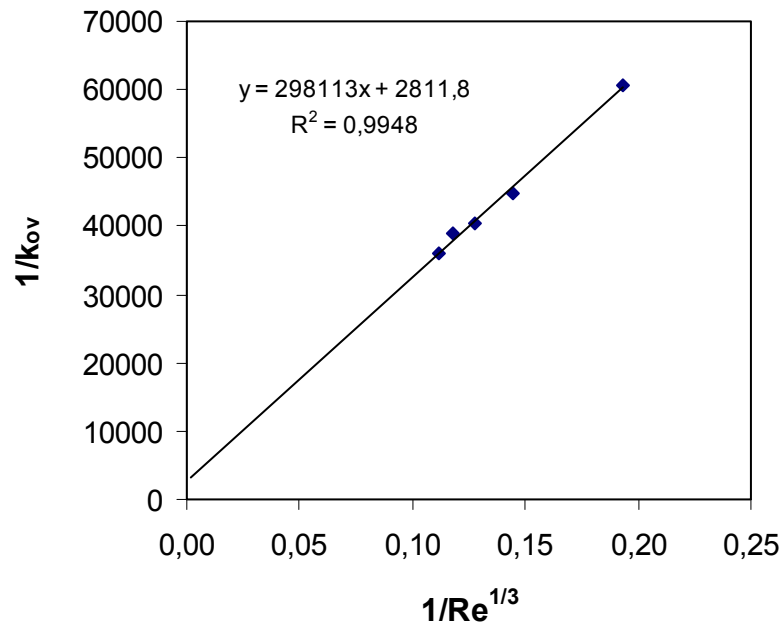


Figura 4.44. Gráfica de Wilson para estimar la permeabilidad de tricloroetileno en PDMS a 40°C

Cálculo de la permeabilidad del TCE

$$P_m = \frac{d_i * \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2 * R_m} = 1,036 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \quad (4.86)$$

4.3.3.2. Descripción microscópica

Siguiendo los lineamientos detallados en el apartado 4.1.3.3 , se aplicó este modelo de parámetros distribuidos para describir la pervaporación de disoluciones acuosas de TCE en módulos de fibras huecas.

Como base para la estimación de los parámetros del modelo se emplearon los datos de C vs. tiempo para 20 experimentos realizados (representados en las figuras 4.38 – 4.41). Al resolver el sistema de ecuaciones del modelo (Tabla 4.6) con el paquete informático gEST – gPROMS, se aprecia que debido a la muy baja resistencia que presenta la membrana el modelo no resulta sensible al valor que toma P_m y por lo tanto no es posible determinar un valor óptimo de este parámetro. De tal forma, se puede asumir como cuarta condición de contorno que la concentración de la fase líquida dentro del módulo en la posición radial de radio máximo (interfase) es cero ($C_{r=r_i}^m = 0$), como se indica en la ecuación (4.35). Haciendo esta consideración, se obtuvo el valor óptimo del coeficiente de difusión, \mathcal{D} , como parámetro de ajuste del modelo:

Tricloroetileno (40°C) – Estimación de parámetros (gEST)	
Difusividad (\mathcal{D}):	$1,867 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Cabe destacar que el valor estimado del coeficiente \mathcal{D} resulta superior en una relación del 11 % al 28 % respecto a los valores calculados a partir de las correlaciones mencionadas habitualmente en la bibliografía (Reid, Prausnitz y Poling, 1987; Sherwood, Pigford y Wilke, 1975; Wankat, 1997) y que están listadas en la Tabla 4.15. No ha sido posible hallar referencias de valores experimentales de difusividad para el TCE.

Tabla 4.15. Difusividad del TCE a 40°C por diversas correlaciones

Correlación	Difusividad, \mathcal{D}
Wilke – Chang	$1,46 \times 10^{-9}$
Tyn – Calus	$1,44 \times 10^{-9}$
Tyn – Calus modificado	$1,58 \times 10^{-9}$
Hayduk – Minhas	$1,54 \times 10^{-9}$
Nakanishi	$1,67 \times 10^{-9}$
Hayduk – Laudie	$1,47 \times 10^{-9}$
King – Hsueh – Mao	$1,41 \times 10^{-9}$
Reddy – Doraiswamy	$1,67 \times 10^{-9}$

Raghunath y Hwang (1992b), en su trabajo de pervaporación en fibras huecas de PDMS, al estudiar como solutos a benceno, clorobenceno y tolueno encuentran una situación similar en la que los valores de difusividad obtenidos por ajuste de los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados resultan de un valor apreciablemente superior al predicho por las correlaciones.

En la figura (4.45) se comparan las concentraciones obtenidas en los transcurso experimentales con las concentraciones simuladas que se obtienen empleando el parámetro D estimado en este apartado y asumiendo resistencia despreciable en la membrana

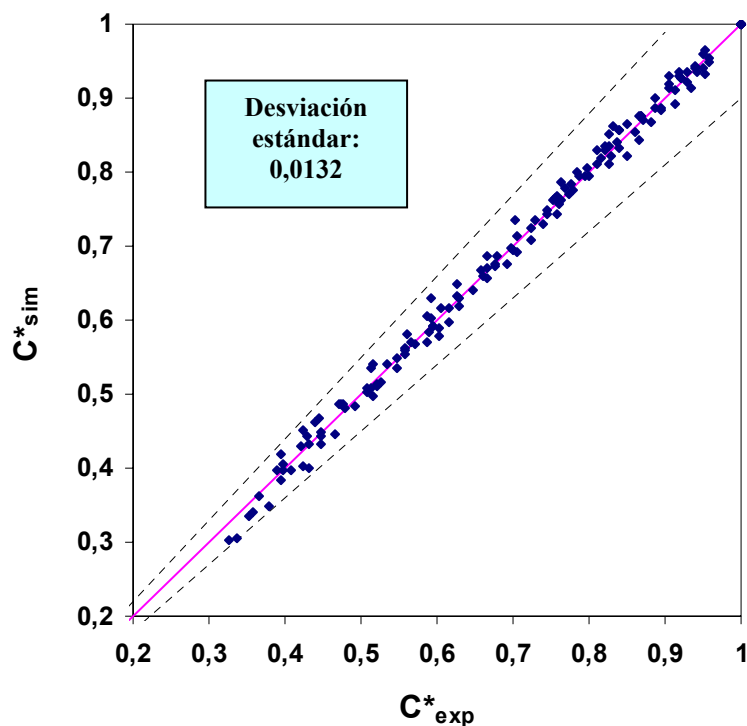


Figura 4.45. Gráfico de paridad. Concentraciones simuladas con el modelo de descripción microscópica. Sistema TCE/agua; temperatura 40°C. Parámetros: $\mathcal{D} = 1,867 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (gEST); $R_m = 0$

4.4. CORRELACIÓN DE LA PERMEABILIDAD CON LAS PROPIEDADES DE VOCs Y DE LA MEMBRANA

Con el fin de establecer una comparación sobre el efecto de la permeabilidad de la membrana para cada uno de los solutos estudiados, en la figura (4.46) se presentan los resultados en forma conjunta.

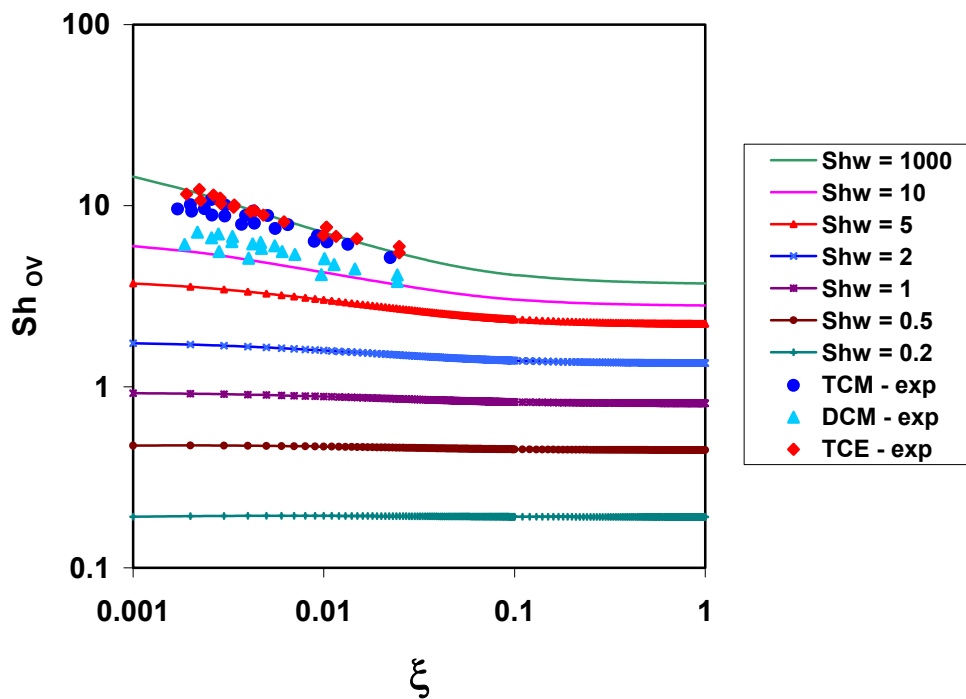


Figura 4.46. Relación de Sh_{ov} con el parámetro adimensional ξ para mezclas binarias de los tres solutos estudiados

En la gráfica puede observarse que los resultados experimentales se encuentran distribuidos en los siguientes intervalos:

$$\text{DCM} \Rightarrow Sh_w = 13 - 17$$

$$\text{TCM} \Rightarrow Sh_w = 71 - 94$$

$$\text{TCE} \Rightarrow Sh_w = 123 - 164$$

Esto indica que en todos los casos la principal resistencia al transporte se ubica en la fase líquida, y confirma el criterio de despreciar la resistencia en la membrana a los fines prácticos en el caso de cloroformo y tricloroetileno.

Resulta de interés hallar una vinculación entre estos resultados y alguna propiedad física característica de estos VOCs, de modo que permita para otros compuestos (acerca de los cuales no se disponga de datos experimentales) poder estimar su posible afinidad por la membrana. Por un lado tenemos que la permeabilidad intrínseca de la membrana decrece en la secuencia TCE > TCM > DCM; por otro lado la membrana empleada está hecha de un elastómero hidrófobo. Se ha demostrado que la solubilidad de los solutos en las membranas elastoméricas determina en gran medida el valor de permeabilidad en la membrana [Bell et al., 1988]. Esto implica que la hidrofobicidad de los compuestos orgánicos determinaría la secuencia de la permeabilidad. Un parámetro que se emplea habitualmente para proporcionar una medida del carácter hidrófobo es el coeficiente de reparto octanol/agua (K_{ow}). En general, K_{ow} tiende a ser grande para compuestos con extensas estructuras no polares (tales como largas cadenas o hidrocarburos policíclicos) y pequeño para compuestos con grupos altamente polares [US-EPA, 1998; LaGrega, Buckingham y Evans, 1994]. En la Tabla 4.16 se indican los correspondientes valores de K_{ow} y P_m , que a su vez se han representado gráficamente en la figura (4.47):

Tabla 4.16. Relación entre la permeabilidad de la membrana y el carácter hidrófobo de los solutos

Compuesto	log Kow [US-EPA, 1998]	Kow	P_m (m ² /s)
DCM	1,25	17,8	0,897x10 ⁻⁸
TCM	1,97	93,3	4,46x10 ⁻⁸
TCE	2,29	195	10,36x10 ⁻⁸

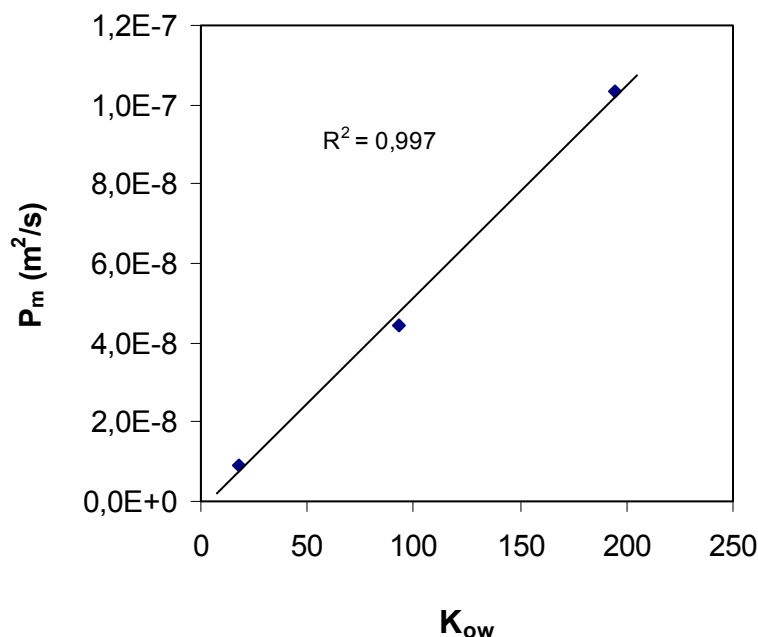


Figura 4.47. Permeabilidad de la membrana (PDMS) vs. coeficiente de reparto octanol/agua. Temperatura 40°C.

En la figura (4.47) se observa la relación directa entre P_m y el carácter hidrófobo de los solutos. Para otros compuestos organoclorados de interés, en el Anexo 1 se registran sus valores de K_{ow} junto a otras propiedades físicas.

La dependencia de P_m con las propiedades de VOCs y del polímero, se analizaron además por la teoría del parámetro de solubilidad [Barton, 1990]. Esta teoría ha sido aplicada a varios sistemas permeante-polímero, tanto para la selección de materiales de membranas [Zhu et al., 1983; Lloyd et al., 1985] como para la correlación de resultados de adsorción o permeación [Y.M. Lee et al., 1989; Nijhuis et al., 1993; Ji et al., 1994a].

La afinidad mutua entre dos especies se puede evaluar a partir de:

$$\Delta_{sp} = \left[(\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2 \right]^{1/2} \quad (4.87)$$

donde los subíndices **s** y **p** se refieren a permeante y polímero, respectivamente. A medida que Δ_{sp} disminuye, la afinidad entre polímero y permeante se incrementa.

Pervaporación en módulos de fibras huecas

A continuación se indican los de Δ_{sp} para cada uno de los solutos estudiados respecto al PDMS, donde se aprecia que a menor Δ_{sp} corresponde una permeabilidad más alta. Por lo tanto la teoría del parámetro de solubilidad es útil para efectuar una interpretación cualitativa de los resultados experimentales.

Tabla 4.17. Relación entre la permeabilidad de la membrana y la diferencia del parámetro de solubilidad (Ecuación 4.87) (§)

	DCM	TCM	TCE	PDMS
δ_d [MPa ^{1/2}]	18,2	17,8	18,0	17,4
δ_p [MPa ^{1/2}]	6,3	3,07	3,07	4,3
δ_h [MPa ^{1/2}]	6,1	5,7	5,3	5,1
Δ_{sp}	2,375	1,426	1,386	

(§) Los valores de los parámetros de solubilidad han sido tomados de Neel (1997), páginas 46-47.

4.5. PERVAPORACIÓN DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES

4.5.1. INTRODUCCIÓN

En las corrientes industriales de agua residuales suele ser habitual encontrar en disolución una mezcla de solutos. La permeación de mezclas multicomponentes difiere de la permeación de un componente simple, debido a que la solubilidad o la difusividad de un componente en una mezcla puede estar influida significativamente por la presencia de otros componentes [Doong et al., 1995]. Esta interferencia puede darse tanto durante el transporte en la fase líquida como en la membrana, no así en la fase gaseosa para las condiciones operativas empleadas.

La difusión en mezclas multicomponentes ha sido revisada recientemente por Curtiss y Bird (1999), recibiendo además un amplio tratamiento en diversos textos [Taylor y Krishna, 1993; Cussler, 1997; Slattery, 1999]. Sin embargo, las ecuaciones de flujo más elaboradas y los complejos métodos usados para resolverlas son a menudo innecesarios para una descripción precisa. Esto se debe a que los efectos multicomponentes son menores en disoluciones diluidas. Los cálculos teóricos indican que los valores de los coeficientes individuales \mathcal{D}_i no resultan afectados por las bajas concentraciones de otros solutos empleados en este estudio.

Para el caso de procesos de pervaporación cuya cinética está controlada por la resistencia en la membrana, con disoluciones relativamente concentradas, existen numerosas referencias donde se ha encontrado que las mezclas permean considerablemente más rápido que los componentes individuales. Similares conclusiones sobre el efecto de acoplamiento significativo de la permeación se puede encontrar en Fels y Huang (1971), Rautenbach y Albercht (1985a), Brun et al. (1985a), Rhim y Huang (1989), y Heintz y Stephan (1994b). Un resumen de los antecedentes que existen sobre el modelado de la permeación de mezclas se encuentra en el artículo de Doong et al. (1995).

Los acoplamientos termodinámicos ocurren cuando las interacciones energéticas y entrópicas de un componente están afectadas por las moléculas de otros componentes. Los acoplamientos cinéticos o difusivos ocurren a través de la

membrana debido al cambio de concentración de los componentes y su efecto sobre el coeficiente de difusión. Eustache et al. (1981) discuten como la difusión a través de una membrana depende de diversos factores físicos y químicos tales como el tamaño y forma de las moléculas permeantes, y las interacciones mutuas entre los componentes individuales y el polímero. En su esfuerzo por derivar ecuaciones fundamentales que describan los fenómenos de transporte comunes a todos los procesos de membranas, Lee (1975) asume coeficientes de difusión dependientes de la concentración sin acoplamiento de flujos. En el caso de mezclas líquidas de alimentación que exhiban interacciones mutuas mínimas (disoluciones próximas a la idealidad) esto es una asunción aceptable.

Los fenómenos de transporte en pervaporación son complicados debido a que aún conociendo datos de difusión y adsorción de los permeantes individuales en la membrana polimérica, los fenómenos de acoplamiento pueden ocurrir durante la separación. Generalmente, la presencia de un componente en la membrana afectará las propiedades de adsorción y difusión de otros componentes en la membrana a través de interacciones tales como efectos de plastificación en la membrana, *clustering* de uno o más permeantes, formación de moléculas asociadas entre dos permeantes, efectos de enlace de hidrógeno y la interacción mutua entre los permeantes y la membrana.

Los fenómenos de acoplamiento son difíciles de medir cuantitativamente y aún más difícil de predecir sin datos experimentales. Dentro del campo de estudio que se dedica al tratamiento de disoluciones acuosas diluidas con solutos orgánicos los resultados reportados en la literatura son dispares, pero prevalecen en número los que indican la ausencia de acoplamientos en las observaciones experimentales.

Goethaert et al. (1993) describen acoplamientos al tratar disoluciones acuosas de hidrocarburos clorados, efecto que justifican por la presencia de zeolitas en el PDMS. Cuando ellos conducen sus experimentos de pervaporación con membranas de PDMS puro, no se observan acoplamientos. Cuando emplean PDMS con el agregado de 60 % de zeolitas, los flujos individuales de los solutos en mezclas ternarias se reducen respecto a los flujos observados con mezclas binarias. En el

mismo orden, Visvanathan et al. (1995) en sus ensayos de pervaporación por barrido de aire con fibras capilares compuestas de PDMS, al tratar disoluciones acuosas de TCE observan una ligera reducción en los flujos al introducir como segundo soluto al 1,1,1-tricloroetano.

A diferencia de los anteriores, hay diversos trabajos sobre pervaporación de mezclas de VOCs con membranas hidrófobas que destacan la ausencia de acoplamientos. En este sentido, Nguyen y Nobe (1987) describen la pervaporación en fibras huecas de PDMS, tratando disoluciones acuosas de dos solutos (diclorometano y acetona) con concentraciones de hasta 1,3 g/l de DCM y hasta 25 g/l de acetona. Ninguna influencia significativa de la presencia de un soluto sobre el flujo de otro soluto fue observada, lo cual se explica por el bajo hinchamiento de la membrana en el rango de concentraciones estudiado. Ji et al. (1994a) verifican que los efectos de acoplamientos son despreciables en sus estudios con mezclas de tres solutos (tolueno, diclorometano y 1,1,1-tricloroetano) en disoluciones acuosas con concentraciones entre 40 y 300 ppm, utilizando membranas planas de PDMS y PEBA. Jonquière y Fane (1997) presentan los flujos obtenidos en la pervaporación de mezclas acuosas ternarias de butanol/acetona/agua conteniendo 1 % de acetona y concentraciones crecientes de alcohol (0 – 5 %) a través de membranas de PDMS con agregado de zeolitas. Comparado al comportamiento que exhiben las correspondientes mezclas binarias, los patrones son aproximadamente los mismos, sin acoplamientos o efectos sinérgicos apreciables.

4.5.2. RESULTADOS OBTENIDOS CON MEZCLAS MULTICOMPONENTES (3 VOCs)

Con el fin de analizar los posibles efectos de acoplamientos en los flujos de las especies químicas consideradas en este estudio, se realizó una serie de 5 experimentos a diferentes caudales, fijando como condiciones operativas una temperatura de 40°C y una presión en la zona de permeado de 2 mmHg. Se utilizó el módulo de membranas N° 2 cuyas fibras huecas tienen un espesor intermedio entre

todas las membranas disponibles. Al estudiar el comportamiento de las mezclas a distintos caudales, que corresponden a valores de número de Reynolds entre 140 y 735, se intentó detectar cualquier eventual interferencia tanto en la fase líquida como en la red polimérica.

Las disoluciones acuosas de alimentación se prepararon con las siguientes concentraciones iniciales: 500 mg/l para diclorometano y cloroformo, y 250 mg/l de tricloroetileno. Las ventajas del método analítico utilizado permiten que a través de un único análisis se obtenga el contenido de los tres solutos en el mismo cromatograma

Para evaluar los resultados obtenidos, se cotejó la evolución individual de cada soluto en la mezcla multicomponente con las correspondientes concentraciones observadas para las mezclas binarias, en iguales condiciones operativas. A modo de ejemplo, en la figura (4.48) se expone este procedimiento para un experimento específico.

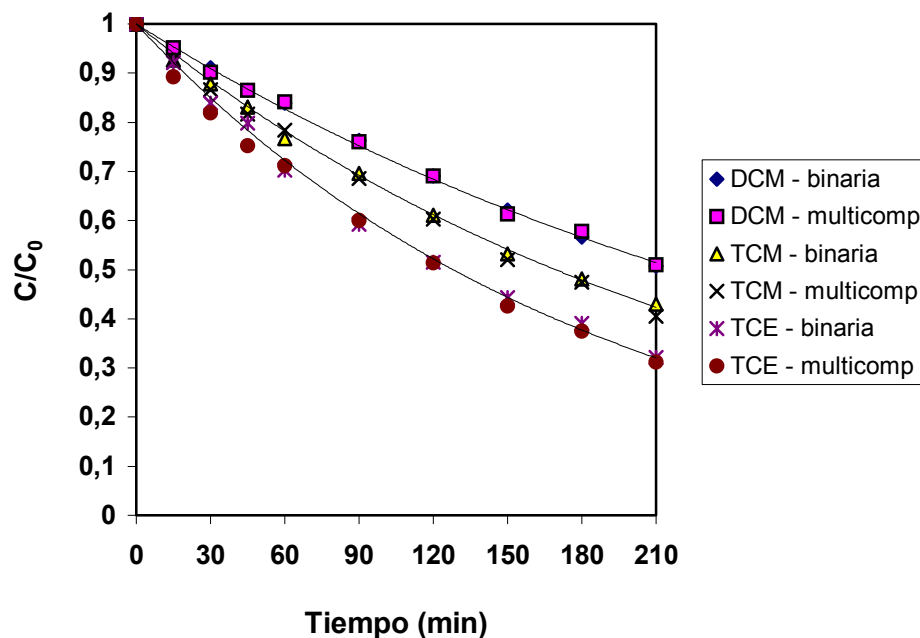


Figura 4.48. Comparación de experimentos con mezclas binarias y multicomponentes. Condiciones operativas: módulo N° 2; temperatura 40°C; caudal 105,1 ml/min.

A continuación, en las figuras (4.49) – (4.51) se analiza la situación individual de cada soluto, comparando las concentraciones medidas en condiciones análogas, para las mezclas cuaternarias (3 VOCs + agua) con respecto a la correspondiente mezcla binaria. Se observa claramente la ausencia de posibles acoplamientos en los flujos de los compuestos orgánicos. Este comportamiento es comprensible debido a las bajas concentraciones de solutos, que no alteran el equilibrio de adsorción en la membrana ni los procesos difusivos. Esto implica que los modelos matemáticos pueden ser aplicados a los componentes individuales presentes en las mezclas sin necesidad de términos adicionales para explicar efectos de interacciones.

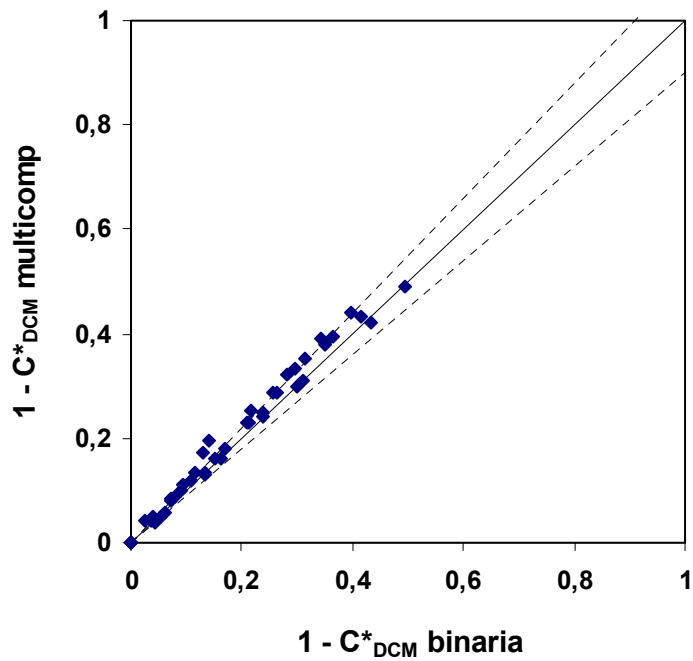


Figura 4.49. Diclorometano: comparación de la evolución de C^* en mezclas multicomponentes con respecto a la mezcla binaria (DCM/agua). Temperatura: 40°C

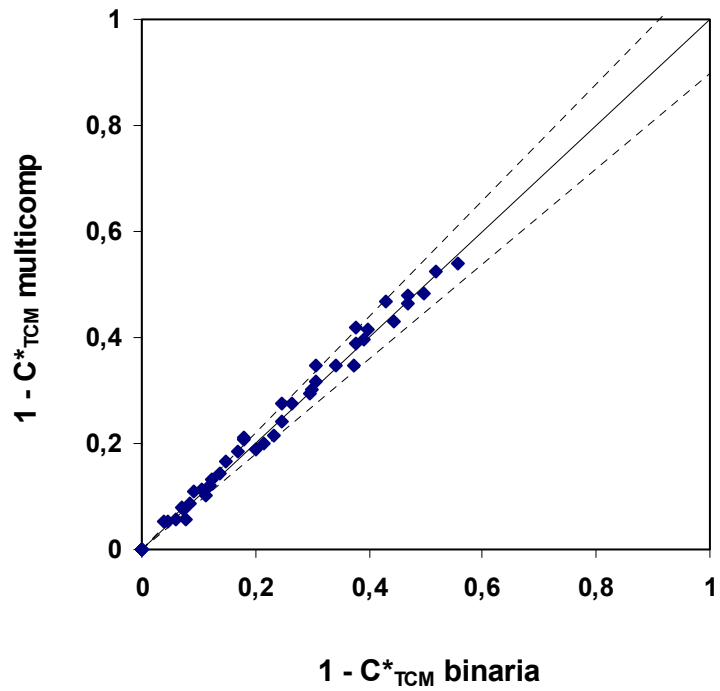


Figura 4.50. Cloroformo: comparación de la evolución de C^* en mezclas multicomponentes con respecto a la mezcla binaria (TCM/agua). Temperatura: 40°C

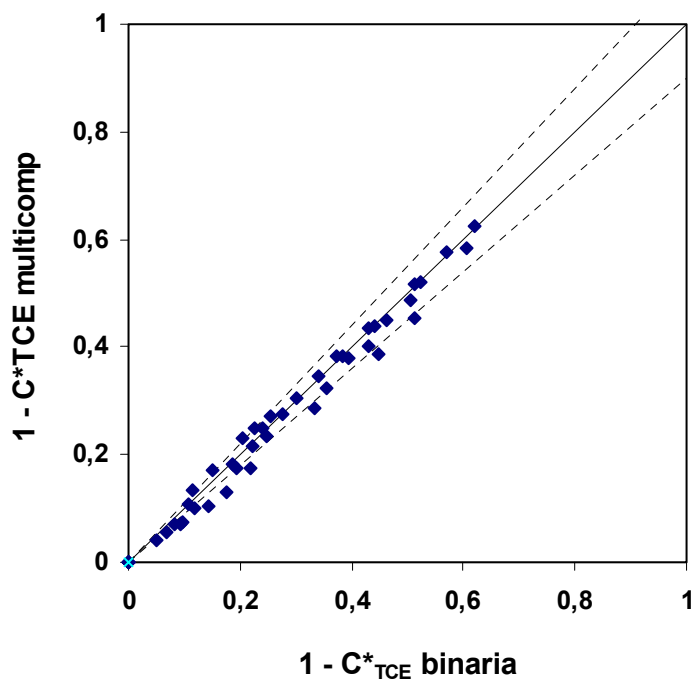


Figura 4.51. Tricloroetileno: comparación de la evolución de C^* en mezclas multicomponentes con respecto a la mezcla binaria (TCE/agua). Temperatura: 40°C

En la figura (4.52) se presenta en un mismo gráfico de paridad los resultados obtenidos para los 3 VOCs estudiados.

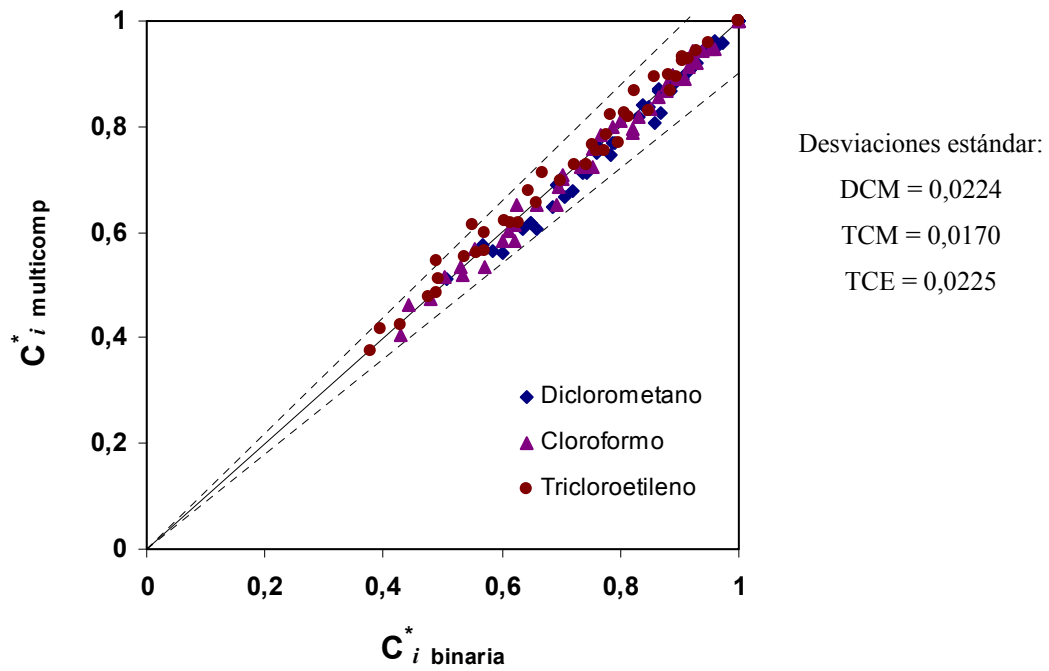


Figura 4.52. Gráfico de paridad: comparación de la evolución de C^* en mezclas multicomponentes con respecto a las mezclas binarias para los 3 VOCs estudiados. Temperatura: 40°C

5. CONCLUSIONES

Este trabajo tiene como principal objetivo el análisis cinético de la separación de compuestos organoclorados volátiles: cloroformo, diclorometano y tricloroetileno de sus disoluciones acuosas mediante pervaporación, utilizando membranas comerciales cuyo componente activo es caucho de silicona.

Inicialmente se realizó un estudio exhaustivo de la pervaporación de disoluciones acuosas de cloroformo, luego el estudio se hizo extensivo a los otros solutos organoclorados volátiles, y finalmente se evaluó el comportamiento de mezclas multicomponentes. Se han utilizado dos sistemas con configuración geométrica de la membrana diferente: membrana plana dispuesta en una celda con flujo radial y módulos de fibras huecas. Los experimentos fueron realizados en modo discontinuo, por lo que en todos los casos se ha debido integrar los balances de materia en estado no estacionario.

1. Análisis de la pervaporación de cloroformo con membranas planas:

Los experimentos se realizaron en una celda de forma ligeramente cónica con flujo radial, circulando el fluido desde el centro hacia el perímetro circular del compartimento. Se utilizó una membrana comercial compuesta denominada Pervap 1070 (GFT), cuya capa densa activa está constituida por PDMS con agregado de zeolitas hidrófobas. Una vez comprobada la viabilidad de la separación de los componentes de la mezcla mediante este sistema, se evaluó la influencia de las principales variables de operación sobre el flujo de cloroformo y el flujo de agua.

- El estudio de la influencia de la concentración inicial de cloroformo en un intervalo de 220 – 850 mg/l, indica que el coeficiente de transporte materia del soluto es independiente de su concentración inicial en el intervalo investigado, manteniendo la velocidad de separación en todo momento una cinética de primer orden respecto de la concentración de cloroformo.
- Los experimentos realizados a distintas temperaturas de la corriente de alimentación (30, 40 y 50°C) muestran que un incremento en la temperatura resulta en una separación más rápida del cloroformo. Esto está asociado al aumento del coeficiente de difusión del soluto en la fase líquida.

- En los estudios de la influencia del caudal de alimentación (1 – 8,2 l/min) realizados a temperatura constante (40 y 50°C) se observó una gran influencia del caudal de la fase acuosa en el flujo de cloroformo, indicando de este modo que el transporte de materia para el soluto a bajas concentraciones está influido por la difusión a través de la película líquida adyacente a la membrana.

Para modelar el flujo de cloroformo, en vista del análisis cinético realizado, se asume como hipótesis general que la resistencia al transporte de materia está localizada en la capa límite líquida y que la resistencia de la membrana de PDMS es despreciable. Haciendo esta consideración, se calcularon los coeficientes de transporte de materia para la fase líquida a partir de los resultados experimentales. Los valores de k_l fueron correlacionados con las variables operativas usando grupos adimensionales a través de la ecuación:

$$Sh(r) = 0,81 [Re(r)]^{0,5} Sc^{1/3}$$

Esta ecuación es válida para flujo radial en una celda con una geometría de placas y marcos, y dentro del intervalo $100 < Re_R < 874$. La dependencia con $Re^{0,5}$ y $Sc^{1/3}$ es similar a otras correlaciones utilizadas para describir el transporte de materia en fluidos circulando sobre una superficie plana o entre placas paralelas. Una comparación entre las concentraciones experimentales y las concentraciones simuladas usando la correlación propuesta para calcular k_l muestra que el 96% de los resultados de C_{sim}^* caen dentro del intervalo $C_{exp}^* \pm 10\% C_{exp}^*$, confirmando que el ajuste del modelo se puede considerar muy satisfactorio. Además, la validez del análisis ha sido verificada usando datos experimentales obtenidos de la literatura.

En cuanto al flujo de agua, se encontró que para disoluciones diluidas está controlado por la resistencia en la membrana, y por tal motivo es independiente del caudal de la corriente de alimentación. En cambio presenta una fuerte dependencia respecto de la temperatura: al aumentar la temperatura desde 22°C hasta 50°C el flujo de agua crece exponencialmente desde 62,4 g/m²h hasta 180,4 g/m²h. Este comportamiento ha sido interpretado por medio de una expresión cinética que incluye una energía de activación aparente.

Una evaluación de la selectividad de la membrana Pervap 1070 indica que en las condiciones experimentales empleadas se obtienen valores de selectividad (α) entre 500 y 1800. Se puede apreciar que a temperatura constante la selectividad aumenta con el caudal porque mejora el transporte de cloroformo pero el flujo de agua permanece inalterado. En cambio, al incrementar la temperatura desciende la selectividad, porque a pesar de que aumentan los flujos parciales de ambos componentes, es evidente que el flujo de agua crece en mayor medida que el flujo de cloroformo.

2. Análisis de la pervaporación de cloroformo en módulos de fibras huecas

En una primera etapa se investigó la separación de cloroformo a partir de disoluciones acuosas utilizando módulos de fibras huecas ensamblados en laboratorio con fibras comerciales de PDMS. La fase acuosa se hizo circular por el interior de las fibras. Se obtuvieron resultados experimentales trabajando a diferentes concentraciones iniciales de cloroformo: 250 – 1000 mg/l, temperaturas: 20 – 50°C, y caudales de alimentación: 0,02 – 0,105 l/min ($Re = 87 - 818$). Con el fin de hacer una evaluación más completa de la influencia simultánea de las condiciones fluido-dinámicas y del espesor de membrana, se construyeron y utilizaron 4 módulos que se diferencian entre sí en el número y espesor de las fibras de PDMS. El análisis de los resultados obtenidos a temperatura constante puso de manifiesto, al igual que en la configuración plana, la gran influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de cloroformo.

El modelado cinético del fenómeno se ha abordado en tres etapas, aumentando gradualmente la complejidad matemática de la descripción. En una primera instancia se ha empleado una descripción macroscópica con coeficientes globales de transporte, acorde a lo empleado con frecuencia en la bibliografía. Un segundo enfoque corresponde a la aplicación de un modelo de gradiente máximo al módulo de membranas, es decir, considerando flujo pistón en las fibras. En las condiciones experimentales se verifica que para el cloroformo como soluto, la resistencia de la membrana de PDMS puede considerarse despreciable. Los valores del $k_{ov, local}$ obtenidos para cada experimento, expresados en forma de número adimensional de

Sherwood, se han correlacionado a las condiciones de operación por medio de la expresión linealizada (Ec. 4.25):

$$\log Sh_{ov} = a + b \log Gz$$

Los valores de los parámetros ajustados son los siguientes:

Parámetros de ajuste de los resultados experimentales dados por la ecuación (4.25)

(Ecuación de Lévêque: $a = 0,209$; $b = 0,33$)

Temperatura (°C)	<i>a</i>	<i>b</i>
20	0,0838	0,349
30	0,0926	0,356
40	0,1135	0,369
50	- 0,053	0,476

El tercer enfoque del modelado está dado por la resolución de la ecuación de continuidad, considerando la presencia de perfiles radiales de velocidad y concentración a lo largo de las fibras. Al desprestigiar la resistencia en la membrana, se determinó que la difusividad del cloroformo en agua es el parámetro característico del sistema. El análisis efectuado a distintas temperaturas permitió establecer la dependencia del parámetro \mathcal{D} con la temperatura a través de la ecuación:

$$\mathcal{D} = 1,225 \times 10^{-4} * \exp \left(\frac{-3519,1}{T} \right)$$

Un estudio del flujo de agua en las fibras huecas permite observar que la permeación de agua es independiente de la concentración de soluto y del caudal de alimentación, aumenta exponencialmente con la temperatura y resulta inversamente proporcional al espesor de membrana. Esto está estrechamente relacionado a la selectividad, obteniéndose valores de α que van desde 1900 en las fibras más delgadas hasta 5100 con las fibras de mayor espesor.

3. Análisis cinético de la pervaporación de otros VOCs: diclorometano y tricloroetileno

A continuación, el análisis cinético se extendió a la separación de diclorometano y tricloroetileno en sus respectivas disoluciones acuosas. En ambos casos, a partir de los resultados experimentales obtenidos en distintos módulos, se estimaron los parámetros \mathcal{D} y P_m a 40°C, empleando el software gEST – gPROMS. Para los tres solutos estudiados, los parámetros obtenidos son:

Estimación de parámetros a 40°C (gEST)

Compuesto	\mathcal{D} (m ² /s)	P_m (m ² /s)
Diclorometano	1,843x10 ⁻⁹	0,897x10 ⁻⁸
Cloroformo	1,677x10 ⁻⁹	4,46x10 ⁻⁸
Tricloroetileno	1,867x10 ⁻⁹	10,36x10 ⁻⁸

Con fines prácticos de diseño, solo en el caso del diclorometano es necesario tener en cuenta el aporte de la resistencia en la membrana. La secuencia de los valores del coeficiente de permeabilidad de la membrana (P_m) ha sido interpretada en función de las interacciones soluto-polímero, destacándose que la afinidad aumenta con el carácter hidrófobo del soluto. Se ha logrado una adecuada interpretación cualitativa de los resultados empleando tanto el coeficiente K_{ow} como la teoría del parámetro de solubilidad.

Los valores de \mathcal{D} obtenidos por estimación de parámetros del modelo propuesto a partir de los resultados experimentales se compararon con los predichos por correlaciones ampliamente utilizadas en la bibliografía (Wilke-Chang, Hayduk-Laudie, etc.), obteniendo buena concordancia y corroborando la validez del análisis efectuado.

Por último, para analizar el comportamiento de mezclas multicomponentes, se experimentó con disoluciones acuosas conteniendo los 3 VOCs bajo estudio (DCM, TCM y TCE). Para evaluar los resultados obtenidos, se cotejó la evolución individual

de la concentración de cada soluto en la mezcla multicomponente con las correspondientes concentraciones observadas para mezclas binarias en iguales condiciones operativas. Del análisis efectuado se desprende claramente la ausencia de acoplamientos en los flujos de los componentes orgánicos, en el intervalo de concentraciones considerado. Esto implica que los parámetros estimados del modelo propuesto pueden ser aplicados a los componentes individuales presentes en las mezclas sin necesidad de términos adicionales para explicar efectos de interacciones.

6. BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- Adams J., Clark R., 1991; *Evaluating the costs of packed-tower aeration and GAC for controlling selected organics*. J. Am. Water Works Assoc. 83 (1), 49-57.
- Adnadjevic B., Jovanovic J., Gajinov S., 1997; *Effect of different physicochemical properties of hydrophobic zeolites on the pervaporation properties of PDMS-membranes*. J. Membr. Sci. 136, 173-179.
- Amy G, Cooper W., 1986; *Air stripping of volatile organic compounds using structured media*. J. Environ. Engng. 112 (4), 729-743.
- APHA, AWWA, WEF, 1995; *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th edition. American Public Health Association, Washington.
- Aptel P., Semmens M., 1998; “*Procesos de contacto de fases y sus aplicaciones*”, en J. Mallevalle, P. Odendaal y M. Wiesner (Eds.), *Tratamiento del agua por procesos de membrana*, McGraw Hill, Madrid, pp. 645-671.
- Aris R., 1994; *Mathematical Modelling Techniques*. Dover Publications, New York.
- Baker R., Wijmans J., Athayde A., Daniels R., Ly J., Le M., 1997; *The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation*. J. Membr. Sci. 137, 159-172.
- Banat F., Simandl J., 1996; *Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation*. Chem. Eng. Sci. 51 (8), 1257-1265.
- Bandini S., Saavedra A., Sarti G., 1997; *Vacuum membrane distillation: experiments and modeling*. AIChE J. 43 (2), 398-408.
- Bandini S., Sarti G., 1999; *Heat and mass transport resistances in vacuum membrane distillation per drop*. AIChE J. 45 (7), 1422-1433.
- Barrie J., Machin D., 1969, *The sorption and diffusion of water in silicone rubbers. Part II: Filled rubbers*. J. Macromol. Sci. –Phys., B3 (4), 673-692.
- Barton A.F.M., 1990; *Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters*. CRC Press, Boca Ratón, FL.
- Barton P., Pantelides C., 1994; *Modeling of combined discrete/continuous processes*. AIChE J. 40 (6), 966-979.

- Baudot A., Marin M., 1996; *Dairy aroma compounds recovery by pervaporation*. J. Membr. Sci. 120, 207-220.
- Baudot A., Souchon I., Marin M., 1999; *Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds*. J. Membr. Sci. 158, 167-185.
- Beaumelle D., Marin M., Gibert H., 1993; *Pervaporation with organophilic membranes*. Trans. I. Chem. E., Vol. 71, Part C, 77-89.
- Bell C., Gerner F., Strathmann, 1988; *Selection of polymers for pervaporation membranes*. J. Membr. Sci. 36, 315-329.
- Bello L., Rosal R., Díez F., Sastre, H., 1995; *Los VOC y el medio ambiente*. Ingeniería Química, 313, 181-187.
- Bennett M., Brisdon B., England R., Field R., 1997; *Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams*. J. Membr. Sci. 137, 63-88.
- Bhattacharya S., Hwang S.-T., 1997; *Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes*. J. Membr. Sci. 132, 73-90.
- Bird R.B., Stewart W., Lightfoot E., 1960; *Transport Phenomena*. Wiley, New York. Traducción al español por Editorial Reverté (1964).
- Blume I., Baker R., 1987; *Separation and concentration of organic solvents from water using pervaporation*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 2nd Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 111-125.
- Blume I., Schwering P., Mulder M., Smolders C., 1991; *Vapour sorption and permeation properties of poly(dimethylsiloxane) films*. J. Membr. Sci. 61, 85-97.
- Böddeker K., Bengtsson G., Bode E., 1990; *Pervaporation of low volatility aromatics from water*. J. Membr. Sci. 53, 143-158.
- Bravo J.L., Fair J., Humphrey J., Martin C., Seibert A., 1986; *Fluid mixture separation technologies for cost reduction and process improvement*. Noyes Data, Park Ridge, New Jersey.

Bibliografía

- Brown G.M., 1960; *Heat or mass transfer in a fluid in laminar flow in a circular or flat conduit*. AIChE J. 6 (2) 179-183.
- Brun J., Larchet C., Bulvestre G., Auclair B., 1985b; *Sorption and pervaporation of dilute aqueous solutions of organic compounds through polymer membranes*. J. Membr. Sci. 25, 55-100.
- Brun J., Larchet C., Melet R., Bulvestre G., 1985a; *Modelling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes*. J. Membr. Sci. 23, 257-283.
- Brüschke H., 1997; Comunicación personal, 24-07-97.
- Camera-Roda G., Boi C., Saavedra A., Sarti G., 1994; *Heat and mass transfer boundary layers in radial creeping flow*. Int. J. Heat Mass Transfer 37 (14), 2145-2153.
- Catchpole J., Fulford G., 1966; *Dimensionless groups*. Ing. Eng. Chem. 58 (3), 46-60.
- Cen Y., Lichtenthaler R., 1992; *Pervaporation characteristics of zeolite-filled PDMS composite membranes*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 6th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 90-99.
- Cha J., Malik V., Bhaumik D., Li R., Sirkar K.K., 1997; *Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator*. J. Membr. Sci. 128, 195-211.
- Charbit G., Charbit F., Molina C., 1997; *Study of mass transfer limitations in the deterpenation of waste waters by pervaporation*. J. Chem. Eng. Jpn. 30, 382-387.
- Cipriano M., De Pinho M., 1992; *Selective separation of alcohols from dilute aqueous solutions using polyurethane membranes*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 6th Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 533-543.
- Colton C., Smith K., Stroeve P., Merrill E., 1971; *Laminar flow mass transfer in a flat duct with permeable walls*. AIChE J. 17 (4), 773-780.

- Cooney D., Kim S., Davis E., 1974; *Analysis of mass transfer in hemodialyzers for laminar blood flow and homogeneous dialysate*. Chem. Eng. Sci. 29, 1731-1738.
- Côté P., Lipski C., 1988; *Mass transfer limitations in pervaporation for water and wastewater treatment*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 3rd Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 449-462.
- Cotoruelo L., Marqués M., 1998; *Tratamiento de aguas por adsorción. (I) El carbón activo como adsorbente*. Ingeniería Química, 349, 195-200.
- Crowder M., Gooding C., 1997; *Spiral wound, hollow fiber membrane modules: A new approach to higher mass transfer efficiency*. J. Membr. Sci. 137, 17-29.
- Crowder R., Cussler E., 1998; *Mass transfer resistances in hollow fiber pervaporation*. J. Membr. Sci. 145, 173-184.
- Curtiss C.F., Bird R.B., 1999; *Multicomponent diffusion*. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 2515-2522.
- Cussler E.L., 1997; *Diffusion – Mass transfer in fluid systems*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Dahuron L., Cussler E., 1988; *Protein extraction with hollow fibers*. AIChE J. 34, 130-137.
- Das A., Abou-Nemeh I., Chandra S., Sirkar K.K., 1998, *Membrane-moderated stripping process for removing VOCs from water in a composite hollow fiber module*. J. Membr. Sci. 148, 257-271.
- Davis H., Parkinson G., 1970; *Mass transfer from small capillaries with wall resistance in the laminar flow regime*. Appl. Sci. Res. 22, 20-30.
- Deen W., 1998; *Analysis of Transport Phenomena*. Oxford University Press, Inc., New York.
- Devine K., Meier A., Slater C.S., 1995; *Pervaporation for the recovery of MEK and other solvents using organophilic membranes*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 7th Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 218-227.

Bibliografía

- Dingyuan H., Jianfei T., 1991; *Determination of halocarbons in drinking water by direct aqueous injection gas chromatography*. Anal. Chem. 63 (18), 2078-2080.
- Doong S., Ho W., Mastondrea R., 1995; *Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane*. J. Membr. Sci. 107, 129-146.
- Dotremont C., Brabants B., Geeroms K., Mewis J., Vandecasteele C., 1995; *Sorption and diffusion of chlorinated hydrocarbons in silicalite-filled PDMS membranes*. J. Membr. Sci. 104, 109-117.
- Dotremont C., Goethaert S., Vandecasteele C., 1993; *Pervaporation behaviour of chlorinated hydrocarbons through organophilic membranes*. Desalination 91, 177-186.
- Dotremont C., Van den Ende S., Vandommele H., Vandecasteele C., 1994; *Concentration polarization and other boundary layer effects in the pervaporation of chlorinated hydrocarbons*. Desalination 95, 91-113.
- Dunn R., El-Halwagi M., 1996; *Design of Cost-Effective VOC – Recovery Systems*. Tennessee Valley Authority Publication. Internet, <http://www.p2pays.org/ref/01/00034.htm>
- Dutta B., Ji W., Sikdar S., 1996-97; *Pervaporation: Principles and applications*. Sep. Purif. Methods 25 (2), 131-224.
- Dyksen J., Hess A., 1982; *Alternatives for controlling organics in groundwater supplies*. J. Am. Water Works Assoc. 74, 394-403.
- ECSA (Asociación Europea de Disolventes Clorados), 1994; *Los disolventes clorados: reciclado y emisiones*. Ingeniería Química, 307, 101-105.
- Eustache H., Histi G., 1981; *Separation of aqueous organic mixture by pervaporation and analysis by mass spectrometry or a coupled gas chromatograph-mass spectrometer*. J. Membr. Sci. 8, 105-114.
- Favre E., Schaetzel P., Nguyen Q., Clément R., Néel J., 1994; *Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes: a transport analysis*. J. Membr. Sci. 92, 169-184.

- Fels M., Huang R.Y.M., 1971; *Theoretical interpretation of the effect of mixture composition on separation of liquids in polymers*. J. Macromol. Sci. – Phys. B5 (1) 89-110.
- Feng X., Huang R.Y.M., 1994; *Concentration polarization in pervaporation separation processes*. J. Membr. Sci. 92, 201-208.
- Feng X., Huang R.Y.M., 1996; *Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes*. J. Membr. Sci. 118, 127-131.
- Feng X., Huang R.Y.M., 1997; *Liquid separation by membrane pervaporation: a review*. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1048-1066.
- Fleming H., Slater C.S., 1992, “Pervaporation”, en W.S. Ho y K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 103-159.
- Friedl A., Elbing F., Harasek M., 1995; *Mass transfer considerations of the pervaporation of ethylacetate- and toluene-water mixtures in capillary PV-modules*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 7th Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 139-153.
- Gabelman A., Hwang S.-T., 1999; *Hollow fiber membrane contactors*. J. Membr. Sci. 159, 61-106.
- Geankoplis C., 1993; *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- GFT, 1996; *Operating instructions – Laboratory Test Cell*. Neunkirchen, Germany.
- Goethaert S., Dotremont C., Kuijpers M., Michiels M., Vandecasteele C., 1993; *Coupling phenomena in the removal of chlorinated hydrocarbons by means of pervaporation*. J. Membr. Sci. 78, 135-145.
- González C., 1996; *Contaminación por disolventes clorados: identificación y tratam. de suelos y aguas subterráneas contaminados*. Ingeniería Química, 323, 75-78.
- Greenlaw F., Sheldon R., Thompson E., 1977; *Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. II. Two component permeant*. J. Membr. Sci. 2, 333-348.

Heintz A., Stephan W., 1994a, *A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model*. J. Membr. Sci. 89, 143-151.

Heintz A., Stephan W., 1994b, *A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part II. Concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer*. J. Membr. Sci. 89, 153-169.

Hickey P., Gooding C., 1994a; *Modeling spiral wound membrane modules for the pervaporative removal of volatile organic compounds from water*. J. Membr. Sci. 88, 47-68.

Hickey P., Gooding C., 1994b; *Mass transfer in spiral wound pervaporation modules*. J. Membr. Sci. 92, 59-74.

Hickey P., Gooding C., 1994c; *The economic optimization of spiral wound membrane modules for the pervaporative removal of VOCs from water*. J. Membr. Sci. 97, 53-70.

Hickey P., Slater C.S., 1989; *Pervaporation of dilute ethanol solutions through hydrophobic membranes*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 4th Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 579-585.

Himmelblau D., Bischoff K., 1968; *Process Analysis and Simulation*. John Wiley & Sons, Inc., New York. Traducción al español por Editorial Reverté (1992).

Hino T., Ohya H., Hara T., 1991; *Removal of halogenated organics from their aqueous solutions by pervaporation*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 5th Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 423-436.

Ho S.V., Sheridan P., Krupetsky E., 1996; *The use of supported polymeric liquid membranes for removing organics from aqueous solutions – partitioning and transport characteristics of supported polyglycol liquid membranes*. J. Membr. Sci. 112, 13.

- Hollein M., Hammond M., Slater C.S., 1993; *Concentration of dilute acetone-water solutions using pervaporation*. Sep. Sci. Technol. 28, 1043.
- Hu X., 1997; *Recovery of chloroform from effluent with solvent extraction-distillation process*. Sep. Sci. Technol. 32, 2039-2050.
- Huang R.Y.M., Yeom C., 1990; *Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol). 2. Permeation of ethanol-water mixtures*. J. Membr. Sci. 51, 273.
- Jennings W., Shibamoto T., 1980; *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*, Academic Press, New York.
- Ji W., Hilaly A., Sikdar S., Hwang S.-T., 1994b; *Optimization of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water*. J. Membr. Sci. 97, 109-125.
- Ji W., Sikdar S., 1996; *Pervaporation using adsorbent-filled membranes*. Ind. Eng. Chem. Res. 35, 1124-1132.
- Ji W., Sikdar S., Hwang S.-T., 1994a; *Modeling of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water*. J. Membr. Sci. 93, 1-19.
- Ji W., Sikdar S., Hwang S.-T., 1995; *Sorption, diffusion and permeation of 1,1,1-trichloroethane through adsorbent-filled polymeric membranes*. J. Membr. Sci. 103, 243-255.
- Jia M.D., Peinemann K., Behling R., 1992; *Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes*. J. Membr. Sci. 73, 119-128.
- Jian K., Pintauro P., 1993; *Integral asymmetric poly(vinylidene fluoride) (PVDF) pervaporation membranes*. J. Membr. Sci. 85, 301-309.
- Jian K., Pintauro P., 1997; *Asymmetric PVDF hollow-fiber membranes for organic/water pervaporation separations*. J. Membr. Sci. 85, 301-309.
- Jiang J., Greenberg D., Fried J., 1997; *Pervaporation of methanol from a triglyme solution using a Nafion membrane: 2. Concentration polarization*. J. Membr. Sci. 132, 263-271.

Bibliografía

- Jonquières A., Fane A., 1997; *Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions: influence of alcohol polarity*. J. Membr. Sci. 125, 245-255.
- Karlsson H., Trägårdh G., 1993a; *Pervaporation of dilute organic-waters mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery*. J. Membr. Sci. 76, 121-146.
- Karlsson H., Trägårdh G., 1993b; *Aroma compound recovery with pervaporation – feed flow effects*. J. Membr. Sci. 81, 163-171.
- Karlsson H., Trägårdh G., 1994; *Aroma compound recovery with pervaporation – the effect of high ethanol concentrations*. J. Membr. Sci. 91, 189-198.
- Kaschemekat J., Wijmans J., Baker R., Blume I., 1988; *Separation of organics from water using pervaporation*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 3rd Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 405-412.
- Kavanaugh M., Trussell R., 1980; *Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water*. J. Am. Water Works Assoc. 72, 684-692.
- Kern D., 1950; *Process Heat Transfer*, McGraw Hill Book Company, New York. Traducción al español por Editorial Cecsca (1984).
- King C.J., 1980; *Separation Processes*, 2nd ed., McGraw Hill, New York. Traducción al español por Editorial Reverté (1988).
- Kirk – Othmer, 1979; *Encyclopedia of chemical technology*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York.
- Knox R. C., Canter, L. W., 1996; *Prioritization of ground water contaminants and sources*. Water, air and soil pollution, vol. 88, N° 3-4, pp. 205-226.
- Kokugan T., Kaseno, Wakatsuki M., Shimizu M., Kikukawa H., 1996; *Effects of downstream pressure on pervaporation performance for dilute alcohol solution using porous hydrophobic membranes*. J. Chem. Eng. Jpn. 29 (4), 717-720.
- Kolev N., Darakchiev R., Semkov K., 1997; *Chloroform stripping from waste waters*. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 238-240.

- Kooijman J.M., 1973; *Laminar heat or mass transfer in rectangular channels and in cylindrical tubes for fully developed flow: comparison of solutions obtained for various boundary conditions*. Chem. Eng. Sci. 28, 1149-1160.
- Koops G., Smolders C., 1991; “*Estimation and evaluation of polymeric materials for pervaporation membranes*”, en R.Y.M. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, pp. 253-278.
- Koros W., Ma Y., Shimidzu T., 1996; *Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996)*. J. Membr. Sci. 120, 149-159.
- Kotzias D., Spartà C., 1993; “*VOCs and water pollution*”, en H. Bloemen y J. Burn (Eds.), *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*, Cap. 4, Blackie Academic & Professional.
- Krishna R., Wesselingh J., 1997; *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. Chem. Eng. Sci. 52 (6), 861-911.
- LaGrega M., Buckingham P., Evans J., 1994; *Gestión de Residuos Tóxicos*. McGraw Hill, México.
- Lau W.Y., Finlayson J., Dickson J.M., Jiang J., Brook M.A., 1997; *Pervaporation performance of oligosilylstyrene-polydimethylsiloxane membrane for separation of organics from water*. J. Membr. Sci. 134, 209-217.
- Lawson K., Lloyd D., 1996; *Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation*. J. Membr. Sci. 120, 111-121.
- Lawson K., Lloyd D., 1997; *Membrane distillation*. J. Membr. Sci. 124, 1-25.
- Lee C.H., 1975; *Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations*. J. Appl. Polym. Sci. 19, 83.
- Lee G.T., Krovvidi K., Greenberg D., 1989; *Pervaporation of trace chlorinated organics from water through irradiated polyethylene membrane*. J. Membr. Sci. 47, 183-202.

Bibliografía

- Lee Y.M., Bourgeois D., Belfort G., 1989; *Sorption, diffusion, and pervaporation of organics in polymer membranes*. J. Membr. Sci. 44, 161-181.
- Lipski C., Côté P., 1990; *The use of pervaporation for the removal of organic contaminants from water*. Environ. Progr., Vol. 9, N° 4, 254-261.
- Liu M.G., Dickson J., Côté P., 1996; *Simulation of a pervaporation system on the industrial scale for water treatment. Part I: Extended resistance-in-series model*. J. Membr. Sci. 111, 227-241.
- Liu Q., Noble R., Falconer J., Funke H., 1996; *Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane*. J. Membr. Sci. 117, 163-174.
- Lloyd D., Meluch T., 1985; *Selection and evaluation of membrane materials for liquid separations*. ACS Symp. Series, 269, Chap. 2.
- Losin M., Mikkilineni R., Miller B., 1993; *Pervaporation: an emerging technology for wastewater processing*. AIChE Annual Meeting, November 1993, St. Louis, MO.
- Losin M., Miller B., 1993; *Application of pervaporation technology in wastewater processing*. AIChE Summer National Meeting, August 1993, Seattle, Wash.
- Mahmud H., Kumar A., Narbaitz R., Matsuura T., 1998; *Membrane Air Stripping: A process for removal of organic from aqueous solutions*. Sep. Sci. Technol. 33 (14), 2241-2255.
- Malek A., Li K., Teo W.K., 1997; *Modeling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions*. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 784-793.
- Mallevalle J., Odendaal P., Wiesner M. (Eds.), 1998, *Tratamiento del agua por procesos de membrana*, McGraw Hill, Madrid.
- Mallevalle J., Suffet I.H., Chan U. (Eds.), 1992; *Influence and removal of organics in drinking water*. Lewis Publishers, Boca Ratón, Florida, USA.
- Matsumoto Y., Kondo M., Fujita T., 1992; *Transport mechanism in PEBA membrane*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 6th Int. Conf. Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 55-65.

- McCabe W., Smith J., Harriot P., 1993; *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5th ed., McGraw Hill, New York.
- McKetta J., Cunningham W. (Eds.), 1979; *Encyclopedia of chemical processing and design*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Meckl K., Lichtenthaler R., 1996; *Hybrid process using pervaporation for the removal of organics from process and waste water*. J. Membr. Sci. 113, 81-86.
- Mencarini J., Coppola R., Slater C.S., 1994; *Separation of tetrahydrofuran from aqueous mixtures by pervaporation*. Sep. Sci. Technol. 29 (4), 465-481.
- Meuleman E., Bosch B., Mulder M., Strathmann H., 1999; *Modeling of liquid/liquid separation by pervaporation: Toluene from water*. AIChE J. 45 (10), 2153-2160.
- Mi L., Hwang S.-T., 1999; *Correlation of concentration polarization and hydrodynamic parameters in hollow fiber modules*. J. Membr. Sci. 159, 143-165.
- Michaels A., 1995; *Effects of feed-side solute polarization on pervaporative stripping of volatile organic solutes from dilute aqueous solution: a generalized analytical treatment*. J. Membr. Sci. 101, 117-126.
- Molina C., Steinchen A., Charbit G., Charbit F., 1997; *Model for pervaporation: application to ethanolic solutions of aroma*. J. Membr. Sci. 132, 119-129.
- Mosquera J., Soler M., 1987; *Origen, formación y eliminación de los trihalometanos en las aguas de suministro público*. Tecnología del Agua, 33, 35-47.
- Mulder M., 1991; "*Thermodynamic principles of pervaporation*", en R.Y.M. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, pp. 225-252.
- Mulder M., 1996; *Basic principles of membrane technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Mulder M., Smolders C., 1984; *On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. I. Calculations of concentration profiles*. J. Membr. Sci. 17, 289-307.

Bibliografía

- Najm I., Snoeyink V., Lykins B., Adams J., 1991; *Using powdered activated carbon: A critical review*. J. Am. Water Works Assoc. 83 (1), 65-76.
- Nakagawa T., Kanemasa A., 1995; *Synthesis and transport properties of novel polymeric membranes with permselectivity for chlorinated hydrocarbons*, en: R. Bakish (Ed.), Proc. 7th Int. Conf. Pervap. Processes in the Chem. Industry, 408-421.
- Néel J., 1991; “*Introduction to pervaporation*”, en R.Y. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-109.
- Néel J., 1997; *Pervaporation*. Lavoisier Tec & Doc, Paris.
- Netke S., Sawant S., Joshi J., Pangarkar V., 1994; *Sorption and permeation of aqueous picolines in elastomeric membranes*. J. Membr. Sci. 91, 163-171.
- Nguyen T.Q., 1986; *The influence of operating parameters on the performance of pervaporation processes*. AIChE Symp. Series N° 248, Vol. 82, pp. 1-11.
- Nguyen T.Q., Nobe K., 1987; *Extraction of organic contaminants in aqueous solutions by pervaporation*. J. Membr. Sci. 30, 11-22.
- Nijhuis H., Mulder M., Smolders C., 1991; *Removal of trace organics from aqueous solutions. Effect of membrane thickness*. J. Membr. Sci. 61, 99-111.
- Nijhuis H., Mulder M., Smolders C., 1993; *Selection of elastomeric membranes for the removal of volatile organics from water*. J. Appl. Polym. Sci., 47, 2227-2243.
- Noble R., 1983; *Shape factors in facilitated transport through membranes*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 22, 139-144.
- Noyes R., 1991; *Handbook of pollution control processes*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.
- Oh M., Pantelides C., 1996; *A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems*. Computers chem. Engng., Vol. 20 (6/7), 611-633.
- Ordoñez S.; Sastre H., Diez F., 1997; *Emisiones de disolventes clorados ligeros*. Ingeniería Química, 331, 185-192.

Papoutsakis E., Ramkrishna D., Lim H., 1980; *The extended Graetz problem with Dirichlet wall boundary conditions*. Appl. Sci. Res. 36, 13-34.

Peppas N., Meadows D., 1983; *Macromolecular structure and solute diffusion in membranes: An overview of recent theories*. J. Membr. Sci. 16, 361-377.

Pereira C., Habert A., Nobrega R., Borges C., 1998; *New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process*. J. Membr. Sci. 138, 227-235.

Psaume R., Aptel P., Aurelle Y., Mora J., Bersillon J., 1988; *Pervaporation: Importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from water*. J. Membr. Sci. 36, 373-384.

Qin Y., Cabral J., 1997; *Lumen mass transfer in hollow-fiber membrane processes with constant external resistances*. AIChE J. 43 (8), 1975-1988.

Qin Y., Cabral J., 1998; *Theoretical analysis on the design of hollow fiber modules and modules cascades for the separation of diluted species*. J. Membr. Sci. 143, 197-205.

Qin Y., Cabral J., Wang S., 1996; *Hollow-fiber gas-membrane process for removal of NH_3 from solution of NH_3 and CO_2* . AIChE J. 42 (7), 1945-1956.

Raghunath B., Hwang S.-T., 1992a; *Effect of boundary layer mass transfer resistance in the pervaporation of dilute organics*. J. Membr. Sci. 65, 147-161.

Raghunath B., Hwang S.-T., 1992b; *General treatment of liquid-phase boundary layer resistance in the pervaporation of dilute aqueous organics through tubular membranes*. J. Membr. Sci. 75, 29-46.

Rautenbach R., Albrecht R., 1985a; *The separation potential of pervaporation. Part I: Discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis*. J. Membr. Sci. 25, 1-23.

Rautenbach R., Albrecht R., 1985b; *The separation potential of pervaporation. Part II: Process design and economics*. J. Membr. Sci. 25, 25-54.

Bibliografía

- Rautenbach R., Helmus F., 1994; *Some considerations on mass-transfer resistances in solution-diffusion type membrane processes*. J. Membr. Sci. 87, 171-181.
- Reid R., Prausnitz J., Poling B., 1987; *The Properties of Gases & Liquids*, 4th ed., McGraw Hill, New York.
- Rhim J.W., Huang R.Y.M., 1989; *On the prediction of separation factor and permeability in the separation of binary mixtures by pervaporation*. J. Membr. Sci. 46, 335-348.
- Robb W.L., 1965; *Thin silicone membranes – Their permeation properties and some applications*. Report N° 65-C-031, Research and Development Center, General Electric. Ann. NY Acad. Sci. (1965) 119-135. Internet, <http://www.mempro.com>
- Romero-Hernández O., Pistikopoulos E., Livingston A., 1998; *Waste treatment and optimal degree of pollution abatement*. Environ. Progr., Vol. 17, N° 4, 270-277.
- Ruiz, G., 1999; *Estudio de la separación de cloroformo de disoluciones acuosas mediante per-destilación*. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria.
- Sander U., Soukup P., 1988; *Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration*. J. Membr. Sci. 36, 463-475.
- Sano T., Yanagishita H., Kiyozumi Y., Mizukami F., Haraya K., 1994; *Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation*. J. Membr. Sci. 95, 221.
- Sarti G., Gostoli C., Bandini S., 1993; *Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation*. J. Membr. Sci. 80, 21-33.
- Schnabel S., Moulin P., Nguyen Q., Roizard D., Aptel P., 1998; *Removal of volatile organic components (VOCs) from water by pervaporation: separation improvement by Dean vortices*. J. Membr. Sci. 142, 129-141.
- Schwarzenbach R., Gschwend P., Imboden D., 1993; *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Seader J.D., Henley E., 1998; *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, New York.

Sellars J., Tribus M., Klein J., 1956; *Heat transfer to laminar flow in a round tube or flat conduit – the Graetz problem extended*. Trans. ASME 78, 441-448.

Semmens M., Qin R., Zander A., 1989; *Using a microporous hollow-fiber membrane to separate VOCs from water*. J. Am. Water Works Assoc. 81 (4) 162-167.

Shelden R., Thompson E., 1978; *Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. III. Membrane selectivity and implications for separations processes*. J. Membr. Sci. 4, 115-127.

Sherwood T., Pigford R., Wilke C., 1975; *Mass transfer*. McGraw Hill, New York. Traducción al español por Editorial Géminis (1979).

Sideman S., Luss D., Peck R., 1964/65; *Heat transfer in laminar flow in circular and flat conduits with (constant) surface resistance*. Appl. Sci. Res., Section A, Vol. 14, 157-171.

Sirkar K.K., 1992; “*Other New Membrane Processes*”, en W.S. Ho y K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 885-912.

Skelland A.H.P., 1974; *Diffusional Mass Transfer*. Robert Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.

Skoog D., Leary J., 1992; *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed., Saunders College Publishing. Traducción al español por McGraw Hill (1994).

Slater C.S., Devine K., Meier A., 1997; *Pervaporation for the separation of methyl ethyl ketone from binary process mixtures*. Sep. Sci. Technol. 32 (6), 1127-1142.

Slattery J.C., 1999; *Advanced Transport Phenomena*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Smart J., Schucker R., Lloyd D., 1998a; *Pervaporative extraction of volatile organic compounds from aqueous systems with use of a tubular transverse flow module. Part I. Composite membrane study*. J. Membr. Sci. 143, 137-157.

Smart J., Starov V., Schucker R., Lloyd D., 1998b; *Pervaporative extraction of volatile organic compounds from aqueous systems with use of a tubular transverse flow module. Part II. Experimental results*. J. Membr. Sci. 143, 159-179.

Bibliografía

- Soniassy R., Sandra P., Schlett C., 1994; *Water Analysis*. Hewlett Packard.
- Takeuchi H., Takahashi K., Nakano M., 1990; *Mass transfer in single oil-containing microporous hollow fiber contactors*. Ind. Eng. Chem. Res. 29, 1476.
- Tan C.W., Hsu C.-J., 1972; *Low Péclet number mass transfer in laminar flow through circular tubes*. Int. J. Heat Mass Transfer 15, 2187-2201.
- Tang T., Hwang S.-T., 1976; *Mass transfer of dissolved gases through tubular membrane*. AIChE J. 22 (6), 1000-1006.
- Taylor R., Krishna R., 1993; *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley-Interscience, New York.
- te Hennepe H.J., Bargeman D., Mulder M., Smolders C., 1987; *Zeolite-filled silicone rubber membranes. Part 1. Membrane preparation and pervaporation results*. J. Membr. Sci. 35, 39-55.
- te Hennepe H.J., Boswenger W., Bargeman D., Mulder M., Smolders C., 1994; *Zeolite-filled silicone rubber membranes. Experimental determination of concentration profiles*. J. Membr. Sci. 89, 185-196.
- Treybal R., 1980; *Mass Transfer Operations*, 3rd ed., McGraw Hill, New York.
- Urtiaga A.M., Ortiz I., Salazar E., Irabien J., 1992; *Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. 2. Mass transfer evaluation according to fundamental equations*. Ind. Eng. Chem. Res. 31, 1745-1753.
- Urtiaga A.M., Irabien J., 1993; *Internal mass transfer in hollow fiber supported liquid membranes*. AIChE J. 39 (3), 521-525.
- Urtiaga A.M., Gorri E.D., Beasley J., Ortiz I., 1999a; *Mass transfer analysis of the pervaporative separation of chloroform from aqueous solutions in hollow fiber devices*. J. Membr. Sci. 156, 275-291.
- Urtiaga A.M., Gorri E.D., Ortiz I., 1999b; *Modeling of the concentration-polarization effects in a pervaporation cell with radial flow*. Sep. & Purif. Technol. 17, 41-51.

Urtiaga A.M., Gorri E.D, Ruiz G., Ortiz I., 1999c; *Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams*. Presentado en Euromembrane 99, Leuven, Belgium. Enviado para publicación a Sep. & Purif. Technol., Setiembre 1999.

Urtiaga A.M., Gorri E.D, Ruiz G., Ortiz I., 1999d; *Recycling of chlorinated solvents using membrane technologies*. REWAS'99, San Sebastián, España, 5-9 Setiembre.

Urtiaga A.M., Ruiz G., Ortiz I., 1999e; *Kinetic analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions*. J. Membr. Sci., 165 (2000) 99-110.

US-EPA, 1987; *A compendium of technologies used in the treatment of hazardous wastes*. Reporte EPA/625/8-87/014. Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

US-EPA, 1991a; *Engineering Bulletin: Air stripping of aqueous solutions*. Reporte EPA/540/2-91/022. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

US-EPA, 1991b; *Engineering Bulletin: Granular activated carbon treatment*. Reporte EPA/540/2-91/024. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

US-EPA, 1992; *Control of volatile organic compound emissions from industrial wastewater*. Reporte EPA/453/D-93/056. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC.

US-EPA, 1993; *Integrated Risk Information System (IRIS) on chloroform*. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

US-EPA, 1998; *List of Contaminants: Drinking Water and Health*. Office of Ground Water and Drinking Water. Internet, <http://www.epa.org/OGWDW/dwh/t-voc.html>

Vankelecom I., Depre D., Beukelaer S., Uytterhoeven J., 1995; *Influence of zeolites in PDMS membranes: pervaporation of water-alcohol mixtures*. J. Phys. Chem. 99, 13193.

Bibliografía

- Visvanathan C., Basu B., Mora J., 1995; *Separation of volatile organic compound combination: Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane*. Ind. Eng. Chem. Res. 34, 3956-3962.
- Wankat P., 1997; "Mass Transfer", en R. Perry y D. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., Capítulo 5, McGraw Hill, New York.
- Watson J.M., Baron M.G., 1996; *The behaviour of water in poly(dimethylsiloxane)*. J. Membr. Sci. 110, 47-57.
- Watson J.M., Payne P., 1990; *A study of organic compound pervaporation through silicone rubber*. J. Membr. Sci. 49, 171-205.
- Watson J.M., Zhang G., Payne P., 1992; *The diffusion mechanism in silicone rubber*. J. Membr. Sci. 73, 55-71.
- Wijmans J., Athayde A., Daniels R., Ly J., Kamaruddin H., Pinnau I., 1996; *The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation*. J. Membr. Sci. 109, 135-146.
- Wijmans J., Baker R., 1993, *A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation*. J. Membr. Sci. 79, 101-113.
- Wijmans J., Baker R., 1995, *The solution-diffusion model: a review*. J. Membr. Sci. 107, 1-21.
- Wijmans J., Baker R., Athayde A., 1994; "Pervaporation: Removal of organics from water and organic/organic separation", en J.Crespo y K. Bøddeker (Eds.), *Membrane Processes in Separation and Purification*, NATO ASI Series, Vol. 272, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 283-316.
- Wijmans J., Kaschemekat J., Davidson J., Baker R., 1990; *Treatment of organic-contaminated wastewater streams by pervaporation*. Environ. Progr., Vol. 9, N° 4, 262-268
- Willard H., Merritt L., Dean J., Settle F., 1988; *Instrumental Methods of Analysis*, 7th ed., Wadsworth Inc. Traducción al español por Grupo Editorial Iberoamérica (1991).

- Wolska L., Olszewska C., Turska M., Zygmunt B., Namiesnik J., 1998; *Volatile and semivolatile organo-halogen trace analysis in surface water by direct aqueous injection GC-ECD*. Chemosphere 37 (13), 2645-2651.
- Yamaguchi T., Tominaga A., Nakao S., Kimura S., 1996; *Chlorinated organics removal from water by plasma-graft filling polymerized membranes*. AIChE J. 42 (3), 892-895.
- Yamaguchi T., Yamahara S., Nakao S., Kimura S., 1994; *Preparation of pervaporation membranes for removal of dissolved organics from water by plasma-graft filling polymerization*. J. Membr. Sci. 95, 39-49.
- Yang D., Majumdar S., Kovenklioglu S., Sirkar K.K., 1995; *Hollow fiber contained liquid membrane pervaporation system for the removal of toxic volatile organics from wastewater*. J. Membr. Sci. 103, 195-210.
- Yang M., Cussler E., 1986; *Designing hollow fiber contactors*. AIChE J. 32 (11), 1910-1916.
- Yeom C., Kim B., Lee J., 1999; *Precise on-line measurements of permeation transients through dense polymeric membranes using a new permeation apparatus*. J. Membr. Sci. 161, 55-66.
- Zander A., Semmens M., Narbaitz R., 1989; *Removing VOCs by membrane stripping*. J. Am. Water Works Assoc. 81 (11) 76-81.
- Zhang S., Drioli E., 1995; *Pervaporation membranes*. Sep. Sci. Technol. 30, 1-31.
- Zhu C.L., Yuang C., Friend J., Greenberg D., 1983; *Pervaporation membranes – A novel separation technique for trace organics*. Environ. Progr., Vol. 2, N° 2, 132-143.
- Zinkus G., Byers W., Doerr W., 1998; *Identify appropriate water reclamation technologies*. Chem. Eng. Progr., Mayo 1998.
- Zlatkis A., Poole C., 1980; *Derivatization techniques for the electron-capture detector*. Anal. Chem. 52 (9), 1002-1016.

7. NOMENCLATURA

Nomenclatura

a	en capítulo 3, parámetro de ajuste definido por la ecuación (3.18)
a	en capítulo 4, parámetro de ajuste definido por la ecuación (4.25)
a_i	actividad química, en las ecuaciones (1.12) – (1.16)
A_m	área de transporte de materia de la membrana (m^2)
b	en capítulo 4, parámetro de ajuste definido por la ecuación (4.25)
$b(r)$	altura de la celda (m)
B	parámetro de conductancia en la pared, definido por la ec. (4.63)
C	concentración de soluto en la corriente de alimentación (g/m^3)
C^*	concentración adimensional
C_0	concentración inicial de soluto en la alimentación (g/m^3)
C_{av}	concentración media (g/m^3)
C^m	conc. de soluto en la alim. dentro del módulo de fibras huecas (g/m^3)
\bar{C}^m	conc. media dentro del módulo, función de la posición axial (g/m^3)
\bar{C}^{*m}	conc. media adimensional en el módulo, función de la posición axial.
C^T	concentración de soluto dentro del tanque de alimentación (g/m^3)
C_{ent}^T	conc. de soluto a la entrada del tanque de alimentación (g/m^3)
C_{sal}^T	conc. de soluto a la salida del tanque de alim., $C_{sal}^T = C^T$ (g/m^3)
d_i	diámetro interno de una fibra hueca (m)
d_0	diámetro externo de una fibra hueca (m)
d_h	diámetro equivalente (m)
\mathcal{D}	difusividad en la fase líquida (m^2/s)
D_m	coeficiente de difusión en la membrana (m^2/s)
DCM	diclorometano
E_a	energía de activación aparente (kJ/mol)
F	caudal volumétrico de alimentación (m^3/s)
G	parámetro adimensional definido por la ecuación (4.49)
Gz	número de Graetz ($Gz = Re * Sc * d/L$)
H	constante de Henry (Pa)
H'	constante de Henry adimensional, definida por la ec. (3.2)
J	flujo a través de la membrana ($g/m^2/h$)
k_l	coeficiente de transporte de materia en la fase líquida (m/s)
k_m	coeficiente de transporte de materia en la membrana (m/s)
k_{ov}	coef. global de transporte de materia (descrip. macroscópica) (m/s)
$k_{ov, local}$	coeficiente global local de transporte de materia (m/s)
k_v	coeficiente de transporte de materia en la fase vapor (m/s)
l	espesor efectivo de la membrana (m)

L	longitud efectiva del módulo de fibras huecas (m)
L_e	longitud de entrada para la formación de perfiles en un tubo (m)
L_{iy}	coeficiente fenomenológico de Onsager
m	pendiente en la gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs. t (min^{-1})
$m_i^{(t)}$	transporte de interfase ($\text{g/m}^3/\text{s}$)
n	número de fibras huecas en un módulo
N	número de puntos experimentales
P	presión en la zona de permeado (Pa)
Pe	número de Péclet ($Pe = Re * Sc$)
P_m	permeabilidad de la membrana (m^2/s)
r	coordenada radial
r_i	radio interno de una fibra hueca (m)
R	radio adimensional de una fibra hueca, en el capítulo 4.
R	radio de la celda, en el capítulo 3 ($R = 0,07527$ m).
\mathfrak{R}	constante general de los gases ideales ($\mathfrak{R} = 8,3143 \times 10^{-3}$ kJ/mol K)
Re	número de Reynolds
Re_R	número de Reynolds en el radio máximo de la celda
R_L	resistencia en la fase líquida (s/m)
R_m	resistencia en la membrana (s/m)
R_v	resistencia en la fase vapor (s/m)
s	factor de forma definido por la ecuación (4.31)
Sc	número de Schmidt
Sh_w	número de Sherwood de pared
S_{ML}	coeficiente de reparto membrana/fase líquida
S_{MV}	coeficiente de reparto membrana/fase vapor
t	tiempo (s)
T	temperatura absoluta (K)
TCE	tricloroetileno
TCM	triclorometano (cloroformo)
ϱ_l	concentración adimensional, definida por la ec. (4.42)
$\bar{\varrho}_L$	concentración adimensional media a la salida del módulo
\bar{v}_r	velocidad lineal media del fluido en una posición radial r dentro de la celda, definida por ec. (3.12) (m/s)
$v_z(r)$	velocidad axial del fluido en el interior de las fibras huecas (m/s)
V^C	volumen interno de la celda (m^3)
V^T	volumen del tanque de alimentación (m^3)
W	fracción en peso

Nomenclatura

X	fracción molar de un componente en la fase líquida
Y	fracción molar de un componente en la fase gaseosa
z	coordenada axial
Z	distancia axial adimensional

Letras griegas

α	porción del caudal total que circula por el módulo ($0 < \alpha < 1$)
$\alpha_{i/j}$	factor de separación (selectividad)
β_i	factor de enriquecimiento (selectividad)
γ	coeficiente de actividad
ξ	coordenada axial adimensional, definida por ec. (4.67)
ρ	densidad (kg/m^3)
μ	viscosidad (kg/m/s)
μ_i	potencial químico
σ	desviación estándar, definida por la ec. (4.19)
σ_w	desviación estándar relativa, definida por la ec. (3.28)
δ_d	parámetro de solubilidad debido a fuerzas de dispersión
δ_h	parámetro de solubilidad por enlace de hidrógeno
δ_p	parámetro de solubilidad por interacción polar
Δ_{sp}	diferencia de parámetros de solubilidad entre soluto y polímero

ANEXO 1. PROPIEDADES FÍSICAS DE
COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS

Propiedades físicas de compuestos organoclorados

	Dicloro- metano	Tricloro- metano	Tetracloro- metano	1,1-dicloro- etano	1,2-dicloro- etano	1,1,1-tricloro- etano	1,1,2-tricloro- etano	Tricloro- etileno	Tetracloro- etileno	Ref.
Masa Molecular	84,933	119,378	153,823	98,960	98,960	133,405	133,405	131,389	165,834	1
Densidad 20 °C	1,326	1,489	1,594	1,175	1,253	1,338	1,440	1,464		1
PF (°C)	-94,93	-63,53	-22,63	-96,97	-35,21	-30,41	-36,54	-86,38	-22,2	1
PE (°C)	39,78	61,17	76,67	57,30	83,46	74,08	113,70	86,89	121,1	1
Solubilidad en agua (% masa)	1,73	0,80	0,065	0,51	0,75	0,072	0,442	0,11	0,026	2
Viscosidad 20 °C (cP)	0,425	0,57	0,969	0,377	0,84	0,858	1,20	0,58	0,90	3
Coef. actividad 25 °C	248	862	10700	1100	665	5900	1600	6000	61400	5-6-7
Presión vapor a 25 °C a 40 °C (kPa)	58,11 102,25	25,96 47,36	15,23 28,45	30,30 55,04	10,54 20,67	16,42 30,68	3,22 6,81	9,91 20,46	2,46 5,27	1
Cte. Antoine . A	16,3029	15,9732	15,8742	16,0842	16,1764	-----	16,0381	16,1827	16,1642	4
Cte. Antoine . B	2622,44	2696,79	2808,19	2697,29	2927,17	-----	3110,79	3028,13	3259,29	
Cte. Antoine . C	-41,70	-46,16	-45,99	-45,03	-50,22	-----	-56,16	-43,15	-52,15	
C. Henry kPa.m ³ /mol	0,30	0,43	2,99	0,63	0,14	1,76	0,092	1,03	1,73	2
log K _{ow}	1,25	1,97	2,64	1,79	1,48	2,49	2,17	2,29	2,60	8
ΔH _{vap} a T _b (kJ/mol)	28,06	29,24	29,82	28,85	31,98	29,86	34,82	31,40	34,75	2
ΔH _{vap} a 25°C (kJ/mol)	28,82	31,28	32,43	30,62	35,16	32,50	40,24	34,54		2

Referencias

- (1) Smith B., Srivastava R., 1986; Thermodynamic data for pure compounds, Part B, Elsevier, Amsterdam.
- (2) Lite D. (Editor), 1997; Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition, CRC Press
- (3) Kirk-Othmer, 1979; Encyclopedia of chemical technology, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York.
- (4) Sinnott R.K., 1993; Chemical Engineering, Vol. 6, Butterworth Heinemann, UK.
- (5) Hwang Y.L., Olson J., Keller G.; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 1759-1768.
- (6) Hovorka S., Dohnal V.; J. Chem. Eng. Data 1997, 42, 924-933.
- (7) Sherman S., Trampe D., Bush D., Schiller M., Eckert C.; Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 1044-1058.
- (8) US-EPA, 1998; List of Contaminants: Drinking water and health. Office of Ground Water and Drinking Water

$$\text{Ecuación de Antoine} \quad \ln p^{\circ} = A - \frac{B}{T(K) + C} \quad [p^{\circ}] = \text{mmHg}$$

AQUEOUS SOLUBILITY AND HENRY'S LAW CONSTANTS OF ORGANIC COMPOUNDS (continued)

Mol. Form.	Name	$t/^{\circ}\text{C}$	$S/\text{mass } \%$	Ref.	$k_{\text{H}}/\text{kPa m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Ref.
CBrF ₃	Bromotrifluoromethane	25	0.032*	14		
CBr ₃ F	Tribromofluoromethane	25	0.040	14		
CBr ₄	Tetrabromomethane	30	0.024	14		
CClF ₃	Chlorotrifluoromethane	25	0.009*	10	6.9	13
CCl ₂ F ₂	Dichlorodifluoromethane	20	0.028*	5	41	13
CCl ₃ F	Trichlorofluoromethane	20	0.11	5	10.2	13
CCl ₄	Tetrachloromethane	25	0.065	20	2.99	13
CF ₄	Tetrafluoromethane	25	0.00187*	19		
CHBr ₃	Tribromomethane	25	0.30	5	0.047	13
CHClF ₂	Chlorodifluoromethane	25	0.30*	10	3.0	13
CHCl ₂ F	Dichlorofluoromethane	25	0.95*	10		
CHCl ₃	Trichloromethane	25	0.80	20	0.43	13
CHF ₃	Trifluoromethane	25	0.09*	14		
CHI ₃	Triiodomethane	25	0.012	14		
CH ₂ BrCl	Bromochloromethane	25	1.7	10	0.18	13
CH ₂ Br ₂	Dibromomethane	25	1.14	14	0.086	13
CH ₂ ClF	Chlorofluoromethane	25	1.05*	14		
CH ₂ Cl ₂	Dichloromethane	25	1.73	20	0.30	13
CH ₂ I ₂	Diiodomethane	30	0.124	10	0.032	13
CH ₃ Br	Bromomethane	20	1.80*	5	0.63	13
CH ₃ Cl	Chloromethane	25	0.535*	5	0.98	13
CH ₃ F	Fluoromethane	30	0.177*	5		
CH ₃ I	Iodomethane	20	1.4	10	0.54	13
CH ₃ NO ₂	Nitromethane	25	11.1	10		
CH ₄	Methane	25	0.00227*	18	67.4	5
CO	Carbon monoxide	25	0.00276*	18		
CO ₂	Carbon dioxide	25	0.1501	18		
CS ₂	Carbon disulfide	20	0.210	10		
C ₂ ClF ₅	Chloropentafluoroethane	25	0.006*	10	260	13
C ₂ Cl ₂ F ₄	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	25	0.013*	10	127	13
C ₂ Cl ₃ F ₃	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	25	0.017	10	32	13
C ₂ Cl ₄	Tetrachloroethylene	25	0.026	20	1.73	13
C ₂ Cl ₄ F ₂	1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-difluoroethane	25	0.012	10		
C ₂ Cl ₆	Hexachloroethane	25	0.0050	5	0.85	13
C ₂ F ₄	Tetrafluoroethylene	25	0.0158*	19		
C ₂ HCl ₃	Trichloroethylene	25	0.11	5	1.03	13
C ₂ HCl ₅	Pentachloroethane	25	0.048	5	0.25	13
C ₂ H ₂	Acetylene	25	0.1081*	19		
C ₂ H ₂ Br ₄	1,1,2,2-Tetrabromoethane	30	0.0651	10		
C ₂ H ₂ Cl ₂	1,1-Dichloroethylene	25	0.040	5	2.62	13
C ₂ H ₂ Cl ₂	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	25	0.35	5	0.46	13
C ₂ H ₂ Cl ₂	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	25	0.63	5	0.96	13
C ₂ H ₂ Cl ₄	1,1,1,2-Tetrachloroethane	25	0.11	5	0.24	13
C ₂ H ₂ Cl ₄	1,1,2,2-Tetrachloroethane	25	0.30	5	0.026	13
C ₂ H ₃ Cl	Chloroethylene	25	0.27*	5	2.68	13
C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,1-Trichloroethane	25	0.072	5	1.76	13
C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,2-Trichloroethane	25	0.442	5	0.092	13
C ₂ H ₄	Ethylene	25	0.01336*	19	21.7	5
C ₂ H ₄ BrCl	1-Bromo-2-chloroethane	30	0.683	10		
C ₂ H ₄ Br ₂	1,2-Dibromoethane	25	0.17	5	0.066	13
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,1-Dichloroethane	25	0.51	5	0.63	13
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2-Dichloroethane	25	0.75	20	0.14	13
C ₂ H ₄ O ₂	Methyl formate	25	23	10		
C ₂ H ₅ Br	Bromoethane	20	0.91	10	1.23	13
C ₂ H ₅ Cl	Chloroethane	20	0.57*	5	1.02	13
C ₂ H ₅ F	Fluoroethane	25	0.216*	14		
C ₂ H ₅ I	Iodoethane	30	3.88	10	0.52	13
C ₂ H ₅ NO	Acetamide	20	40.8	10		
C ₂ H ₅ NO ₂	Nitroethane	25	4.68	10		
C ₂ H ₆	Ethane	25	0.00568*	18	50.6	5

Constantes de Henry

Referencia: Gossett, J.M.,: "Measurement of Henry Law Constant for C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons", Envir. Sci. & Tech., vol. 21, pp. 202-208 (1987).

$$H = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right)$$

$$[H] = \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \quad [T] = \text{Kelvin}$$

Compuestos	Constante A	Constante B	Valor a 40°C (convertido a $\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$)
Diclorometano	6,65	3820	394,4
Cloroformo	9,84	4610	768,7
Tetraclorometano	11,3	4410	6269
1,1-dicloroetano	8,64	4130	1072,2
1,2-dicloroetano	-1,37	1520	200,8
1,1,1-tricloroetano	9,78	4130	3352,7
1,1-dicloroetileno	6,12	2910	4244,7
Tricloroetileno	11,4	4780	2125,7
Tetracloroetileno	12,4	4920	3695,1

Physical Properties of Chlorinated Solvents

Chlorinated solvents are clear, colorless liquids that are free of suspended matter. They are used in a wide variety of applications, primarily for their solvency and low fire hazard.

CHEMICAL NAME FORMULA STRUCTURE	DOW SOLVENT NAME	FREEZING POINT	MOLECULAR WEIGHT	BOILING POINT	FLASH POINT	FLAMMABLE LIMITS	EVAPORATION RATE ($n_B = 1$)	SPECIFIC GRAVITY (25/25°C)	DENSITY #/cu (25°C)	VISCOSITY CENTIPOISE (25°C)	SURFACE TENSION DYNES/CM (25°C)	VAPOR PRESSURE (mmHg, 20°C)	KAURI BUTANOL VALUE	SOLUBILITY PARAMETER	HYDROGEN BONDING	DIPOLE MOMENT	SOLUBILITY WITH WATER SOLVENT IN SOLVENT (WATER IN SOLVENT) (25°C)	SPECIFIC HEAT CAL/G°C (25°C)	LATENT HEAT CAL/GM (BTU/LB)	AZEOTROPES WITH WATER % wt	REFRACTIVE INDEX	OSHA* PEL ppm (mg/m ³)	ACGIH TLV ppm (mg/m ³)
1,1,1-TRICHLOROETHANE CCl ₃ CH ₃ C1 H C C1-C-C-H C1 H	CHLOROTHENE SM AEROTHENE ^{TT} METHYL CHLOROFORM, LOW STABILIZED 1,1,1-TRICHLOROETHANE FILM CLEANING GRADE DOWCLEN ^{LS}	-34°F (-37°C)	133.4	165°F (73.8°C)	NONE	7.5-12.5%	4.6	1.321	10.97	.79	25.56	100	124	8.5	2.6	1.79	.07g/100g (.05g/100g)	0.24	56.7 (102.0)	149.0°F (65°C) 4.3 Water 85.7 Solvent	1.435	350 (1900)	350 (1900)
METHYLENE CHLORIDE DICHLOROMETHANE CCl ₂ H ₂ C1 H C H C1	AEROTHENE ^{MM} METHYLENE CHLORIDE, TECHNICAL GRADE METHYLENE CHLORIDE, VAPOR DEGREASING GRADE METHYLENE CHLORIDE, URETHANE GRADE	-139.0°F (-95.0°C)	84.9	103.5°F (39.7°C)	NONE	14-23%	7.0	1.32	10.98	.41	27.14	355	136	9.9	2.2	1.6	1.7 (0.17)	0.28	78.9 (142.0)	100.6°F (38.1°C) 1.5 Water 98.5 Solvent	1.421	500 (350)	50 (175)
PERCHLOROETHYLENE TETRACHLOROETHYLENE C ₂ Cl ₄ C1 C1 C=C C1 C1	PERCHLOROETHYLENE INDUSTRIAL PERCHLOROETHYLENE SVG DOWPER ¹	-9°F (-22.8°C)	165.8	250°F (121°C)	NONE	NONE	1.5	1.619	13.47	.84	32.32	14	90	9.3	0.00	0.00	.015 (.0105)	.21	50.1 (90.2)	190.0°F (87.9°C) 15.8 Water 84.2 Solvent	1.503	25 (168)	50 (335)
TRICHLOROETHYLENE C ₂ Cl ₃ H C1 H C=C C1 C1	NEU-TRI ² HI-TRI ²	-123.7°F (-86.4°C)	131.4	189°F (87°C)	NONE	8.0-44.0% @ 100°C	3.0	1.459	12.11	.54	28.50	60	129	9.3	3.6	1.90	.11 (.035)	0.23	56.4 (101.6)	164.0°F (73.3°C) 5.4 Water 94.6 Solvent	1.474	50 (270)	50 (270)

*Trademark of The Dow Chemical Company
¹Occupational Safety and Health Administration - Permissible Exposure Limit
²American Conference of Governmental Industrial Hygienists - Threshold Limit Value

Permeabilidad de membranas de PDMS

Blume T = 40 °C					
	Permeab. (Barrer)	Pm (mol/(m.s.Pa))	H (Pa.m ³ /mol)	Pm (m ² /s)	
Diclorometano	165000	5.53E-11	394.4	2.18E-08	
Cloroformo	283000	9.48E-11	768.7	7.28E-08	
Tetraclorometano	180000	6.03E-11	6269	3.78E-07	
1,2-dicloro-etano	248000	8.30E-11	200.8	1.67E-08	
1,1,1-tricloro-etano	247000	8.27E-11	3352.7	2.77E-07	
tricloro-etileno	614000	2.06E-10	2125.7	4.37E-07	
Mulder (pp.316) - T = 40 °C					
	Permeab. (Barrer)	Pm (mol/(m.s.Pa))	H (Pa.m ³ /mol)	Pm (m ² /s)	
Diclorometano	193000	6.46E-11	394.4	2.55E-08	
Cloroformo	329000	1.10E-10	768.7	8.47E-08	
Tetraclorometano	290000	9.71E-11	6269	6.09E-07	
1,2-dicloro-etano	248000	8.30E-11	200.8	1.67E-08	
1,1,1-tricloro-etano	247000	8.27E-11	3352.7	2.77E-07	
tricloro-etileno	740000	2.48E-10	2125.7	5.27E-07	

ANEXO 2. ESTIMACIÓN DE DIFUSIVIDADES

Difusividades de compuestos organoclorados en agua (m^2/s)

Valores estimados por medio de correlaciones

Compuestos	V_A	Temperatura = 30 °C		Temperatura = 40 °C		Temperatura = 50 °C	
		Wilke-Chang	Hayduk-Laudie	Wilke-Chang	Hayduk-Laudie	Wilke-Chang	Hayduk-Laudie
diclorometano	65,8	$1,45 \times 10^{-9}$	$1,45 \times 10^{-9}$	$1,83 \times 10^{-9}$	$1,82 \times 10^{-9}$	$2,25 \times 10^{-9}$	$2,23 \times 10^{-9}$
cloroformo	88,55	$1,21 \times 10^{-9}$	$1,22 \times 10^{-9}$	$1,53 \times 10^{-9}$	$1,53 \times 10^{-9}$	$1,89 \times 10^{-9}$	$1,87 \times 10^{-9}$
tetraclorometano	102,98	$1,11 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-9}$	$1,40 \times 10^{-9}$	$1,40 \times 10^{-9}$	$1,72 \times 10^{-9}$	$1,71 \times 10^{-9}$
1,1-dicloroetano	87,4	$1,22 \times 10^{-9}$	$1,23 \times 10^{-9}$	$1,54 \times 10^{-9}$	$1,54 \times 10^{-9}$	$1,90 \times 10^{-9}$	$1,89 \times 10^{-9}$
1,2-dicloroetano	83,16	$1,26 \times 10^{-9}$	$1,26 \times 10^{-9}$	$1,59 \times 10^{-9}$	$1,59 \times 10^{-9}$	$1,96 \times 10^{-9}$	$1,94 \times 10^{-9}$
1,1,1-tricloroetano	105,5	$1,09 \times 10^{-9}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$1,38 \times 10^{-9}$	$1,38 \times 10^{-9}$	$1,70 \times 10^{-9}$	$1,69 \times 10^{-9}$
1,1,2-tricloroetano	110,1	$1,06 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{-9}$	$1,34 \times 10^{-9}$	$1,34 \times 10^{-9}$	$1,65 \times 10^{-9}$	$1,65 \times 10^{-9}$
1,1-dicloroetileno	80,2	$1,29 \times 10^{-9}$	$1,29 \times 10^{-9}$	$1,62 \times 10^{-9}$	$1,62 \times 10^{-9}$	$2,00 \times 10^{-9}$	$1,99 \times 10^{-9}$
tricloroetileno	95,2	$1,16 \times 10^{-9}$	$1,17 \times 10^{-9}$	$1,46 \times 10^{-9}$	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,81 \times 10^{-9}$	$1,79 \times 10^{-9}$
tetracloroetileno	108,34	$1,07 \times 10^{-9}$	$1,08 \times 10^{-9}$	$1,35 \times 10^{-9}$	$1,36 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{-9}$	$1,66 \times 10^{-9}$

Referencias

- (1) Wilke C., Chang P., 1955; *Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*. AIChE Journal 1 (2), 264-270.
- (2) Hayduk W., Laudie H., 1974; *Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions*. AIChE Journal 20 (3), 611-615.
- (3) Reid R., Prausnitz J., Poling B., 1987; *The properties of gases & liquids*, 4th ed., McGraw Hill.

Table 3.2. Semiempirical relationships for diffusivity in very dilute binary solutions of non-electrolytes.^a

Equation number	Restriction	Equation
3.11	Exclude water as solute	$\frac{D_{AB}^0 \mu_{AB}}{T} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\xi M_B)^{1/2}}{V_{BA}^{0.6}}$
		For unassociated solvents, $\xi = 1.0$; for water, $\xi = 2.6$; for methanol, $\xi = 1.9$; for ethanol $\xi = 1.5$.
3.12	Exclude water as solute	$D_{AB}^0 = K \left[\frac{T}{\mu_{AB} V_{BA}^{1/3}} \right] - 8.2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_{BB}}{V_{BA}} \right)^{2/3} \right] \left[\frac{T}{\mu_{AB} V_{BA}^{1/3}} \right]$
		Special solvent cases: water, $V_{BA} < V_{BB}$, $K = 25.2 \times 10^{-8}$; benzene, $V_{BA} < 2V_{BB}$, $K = 18.9 \times 10^{-8}$; other solvents, $V_{BA} < 2.5V_{BB}$, $K = 17.5 \times 10^{-8}$.
3.13	Exclude water as solute	$D_{AB}^0 = \frac{14 \times 10^{-5}}{V_{BA}^0 \mu_{AB} \mu_{BT}^{1.1} \Delta H_{BT} / \Delta H_{BT}}$
3.14	Aqueous solutions only	$D_{AB}^0 = \frac{14.0 \times 10^{-5}}{\mu_{BT}^{1.1} V_{BA}^{0.6}}$
3.15	Water as solute	$D_{\text{water as solute}}^0 = (D_{\text{equation 3.11}}^0)^{2.3}$
3.16	General	$D_{AB}^0 = 5.4 \times 10^{-8} \left(\frac{M_B^{1/2} \Delta H_B^{1/3} T}{\mu_B V_{BA}^{0.5} \Delta H_A^{0.3}} \right)^{0.93}$
3.17	General	$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} = 4.4 \times 10^{-8} \left(\frac{V_{BB}}{V_{BA}} \right)^{1/6} \left(\frac{\Delta H m_B}{\Delta H m_A} \right)^{1/2}$
3.18	—	$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} = \frac{10 \times 10^{-8} M_B^{1/2}}{V_{BA}^{1/3} V_{BB}^{1/3}}; \quad \frac{V_{BB}}{V_{BA}} < 1.5$
3.19	General	$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} = \frac{8.5 \times 10^{-8} M_B^{1/2}}{V_{BA}^{1/3} V_{BB}^{1/3}}; \quad \frac{V_{BB}}{V_{BA}} > 1.5$
3.20	Organic solvents	$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} = 8.52 \times 10^{-8} V_{BB}^{-1/3} \left[1.40 \left(\frac{V_{BB}}{V_{BA}} \right)^{1/3} + \frac{V_{BB}}{V_{BA}} \right]$

^a Units as given in the table of nomenclature must be used.

^b Numbers in parentheses show how many measurements are compared with prediction.

^c Comparisons by Reid and Sherwood (1966) with fixed sets of data.

^d Comparisons by authors with various sets of data.

Table 3.2. (continued)

Equation number	Average error ^b			Reference
	Organic solvents	Water as solvent	Water as solute	
3.11	27% (53 ^c)	11% (46 ^c)	Up to 200-250%	Wilke and Chang (1955)
3.12	25% (53 ^c)	11% (46 ^c)	Up to 200-250%	Scheibel (1954)
3.13	28% (53 ^c)	11% (46 ^c)	Up to 200-250%	Othmer and Thakar (1953)
3.14	—	11% (46 ^c)	—	Othmer and Thakar (1953)
3.15	—	—	No anomalies (20 ^d)	Olander (1961)
3.16	26% (42 ^c)	12% (32 ^c)	12% (7 ^d)	Sitaraman et al. (1963)
3.17	—	—	No anomalies ^{e,f}	King et al. (1965)
3.18	15% (60 ^d)	9% (16 ^d)	—	Reddy and Doraiswamy (1967)
3.19	18% (14 ^d)	—	26% (6 ^d) ^{e,g}	Reddy and Doraiswamy (1967)
3.20	16% (57 ^d)	—	See below ^h	Luis and Ratcliff (1968)

^e Unsatisfactory for high μ_B .

^f Error = -72% for water in glycerol.

^g Error = 100% for water in ethylene glycol.

^h Acceptable results in most cases, provided that water is assumed to diffuse as a tetramer.

ANEXO 3. SIMULACIÓN Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CON gPROMS

El lenguaje gPROMS

El *gPROMS SYSTEM* [Barton y Pantelides, 1994; Oh y Pantelides, 1996] es un paquete informático diseñado para el modelado y simulación de procesos con características tanto discretas como continuas. Se distinguen dos tipos fundamentales de entidades de modelado. La entidad MODEL describe las leyes físicas, químicas y biológicas que gobiernan el comportamiento intrínseco de un sistema, mientras que TASK son descripciones de acciones externas y perturbaciones impuestas al sistema. Un tercer tipo de entidad es PROCESS que está formado por una TASK aplicada a un MODEL, quedando de ese modo definida una simulación completa del proceso.

Los modelos (MODEL) más elementales en *gPROMS* están formados por un conjunto de variables y de ecuaciones algebraicas y diferenciales ordinarias relacionadas al modelo. Todo esto se expresa en un lenguaje declarativo de alto nivel, como se muestra en la figura (A3.1).

Es importante destacar algunas características de este lenguaje. Primero, es puramente declarativo, siendo irrelevante el orden en el cual las ecuaciones son escritas. Se pueden introducir tanto ecuaciones algebraicas como diferenciales. El símbolo “\$” indica la derivada de una variable con respecto al tiempo (ver línea 40 de la figura A3.1). Finalmente se permiten *arrays* simples o multi-dimensionales, tanto de variables como de ecuaciones. En particular, los *arrays* de ecuaciones se pueden escribir en forma de vector implícito, o usando la construcción explícita FOR.

Una característica clave de *gPROMS* es la provisión de mecanismos efectivos para la construcción de MODELS de alto nivel a través de la explotación de las ideas de descomposición jerárquica en submodelos. De acuerdo con esto, en la figura (A3.1) puede observarse que el modelo PERVAP está compuesto por dos submodelos, los cuales son MODULO y TANK.

```

1  MODEL MODULO
2  PARAMETER
3  LENGTH, PI          AS REAL
4  DISTRIBUTION_DOMAIN
5  AXIAL AS (0:LENGTH)
6  RADIAL AS (0:1)
7  VARIABLE
8  CONC_M AS DISTRIBUTION (AXIAL,RADIAL) OF CONCENTRATION
9  CMEAN AS DISTRIBUTION (AXIAL) OF CONCENTRATION
10 VELOC AS VELOCITY
11 OUTCONC AS CONCENTRATION
12 INCONC AS CONCENTRATION
13 FLUJO AS FLOW
14 AREA_A AS AREA
15 ESPESOR,RI AS LONGITUD
16 NF,S,PM AS NOTYPE
17 DIFF AS NOTYPE
18 STREAM
19 INLET : INCONC, FLUJO AS MAINSTREAM
20 OULET : OUTCONC, FLUJO AS MAINSTREAM
21 BOUNDARY
22 # CONDICIONES DE ENTRADA A Z=0 PARA TODOS LOS VALORES DE RADIO
23 FOR R:=0|+ TO 1|- DO
24 CONC_M(0,R)=INCONC;
25 END
26 # CONDICION DE SIMETRIA
27 FOR Z:=0 TO LENGTH DO
28 PARTIAL (CONC_M(Z,0),RADIAL)=0;
29 END
30 # CONTINUIDAD DEL TRANSPORTE DE SOLUTO EN LA INTERFASE CON LA MEMBRANA
31 FOR Z:=0 TO LENGTH DO
32 -DIFF/RI*PARTIAL(CONC_M(Z,1),RADIAL)=PM/ESPESOR*S*CONC_M(Z,1);
33 END
34 #CONDICIONES DE SALIDA A Z=L
35 CMEAN(LENGTH)=OUTCONC;
36
37 EQUATION
38 FOR Z:=0|+ TO LENGTH DO
39 FOR R:=0|+ TO 1|- DO
40 $CONC_M(Z,R)= -2*VELOC*(1-R^2)*PARTIAL(CONC_M(Z,R),AXIAL)+
41 DIFF/R/(RI^2)*PARTIAL(R*PARTIAL(CONC_M(Z,R),RADIAL),RADIAL);
42 END
43 END
44 FOR Z:=0 TO LENGTH DO
45 CMEAN(Z)=4*INTEGRAL(R:=0:1; R*(1-R^2)*CONC_M(Z,R));
46 END
47 # AREA DE FLUJO TOTAL DE LAS 15 FIBRAS
48 AREA_A=PI*NF*RI^2;
49 VELOC=FLUJO/AREA_A;
50 END
51 #-----
52 MODEL TANK
53 PARAMETER
54 VOL AS REAL
55 VARIABLE
56 CONC_IN, CONC AS CONCENTRATION
57 FLOW_IN, FLOW_OUT AS FLOW
58 STREAM
59 IN: CONC_IN, FLOW_IN AS MAINSTREAM
60 OUT: CONC, FLOW_OUT AS MAINSTREAM
61 EQUATION
62 VOL*$CONC=FLOW_IN*CONC_IN-FLOW_OUT*CONC;
63 END
64 #-----
65 MODEL PERVAP
66 UNIT
67 MODULO AS MODULO
68 TANK AS TANK
69 EQUATION
70 MODULO.OULET IS TANK.IN;
71 TANK.OUT IS MODULO.INLET;
72 END
73 #-----

```

§ La numeración de las líneas no es una característica del lenguaje gPROMS. Solo se usan en esta figura para facilitar las referencias.

Figura A3.1. Entidad MODEL de un fichero en gPROMS.

Distribución de variables

Este aspecto puede apreciarse mejor si se observa en la figura (A3.1) el submodelo MODULO. La concentración de la mezcla en el tubo varía con las posiciones axial y radial, como también con el tiempo. El primer aspecto importante en el contexto del modelado de una unidad de parámetros distribuidos es la declaración de los dominios de distribución (*distribution domains*) que son pertinentes a esta unidad, y, donde sea apropiado, asociar algunas de las variables en el modelo con uno o más de estos dominios de distribución.

Todos los dominios de distribución dentro de un modelo dado son especificados en la subsección DISTRIBUTION_DOMAIN de la entidad MODEL. Las líneas 4 – 6 en la figura (A3.1) definen 2 dominios para el modelo tubular, llamados respectivamente AXIAL y RADIAL.

Las condiciones dentro de un modelo están caracterizadas por variables, algunas de las cuales serán distribuidas. Sin embargo, como ya se enfatizó, no todas las variables dentro del mismo modelo necesitan tener el mismo grado de distribución. Por ejemplo, en el caso específico del módulo tubular, la concentración de soluto dentro de las fibras es función de las posiciones radial y axial. Sin embargo, la variable que se define como concentración media (CMEAN) es función solamente de la posición axial, mientras que otras variables como el flujo volumétrico y la velocidad media no son funciones de la posición espacial.

Para permitir la definición explícita del grado de distribución de cada variable individual del modelo, introducimos el concepto de *distribución*. Esto se puede ver como una generalización del concepto matemático de campos sobre un dominio continuo por un lado, y el concepto de *arrays* sobre dominios discretos por otro lado. En el lenguaje *gPROMS*, todas las variables, distintas de aquellas que son función del tiempo solamente, son distribuciones sobre uno o más dominios continuos y/o discretos. Consideremos, por ejemplo, la declaración de variables en el submodelo MODULO, como se muestra en las líneas 7 – 17 de la figura (A3.1).

La variable `CONC_M` que representa la concentración en una fibra hueca está declarada como una `DISTRIBUTION` sobre los dos dominios continuos, `AXIAL` y `RADIAL`, en otras palabras, sobre un campo bidimensional.

En cambio, en el submodelo `TANK`, ninguna distribución se especifica para la concentración dentro del tanque (variable `CONC`) porque se supone mezcla perfecta y la concentración es solamente función del tiempo.

Expresiones y ecuaciones distribuidas

Las variables en un modelo están relacionadas por medio de un conjunto de ecuaciones. Nuevamente, se debe reconocer que las diversas ecuaciones dentro de un mismo modelo pueden tener diferentes grados de distribución.

Por ejemplo, en el submodelo `MODULO`, el balance de materia dentro de la fibra se extiende a todo el dominio bidimensional. Por otro lado, las condiciones de contorno son válidas sobre sub-dominios específicos (por ejemplo, a la entrada de la fibra, a la salida, y en la interfase con la membrana). Por otra parte, el balance de materia al tanque de alimentación conduce a una ecuación globalizada.

La definición de ecuaciones distribuidas sobre un dominio entero o sobre un sub-dominio conduce a varios aspectos a tener en cuenta. Primero, se requiere un modo para definir sub-dominios para una variable. En el lenguaje *gPROMS*, esto se logra a través de la notación “*domain slice*”. Por ejemplo, en el caso de la variable `CONC_M`, la cual está distribuida sobre los dominios `AXIAL` y `RADIAL`, la notación `CONC_M (0:LENGTH , 0)` hace referencia a la concentración a lo largo del eje del módulo ($r = 0$).

Además, la correcta declaración de modelos con variables distribuidas en términos de IPDAEs (*integral, partial differential and algebraic equations*) requiere una precisa definición del dominio de aplicabilidad de cada ecuación y condición de contorno. En particular, nosotros necesitamos ser capaces de distinguir entre el interior de la región bajo consideración y sus límites, y también entre las diferentes

partes de estos límites. El lenguaje *gPROMS* permite la definición de dominios abiertos y cerrados en la manera que se muestra en la Tabla A3.1

Tabla A3.1. Representación de dominios abiertos y cerrados

Dominio Matemático	Lenguaje <i>gPROMS</i>
$[a,b]$	$a : b$
$[a,b)$	$a : b -$
$(a,b]$	$a + : b$
(a,b)	$a + : b -$

Podría argumentarse que, desde el punto de vista de la declaración de modelos, no es necesaria ninguna distinción entre las ecuaciones y las condiciones de contorno, dado que el dominio exacto de definición de cada variable se conoce explícitamente. Sin embargo, muchos métodos numéricos para la resolución de conjuntos de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales manejan los dos tipos de relaciones en forma diferente. Consecuentemente, en el lenguaje *gPROMS*, las condiciones de contorno se declaran en la entidad MODEL, en una subsección separada del resto de las ecuaciones (ver líneas 21 – 35 y 37 – 50 de la figura (A3.1), respectivamente). Se debe destacar, sin embargo, que la misma sintaxis se usa en ambos casos.

El operador *derivada parcial*

En el lenguaje *gPROMS*, la diferenciación parcial de una variable distribuida o de una expresión se consigue a través del uso del operador PARTIAL. En la forma más simple, la sintaxis tiene la siguiente forma:

$$\text{PARTIAL (Expression, Distribution_Domain)}$$

donde Expression es una expresión que involucra a una o más variables, y Distribution_Domain es uno de los dominios de distribución del sistema. La expresión debe ser distribuida sobre el dominio especificado, o parte de él (inclusive

un simple punto), de lo contrario el resultado de la derivada parcial resultará idéntico a cero. En cualquier caso, el grado de distribución de la derivada parcial resultante es el mismo que el de la expresión que está siendo diferenciada.

Un ejemplo de la aplicación del operador PARTIAL está dado en la línea 28 de la figura A3.1, el cual describe la condición de simetría radial:

$$\left. \frac{\partial C^m}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad \forall Z \in [0, L]$$

Derivadas parciales de mayor orden se pueden definir a través de aplicaciones sucesivas del operador PARTIAL, como se muestra en la línea 41 de la figura A3.1.

El operador *integral*

La sintaxis de una integral en el lenguaje *gPROMS* tiene la forma:

INTEGRAL (Integral_Range; Expression)

donde *Expression* es una expresión distribuida sobre un número de dominios continuos o discretos, e *Integral_Range* representa el intervalo de integración del integrando. Por ejemplo, en el submodelo MODULO la concentración media en función de la posición axial dentro de la fibra se calcula por medio de la ecuación siguiente:

$$\bar{C}_{(Z)}^m = 4 \int_0^1 R * (1 - R^2) * C_{(Z,R)}^m * dR$$

En el lenguaje *gPROMS* la ecuación anterior se escribe del modo que se indica en la línea 45 de la figura A3.1.

La entidad PROCESS

El acoplamiento de las entidades MODEL con las condiciones particulares de una simulación dinámica se realiza en la entidad PROCESS. Un detalle de la estructura

de esta entidad se muestra en la figura A3.2.

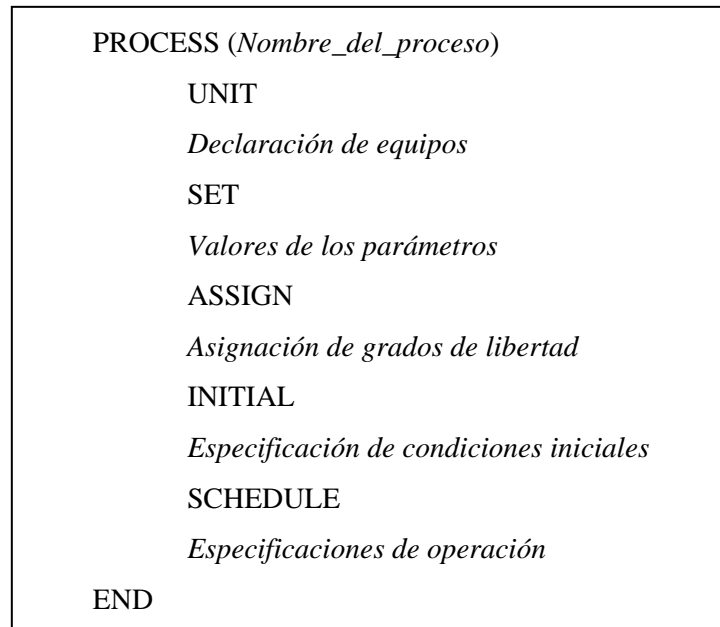


Figura A3.2. Estructura del PROCESS en gPROMS

Los equipos involucrados en una simulación se detallan en UNIT; estos equipos han sido declarados previamente en la sección MODEL. Para la resolución del modelo es necesario introducir los valores de los parámetros invariables con el tiempo en el apartado SET.

El conjunto de ecuaciones incluidas en la entidad MODEL forman un sistema típicamente indeterminado. Esto significa simplemente que hay más variable que ecuaciones. Por lo tanto, es necesario agregar especificaciones adicionales en la sección ASSIGN para reducir los grados de libertad del sistema. Además, a aquellas variables dependientes del tiempo es necesario asignarles un valor inicial en la sección INITIAL.

El programa así construido se emplea directamente en simulación, obteniéndose transcurso para cada una de las variables en cada una de las dimensiones en que hayan sido definidas.

Métodos de resolución

Los sistemas de IPDAEs que se definen en un modelo de *gPROMS* se resuelven normalmente usando la familia de métodos numéricos conocida como **método de líneas**. Este método implica una discretización de las ecuaciones distribuidas con respecto a todos los dominios espaciales, resultando de esta forma un conjunto mixto de ecuaciones algebraicas y diferenciales ordinarias dependientes del tiempo (DAEs). Una ventaja de esta aproximación es que permite la simulación de procesos que involucren modelos tanto de parámetros globales como de parámetros distribuidos. Los modelos de parámetros globales están descritos en términos de DAEs, y éstas se pueden combinar con las DAEs que provienen de la discretización de las IPDAEs. El sistema DAE resultante se puede resolver usando alguno de programas de resolución actualmente disponibles, tales como *DASSL* o *DASOLV*.

La familia del método de líneas comprende un conjunto de métodos de diferencias finitas, elementos finitos y residuos ponderados, en los cuales se utilizan aproximaciones funcionales locales o globales en las dimensiones espaciales para convertir los problemas de PDE evolucionarias en problemas ODE de valor inicial. La elección del método de discretización depende de las características del problema. Por ejemplo, los métodos de diferencias finitas pueden ser apropiados para problemas que involucren un fuerte componente convectivo, mientras que para sistema predominantemente dispersivos se puede alcanzar mayor exactitud a bajo costo (tiempo computacional) a través de métodos que empleen una aproximación polinómica global o local, como es el caso de la colocación ortogonal sobre elementos finitos. Un aspecto importante en *gPROMS* es la posibilidad de emplear diferentes métodos para discretizar los diferentes dominios dentro de un mismo sistema de parámetros distribuidos.

El lenguaje *gPROMS* permite al usuario especificar el tipo de método de aproximación espacial (diferencias finitas, elementos finitos, etc.), como así también la granularidad (número de incrementos, número de elementos finitos, etc.), y el orden de la aproximación. Esta información es tratada como un parámetro dentro de MODEL, que se puede especificar usando el operador SET:

SET

$$\text{Distribution_Domain} := [\text{arg } 1, \text{arg } 2, \text{arg } 3]$$

donde arg 1, arg 2 y arg 3 corresponden al tipo de aproximación espacial, el orden de la aproximación y la granularidad, respectivamente. Los métodos numéricos disponibles están listados en la Tabla A3.2.

Tabla A3.2. Métodos numéricos para aproximación de IPDAEs en *gPROMS*

Métodos numéricos	Orden	Derivadas parciales	Integrales
Centred finite differences	2, 4, 6	✱	✱
Backward finite differences	1, 2	✱	✱
Forward finite differences	1, 2	✱	✱
Upwind-based finite differences	2	✱	
Orthogonal collocation on finite elements	2, 3, 4	✱	✱
Gaussian quadrature	6		✱

Estimación de parámetros

Para realizar estimación de parámetros con el programa *gEST* se utiliza este mismo fichero de simulación, siendo necesario implementar un conjunto de archivos adicionales con los datos experimentales (DATOS.RUN) y el fichero de estimación en el que se declaran los parámetros a estimar, su valor inicial y el intervalo de variación de los mismos (PROCESO.gEST).

La minimización de la función de función objetivo se efectúa por el método de los mínimos cuadrados y el resultado obtenido se distribuye en dos archivos. Uno, el PROCESO.OUT, contiene datos acerca del optimizador y consumo de recursos durante la estimación; el otro archivo, PROCESO.STAT, contiene los parámetros estimados, el valor de la función objetivo y tablas con valores experimentales, simulados y el error asociado a cada valor.

```

#-----
# Programa Input gPROMS para estimación de parámetros Pm y Diff.
#-----
DECLARE
  TYPE
    AREA                = 5E-2 : 0 : 1E30      UNIT="m2"
    CONCENTRATION       = 1      : 0 : 1E30      UNIT="mg/l"
    VELOCITY            = 1      : 0 : 1E12      UNIT="m/s"
    FLOW                = 1E-6 : 0 : 1E12      UNIT="m3/s"
    LONGITUD            = 1E-4 : 0 : 1E12      UNIT="m"
    NOTYPE              = 1.0   : 0 : 1E30
    PERMEATE            = 1      : 0 : 1E30      UNIT="g/m2h"

  STREAM
    MAINSTREAM IS CONCENTRATION, FLOW

END
#-----
MODEL MODULO
  PARAMETER
    LENGTH, PI, C_INITIAL AS REAL
  DISTRIBUTION_DOMAIN
    AXIAL AS (0:1)
    RADIAL AS (0:1)
  VARIABLE
    CONC_M AS DISTRIBUTION (AXIAL,RADIAL) OF CONCENTRATION
    CMEAN AS DISTRIBUTION (AXIAL) OF CONCENTRATION
    VELOC AS VELOCITY
    OUTCONC AS CONCENTRATION
    INCONC AS CONCENTRATION
    CAUDAL AS FLOW
    AREA_FLUJO AS AREA
    AREA_TRANSP AS AREA
    ESPESOR AS LONGITUD
    RI AS LONGITUD
    N_MACROSCOP AS PERMEATE
    NF AS NOTYPE
    S AS NOTYPE
    DIFF AS NOTYPE
    PM AS NOTYPE
    FLUJO_AGUA AS PERMEATE
    SELECTIV AS NOTYPE

  STREAM
    INLET : INCONC, CAUDAL AS MAINSTREAM
    OULET : OUTCONC, CAUDAL AS MAINSTREAM

  BOUNDARY
  # CONDICIONES DE ENTRADA A Z=0 PARA TODOS LOS VALORES DE RADIO
    FOR R:=0|+ TO 1|- DO
      CONC_M(0,R)=INCONC;
    END
  # CONDICION DE SIMETRIA
    FOR Z:=0 TO 1 DO
      PARTIAL (CONC_M(Z,0),RADIAL)=0.0;
    END
  # CONCENTRACION DE SOLUTO EN LA INTERFASE CON LA MEMBRANA
    FOR Z:=0 TO 1 DO
      -DIFF/RI*PARTIAL(CONC_M(Z,1),RADIAL)=PM/ESPESOR*S*CONC_M(Z,1);
    END
END

```

```

#CONDICIONES DE SALIDA A Z=L
      CMEAN(1)=OUTCONC;

EQUATION
  FOR Z:=0 | + TO 1 DO
    FOR R:=0 | + TO 1 | - DO
      $CONC_M(Z,R)=
      -2*VELOC*(1-R^2)/LENGTH*PARTIAL(CONC_M(Z,R),AXIAL)+
      DIFF/R/(RI^2)*PARTIAL(R*PARTIAL(CONC_M(Z,R),RADIAL),RADIAL);
    END
  END
  FOR Z:=0 TO 1 DO
    CMEAN(Z)=4*INTEGRAL(R:=0:1; R*(1-R^2)*CONC_M(Z,R));
  END
# AREA DE FLUJO TOTAL DE LAS 15 FIBRAS
  AREA_FLUJO=PI*N*RI^2;
  VELOC=CAUDAL/AREA_FLUJO;
  AREA_TRANSP=2*PI*RI*LENGTH*N;
  N_MACROSCOP=
  CAUDAL*(INCONC-OUTCONC)*C_INITIAL/(AREA_TRANSP)*3600;
  SELECTIV=N_MACROSCOP/FLUJO_AGUA/(5.04E-4*INCONC);
END
#-----
MODEL TANK
  PARAMETER
    VOL, AREA_MEM, C_INITIAL AS REAL
  VARIABLE
    CONC_IN, CONC          AS CONCENTRATION
    FLOW_IN, FLOW_OUT      AS FLOW
    PERMEADO               AS NOTYPE
  STREAM
    IN: CONC_IN, FLOW_IN  AS MAINSTREAM
    OUT: CONC, FLOW_OUT   AS MAINSTREAM
  EQUATION
    VOL*$CONC=FLOW_IN*CONC_IN-FLOW_OUT*CONC;
    PERMEADO=-$CONC*VOL/AREA_MEM*C_INITIAL*3600;
END
#-----
MODEL PERVAP
  UNIT
    MODULO                AS MODULO
    TANK                  AS TANK
  EQUATION
    MODULO.OULET          IS TANK.IN;
    TANK.OUT              IS MODULO.INLET;
END
#-----
PROCESS PERVAPORACION
  UNIT PLANT AS PERVAP
  MONITOR
    PLANT.TANK.CONC;
    PLANT.TANK.PERMEADO;
    PLANT.MODULO.N_MACROSCOP;
    PLANT.MODULO.SELECTIV;

```

```
SET
  WITHIN PLANT DO
    WITHIN MODULO DO
      LENGTH      := 0.38;
      PI          := 3.1415927;
      C_INITIAL   := 500;
      AXIAL       := [BFD,1,50];
      RADIAL      := [BFD,1,50];
    END
  WITHIN TANK DO
    VOL          := 2E-3;
    AREA_MEM     := 0.00549;
    C_INICIAL    := 500;
  END
END
ASSIGN
  WITHIN PLANT DO
    MODULO.CAUDAL := 1.752E-6;
    MODULO.RI     := 3.89E-4;
    MODULO.NF     := 6;
    MODULO.S      := 1.488;
    MODULO.ESPESOR := 4.333E-4;
    MODULO.DIFF   := 1.677E-9;
    MODULO.PM     := 4.462E-8;
    MODULO.FLUJO_AGUA:=15.6; #Cambiar para cada temp.
  END
INITIAL
  WITHIN PLANT DO
    WITHIN MODULO DO
      FOR Z:=0|+ TO 1 DO
        FOR R:=0|+ TO 1|- DO
          CONC_M(Z,R)=1;
        END
      END
    END
  WITHIN TANK DO
    CONC=1;
  END
END
SOLUTIONPARAMETERS
GPLOT :=ON;
REPORTINGINTERVAL :=900;
OUTPUTLEVEL :=2;
SCHEDULE
CONTINUE FOR 10800
END
```

ARCHIVO DE DATOS (EXP20.RUN)

Experimento 20 - Caudal 10% - Modulo 4

DATA

PLANT.TANK.CONC 1

0	1.000
900	0.97599
1800	0.92654
2700	0.90323
3600	0.87510
5400	0.85180
7200	0.79273
9000	0.73084
10800	0.68663

INTERVALS

1
10800

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.MODULO.CAUDAL
3.36667E-7

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.MODULO.NF
6

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.MODULO.S
1.488

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.MODULO.ESPESOR
4.333E-4

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.MODULO.RI
3.89E-4

PROGRAMA DE ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS**PERVAPORACION.gEST**

***** PERVAPORACION.gEST *****

#Estimación simultánea de Di y Pm para Cloroformo a 40°C en módulos 1-2-3-4

ESTIMATE

PLANT.MODULO.DIFF

1.6E-9 1E-9 2E-9

ESTIMATE

PLANT.MODULO.PM

5E-8 1E-8 1E-6

RUNS

EXP32 1

#MODULO 1

EXP28 1

EXP30-35 1

EXP31-36 1

EXP33-37 1

EXP97 1

#MODULO 2

EXP98 1

EXP99 1

EXP105 1

EXP106 1

EXP21 1

#MODULO 3

EXP22 1

EXP23 1

EXP24 1

EXP25 1

EXP16 1

#MODULO 4

EXP17 1

EXP18 1

EXP26 1

EXP20 1

ARCHIVO DE RESULTADOS DE ESTIMACIÓN
PERVAPORACION.STAT

Final estimate of parameters:

PLANT.MODULO.DIFF : 1.677E-09
PLANT.MODULO.PM : 4.462E-08

sensitivities ON
Run EXP20 , weigth = 1.00

Total contribution to objective function: 6.78686E-04

Time	exp. value	pred. value	deviation	% deviation
0.00	1.0000	1.0000	0.00000E+00	0.00
900.00	0.97599	0.96853	0.74576E-02	0.76
1800.00	0.92654	0.93799	-0.11449E-01	-1.2
2700.00	0.90323	0.90841	-0.51791E-02	-0.57
3600.00	0.87510	0.87976	-0.46619E-2	-0.53
5400.00	0.85180	0.82515	0.26651E-01	3.1
7200.00	0.79273	0.77393	0.18803E-01	2.4
9000.00	0.73084	0.72588	0.49562E-02	0.68
10800.00	0.68663	0.68082	0.58067E-02	0.85

ANEXO 4. FIBRAS HUECAS. BALANCE
EN ESTADO PSEUDO-ESTACIONARIO

Módulos de Fibras Huecas

Resolución analítica del balance de materia en estado pseudo-estacionario

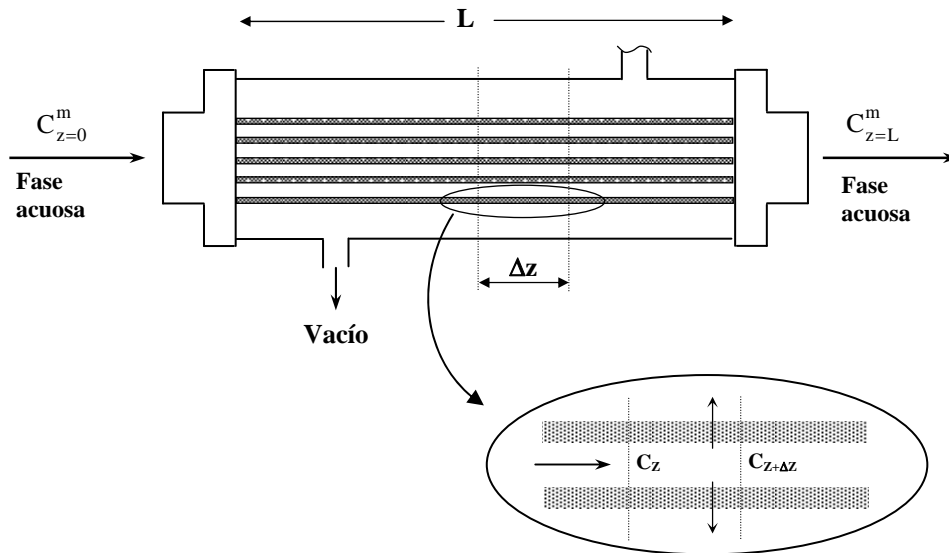


Figura A4.1. Esquema de un módulo de fibras huecas utilizado en pervaporación

Balance de materia para un componente (soluto) de una mezcla binaria, en un elemento diferencial de longitud Δz durante el período de tiempo Δt :

$$\text{Acumulación de soluto durante el período } \Delta t = A_f \Delta z (C_{t+\Delta t} - C_t)$$

$$\text{Velocidad de entrada de soluto} = v A_f C_z$$

$$\text{Velocidad de salida de soluto} = v A_f C_{z+\Delta z}$$

$$\text{Desaparición por permeación} = 2 \pi r \Delta z J$$

Acumulación = Entrada – Salida – Transporte de interfase

$$A_f \Delta z (C_{t+\Delta t} - C_t) = v A_f C_z \Delta t - v A_f C_{z+\Delta z} \Delta t - 2 \pi r \Delta z J \Delta t \quad (\text{A4.1})$$

Dividiendo por $(\Delta z \cdot \Delta t)$ y tomando límites para $\Delta z \rightarrow 0$ y $\Delta t \rightarrow 0$

$$\frac{A_f (C_{t+\Delta t} - C_t)}{\Delta t} = -\frac{v A_f (C_{z+\Delta z} - C_z)}{\Delta z} - 2 \pi r J \quad (\text{A4.2})$$

$$A_f \frac{\partial C^m}{\partial t} = -v A_f \frac{\partial C^m}{\partial z} - 2 \pi r J \quad (\text{A4.3})$$

Expresando el flujo de soluto por medio de un coeficiente de transporte de materia global local:

$$\frac{\partial C^m}{\partial t} = -v \frac{\partial C^m}{\partial z} - \frac{2 \pi r}{\pi r^2} k_{ov,local} * C^m \quad (\text{A4.4})$$

En las fibras se puede suponer estado pseudo-estacionario, es decir:

$$\frac{\partial C^m}{\partial t} \ll -v \frac{\partial C^m}{\partial z} \quad (\text{A4.5})$$

con lo cual el balance al módulo queda expresado como:

$$v \frac{\partial C^m}{\partial z} = \frac{-2 \pi r}{\pi r^2} k_{ov,local} * C^m \quad (\text{A4.6})$$

Separando variables y aplicando los límites de integración:

$$z = 0 \quad C^m = C^T \quad (\text{A4.7})$$

$$z = L \quad C^m = C_{z=L}^m \quad (\text{A4.8})$$

$$\int_{C^T}^{C_{z=L}^m} \frac{dC^m}{C^m} = \frac{-2 \pi r k_{ov,local}}{v \pi r^2} \int_0^L dz \quad (\text{A4.9})$$

$$\ln \frac{C_{z=L}^m}{C^T} = \frac{-2}{r v} k_{ov,local} L \quad \rightarrow \quad C_{z=L}^m = C^T \exp \left[\frac{-2 k_{ov,local} L}{r v} \right] \quad (\text{A4.10})$$

Balance al tanque de mezcla perfecta

$$V^T \frac{dC^T}{dt} = F(C_{ent}^T - C_{sal}^T) \quad (A4.11)$$

Relaciones de conexión:

$$C_{z=0}^m = C_{sal}^T = C^T \quad (A4.12)$$

Balance al punto de mezcla (Figura 4.10)

$$(1 - \alpha)FC^T + \alpha FC_{z=L}^m = FC_{ent}^T \quad (A4.13)$$

Introduciendo la ecuación (A4.10) en la ecuación (A4.13):

$$(1 - \alpha)FC^T + \alpha FC^T \exp\left[\frac{-2L}{r v} k_{ov,local}\right] = FC_{ent}^T \quad (A4.14)$$

$$C_{ent}^T = (1 - \alpha)C^T + \alpha C^T \exp\left[\frac{-2L}{r v} k_{ov,local}\right] \quad (A4.15)$$

$$C_{ent}^T = \left\{1 - \alpha \left[1 - \exp\left(\frac{-2L}{r v} k_{ov,local}\right)\right]\right\} C^T \quad (A4.16)$$

Integración del balance al tanque

$$V^T \frac{dC^T}{C^T} = F \left\{1 - \alpha \left[1 - \exp\left(\frac{-2L}{r v} k_{ov,local}\right)\right] - 1\right\} dt \quad (A4.17)$$

$$\frac{dC^T}{C^T} = \frac{F}{V^T} \alpha \left[\exp\left(\frac{-2L}{r v} k_{ov,local}\right) - 1 \right] dt \quad (A4.18)$$

$$\ln \frac{C^T}{C_0^T} = \frac{\alpha F}{V^T} \underbrace{\left[\exp \left(\frac{-2L}{r v} k_{ov,local} \right) - 1 \right]}_{- \text{pendiente } m} * t \quad (\text{A4.19})$$

$$\text{pendiente } m = \frac{-\alpha F}{V^T} \left\{ \left[\exp \left(\frac{-2L}{r v} k_{ov,local} \right) \right] - 1 \right\} \quad (\text{A4.20})$$

$$k_{ov,local} = \frac{-r v}{2L} \ln \left(1 - \frac{V^T * m}{\alpha F} \right) \quad (\text{A4.21})$$

De esta forma, se puede calcular el coeficiente de transporte de material global local, considerando estado pseudo-estacionario en las fibras, a partir de los valores de las variables operativas y de la pendiente m de la gráfica de $\ln (C_0/C)$ vs. t .

ANEXO 5. CELDA DE FLUJO RADIAL.
BALANCE EN ESTADO PSEUDO-ESTACIONARIO

Celda de membranas planas con flujo radial

Resolución analítica del balance de materia en estado pseudo-estacionario

Se asume:

- ◆ Densidad constante
- ◆ La componente de velocidad $v_z = 0$

Expresando el flujo de soluto por medio de un coeficiente de transporte de materia del tipo "global local", el balance diferencial de materia queda expresado:

$$\cancel{\frac{\partial C}{\partial t}} + v_r \frac{\partial C}{\partial r} + v_z \cancel{\frac{\partial C}{\partial z}} = -\frac{A_m}{V^c} k_l C \quad (A5.1)$$

Considerando un perfil plano de velocidad para la velocidad radial v_r :

$$v_r(r) = \frac{\text{caudal}}{\text{sección de paso}} \quad (A5.2)$$

Sección de paso = $2 \pi r b(r) = 2 \pi r (-0,16 r + 0,0132)$

$$v_r(r) = \frac{F}{2 \pi r (-0,16 r + 0,0132)} \quad (A5.3)$$

Introduciendo la ecuación (A5.3) en la ecuación (A5.1):

$$\frac{F}{2 \pi r (-0,16 r + 0,0132)} * \frac{dC}{dr} = \frac{-\pi R^2}{\frac{1}{3} \pi R^2 * 0,0132} \quad (A5.4)$$

Volumen de un cono

Separando variables e integrando

$$\int_{C_{r=0}}^{C_{r=R}} \frac{dC}{C} = \frac{-3 * k_{ov} * 2 \pi}{0,0132 * F} \int_0^R r * (-0,16 r + 0,0132) dr \quad (A5.5)$$

$$\ln \frac{C_{r=R}}{C_{r=0}} = \frac{-6\pi * k_{ov}}{0,0132 * F} \left(\frac{-0,16 R^3}{3} + \frac{0,0132 R^2}{2} \right) \quad (A5.6)$$

$$C_{r=R} = C_{r=0} * \exp \left[\frac{-6\pi * k_{ov}}{0,0132 * F} \left(\frac{-0,16 R^3}{3} + \frac{0,0132 R^2}{2} \right) \right] \quad (A5.7)$$

siendo $R = 0,07527$ m

$$C_{r=R} = C_{r=0} * \exp \left[-0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \right] \quad (A5.8)$$

Balance al tanque de mezcla perfecta

$$\frac{d(C^T * V^T)}{dt} = F(C_{ent}^T - C_{sal}^T) \quad (A5.9)$$

Aproximando

$$C_{ent}^T = C_{r=R}$$

$$C_{sal}^T = C^T = C_{r=0}$$

$$V^T = cte = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V^T \frac{dC_{r=0}}{dt} = F(C_{r=R} - C_{r=0}) \quad (A5.10)$$

Introduciendo la expresión (A5.8) del balance a la celda plana GFT en la ecuación (A5.10) correspondiente al balance al tanque :

$$\frac{dC_{r=0}}{dt} = \frac{F}{V^T} * C_{r=0} \left[\exp \left(-0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \right) - 1 \right] \quad (A5.11)$$

Separando variables e integrando :

$$\int_{C_0^T}^{C^T} \frac{dC_{r=0}}{C_{r=0}} = \frac{F}{V^T} \left[\exp \left(-0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \right) - 1 \right] * \int_0^t dt \quad (A5.12)$$

$$\ln \frac{C^T}{C_0^T} = \frac{F}{V^T} \left[\exp \left(-0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \right) - 1 \right] * t \quad (A5.13)$$

De los gráficos obtengo Pendiente = $\left(\ln \frac{C_0^T}{C^T} / t \right)$

De allí $\left(\ln \frac{C^T}{C_0^T} / t \right) = - \text{Pendiente}$

$$-PTE = \frac{F}{V^T} \left[\exp \left(-0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \right) - 1 \right] \quad (A5.14)$$

$$\frac{-PTE * V^T}{F} = \exp \left(-0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \right) - 1 \quad (A5.15)$$

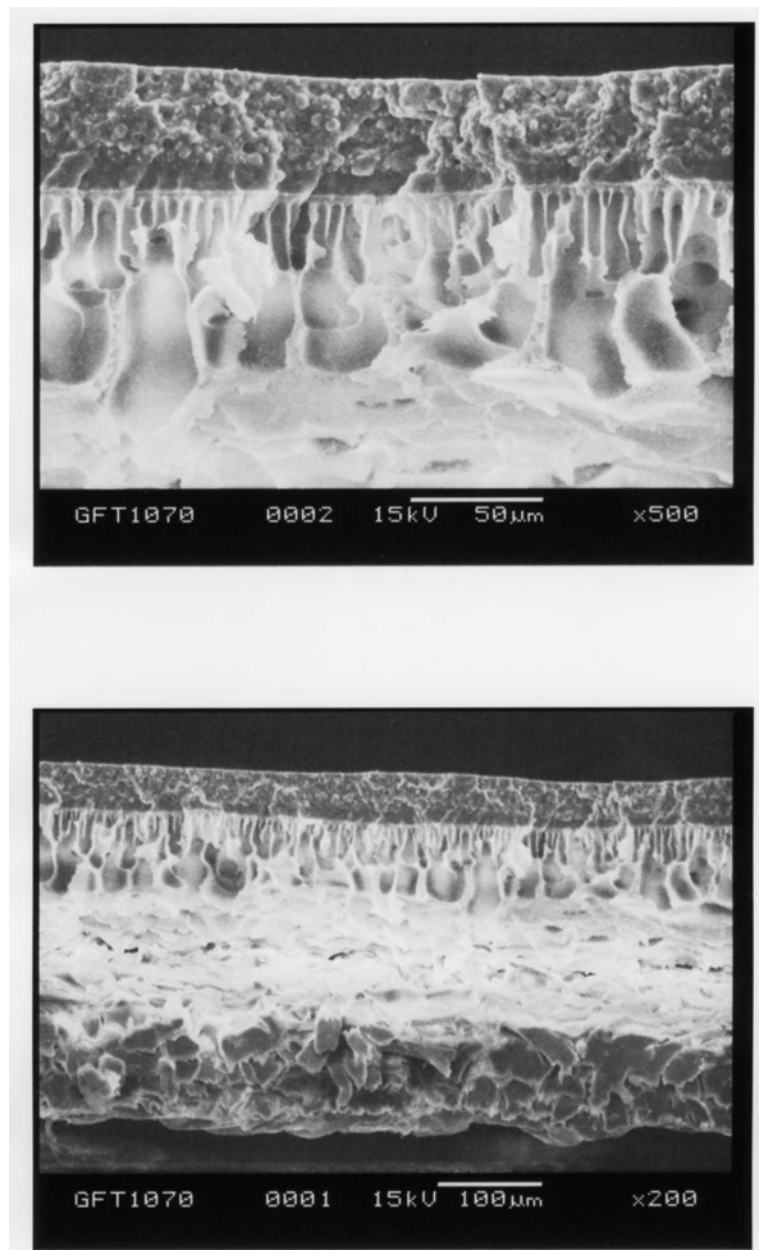
$$1 - \frac{PTE * V^T}{F} = \exp \left(-0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \right) \quad (A5.16)$$

$$\ln \left(1 - \frac{PTE * V^T}{F} \right) = -0,0209185 \frac{k_{ov}}{F} \quad (A5.17)$$

$$k_{ov} = \frac{F * \ln \left(1 - \frac{PTE * V^T}{F} \right)}{-0,0209185} \quad (A5.18)$$

De esta forma, se puede calcular el coeficiente de transporte de material global local, considerando estado pseudo-estacionario en la celda, a partir de los valores de las variables operativas y de la pendiente m de la gráfica de $\ln (C_0/C)$ vs. t .

ANEXO 6. DOCUMENTOS TÉCNICOS



Fotografías SEM (Scanning electron microscope) de la membrana Pervap 1070 (GFT)

Pump selection table

Pump type	Pages	Lubricant	Free-air capacity		Maximum vacuum	Maximum pressure
			cfm	l/min		
Compressors (50 to 125 psi). Application: Provides an air source for pneumatic systems						
Piston	98-99	Dry	0.7 to 6.2	19 to 175	—	50 to 125 psi
Rough vacuum (0 to 29.8" Hg). Applications: Filtration, drying, degassing and evaporation						
Blowers	97	Dry	21 to 42	594 to 1189	9.8 to 39" H ₂ O	—
Diaphragm	79-88	Dry	0.13 to 5.4	3 to 152	14 to 29.8" Hg	4 to 60 psi*
Liquid ring	89	Water	28 to 32	792 to 906	23.6 to 28.7" Hg	—
Metal bellows	82	Dry	0.22 to 1.4	6 to 39	13 to 23" Hg	10 to 25 psi*
Piston	88	Dry	0.21 to 3.6	5 to 101	23 to 27.5" Hg	30 psi*
Rotary vane	88, 90-91	Oil	1.3 to 7.5	36 to 212	20 to 29.8" Hg	25 psi*
Vacuum ejector	83	Dry	0.67 to 11.3	18 to 320	27.5 to 29.6" Hg	—
Water aspirator	83, 89	Water	0.5 to 1.7	14 to 48	29" Hg	—
Medium vacuum (10⁻³ to 1 mm Hg). Applications: Degassing, cryogenics, freeze drying and material research						
Rotary vane	91-92	Oil	1.3 to 11.3	36 to 320	1.5 x 10 ⁻³ mm Hg	—
Scroll	89	Dry	17.5	495	7 x 10 ⁻³ mm Hg	—
High/ultra-high vacuum (10⁻¹⁰ to 10⁻⁴ mm Hg). Applications: Mass spectroscopy, sputtering, electron microscopy evaporation coating, nuclear fusion and space simulation						
Rotary vane	91-92	Oil	0.65 to 14.7	18 to 416	7.6 x 10 ⁻⁶ mm Hg	—
Turbomolecular	93	Dry	240 l/s		3.75 x 10 ⁻¹⁰ mm Hg	—

*Pressure values given apply only to vacuum pumps/compressors.

Vacuum/Pressure Conversion Table

Absolute vacuum				Relative vacuum	
torr/mm Hg	mbar	psia	atm	% vacuum	" Hg
760	1013	14.696	1.0	0.0	0.0
750	1000	14.5	0.987	1.3	0.42
500	667	9.7	0.658	34	10.22
400	533	7.7	0.526	47	14.22
300	400	5.8	0.395	61	18.12
200	267	3.9	0.264	74	22.07
100	133.3	1.93	0.132	87	25.98
70	93.4	1.35	0.0921	90.8	27.16
50	66.7	0.97	0.0658	93.5	27.95
25.4	33.8	0.4912	0.034	96.6	28.92
10	13.33	0.193	0.0132	98.7	29.53
1	1.33	1.934 x 10 ⁻²	1.32 x 10 ⁻³	99.9	29.88
0.1	0.133	1.93 x 10 ⁻³	1.32 x 10 ⁻⁴	99.99	29.916
1 x 10 ⁻²	1.33 x 10 ⁻²	1.93 x 10 ⁻⁴	1.32 x 10 ⁻⁵	99.999	29.9196
1 x 10 ⁻³	1.33 x 10 ⁻³	1.93 x 10 ⁻⁵	1.32 x 10 ⁻⁶	99.9999	29.91996
1 x 10 ⁻⁴	1.33 x 10 ⁻⁴	1.93 x 10 ⁻⁶	1.32 x 10 ⁻⁷	—	29.91999

1 bar = 14.5 psi
1 cubic foot = 28.32 liters

1 micron (1μ) = 0.001 mm
(29.92 - " Hg) x 25.4 = torr/mm Hg

1" H₂O = 0.0361 psi
1" H₂O = 0.0735" Hg

Type	Flowrate	Pressure	Self Priming	Pulseless flow	Viscous fluids	Particulate matter	Run dry	Advantages
Bellows	0.09 gph to 12.5 gpm 5.6 ml/min to 47 l/min	70 psi 4.8 bar	good	poor	fair	yes	yes	Handles particulates, all Teflon models available
Centrifugal	3 to 145 gpm 11 to 550 l/min	70 psi 5 bar	poor	excellent	poor	no	no	Low cost, high flowrates
Diaphragm	To 85 gph To 5.4 l/min	1000 psi 69 bar	good	poor	fair	no	yes	High accuracy, ideal for process control
Double-Diaphragm	1.4 to 44gpm 5.3 to 167 l/min	225 psi 15.5 bar	excellent	fair	excellent	yes	yes	Good for high-viscosity and particulate applications
Drum	4.5 to 40 gpm 17 to 150 l/min	75 ft H ₂ O (32psi) 2.2 bar	poor	excellent	good	no	no	Insert directly into drums and containers
Flexible Impeller	2.7 to 22 gpm 10 to 83 l/min	30 psi 2 bar	good	excellent	fair	no	no	Low cost utility pump, sanitary models available
Gear	0.85 gph to 11.3 gpm 54 ml/min to 43 l/min	125 psi 9 bar	poor	excellent	good	no	no	Pulseless flow, can be used for metering
Hand	1 to 48 gpm 3.8 to 180 l/min	n/a	good	poor	fair	no	no	Economical, nonelectric
Peristaltic (Tubing)	To 6.7gpm To 25 l/min	45 psi 3 bar	excellent	poor	excellent	yes	yes	Noncontaminating, wide variety of tubing, dispensing models available
Piston	To 20.5 gph To 1.3 l/min	5000 psi 345 bar	good	poor	fair	no	yes	High pressure and accuracy, good for HPLC
Progressing cavity	0.70 gph to 13 gpm 44 ml/min to 49 l/min	350 psi 24 bar	fair	excellent	excellent	yes	no	Excellent for pulseless flows with viscous fluids, sanitary models available
Rotary lobe	To 13 gpm To 49 l/min	100 psi 6.9 bar	fair	excellent	excellent	no	yes	For high viscosity fluids, high pressure and pulseless flow
Rotary vane	0.75 to 4.3 gpm 2.8 to 16 l/min	240 psi 16.6 bar	fair	very good	fair	no	no	High pressure and pulseless flow
Syringe	To 2.3 gph To 2.3 gph 0.2 µl/min to 147 ml/min	40 psi 2.8 bar	n/a	excellent	poor	no	yes	Very low flow rates, good metering capabilities
Submersible	20 to 80 gpm 75 to 300 l/min	26 ft H ₂ O (11 psi) 0.8 bar	poor	excellent	poor	no	no	Empty tanks and sumps