

6  
2EJ



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

"CAMBIOS DE VISCOSIDAD DURANTE LA  
CONCENTRACION POR ULTRAFILTRACION EN UN  
MODULO DE FIBRAS HUECAS DE SOLUCIONES  
MACROMOLECULARES NEWTONIANAS"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA EN ALIMENTOS**

**P R E S E N T A :**

**ANA CORNEJO ROMERO**

ASESOR: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1999

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

270141



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



VERDAD NACIONAL  
AUTONOMIA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Cambios de viscosidad durante la concentración por ultrafiltración en un módulo de fibras huecas de soluciones macromoleculares newtonianas.

que presenta la pasante: Ana Conejo Romero  
con número de cuenta: 8906425-0 para obtener el TITULO de:  
Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 4 de diciembre de 199 8

PRESIDENTE I.B.Q. Fernando Beristain

VOCAL I.B.Q. Norma B. Casas Alencaster

SECRETARIO Dr. Alberto Tecante Coronel

PRIMER SUPLENTE I.A. Laura M. Cortazar Figueroa

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Ma. de la Luz Zambrano Zaragoza

*A mi familia:*

*Por su apoyo incondicional, su  
paciencia, su perseverancia; pero,  
sobre todo por el amor que me han  
brindado.*

## *AGRADECIMIENTOS*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todas las oportunidades que me brindó durante mi estancia en ella, por haberme formado profesionalmente y por reunir a gente extraordinaria.*

*Al Dr. Alberto Tecante Coronel por su apoyo y paciencia la elaboración de esta tesis.*

*A la I.B.2. Norma Casas Alencaster.*

# ÍNDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE DE CUADROS.	i
ÍNDICE DE FIGURAS.	ii
NOMENCLATURA.	iv
RESUMEN.	vii
INTRODUCCIÓN.	1
OBJETIVOS.	3
<b>Capítulo 1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.</b>	4
1.1. Ultrafiltración.	5
a) Principio de operación.	8
1.2. Fenómenos de transporte asociados a la ultrafiltración.	10
a) Transferencia de cantidad de movimiento.	11
b) Transferencia de masa.	16
1.2.1 Modelos que describen del comportamiento del flux de permeado, con respecto a la diferencia de presión radial.	18
a) Modelo de la capa gel polarizada.	19
b) Modelo de la resistencia.	23
c) Modelo de la presión osmótica.	23
d) Modelo en función de la viscosidad y del coeficiente de transferencia de masa.	24
1.2.2 Comportamiento al flujo del permeado y del retenido.	25
1.3. Macromoléculas y métodos empleados para su cuantificación en procesos de ultrafiltración.	28
1.3.1. Métodos empleados para cuantificar macromoléculas.	30
a) Métodos de cuantificación específica.	31
Aplicación a polisacáridos.	31
Aplicación a proteínas.	32
b) Métodos de cuantificación indirecta.	33
Aplicación a polisacáridos.	33
1.3.2. Método alternativo para cuantificación de macromoléculas.	37
a) Viscosidad.	39
b) Viscosimetría.	40
<b>Capítulo 2. DESARROLLO METODOLOGICO.</b>	42
2.1. Cuadro metodológico.	44
2.2. Desarrollo experimental.	45
a) Etapa I. Comprobación de que la velocidad axial es únicamente función de la diferencia de presión axial así como su relación con el flux de permeado en modo recirculación, para establecer las condiciones de concentración.	45
b) Etapa II. Determinación el cambio de concentración de soluto y de viscosidad de los retenidos en función del tiempo de ultrafiltración, para las distintas diferencias de presión axial en modo concentración.	50
<b>Capítulo 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.</b>	55
<b>CONCLUSIONES.</b>	95

REFERENCIAS.	96
ANEXOS.	
Anexo 1. Datos técnicos del sistema de ultrafiltración.	98
Anexo 2. Presiones de entrada y salida para el cálculo de diferencias de presión radial.	100
Anexo 3. Técnica de limpieza para el ultrafiltro.	101
Anexo 4. Viscosidades de retenidos.	104

## ÍNDICE DE CUADROS

	Página
Capítulo 1	
Cuadro 1.1. Operaciones de separación basadas en el empleo de membranas (Ho y Sirkar, 1992).	5
Cuadro 1.2. Ecuaciones comúnmente empleadas en la ultrafiltración.	19
Cuadro 1.3. Comportamiento al flujo de retenidos.	27
Cuadro 1.4. Proteínas, enzimas y polisacáridos separados por ultrafiltración.	29
Cuadro 1.5. Aplicación de la ultrafiltración en la industria de alimentos.	30
Cuadro 1.6. Ventajas y desventajas de algunos métodos utilizados en la determinación de la concentración de polisacáridos (Egan <i>et al.</i> , 1993; Dubois, <i>et al.</i> , 1956; Toral, 1973).	34
Cuadro 1.7. Ventajas y desventajas de algunos métodos empleados en la determinación de la concentración de proteínas (Egan <i>et al.</i> , 1993; Scopes, 1994).	35
Cuadro 1.8. Métodos de cuantificación macromolecular en experimentos de ultrafiltración.	36
Capítulo 2	
Cuadro 2.1. Combinaciones de diferencias de presión.	46
Capítulo 3	
Cuadro 3.1. Resistencia intrínseca de la membrana, después de las limpiezas.	62
Cuadro 3.2. Velocidades axiales (m/s).	73
Cuadro 3.3. Velocidades de cizalla en los retenidos ( $s^{-1}$ ).	75
Cuadro 3.4. Números de Reynolds en los retenidos.	79

# ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Capítulo 1	
• Figura 1.1. Procesos de separación por membranas (Walas,1990).	6
Figura 1.2. Proceso de ultrafiltración en una fibra hueca.	9
Figura 1.3. Cilindro Krogh (fibra hueca).	12
Figura 1.4. Perfil de velocidades en dirección axial.	12
Figura 1.5. Sección transversal de una membrana de ultrafiltración.	14
Figura 1.6. Perfil de concentración en dirección axial.	16
Figura 1.7. Flux vs presión transmembranal para distintos tipos de soluciones.	17
Figura 1.8. Esquema de la concentración de polarización durante la ultrafiltración de solutos coloidales y macromoleculares.	21
Figura 1.9. Esquema del viscosímetro Ostwald.	41
Capítulo 2.	
Figura 2.1. Flux de permeado vs diferencia de presión radial.	48
Capítulo 3.	
Figura 3.1-1.a Flux de permeado vs tiempo, agua destilada a $\Delta P_z = 68.93$ kPa y $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	56
Figura 3.1-1.b Flux de permeado vs tiempo, agua destilada a $\Delta P_z = 82.72$ kPa y $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	56
Figura 3.1-2.a Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica al 1% p/p, $\Delta P_z = 68.93$ kPa y $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	57
Figura 3.1-2.b Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica al 1% p/p, $\Delta P_z = 82.72$ kPa y $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	57
Figura 3.1-3.a Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica al 2% p/p, $\Delta P_z = 68.93$ kPa y $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	58
Figura 3.1-3.b Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica al 2% p/p, $\Delta P_z = 82.72$ kPa y $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	58
Figura 3.2. Efecto de $\Delta P_R$ con distintas $\Delta P_z$ en el flux de permeado de agua destilada a $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	60
Figura 3.3. Efecto del ensuciamiento en el flux de permeado de agua destilada a $\Delta P_z = 68.93$ kPa y $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	61
Figura 3.4. Efecto de $\Delta P_R$ con distintas $\Delta P_z$ en el flujo volumétrico de retenido de agua destilada a $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	64
Figura 3.5. Efecto de $\Delta P_z$ con distintas $\Delta P_R$ en el flujo volumétrico de retenido de agua destilada a $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	65
Figura 3.6. Efecto de $\Delta P_R$ con distintas $\Delta P_z$ en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábica al 1% a $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	68
Figura 3.7. Efecto de $\Delta P_z$ con distintas $\Delta P_R$ en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábica al 1% a $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	69

Figura 3.8.	Efecto de $\Delta P_R$ con distintas $\Delta P_Z$ en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábica al 2% a $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	71
Figura 3.9.	Efecto de $\Delta P_Z$ con distintas $\Delta P_R$ en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábica al 2% a $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	72
Figura 3.10.	Comportamiento del flujo volumétrico de retenido, en función del cambio de concentración de goma arábica, a distintas $\Delta P_Z$ .	74
Figura 3.11.	Número de Reynolds en función de $\Delta P_Z$ a diferentes concentraciones de soluto.	76
Figura 3.12.	Efecto de $\Delta P_R$ con distintas $\Delta P_Z$ en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica al 1% a $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	78
Figura 3.13.	Efecto de $\Delta P_R$ con distintas $\Delta P_Z$ en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica al 2% a $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	80
Figura 3.14.	Efecto de $\Delta P_R$ en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica a distintas concentraciones de soluto en el retenido, $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	81
Figura 3.15.	Efecto de la concentración de soluciones acuosas de goma arábica en la viscosidad a $T=25^\circ\text{C}$ .	84
Figura 3.16.	Efecto del tiempo de ultrafiltración en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica con concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, a $\Delta P_R=120.6\text{kPa}$ y $T=25^\circ\text{C}$ .	85
Figura 3.17.	Efecto del tiempo de ultrafiltración en la concentración del retenido a distintas $\Delta P_Z$ , concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, y $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	88
Figura 3.18.	Efecto del tiempo de ultrafiltración en la viscosidad del retenido a distintas $\Delta P_Z$ , concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, y $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	89
Figura 3.19.	Log viscosidad de los retenidos vs tiempo de ultrafiltración, concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, y $T=25^\circ\text{C}$ .	90
Figura 3.20.	Efecto de la concentración soluto en la viscosidad de los retenidos, obtenidos en las distintas pruebas de concentración.	92
Figura 3.21.	Viscosidad experimental vs viscosidad estimada con la ecuación estándar $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .	93

# NOMENCLATURA

A	Area de sección transversal del cilindro.	$m^2$
<b>A</b>	Constante de la Ecuación 22 y 24.	$mm^2 s^{-1}$
Am	Permeabilidad del medio poroso.	$m^{-1}$
<b>B</b>	Constante de la Ecuación 22.	$mm^2$
°Bx	Concentración de sólidos solubles en grados Brix.	
C	Concentración de soluto.	$kg \cdot m^{-3}$
C <sub>B</sub>	Concentración de soluto en el seno de la solución.	$kg \cdot m^{-3}$
C <sub>G</sub>	Concentración de soluto en la capa límite (en la pared de la fibra hueca).	$kg \cdot m^{-3}$
C <sub>Proteína</sub>	Concentración de soluto expresado como porcentaje de proteína.	
C <sub>Sólidos</sub>	Concentración de soluto expresado como porcentaje de sólidos.	
C <sub>w</sub>	Concentración de soluto en la superficie de la membrana.	$kg \cdot m^{-3}$
C <sub>w,lim</sub>	Concentración de soluto en la superficie de la membrana cuando se alcanza el flux límite.	$kg \cdot m^{-3}$
$\frac{dC}{dx}$	Gradiente de concentración sobre un elemento diferencial en la capa límite.	$kg \cdot m^{-4}$
D	Diámetro de la fibra.	m
<b>D</b>	Difusividad.	$m^2 \cdot s^{-1}$
J	Flux de permeado.	$L \cdot min^{-1} \cdot m^2$
J <sub>lim</sub>	Flux de permeado límite.	$L \cdot min^{-1} \cdot m^2$
J <sub>s</sub>	Flux de soluto.	$L \cdot min^{-1} \cdot m^2$
g	Constante de aceleración por gravedad	$m \cdot s^{-2}$
h	Diferencia de altura entre las superficies del líquido del recipiente superior e inferior del viscosímetro capilar.	m
k	Coficiente de transferencia de masa.	$L \cdot min^{-1} \cdot m^2$
ko	Coficiente de transferencia de masa en el seno del retenido (ecuación 14 y 15).	$L \cdot min^{-1} \cdot m^2$
L	Longitud del fibra.	m
L <sub>CA</sub>	Longitud del capilar del viscosímetro.	m
M <sub>P</sub>	Flujo másico de permeado.	$kg \cdot s^{-1}$
M <sub>R</sub>	Flujo másico de retenido.	$kg \cdot s^{-1}$
m	Pendiente de línea recta.	
m <sub>1</sub>	Masa del recipiente.	kg

$m_2$	Masa del recipiente y la muestra.		kg
$N_F$	Número de fibras.		
$P_E$	Presión de entrada.		kPa
$P_P$	Presión del lado del permeado.		kPa
$P_R$	Presión del lado del retenido.		kPa
$P_S$	Presión de salida.		kPa
$Q_0$	Flujo volumétrico en la entrada en una fibra.		$m^3s^{-1}$
$Q_F$	Flujo volumétrico en cada fibra en dirección axial.		$L \cdot min^{-1}$
$Q_Z$	Flujo volumétrico en dirección axial.		$L \cdot min^{-1}$
$r$	Coordenada cilíndrica correspondiente a la dirección radial.		m
$R$	Radio interno de la fibra.		m
$Re$	Número de Reynolds.	$Re = \frac{D \langle V_z \rangle \rho}{\mu}$	
$R_m$	Resistencia del medio poroso.		m
$R_G$	Resistencia debida a la capa gel polarizada.		
$r_p$	Radio del poro.		m
$R_S$	Resistencia debida al soluto.		
$sg$	Densidad específica.		
$t$	Tiempo.		s
$V$	Volumen del viscosímetro.		$m^3$
$V_0$	Velocidad de permeación a la entrada del canal.		$m \cdot s^{-1}$
$V_{max}$	Velocidad máxima.		$m \cdot s^{-1}$
$\langle V_z \rangle$	Velocidad promedio en dirección axial.		$m \cdot s^{-1}$
$z$	Coordenada cilíndrica correspondiente a la dirección axial.		
$\Delta P_0$	Caida de presión en dirección axial en el capilar del viscosímetro.		kPa
$\Delta P_R$	Caida de presión transmembranal, caída de presión en dirección radial de la fibra hueca.		kPa
$\Delta P_T$	Caída de presión total	$\Delta P_T = \Delta P_R + \Delta \pi$	kPa
$\Delta P_{TM}$	Caida de presión transmembranal, caída de presión en dirección radial de la fibra hueca	$\Delta P_{TM} = \frac{(P_E + P_S)}{2}$	kPa
$\Delta P_Z$	Caida de presión axial	$\Delta P_Z = \Delta P_E - \Delta P_S$	kPa
$\Delta r$	Diferencia entre radio interno y externo de la fibra espesor de la fibra hueca.		m
$\Delta x$	espesor de la piel de la membrana.		m

## LETRAS GRIEGAS

$\alpha$	Constante de la ecuación 1.	
$\gamma$	Rapidez de cizalla.	$s^{-1}$
$\Delta\pi$	Diferencia de presión osmótica.	Pa
$\delta$	Espesor de la capa límite.	m
$\epsilon$	Porosidad de la membrana.	
$\eta$	Viscosidad absoluta.	$Pa \cdot s$
$\mu_{EXP}$	Viscosidad experimental de retenido.	$mPa \cdot s$
$\mu_{CAL}$	Viscosidad calculada de retenido.	$mPa \cdot s$
$\mu$	Viscosidad absoluta para fluido Newtoniano.	$Pa \cdot s$
$\mu_B$	Viscosidad de la solución en el seno retenido.	$Pa \cdot s$
$\mu_G$	Viscosidad del fluido en la capa límite.	$Pa \cdot s$
$\mu_W$	Viscosidad de la solución en la pared de la membrana	$Pa \cdot s$
$\nu$	Viscosidad cinemática.	$cSt$
$\pi$	Constante.	
$\pi$	Presión osmótica.	Pa
$\pi_R$	Presión osmótica de solutos retenidos.	Pa
$\pi_P$	Presión osmótica del lado del permeado.	Pa
$\pi_R$	Presión osmótica del lado del retenido.	Pa
$\theta$	Coordenada cilíndrica correspondiente a la dirección angular.	
$\rho$	Densidad.	$kg \cdot m^{-3}$
$\sigma$	Esfuerzo de cizalla.	Pa

## RESUMEN

En el presente trabajo se realiza la concentración por ultrafiltración de soluciones de goma arábica a diferentes condiciones de operación (diferencias de presión axial de 68.98, 82.72, 96.50 y 103.42 kPa).

El principal objetivo de esta investigación fue determinar el cambio de viscosidad del retenido durante el proceso de concentración, para probar que la determinación de ésta es un método apropiado de cuantificación macromolecular indirecta en experimentos de ultrafiltración.

Las condiciones de operación, se establecieron después de hacer dos demostraciones. Primero se demostró que las variaciones en la diferencia de presión transmembranal no tuvieron ningún efecto sobre la velocidad axial promedio cuando la diferencia de presión axial fue constante. Posteriormente se demostró que las velocidades axiales promedio fueron significativamente diferentes con cada una de las diferencias de presión axiales. Una vez realizadas tales demostraciones se consideró conveniente utilizar sólo una diferencia de presión transmembranal.

La concentración de las soluciones newtonianas se realizó de 1 a 2% y de 2 a 4% (p/p) con una diferencia de presión transmembranal de 120.6 kPa y con cuatro diferencias de presión axial. El intervalo de viscosidades fue de 1 a 4 mPa·s.

El método de cuantificación directa utilizado para contrastar los resultados de viscosidad fue el de sólidos totales. En ambos métodos, la precisión fue buena, ya que los coeficientes de variación no excedieron el 5%.

La contrastación consistió en comparar los valores de viscosidad de los retenidos con los valores de viscosidad estimados a partir de una curva estándar (viscosidad vs concentración de sólidos totales).

De dicha comparación se obtuvo un error relativo promedio de 1.7%, lo que nos indica que la exactitud de la viscosidad como método de cuantificación indirecto es adecuado.

Además, se hizo una regresión lineal entre los valores de viscosidades obtenidas experimentalmente y la estimadas con la curva estándar. A pesar de que los primeros valores fueron ligeramente superiores a los segundos (4% aproximadamente), es muy claro que los valores de viscosidad se ajustaron a la curva estándar independientemente de las condiciones de flujo axial.

## INTRODUCCION

La ultrafiltración (UF) es un proceso de separación mecánica utilizado para concentrar macromoléculas por medio de membranas selectivas (Tejada *et al.*, 1995).

Actualmente, la Industria de Alimentos la aprovecha en la producción de macromoléculas de importancia comercial, ya que en algunos casos, ha complementado o reemplazado métodos tradicionales de separación y concentración, además, se ha implementado como una operación previa al secado por aspersion en materiales con humedad excesiva (O'Sullivan, 1984; Bemberis y Neely 1979).

La concentración de proteínas del suero láctico, gelatina, clara de huevo y pectina; la purificación de agua; la clarificación de cerveza y de jugos de frutas; el desgomado del aceite comestible; la separación y concentración de biopolímeros como dextrana, xantana, pululana, entre otras son algunas de las aplicaciones típicas de la UF. La diversidad de estas aplicaciones se debe a que dicho proceso reduce la pérdida de calidad de los materiales biológicos -desnaturalización de proteínas por termosensibilidad- y aumenta la capacidad de recuperación o purificación.

En la actualidad, las líneas de investigación en UF se enfocan principalmente en aspectos tecnológicos e ingenieriles. En los primeros, se encuentran estudios de rentabilidad, incrustación de soluto en la membrana y empleo de materiales resistentes a condiciones extremas -pH u oxidantes- siendo más común la comparación de propiedades y características de calidad de productos obtenidos por UF con respecto a los obtenidos por métodos tradicionales de separación (Baken *et al.*, 1991; Johns y Noor, 1991; Marshall *et al.*, 1993, y Welsch *et al.*, 1995).

En los segundos, se estudia el efecto de las propiedades fisicoquímicas y reológicas del retenido en la transferencia de masa y recientemente, las relaciones que describen los patrones de flujo en las unidades de ultrafiltración (Bruning, 1989; Labecki *et al.*, 1995).

Sin embargo, en el aspecto tecnológico se ha descuidado la investigación relacionada con el seguimiento de la concentración macromolecular durante la UF, para inspeccionar o regular el proceso. Aunque existen muchos métodos para determinar la concentración de soluciones macromoleculares, pocos pueden emplearse para hacer un seguimiento

del proceso, ya que presentan desventajas tales como especificidad (Lowry y polarimetría), grandes requerimientos de tiempo (sólidos totales), uso de reactivos peligrosos (Kjeidhal, Dubois) o grandes costos (Cromatografía HPL).

Una alternativa propuesta en esta investigación es hacer un seguimiento del cambio de concentración por medio del cambio de viscosidad, aprovechando la variación de las propiedades funcionales de soluciones macromoleculares cuando se modifica la concentración, específicamente la capacidad de retención de agua para formar soluciones de alta viscosidad a bajas concentraciones (Johns y Noor, 1991).

Las ventajas de utilizar la viscosidad como indicador de la concentración macromolecular es que puede evaluarse rápidamente, es una prueba no destructiva y si se implementa la instrumentación necesaria se puede obtener una respuesta ininterrumpida (Stanford y Faeron, 1961).

El trabajo consideró dos etapas:

La primera, tuvo la finalidad de comprobar que la velocidad axial fuera únicamente función de la diferencia de presión axial así como su relación con el flux de permeado para establecer las condiciones de concentración.

En la segunda, se determinó el cambio de concentración de soluto y de viscosidad de los retenidos debido al tiempo de concentración con diferentes condiciones de operación, con el equipo trabajando en modo de concentración; para conocer si la viscosidad puede emplearse para cuantificación indirecta de macromoléculas con mayores ventajas que los métodos disponibles.

**Objetivo General:**

Determinar la variación de la concentración de soluto en el retenido mediante determinaciones de viscosidad a diferentes tiempos y diferencias de presión axial, durante la ultrafiltración de soluciones macromoleculares newtonianas.

**Hipótesis:**

La viscosidad puede usarse como medio indicador con respecto al tiempo del cambio de la concentración de solutos macromoleculares, cuando éstos se separan por ultrafiltración.

**Objetivos Particulares:**

1. Evaluar el comportamiento del flujo volumétrico del retenido y del flux de permeado en función de la diferencia de presión radial; haciendo variaciones en la diferencia de presión axial y en la concentración de soluciones de goma arábica en modo de recirculación.
2. Determinar el cambio de la concentración de soluto y de viscosidad en los retenidos obtenidos a diferentes tiempos de ultrafiltración, para distintas diferencias de presión axial en modo de concentración.

# Capítulo 1.

## GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

Un proceso de separación por membranas tiene dos corrientes principales, la alimentación y el permeado, ambas son fluidas y están separadas por una membrana semipermeable.

La primera corriente, la alimentación, es una mezcla homogénea o una solución de diferentes especies moleculares. La segunda, el permeado es el disolvente o una solución. Ambas pueden ser líquidas, gaseosas o combinaciones de éstas tal como se muestra en el cuadro 1.1. Además, las dos corrientes suelen combinarse (Geankoplis, 1995; Ho y Sirkar, 1992; Ullman, 1990).

La membrana puede ser sólida, líquida o un gel, homogénea o heterogénea, de estructura simétrica o asimétrica, neutral, acarreador con cargas positivas o negativas o tener grupos funcionales con uniones específicas. La membrana casi siempre es de menor espesor comparada con las dimensiones de las corrientes principales, por tal motivo en algunos casos se le llama interfase. Las fibras huecas y las membranas líquidas de emulsión son excepciones, ya que el espesor de la membrana es del orden de magnitud de una de las corrientes principales (Ho y Sirkar, 1992; Ullmann, 1990).

La membrana restringe el transporte de algunas especies moleculares de la alimentación de manera específica, actúa como una barrera semipermeable que previene el flujo normal hidrodinámico y controla la cantidad de movimiento entre las dos corrientes.

Las separaciones por membranas con dos corrientes líquidas y una membrana sólida, se diferencian entre sí por el tamaño de molécula retenida y por la magnitud de la fuerza impulsora (presión), ver Figura 1.1. Los solutos que se pueden separar con estos procesos van desde iones hasta micropartículas en suspensión, solutos o partículas visibles únicamente por microscopía.

Cuadro 1.1. Procesos de separación basadas en el empleo de membranas (Ho y Sirkar, 1992)

CORRIENTE 1 (alimentación)	MEMBRANA	CORRIENTE 2 (Permeado)	PROCESO
Gas	Membrana sólida	Gas	Permeación de gas
Líquido	Membrana sólida	Gas (vapor)	Pervaporación
Líquido	Membrana sólida	Líquido miscible	Diálisis, Ósmosis inversa, Ultrafiltración y microfiltración
Líquido	Membrana gel	Líquido	Cromatografía de permeación en gel
Líquido	Membrana líquida de emulsión	Líquido	Membrana líquida de emulsión
Líquido	Membrana sólida	Líquido inmiscible	Extracción por solventes

### 1.1. Ultrafiltración.

El término ultrafiltración se aplica a un proceso de separación por membranas en el que participan dos corrientes líquidas y una membrana sólida, la cual separa solutos de grandes pesos moleculares de su disolvente (agua generalmente) debido a un gradiente de presiones.

La membrana de ultrafiltración restringe el transporte de solutos cuyo peso molecular se encuentra en el intervalo de 300 a 500,000 Daltons ó de 10 a 1000 Å. Los solutos que se encuentran en dicho intervalo son grasas, coloides, macromoléculas solubles (albúminas lácteas, séricas y de huevo, así como proteínas y polisacáridos), sílica coloidal, virus, pirógenos, carbón mineral, sustancias en dispersiones coloidales, microorganismos, enzimas, entre otros, ver Figura 1.1 (Debra, y Cheryan, 1980; Ho y Sirkar, 1992; Bemberis y Neely 1979).

La selección de una membrana para ultrafiltración esta basada principalmente en su peso molecular de corte (MWC, molecular weight cut off), que se refiere al peso molecular de una proteína globular que es retenida por la membrana en un noventa por ciento (Ho y Sirkar, 1992; Porter, 1979).

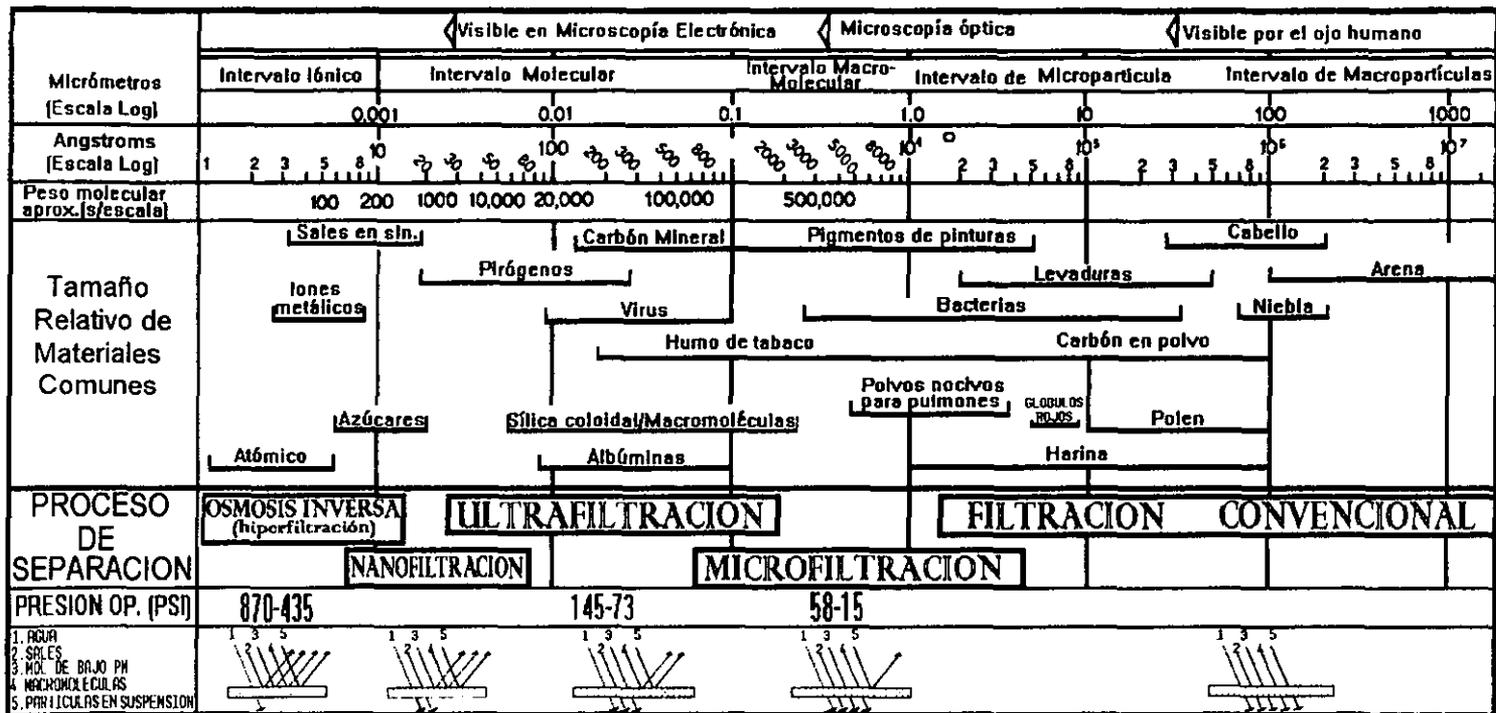


Figura 1.1. Procesos de separación por membranas (Walas, 1990)

Las membranas de ultrafiltración en un proceso industrial se agrupan en una unidad o módulo de ultrafiltración. Este debe proporcionar soporte mecánico a la membrana, una distribución uniforme y una velocidad de flujo adecuada en las dos corrientes principales, con una caída de presión mínima (Michaels, 1968).

Los tipos de unidades de ultrafiltración disponibles son de dos diseños básicos:

#### Módulos de tubos y carcaza.

1. Unidades tubulares. Constituidas por varias fibras en forma de tubos con diámetro interno mayor a 10 mm, fijadas por los extremos en una carcaza. Estas son utilizadas para fluidos de viscosidades grandes y para obtener niveles mayores de concentración macromolecular.
2. Unidades o cartuchos de fibras huecas. Las membranas de ultrafiltración son tubos angostos fijados con resina epóxica a los extremos de la carcaza, una unidad puede contener mas de 200 fibras con diámetros aproximados a 1.3 mm, por lo que tienen mayor relación área/volumen en comparación con las anteriores.

#### Arreglos de hojas.

1. Unidades del tipo marcos y placas. El arreglo de las membranas es muy parecido al de los filtros convencionales de marcos y placas. Este tipo de arreglo es muy utilizado para alimentaciones de viscosidades grandes y son las unidades que presentan menor relación área/volumen.
2. Unidades de hoja enrollada. Consisten de una membrana sumamente grande, arreglada en espiral, conteniendo espacios para el paso de la alimentación y del permeado. Este tipo de unidades tiene mayor relación área/volumen comparada con las unidades de marcos y placas y las tubulares. La alimentación en estas unidades no debe contener partículas en suspensión.
3. Hoja plegada. Sus características y requerimientos son similares a los módulos de hoja enrollada en espiral, solo que el arreglo es plegado.

Un sistema de ultrafiltración además de incluir la unidad de ultrafiltración, se constituye de un tanque de alimentación, una bomba y la instrumentación para regular los flujos por medio de la presión.

El uso de estos sistemas depende de las características de la alimentación y del permeado requerido (Cheryan, 1986, Tejada *et al*, 1995).

### a) Principio de operación

Operacionalmente la ultrafiltración es un proceso simple. La solución de alimentación es bombeada a la unidad o módulo de ultrafiltración, así la solución fluye a presión sobre la superficie de la membrana. Paralelamente a este hecho, se crea una diferencia de presiones tanto a lo largo de la fibra como en la sección transversal de la misma, generando una región de alta presión (interior de la membrana) y otra de baja presión (exterior de la membrana).

La presión creada por la bomba proporciona la fuerza motriz para transportar la solución a lo largo de la fibra. La diferencia de presión en la sección transversal es responsable de la separación de componentes de bajo peso molecular y de la concentración, purificación o fraccionación de solutos de alto peso molecular en solución, sin que ocurra algún cambio de fase.

Los pequeños solutos y el disolvente que pasan a través de la membrana son colectados en la corriente llamada "permeado", mientras que las especies retenidas en el interior de la misma junto con el disolvente restante, constituyen la corriente llamada "retenido o concentrado" (Cheryan *et al*, 1986; Michaels, 1968).

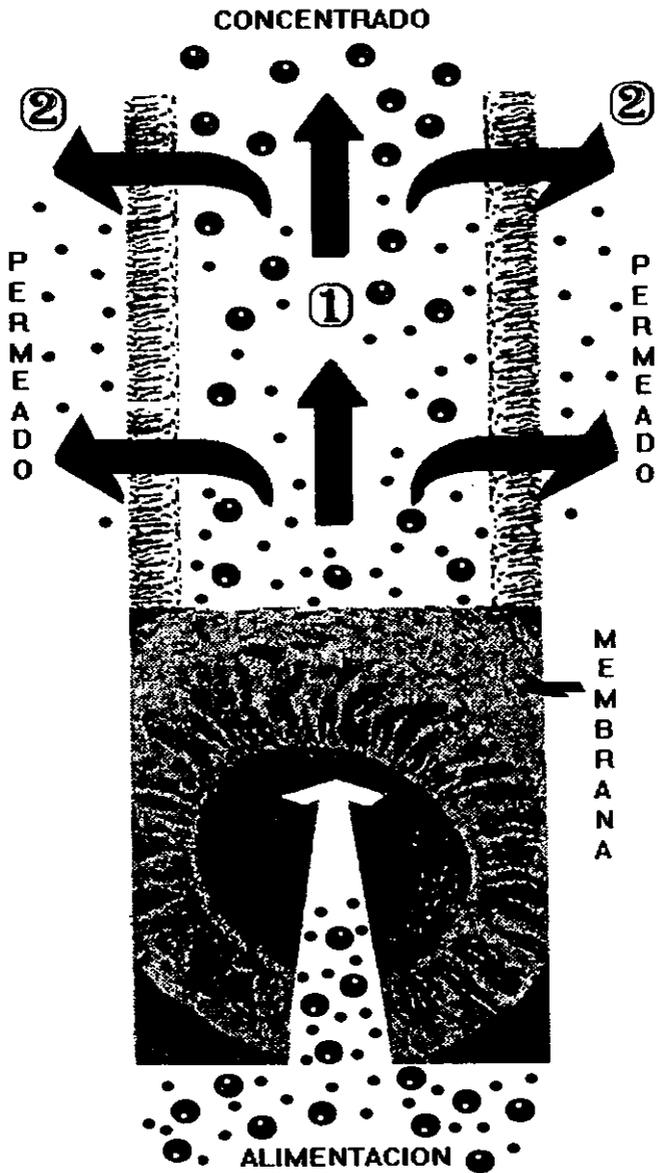


Figura 1.2. Proceso de ultrafiltración en una fibra hueca

## **1.2. Fenómenos de transporte asociados a la ultrafiltración.**

La ultrafiltración es un proceso regido por dos fenómenos de transporte, por un lado se encuentra la transferencia de cantidad de movimiento y por otro la transferencia de masa. La transferencia de cantidad de movimiento es el mecanismo que promueve la separación, mientras que el mecanismo de transferencia de masa la limita.

La transferencia de cantidad de movimiento se presenta en la alimentación, en el retenido y en el permeado, desde el momento que una diferencia de presión impulsa el movimiento de la alimentación a lo largo de la membrana y otra diferencia de presión impulsa al permeado de la parte interna a la externa de la misma (Bruning, 1989).

La transferencia de masa tiene lugar debido a gradientes de concentración producidos en la parte interna de la membrana, los cuales se originan de dos formas diferentes. Uno de los gradientes se origina por la formación de una capa con gran concentración de soluto macromolecular en la superficie de la membrana, debido a la permeación del disolvente. El otro se debe a las diferentes velocidades de transporte en la dirección normal hacia la superficie de la membrana.

Es factible hacer un análisis teórico que relacione la transferencia de cantidad de movimiento y la transferencia de masa durante la ultrafiltración, sin embargo es complicado porque se requiere del conocimiento de parámetros difíciles de calcular o de medir experimentalmente (porosidad de la membrana, historia de cambios de concentración en la superficie de la membrana), además, porque:

1. El flujo del permeado a través de la membrana causa disturbios en el perfil de velocidades del retenido tanto en régimen laminar como en régimen turbulento.
2. La difusión molecular de soluto en el seno del retenido y la convección longitudinal –dirección axial- en la superficie de la membrana son alteradas por el componente normal de la velocidad del permeado (Michaels, 1968).

Por estas razones generalmente se encuentran dos soluciones parciales para los fenómenos de transporte involucrados en la ultrafiltración, una corresponde a la transferencia de cantidad de movimiento y otra a la transferencia de masa.

a) Transferencia de cantidad de movimiento.

El sistema de ultrafiltración utilizado en este trabajo fue un módulo de fibras huecas, en él cada fibra es considerada un cilindro hueco (Figura 1.2). Las coordenadas utilizadas para el desarrollo teórico son las cilíndricas: axial ( $z$ ), radial ( $r$ ) y angular ( $\theta$ ), ver Figura 1.3.

El flujo de fluidos en este sistema, algunas veces denominado flujo cruzado, se da en dos direcciones; en dirección axial (flujo tangencial) cuando la alimentación pasa de un extremo de la membrana al otro ( $L$ ); y en dirección radial ( $r$ ), cuando el permeado pasa a través de la misma desde  $r$  hasta  $r+\Delta r$  (ver Figura 1.3).

En el flujo cruzado, la alimentación fluye en forma paralela a la superficie de filtración (Figura 1.2). El esfuerzo de cizalla en dirección axial estimula el desplazamiento del soluto hacia el seno del retenido, de esta manera se reduce la acumulación excesiva de éste en la superficie y facilita el flujo del permeado (Tejada *et al*, 1995).

Por lo antes descrito, el proceso de ultrafiltración requiere de la caracterización de los componentes de velocidad en dirección axial y radial.

La mayoría de los modelos que describen la transferencia de cantidad de movimiento consideran una sola fibra, llamada cilindro Krogh. En éstos también se considera que el flujo es laminar, que los fluidos son incompresibles y newtonianos.

Las consideraciones anteriores se generalizan para la transferencia de cantidad de movimiento en un paquete de fibras huecas (conjunto de cilindros Krogh) haciendo tres suposiciones adicionales. La primera, el flujo asociado a cada fibra es idéntico (Apelbalt *et al*, 1974; Bruning, 1989; Kelsey *et al*, 1990; Taylor *et al*, 1994). Segunda, la porosidad de las fibras huecas es la misma en todo el paquete. Tercera, el arreglo de las fibras es regular, sin intercambio de flujo adyacente entre ellas (Labecki *et al*, 1995).

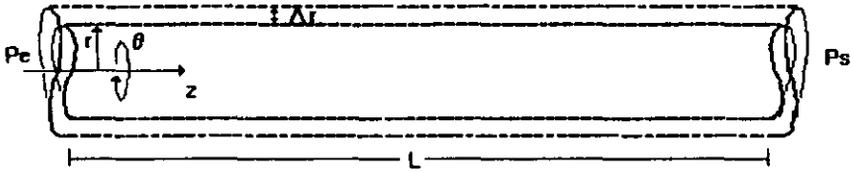


Figura 1.3. Cilindro Krogh (fibra hueca)

•Flujo en dirección axial.

La solución analítica de la transferencia de cantidad de movimiento en un cilindro Krogh, define que la velocidad en dirección axial es una función del flujo volumétrico en la entrada, de la velocidad de permeación, del área de sección transversal de la fibra, de la distancia radial medida desde el centro del tubo, de la distancia axial a lo largo del tubo, y de una constante de disminución para la velocidad de permeación en la pared de la membrana, ecuación 1 (Kozinski *et al* 1970).

$$V_z = \frac{2Q_0}{\pi R^2} - \frac{4V_0}{\alpha R} \left(1 - e^{-\alpha z}\right) \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \quad [1]$$

Sin embargo en trabajos experimentales se ha encontrado que el flujo en dirección axial puede ser descrito por la ecuación de Hagen-Poiseuille. Esto se debe a que los efectos radiales en el flujo axial son pequeños, es decir la pared porosa no modifica sustancialmente la mecánica de fluidos en dicha dirección, excepto en la superficie de la membrana.

La distribución radial de la velocidad axial en el canal es parabólica como se muestra la Figura 1.4. (Pritchard *et al*, 1995; Yoshikawa *et al*, 1992).

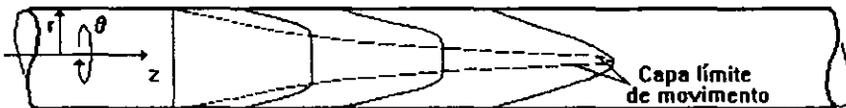


Figura 1.4. Perfil de velocidades en dirección axial.

Y el flujo volumétrico de retenido esta determinado por:

$$Q_z = \frac{\Delta P_z \pi D^4}{128 \mu L} \quad [2]$$

El flujo volumétrico de retenido y la velocidad axial promedio en sistemas de ultrafiltración se fijan por medio de la diferencia de presión axial ( $\Delta P_z$ ), la cual está definida por la ecuación 3.

$$\Delta P_z = P_E - P_S \quad [3]$$

La velocidad axial promedio es la velocidad de flujo paralela a la superficie de la membrana, algunas veces llamada velocidad tangencial. Por medio de ella es posible incrementar o disminuir la transferencia de masa en la región adyacente a la membrana, dicha velocidad está determinada por la ecuación 4.

$$\langle V_z \rangle = \frac{\Delta P_z D^2}{32 \mu L} = \frac{Q_z}{A} \quad [4]$$

• *Flujo en dirección radial.*

El parámetro más importante en la dirección radial no es el flujo volumétrico propiamente dicho, sino el flujo volumétrico de permeado por unidad de área efectiva de filtración, el cual es denominado flux de permeado ("J").

Para el análisis de la transferencia de cantidad de movimiento, a través del medio poroso se hace un balance de masa y uno de fuerzas en una sección diferencial de la membrana, tal que pueda considerarse una placa (Figura 1.5). Además, se hacen tres suposiciones.

Primera, el flujo se da a través de una serie de tubos verticales paralelos, con las mismas dimensiones (membrana simétrica).

Segunda, el flujo dentro de los tubos verticales es laminar.

Tercera, el fluido es newtoniano, puesto que el permeado generalmente es agua o soluciones salinas que tienen dicho comportamiento.

La ecuación de continuidad y la de movimiento, se sustituyen por la ecuación de continuidad modificada y la Ley de D'Arcy respectivamente. En la ecuación de continuidad se introduce la porosidad, que es la relación entre el volumen de los huecos y el volumen total del medio poroso ( $\epsilon$ ) y en la ecuación de movimiento se

introduce la permeabilidad del medio poroso ( $A_m$ ) (Bird *et al.*, 1982).

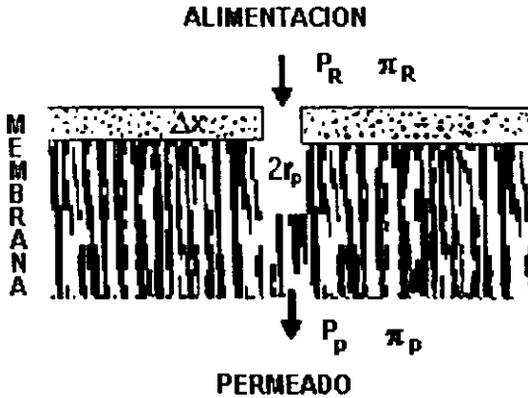


Figura 1.5 Sección transversal de una membrana de ultrafiltración

Por último, el flux de permeado esta definido por la siguiente ecuación

$$J = \frac{\sigma_p^2 \Delta P_R}{8\mu \Delta x} \quad [5]$$

El flux de permeado es proporcional a la diferencia de presión radial, e inverso a la viscosidad del fluido, tanto en zonas de grandes como de pequeñas presiones (Papanastasiou, 1994).

Sustituyendo la permeabilidad de la membrana en la ecuación 5 se llega a la ecuación 6.

$$J = \frac{A_m \Delta P_R}{\mu} = \frac{\Delta P_R}{R_m} \quad [6]$$

La permeabilidad del medio poroso ( $A_m$ ) se obtiene graficando  $J$  vs  $\Delta P_R$ , según la ecuación 6, siempre y cuando se conozca la viscosidad del permeado. A la permeabilidad, algunas veces se le denomina permeabilidad de Darcy o permeabilidad hidráulica. El inverso de la permeabilidad entre la viscosidad es igual a la resistencia intrínseca de la membrana ( $R_m$ ), la cual es la resistencia que opone el medio poroso al flujo del permeado.

La permeabilidad y la resistencia intrínseca de la membrana no pueden ser estimadas como propiedades inherentes de la membrana, ya que la relación entre el

flux de permeado y la diferencia de presión radial, depende de la geometría del sistema y de la viscosidad del permeado (Labecki *et al.*, 1995).

La diferencia de presión entre el lado interno y externo de la membrana es la fuerza motriz para el transporte de permeado. A esta diferencia de presiones se le conoce como diferencia de presión transmembranal o simplemente presión transmembranal ( $\Delta P_{TM}$ ), independientemente del sistema de coordenadas empleado. Sin embargo, en este trabajo se denotará como la diferencia de presión radial ( $\Delta P_R$ ), esto es  $\Delta P_{TM} = \Delta P_R$ .

La presión del lado interno de la membrana es más grande que del lado externo. La presión del lado externo usualmente es uniforme, de esta manera el flux de permeado siempre fluye hacia el exterior; pero, decrece linealmente a lo largo de la membrana (Tharakan y Chaum, 1986).

En rigor, la diferencia de presión radial esta dada por:

$$\Delta P_R = \Delta P_T - \Delta \pi \quad [7]$$

Donde:

$$\Delta P_R = \Delta P_T - \Delta \pi_T \quad [8]$$

$$\Delta P_R = (P_R - P_p) - (\pi_R - \pi_p) \quad [9]$$

Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones de ultrafiltración, la presión osmótica ( $\pi$ ) de los solutos retenidos (macromoléculas y partículas coloidales) es pequeña comparada con la presión aplicada. El término  $\Delta \pi$  es despreciable, por ello el calculo de  $\Delta P_R$  se hace promediando la presión de entrada y la presión de salida (Cheryan, 1986).

$$\Delta P_R = \frac{(P_E + P_S)}{2} \quad [10]$$

Finalmente, puesto que la ultrafiltración es un proceso básicamente impulsado por diferencias de presión (axial y radial), los parámetros que tienen mayor influencia en el flux de permeado son aquellos que afectan la dinámica de fluidos tales como la temperatura y la composición de la alimentación (Debra *et al.*, 1979).

El análisis anteriormente expuesto es válido para cualquier sistema de ultrafiltración,

no obstante, es necesario mencionar que en los cartuchos de fibras huecas existen ciertas peculiaridades relacionadas con el arreglo de las fibras:

1. El fluido de alimentación fluye con mayor rapidez en las fibras centrales comparado al resto del paquete, es decir, existen diferentes tiempos de residencia.
2. Cuando el régimen de flujo es turbulento puede haber intercambio o recirculación del permeado al retenido, además es posible que las fibras se deformen (elongación). La mayoría de las experimentaciones encontradas en la bibliografía se hacen en régimen laminar, probablemente debido a que casi toda la teoría de la ultrafiltración esta desarrollada para este régimen.

#### b) Transferencia de Masa.

La ecuación 5 predice que el flux de permeado es directamente proporcional a la diferencia de presión radial, sin embargo, es válida únicamente cuando se emplean fluidos puros de comportamiento newtoniano en las corrientes principales, por ejemplo agua, glicerol e incluso soluciones salinas.

La ecuación 5 es insuficiente cuando el fluido a ultrafiltrar es una solución macromolecular. Esto se debe a que en el balance de materia se considera un fluido puro tanto en la alimentación como en el permeado, sin pensar que un sistema binario o multicomponente en la alimentación retarda el transporte de disolvente a través de la membrana.

En consecuencia, no se consideran los gradientes de concentración de soluto macromolecular en el retenido, los cuales son causados por la formación de una capa con gran concentración de soluto en la superficie de la membrana, y por las diferentes velocidades de transporte en la dirección normal a la superficie de la misma, ver Figura 1.4 (Ho y Sirkar, 1992).

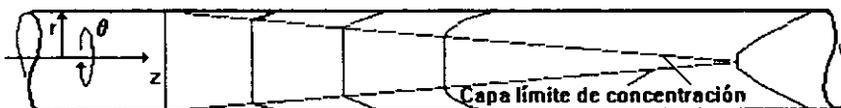


Figura 1.4. Perfil de concentración en dirección axial

Las desviaciones de la curva definida por la ecuación 5 cuando son ultrafiltradas soluciones macromoleculares, se muestran en la Figura 1.6.

Las curvas de flux de permeado vs diferencia de presión radial para soluciones macromoleculares se dividen en tres regiones, las cuales están relacionadas con el mecanismo de transporte predominante:

- Región I. El flux de permeado es controlado únicamente por la transferencia de cantidad de movimiento, es decir la diferencia de presión radial ( $\Delta P_R$ ) regula el flux de permeado. Esta región corresponde a la ultrafiltración de fluidos puros o soluciones de sales.
- Región II. En esta zona el flux de permeado es controlado tanto por la diferencia de presión radial ( $\Delta P_R$ ), como por la transferencia de masa. Esta es característica de la UF de soluciones macromoleculares a bajas concentraciones y grandes velocidades tangenciales.
- Región III. El flux de permeado es controlado por la transferencia de masa y es independiente de la diferencia de presión radial ( $\Delta P_R$ ). En esta región se alcanza el flux límite ( $J_{lim}$ ) o flux máximo. Generalmente corresponde a la UF de soluciones macromoleculares muy concentradas.

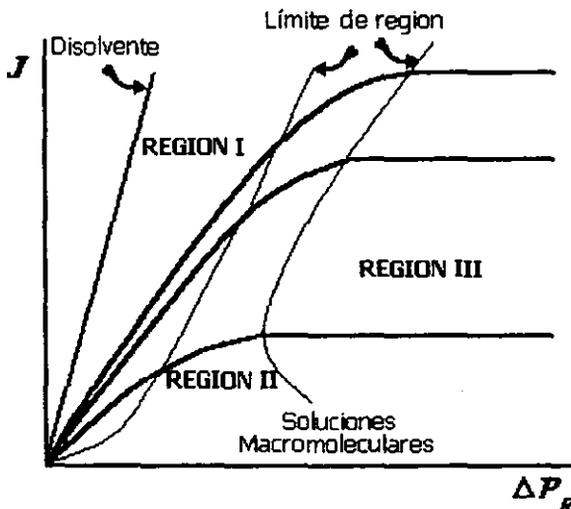


Figura 1.6. Flux de permeado vs presión transmembranal para diferentes tipos de soluciones.

El flux límite es el flux máximo, pues aunque se incremente la diferencia de presión radial es imposible obtener mayor flux de permeado. Esto ocurre siempre y cuando la concentración de soluto en la alimentación, velocidad axial de flujo y temperatura permanezcan constantes.

Cuando se alcanza el flux límite existe un incremento drástico en la concentración de soluto en la pared de la membrana ( $C_{lim}$ ), este incremento tiene como consecuencia la gelificación o un aumento en el ensuciamiento de la membrana (absorción de soluto y bloqueo de los poros).

Sin embargo, cuando el flux de permeado es ligeramente inferior a  $J_{lim}$ , la concentración en la pared se reduce en un 50% o más comparada con  $C_{lim}$ ; en consecuencia pueden esperarse cinéticas de ensuciamiento mucho más bajas, evitando en algunos casos "gelificación" y en otros la precipitación (caso de proteínas).

El flux límite depende de la concentración límite y de la velocidad axial; pero, es independiente de la resistencia intrínseca de la membrana. Esta última solamente influye en la presión necesaria para alcanzar el flux límite  $J_{lim}$  (Aímar y Sanchez, 1986).

### **1.2.1 Modelos que describen el comportamiento del flux de permeado, con respecto a la diferencia de presión radial.**

Para explicar el comportamiento del flux de permeado en las diferentes regiones de la Figura 1.6, algunos investigadores han propuesto modelos matemáticos; los cuales en su mayoría están basados en el análisis de la transferencia de masa del soluto en la vecindad de la superficie interna de la membrana.

La finalidad de los modelos es dar información para mejorar la operación de una unidad de ultrafiltración con soluciones macromoleculares, sin embargo no existe un modelo ideal aplicable a todas las regiones.

Los modelos más importantes se encuentran en el Cuadro 1.2. Tales modelos involucran diferentes parámetros fisicoquímicos (presión osmótica, viscosidad, etc.) y tienen algunas restricciones (transferencia de masa en estado estacionario) que

limitan la región de validez en la curva de flux de permeado vs diferencia de presión radial.

Cuadro 1.2 Ecuaciones comúnmente empleadas en la ultrafiltración

MODELO	ECUACIÓN	REFERENCIA
Capa gel polarizada	$J = k \ln \frac{C_G}{C_B}$	[11] Michaels, 1968
Modelo de la resistencia.	$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m + R_G + R_S}$	[12] Cheryan, 1986
Modelo de la presión osmótica	$J = \frac{\Delta P_{TM} - \Delta \pi}{R_m} = \frac{\Delta P_{TM} - \pi_m}{R_m}$	[13] Cheryan, 1986
Modelo basado en los cambios de viscosidad y del coeficiente de transferencia de masa	$J_{lim} = k_0 \exp \left[ \gamma z C_B \left( 1 - \frac{C_{w,lim}}{C_B} \right) \right] \frac{1}{\gamma z C_{w,lim}}$ <p>donde</p> $k = k_0 \exp \left[ \gamma z C_B \left( 1 - \frac{C_{w,lim}}{C_B} \right) \right]$ <p><math>\gamma =</math> de. en la relación viscosidad - concentración</p>	[14] Aimar y Field, 1992
Modelo que incluye los efectos de la presión osmótica y las variaciones de viscosidad debidos a la concentración de polarización.	$J_{lim} = \frac{k}{z C_{w,lim} \left( \frac{f}{\mu_w} \right)}$ <p>donde</p> $k = k_0 \left( \frac{\mu_0}{\mu_w} \right)^z \quad f = \frac{d\mu_w}{dC_w}$	[15] Field y Aimar, 1993

a) Modelo de la capa gel polarizada.

El modelo fue propuesto en los 60's por Michaels, teóricamente es muy sencillo, sin complicaciones en la solución matemática y ha sido utilizado ampliamente por dar buenas aproximaciones con resultados experimentales.

En este modelo se asume que la limitación de la fuerza motriz ( $\Delta P_R$ ) es debida a la transferencia de masa, la cual se origina por el aumento de concentración de soluto

en la pared de la membrana, donde la concentración de agua libre alcanza un mínimo. Esta situación corresponde a la precipitación, o "gelificación" del soluto, es decir, el flux limite se origina por la formación de una capa gel o capa gel polarizada (Aimar y Field, 1992).

La transferencia de masa se debe al gradiente de concentraciones en dirección normal a la superficie de la membrana; dicho gradiente tiene lugar en una capa adicional llamada capa límite, desde  $C_G$  (concentración de soluto en la capa gel) hasta  $C_B$  (concentración de soluto en el seno del retenido o concentración "Bulk").

En la capa límite se forma el perfil de concentraciones y en la capa gel polarizada la concentración permanece constante, por lo tanto es en la capa límite donde se da la transferencia masa. Sin embargo, la capa gel polarizada determina el gradiente de concentraciones (Figura 1.8).

Otra consideración adicional en este modelo es que la transferencia de masa en el retenido se da en estado estacionario y es independiente de la diferencia de presión radial (región III de la Figura 1.6).

El estado estacionario de transferencia de masa, se presenta únicamente cuando la velocidad de transporte convectivo de soluto desde el seno del retenido hacia la superficie de la membrana, es igual a la velocidad de transporte por convección y difusión de soluto desde la superficie de la membrana hacia el seno del retenido. Esta condición puede ser satisfecha solamente si la concentración de soluto en la capa gel ( $C_G$ ) es mucho más grande que la del seno del retenido ( $C_B$ ) (Michaels, 1968).

Cuando una solución macromolecular es ultrafiltrada, el soluto es acarreado a la superficie de la membrana por transporte convectivo (Figura 1.8), a una rapidez,  $J_s$ , donde:

$$J_s = J * C_B \quad [16]$$

El gradiente de concentraciones ocasiona que el soluto sea transportado al seno del retenido debido a efectos difusionales. Despreciando los gradientes de concentración en dirección axial el retro transporte de soluto esta dado por:

$$J_s = D \frac{dC}{dx} \quad [17]$$

En el estado estacionario ambos mecanismos son iguales y se puede sustituir la ecuación 16 en la ecuación 17.

$$J \cdot C_B = D \frac{dC}{dx} \quad [18]$$

Integrando en las condiciones frontera correspondientes a la capa límite:  $x=0$  y  $C=C_G$ , y  $x=\delta$  y  $C=C_B$  se obtiene:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{C_G}{C_B}\right) = k \ln\left(\frac{C_G}{C_B}\right) \quad [19]$$

La ecuación 19 asume que la transferencia de masa del soluto en dirección axial es despreciable en la capa límite.

Este modelo se aplica a membranas de superficie porosa homogénea.

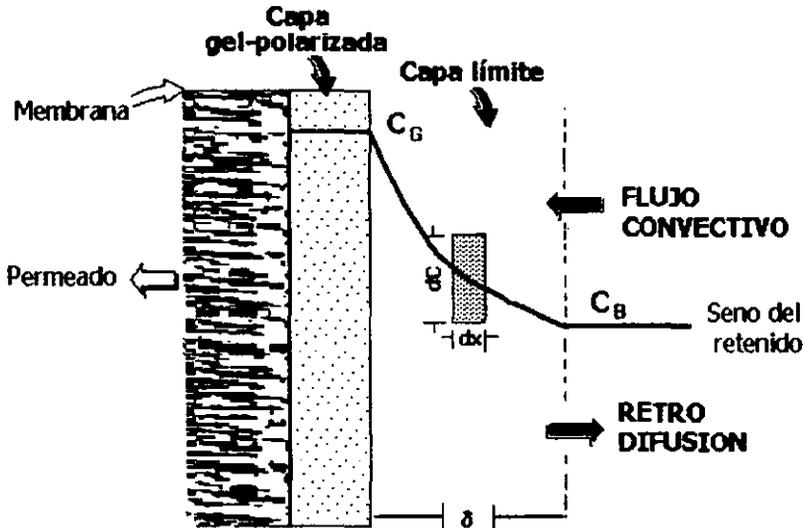


Figura 1.8. Esquema de la concentración de polarización durante la ultrafiltración de solutos coloidales y macromoleculares.

Dada su simplicidad, este modelo no permite la predicción del flux de permeado en todo el intervalo de  $\Delta P_R$ . Esta limitación es debida a dos condiciones; la primera, determina que el flux de transporte convectivo es igual al difusivo (estado estacionario para la transferencia de masa); y la segunda, que el flux límite es totalmente controlado por la formación de la capa gel polarizada.

La condición de que el flux límite es únicamente controlado por la formación de la capa gel polarizada es incorrecta puesto que:

1. La concentración de la capa gel polarizada depende de la velocidad de alimentación, del tipo de soluto y del módulo de ultrafiltración usado, es decir, módulos de ultrafiltración diferentes operando en condiciones hidrodinámicas y concentraciones de alimentación iguales producen diferentes concentraciones gel ( $C_G$ ), contrario a lo propuesto por esta teoría, de la cual se esperaría que la concentración gel dependiera únicamente del tipo de soluto empleado (Nakao *et al*, 1979).
2. El flux límite no siempre ocurre cuando el agua libre alcanza una concentración mínima (formación de la capa gel); tal es el caso de la UF de soluciones de polietilenglicol. En este caso el flux límite ocurrió a concentraciones tan bajas como 5.3-9.8%, la cuales son muy pequeñas comparadas con el límite de solubilidad del PEG que es una sustancia hidrofílica y muy soluble en agua (Goldsmith,1971). El flux límite existe independientemente de alguna suposición de efectos de gelificación.
3. La ultrafiltración de soluciones con concentraciones idénticas o superiores a la concentración gel ( $C_G=C_B$  ó  $C_G<C_B$ )ocasionan que el flux de permeado sea diferente a cero contrario a lo propuesto por la ecuación 19 (Nakao *et al*., 1979).

El modelo de la capa gel polarizada es incompleto porque la concentración de polarización tiene cuatro efectos principales, que no son considerados:

1. Cambios de las propiedades fisicoquímicas en la capa limite (cambios de viscosidad).
2. Incrementos en la presión osmótica, compensados parcialmente por las diferencias de presión radial aplicadas.
3. Cambios en las propiedades de la membrana debido a las interacciones soluto-membrana (ejemplo ensuciamiento o adsorción).
4. El potencial de gelificación a concentraciones suficientemente altas en la membrana.

Los efectos anteriores han sido incorporados dentro un gran número de teorías; sin embargo solo se toma en cuenta alguno de ellos. En particular, es raro que los

efectos 1 y 2 sean considerados (Aimar y Field, 1992).

#### b) Modelo de la resistencia.

En este modelo el flux limite es función de la resistencia intrínseca de la membrana ( $R_m$ ), de la resistencia al flux de permeado debida a la capa gel polarizada y de la resistencia ocasionada por la absorción de soluto en la membrana,  $R_G$  y  $R_S$  respectivamente, tal como se muestra en la ecuación 12 (Nakao *et al*, 1979).

Este modelo se caracteriza porque se hace una similitud con los modelos empleados en la filtración convencional. Sin embargo, el parecido es superficial, puesto que los principios ingenieriles que gobiernan la ultrafiltración son radicalmente diferentes a los de la filtración clásica.

Los productos de la filtración son el filtrado y un sólido o semisólido poroso (torta), este último junto con el medio poroso funcionan como un soporte permeable. En cambio los productos de la ultrafiltración son dos corrientes fluidas, un líquido agotado de soluto macromolecular (permeado) y un líquido enriquecido del mismo (retenido), además la celda de ultrafiltración no funciona como un depósito de soluto (Michaels, 1968). En consecuencia, el mecanismo de transporte en la ultrafiltración es diferente al de la filtración convencional y en la mayoría de los casos el modelo de la resistencia es insuficiente.

Otra desventaja de este modelo es que ha dado lugar a la aparición de innumerables modelos empíricos, en los cuales es imposible conocer cuales son las variables que realmente limitan el proceso de ultrafiltración (Nakao *et al*, 1979; Debra, y Cheryan, 1980).

#### c) Modelo de la presión osmótica.

En el modelo de la presión osmótica, la presión efectiva que promueve la separación del soluto (diferencia de presión radial) es reducida cuando la presión osmótica del soluto aumenta por aumento de concentración en la superficie de la membrana. El flux de permeado se describe con la ecuación 13 (Nabetani *et al.*, 1990).

La presión osmótica de las soluciones macromoleculares en la capa gel polarizada

no puede despreciarse porque ésta es una función virial de la concentración. La presión osmótica de soluciones poliméricas con concentraciones superiores al 1% p/p puede alcanzar valores desde 10 a 50 psi (344.7 a 418.6 kPa), tales concentraciones generalmente son superadas en procesos de ultrafiltración (Goldsmith, 1971).

Las variaciones en la presión osmótica en función de la concentración son necesarias para predecir el comportamiento del flux de permeado en las tres regiones de la figura 1.6, especialmente en la región II.

La ventaja de este modelo es que el flux puede predecirse fácilmente si se dispone de la relación entre presión osmótica y la concentración.

#### d) Modelo en función de la viscosidad y del coeficiente de transferencia de masa.

Actualmente, se ha estudiado la función viscosidad-concentración en las condiciones límite, enfatizando la importancia de la variación de la viscosidad en la transferencia de masa en la capa límite, ya que la viscosidad  $\mu_{im}$  es de cinco a diez veces mayor con respecto a  $\mu_B$  (Aimar y Field 1992; Aimar y Sanchez 1986; Clifton *et al.*, 1984; Gill *et al.*, 1988).

También se ha considerado establecer un factor de corrección para evaluar los coeficientes de transferencia de masa por analogía con la transferencia de calor en condiciones de calentamiento y en flujo turbulento donde  $\mu_G < \mu_B$  (Gekas y Hallström, 1987). Sin embargo, este procedimiento es severamente cuestionado, puesto que no se consideraron condiciones de enfriamiento donde  $\mu_G > \mu_B$ , que obviamente tampoco corresponden a las condiciones que se establecen en membranas de ultrafiltración donde  $\mu_G \gg \mu_B$ .

Los modelos propuestos por Aimar *et al.*, en la década pasada (Aimar y Field, 1992; Aimar y Sanchez, 1986; Field y Aimar, 1993), son los que describen mejor el flux de permeado en función de la diferencia de presión radial.

En estos modelos se proponen tres situaciones. La primera, cuando la viscosidad del seno del retenido incrementa considerablemente con la concentración, se puede llegar al flux límite. Segunda, el efecto macroscópico de la viscosidad sobre el

perfil de velocidades es más importante que algunos fenómenos fisicoquímicos tales como la variación de movilidades del soluto. Tercera, se considera que el coeficiente de transferencia de masa depende de la concentración de soluto en el seno del retenido y esta a su vez influye en los valores de viscosidad, difusividad y densidad del retenido.

Es decir, el flux de permeado es una función de la concentración de soluto en la superficie de la membrana ( $C_w$ ,  $C_{w,lim.}$ ), la cual a su vez depende de la concentración de soluto en el seno del retenido; de la viscosidad en la pared de la membrana ( $\mu_G$ ) y en el seno del retenido ( $\mu_B$ ), así como el coeficiente de transferencia de masa, ver ecuaciones 15 y 16 (Aimar y Sanchez, 1986; Aimar y Field, 1992).

### **1.2.2. Comportamiento al flujo del permeado y del retenido.**

El comportamiento al flujo de la corriente de permeado, generalmente es newtoniano. Los constituyentes de éste (disolvente y una baja concentración de iones y/o de pequeñas fracciones de la macromolécula) no modifican sustancialmente su comportamiento al flujo durante la ultrafiltración.

Las soluciones macromoleculares en la corriente de alimentación frecuentemente presentan comportamiento newtoniano, debido a la baja concentración de macromoléculas. Sin embargo, conforme incrementa el tiempo de ultrafiltración, la concentración de soluto en el retenido puede alcanzar niveles entre el 20 y 30% p/p y es posible que en estas condiciones, el comportamiento al flujo sea no newtoniano (adelgazamiento por cizalla).

En el Cuadro 1.3 se especifican los valores de los parámetros reológicos de retenidos. Las soluciones reportadas como fluidos newtonianos son: Polivinil alcohol, ovoalbúmina, suero lácteo, suero de bovino, jugos, pectina y dextrana. Sus viscosidades se encuentran en el intervalo de 1.0 a 460 mPa·s.

Las soluciones reportadas como fluidos no newtonianos (adelgazados por cizalla) son: Pectina a concentración del 4% p/p, xantana y poliácridamida. Con parámetros de  $n$  desde 0.23 a 0.76 y valores de  $k$  desde 0.01 a 6848 mPa·s<sup>n</sup>.

El único soluto, del que sus soluciones presentan tanto el comportamiento

newtoniano como el no newtoniano es la pectina.

La concentración a la cual cambia de comportamiento una solución macromolecular depende de la macromolécula a concentrar. El comportamiento no newtoniano de la pectina se da a partir de una concentración del 4.0% (p/p), para la xantana es a concentraciones del 0.1% (p/p) mientras que la dextrana a concentraciones del 20% aun presenta un comportamiento newtoniano.

Cuadro 1.3 Comportamiento al flujo de retenidos

Soluto	Concentración (% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Ecuación	Fuente
<b>Comportamiento Newtoniano</b>			
Polivinil alcohol	C <sub>B</sub> = 0.2-1.0 C <sub>G</sub> = 2.0-1.0	v= 2.5 cSt	Nakao <i>et al.</i> , 1979.
Ovoalbúmina	C <sub>B</sub> = 0.2-12	v= 1.0 cSt	Nakao <i>et al.</i> , 1979.
BSA	C <sub>B</sub> = 0.1 C <sub>B</sub> = 4.0	μ= 1.0 mPa·s μ= 49.6 mPa·s	Clifton <i>et al.</i> , 1984; Lightfoot (1972) en Gill <i>et al.</i> , 1988.
Dextrana	C <sub>B</sub> = 0.5 C <sub>B</sub> = 20	μ= 1.0 mPa·s μ= 29.2 mPa·s	Clifton <i>et al.</i> , 1984; Lightfoot, 1972 en Gill <i>et al.</i> , 1988.
Jugo de naranja (retenido)	°Brix=10 C <sub>Sólidos</sub> = 1.42	μ= 460 mPa·s	Hernández <i>et al.</i> 1992
Jugo de naranja (permeado)	°Brix=10 C <sub>Sólidos</sub> = 0.057	μ= 12.5 mPa·s	Hernández <i>et al.</i> 1992
Proteopol BPS <sup>□</sup>	C <sub>Proteína</sub> = 0.6 C <sub>Sólidos</sub> = 3.4	μ= 1.27 mPa·s	Bohdziewicz, 1995.
Suero dulce	C <sub>Proteína</sub> = 0.8 C <sub>Sólidos</sub> = 6.3	v= 1.13 cSt	Ramachandra <i>et al.</i> , 1994.
Suero dulce	C <sub>Proteína</sub> = 4.6 C <sub>Sólidos</sub> = 13.8	v= 1.87 cSt	Ramachandra <i>et al.</i> , 1994.
Pectina	C <sub>B</sub> = 0.01 C <sub>B</sub> = 0.05 C <sub>B</sub> = 0.10 C <sub>B</sub> = 0.25 C <sub>B</sub> = 0.50	μ= 1.133 mPa·s μ= 1.240 mPa·s μ= 1.457 mPa·s μ= 2.201 mPa·s μ= 3.535 mPa·s	Vatai <i>et al.</i> , 1991.
Pectina	C <sub>B</sub> = 0.10 C <sub>B</sub> = 0.20 C <sub>B</sub> = 0.50 C <sub>B</sub> = 1.00 C <sub>B</sub> = 2.00	μ= 1.72 mPa·s μ= 2.25 mPa·s μ= 6.02 mPa·s μ= 24.00 mPa·s μ= 159.00 mPa·s	Charcosset y Choplin, 1996.
<b>Comportamiento No-Newtoniano</b>			
Pectina	C <sub>B</sub> = 4.00	σ= 7.22γ <sup>0.69</sup>	Charcosset y Choplin, 1996.
Xantana	C <sub>B</sub> = 0.1 C <sub>B</sub> = 0.2 C <sub>B</sub> = 1.0	σ= 0.01γ <sup>0.76</sup> σ= 0.10γ <sup>0.28</sup> σ= 4.50γ <sup>0.26</sup>	Pritchard <i>et al.</i> , 1995.
Xantana	C <sub>B</sub> = 0.10 C <sub>B</sub> = 0.20 C <sub>B</sub> = 1.00 C <sub>B</sub> = 2.00 C <sub>B</sub> = 5.00	σ= 0.14γ <sup>0.48</sup> σ= 0.67γ <sup>0.31</sup> σ= 3.50γ <sup>0.25</sup> σ= 10.94γ <sup>0.24</sup> σ= 56.04γ <sup>0.15</sup>	Charcosset y Choplin, 1996.
Poliacrilamida	C <sub>B</sub> = 0.10 C <sub>B</sub> = 0.20 C <sub>B</sub> = 0.50 C <sub>B</sub> = 1.00 C <sub>B</sub> = 2.00 C <sub>B</sub> = 5.00	σ= 0.11γ <sup>0.56</sup> σ= 0.29γ <sup>0.51</sup> σ= 0.99γ <sup>0.44</sup> σ= 3.21γ <sup>0.37</sup> σ= 12.39γ <sup>0.27</sup> σ= 68.48γ <sup>0.23</sup>	Charcosset y Choplin, 1996.

<sup>□</sup>Fluido obtenido a partir del *Basillus subtilis* conteniendo enzimas proteolíticas y aminolíticas.

### **1.3. Macromoléculas y métodos empleados para su cuantificación en procesos de ultrafiltración.**

El término macromolécula simplemente se refiere a una gran molécula y frecuentemente es usado como sinónimo de polímero; el término empleado en este trabajo es el de macromolécula.

Una macromolécula esta compuesta de unidades estructurales repetidas conocidas como monómeros, las cuales se unen entre sí por enlaces covalentes. Su peso molecular es mayor a 1000 D y cuenta por lo menos con 100 monómeros. Cada macromolécula es una entidad o una unidad y no una agregación como es el caso de un coloide (Saunders, 1988; Sun, 1994).

Básicamente existen dos tipos de macromoléculas, las sintéticas y las biológicas. Las primeras no existen en la naturaleza y se caracterizan por tener enlaces flexibles (moléculas poco rígidas) y de uno a dos tipos de monómeros. Las segundas se encuentran en la naturaleza; pero, pueden sintetizarse en el laboratorio, en general, estas tienen mayor variedad de monómeros y sus enlaces son más ordenados (Sun, 1994).

Las macromoléculas biológicas, se dividen en dos grupos de acuerdo al tipo de monómeros que las constituyen. En el primer grupo se encuentran los polisacáridos, constituidos principalmente por monosacáridos; en el segundo se incluye a las proteínas, enzimas y polipéptidos compuestos por aminoácidos.

Las macromoléculas poseen una diversidad de propiedades funcionales, por lo que han sido utilizadas en numerosas aplicaciones tecnológicas a escala industrial. Específicamente en la industria de alimentos, las proteínas y los polisacáridos tienen gran importancia comercial, tanto por su valor nutritivo como por la variedad de mejoras tecnológicas aportadas a los diferentes tipos de alimentos procesados.

Algunas de estas macromoléculas son subproductos de algún proceso, y se encuentran en solución en las aguas residuales. Anteriormente, estas macromoléculas eran consideradas como desperdicios industriales, a pesar de su gran valor comercial por la imposibilidad de recuperarlas. Sin embargo, las crecientes exigencias para preservar el medio ambiente y la conciencia en el uso

integral de recursos naturales han fomentado el empleo de diversos métodos para la recuperación de las mismas y la ultrafiltración parece ser uno de los mejores (Braddock y Adams, 1984).

Por otra parte, en la última década el número de polisacáridos de importancia comercial producidos por cultivo microbiano ha incrementado considerablemente. La recuperación y purificación de ellos se realiza principalmente por método de precipitación alcohólica y recientemente por procesos de membranas (microfiltración y ultrafiltración), aunque la tendencia es el reemplazo del primer método, porque es un proceso con grandes requerimientos de solvente a expensas de una capacidad de purificación pequeña (Johns y Noor, 1991).

En conclusión, la ultrafiltración se ha convertido en un proceso de suma importancia para la recuperación, purificación y concentración de macromoléculas, difícilmente separables por medios físicos tradicionales. Esto se debe a que ofrece la posibilidad de obtener productos de mejor calidad.

Las macromoléculas que pueden ser retenidas en un proceso de ultrafiltración se encuentran en el intervalo de peso molecular de 300 a 500,000 Daltons. En dicho intervalo se encuentran las proteínas esféricas (albúminas y globulinas), las enzimas, y polisacáridos como pectina, almidón, celulosa, lignina, xantana, entre otros., ver Cuadro 1.4.

Cuadro 1.4. Proteínas, enzimas y polisacáridos separados por ultrafiltración.

Macromolécula	Peso molecular (kDa)	Referencia
Lisoenzima	14.6	Prándanos y Hernández, 1995.
Pepsina	36.0	Prándanos y Hernández, 1995.
Lipasa	80.0	Prándanos y Hernández, 1995.
$\gamma$ -Globulina	150.0	Prándanos y Hernández, 1995.
Fracción de caseína	50.0	Rajagopalan, 1991.
BSA	68.0	Youm <i>et al.</i> , 1996.
Xantana	2000.0	Charcosset y Choplin, 1996.
Pectina	200.0	Charcosset y Choplin, 1996.
Dextrana	526.0	Youm <i>et al.</i> , 1996.

En la industria de alimentos, la ultrafiltración se ha utilizado extensivamente por las ventajas anteriormente mencionadas y, además, porque impide cambios indeseables en los productos e incluso puede ayudar a mejorar el sabor (Debra y Cheryan, 1981; Michaels, 1968; Bemberis y Neely, 1976).

En el Cuadro 1.5 se presentan algunos ejemplos del uso de la ultrafiltración en la industria de alimentos.

**Cuadro 1.5 Aplicación de la ultrafiltración en la industria de alimentos (Bemberis y Neely, 1976; Michaels, 1968; O'Sullivan 1984; Porter, 1976)**

Proteínas	Polisacáridos
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Separación y concentración de enzimas.</li> <li>▪ Concentración y desmineralización de queso y suero.</li> <li>▪ Concentración de leche descremada.</li> <li>▪ Estandarización de leche</li> <li>▪ Recuperación de proteínas de efluentes del procesamiento de pescado.</li> <li>▪ Fraccionación de caseínas (<math>\alpha</math> y <math>\kappa</math> caseína de <math>\beta</math> caseína)</li> <li>▪ Recuperación y concentración de proteínas (albúminas principalmente).</li> <li>▪ Recuperación de proteínas de la etapa de malteado.</li> <li>▪ Diafiltración para remover impurezas de bajo peso molecular tales como sales, pigmentos, entre otros.</li> <li>▪ Concentración y purificación de caseína y proteínas de suero.</li> <li>▪ Concentración y purificación de gluten.</li> <li>▪ Concentración y purificación de gelatina.</li> <li>▪ Concentración y purificación de proteínas de extractos vegetales.</li> <li>▪ Concentración y purificación de albúmina de huevo.</li> <li>▪ Concentración y purificación extractos de proteína de pescado.</li> <li>▪ Manufactura de queso ricotta, Camamber, feta, entre otros.</li> <li>▪ Clarificación de ácido acético, ácido cítrico y antibióticos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Esterilización en frío de bebidas alcohólicas: vino y cerveza.</li> <li>▪ Concentración y desmineralización de extractos vegetales</li> <li>▪ Recuperación de pectinas de aguas residuales del procesamiento de cítricos.</li> <li>▪ Recuperación de polisacáridos: xantana, pectina y dextranas.</li> <li>▪ Remoción de la turbidez en jugos de frutas.</li> <li>▪ Concentración de efluentes de almidón.</li> <li>▪ Concentración de fracciones residuales PVA y CMC.</li> <li>▪ Desgomado de aceite comestible.</li> </ul>

### 1.3.1. Métodos empleados para cuantificar macromoléculas.

El análisis cuantitativo informa sobre la cantidad de una especie química (analito) que esta contenida en una cantidad determinada de sustancia (muestra). Los

resultados de un análisis cuantitativo generalmente se expresan en términos relativos (porcentaje, tanto por mil, partes por millón, entre otros.).

Existen dos tipos de métodos para la cuantificación de macromoléculas, los métodos de cuantificación específica y los de cuantificación indirecta.

En general, los métodos de mayor uso para cuantificar macromoléculas en experimentos de ultrafiltración son los de cuantificación directa; pese a que en estos existe destrucción de la muestra y son necesarios grandes requerimientos de tiempo.

#### **a) Métodos de cuantificación específica.**

Los métodos cuantitativos específicos, se caracterizan porque con ellos se determina la concentración de un analito de manera específica. Básicamente se trata de cuantificar grupos funcionales o elementos, que sean característicos de la sustancia a identificar por medio de una reacción. Dichos métodos se pueden dividir en varios grupos:

- Análisis volumétrico (capacidad de reacción con un reactivo patrón) consiste en medir el volumen de una solución que tenga suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito.
- Métodos electroanalíticos están basados en la medida de magnitudes eléctricas como voltios, amperios, ohmios y culombios.
- Métodos espectroscópicos se basan en la medida de la interacción de la radiación electromagnética (rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo y radiación del radio) con átomos o moléculas del analito o en la radiación producida por éste.
- Análisis gravimétrico (precipitación alcohólica y volatilización del solvente), el cual implica la determinación de una masa (Skoog y West, 1990).

#### **•Aplicación en soluciones de polisacáridos**

Los métodos de mayor uso para la cuantificación específica de polisacáridos en experimentos de ultrafiltración pertenecen al grupo de los espectroscópicos (Fenol-sulfúrico) y de los gravimétricos (sólidos totales y precipitación alcohólica).

Los métodos espectroscópicos se aplican para determinar la concentración de polisacáridos en procesos de ultrafiltración como clarificación de jugos de frutas

(eliminación de pectina) y separaciones de polisacáridos (dextrana y xantana), ver cuadro 1.8.

En estos métodos es necesario hacer hidrólisis para liberar monosacáridos acompañada de una reacción colorida y es necesario disponer de un estándar. Los inconvenientes de estos métodos son que la reacción hidrolítica no es totalmente específica, ni uniforme; existe la posibilidad de formación de otros compuestos por descomposición de monosacáridos y la respuesta depende del tiempo por que la estabilidad del compuesto colorido es pequeña (cuadro 1.6).

El análisis gravimétrico tiene mayor uso si se le compara con los anteriores, especialmente la volatilización del disolvente, lo cual se debe a su simplicidad y a que es utilizado en muchos casos como una prueba confirmativa. Sin embargo, los resultados obtenidos de ambos pueden ser ambiguos, si se encuentran compuestos indeseables, tales como proteínas o restos celulares.

Los métodos gravimétricos se han utilizado para cuantificar polisacáridos en separaciones de pectina y xantana, ver cuadro 1.8.

#### •Aplicación en soluciones de proteínas

Los métodos específicos para la cuantificación de proteína más comunes son la reacción de Biuret; el reactivo alcalino de cobre (más frecuentemente en laboratorios analíticos); la reacción Lowry-Folin-Ciocalteau; absorción UV a 280 nm (banda aromática) ó 205-220 (banda de péptidos); el método del enlace colorido y la reacción del reactivo BCA. Todos ellos son métodos espectroscópicos.

La cuantificación de proteína con estos métodos depende de la concentración de triptofano y tirosina presentes en la muestra, además, se requiere un patrón con la proteína pura y la determinación del porcentaje de sólidos de forma paralela.

Otro método específico disponible de uso frecuente para cuantificar proteína es el método de Kjeldhal –método volumétrico-; pero, este sólo cuantifica el nitrógeno total presente en la muestra (Egan *et al.*, 1993). En el Cuadro 1.7 se muestran los aspectos generales de cada técnica así como sus ventajas y desventajas.

Los métodos más comunes para cuantificar proteína en experimentos de

recuperación de proteínas (de suero láctico y bovino), de concentración de proteínas lácteas y concentración de enzimas por ultrafiltración son el método Kjeldhal, Lowry y absorbancia (cuadro 1.8).

#### **b) Métodos de cuantificación indirecta.**

En los métodos de cuantificación indirecta, se cuantifica el analito recurriendo a propiedades físicas o fisicoquímicas del mismo o del grupo de sustancias al que pertenece. Las propiedades más comunes utilizadas para este fin son:

- Propiedades físicas (densidad, punto de ebullición, entre otras).
- Propiedades fisicoquímicas (viscosidad, turbidez, entre otras).

Estos métodos son indirectos porque la propiedad que se determina no es propiamente la variable primaria en la que se tiene interés (concentración de analito), sin embargo, existe una relación directa de esta última con alguna de las propiedades mencionadas (variable secundaria).

La razón por la cual se determina una variable secundaria en vez de una primaria, es que en algunos casos la determinación de ésta es más sencilla, rápida y económica en comparación con los métodos de cuantificación específica.

#### *•Aplicación en soluciones de polisacáridos*

El único método reportado para la cuantificación indirecta de polisacáridos en ultrafiltración es el método turbidimétrico, el cual se ha usado para cuantificar pectina eliminada en la clarificación de jugos de frutas, ver cuadro 1.8.

La cuantificación indirecta de polisacáridos por este medio es posible siempre y cuando el polisacárido en solución presente turbidez.

La ventaja de los métodos turbidimétricos es que permiten cuantificar mezclas de polisacáridos y azúcares simples sin que la presencia de los últimos interfiera en el resultado final (Kinsman, 1979).

Los aparatos utilizados en estos tipos de procedimientos son fotómetros, turbidímetros y nefelómetros, cualquiera de ellos puede ser usados en línea con muestras turbias, ya que proporcionan resultados en poco tiempo (Kinsman, 1979).

Cuadro 1.6. Ventajas y desventajas de algunos métodos utilizados en la determinación de la concentración de polisacáridos (Dubois *et al.*, 1956; Egan *et al.*, 1993; Toral, 1973).

Método	Cantidad de polisacárido requerido (mg)	Tipo de Prueba	Dependencia de la composición de azúcares	Particularidades del método
Sólidos totales (deshidratación)	50	Destructiva	Ninguna	Aplicable a cualquier polisacárido; se requiere de 3 horas en la estufa, por lo menos; si existen azúcares simples es mayor el tiempo de deshidratación; no requiere ningún reactivo en especial.
Precipitación alcohólica	2000	Destructiva	Ninguna	Aplicable a todos los polisacáridos, ya que estos son insolubles en soluciones alcohólicas superiores al 80%; no se pueden diferenciar mezclas, es necesario filtrar y volatilizar el disolvente; el precipitado en algunos casos es difícil de extraer, se requiere centrifugación o diálisis.
Reacción Fenol-Ac.Sulfúrico	0.01-0.1	Destructiva	Moderada	Aplicable a todo tipo de polisacárido, se realiza una deshidratación con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y una condensación con fenol resultando un compuesto colorido (anaranjado-amarillo), el color permanece estable por algunas horas; se requiere de una curva estándar; es útil en la determinación de micro cantidades de polisacárido; si se utiliza con cromatografía en papel puede aplicarse a mezclas de polisacáridos y sus metil derivados, error de $\pm 2$ a $\pm 3\%$ , con un tiempo de reposo de la muestra de 30 minutos.
Hidrólisis acoplada a reacciones con monosacáridos	0.01-0.2	Destructiva	Grande	Tratamiento con ácidos minerales: HCl 8N, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado, se realiza una cuantificación posterior de productos con reacciones de monosacáridos, como la reacción con antrona (compuesto color azul), la reacción con carbazol (compuesto color púrpura), entre otros.
Polarimetría		Destructiva	Grande	Únicamente desarrollado para almidón; se solubiliza este en una solución ácida de cloruro de calcio, en autoclave; clarificación con reactivo de Carrez.
Turbidimetría		No destructiva	Ninguna	Aplicable a cualquier polisacárido que forme soluciones turbias. Se hace pasar un haz de luz intenso bien definido a través de la solución macromolecular y se detecta el haz de luz incidente (efecto Tindall), se requiere de un estándar (turbidez-masa de polisacárido).

Cuadro 1.7. Ventajas y desventajas de algunos métodos empleados en la determinación de la concentración de proteína (Egan *et al.*, 1993, Scopes, 1994)

Método	Cantidad de proteína requerida (mg)	Tipo de prueba	Dependencia de la composición de amino ácidos.	Particularidades del método
<b>Biuret</b>	0.05-5	Destructiva	Pequeña	Requiere de un reactivo de cobre y uno cáustico; color violeta con absorción a 310 nm; coloración rápida, se requiere de blancos para eliminar falsas absorciones; interferencia con $\text{NH}_4^{**}$ o con sulfatos de amonio; resultados con precisión moderada.
<b>Lowry</b>	0.05-0.5	Destructiva	Moderada	Reacción con cobre y fenoles (Folin-Ciocalteu); coloración azul oscuro, lento desarrollo de la coloración; interferencia de compuestos en la reacción tales como los usados en la purificación de proteínas, aminoácidos, reguladores de pH, lípidos detergentes, azúcares, ac. Nucleicos, sales y reactivos sulfhídricos, por ello existen varias modificaciones, según el tipo de muestra; depende del pH, el cual debe mantenerse 10-10.5; la curva estándar a altas concentraciones; es no lineal; es más sensible que Biuret.
<b>Absorbancia a 280 nm</b>	0.05-2	No Destructiva	Grande	Interferencia por materiales absorbibles a UV; la determinación es una función de la concentración de triptófano y tirosina; si la muestra contiene anillos púricos o pirimidínicos, la absorbancia debe ser medida a 280 y 260 nm y debe hacerse una corrección. La respuesta instantánea y requiere menos celdas de cuarzo.
<b>Absorbancia a 205 nm</b>	0.01-0.05	No Destructiva	Pequeña	Interferencia por materiales absorbibles a UV; instantáneo.
<b>Unión colorida</b>	0.01-0.05	Destructiva	Moderada	Reactivo ácido, colorante Commassie; rápida formación de color azul, la absorción es a 595 nm, el color es absorbido por el cuarzo; se requiere un ajuste exacto del pH, es necesaria una curva estándar para revisar la respuesta del reactivo y se requiere estándar de la mezcla de proteínas.
<b>Reactivo BCA.</b>	0.005-0.5	Destructiva	Moderada	Reactivo que contienen Cu y reactivo BCA; da una coloración púrpura, se requieren 30 min. de incubación y calentamiento; pero, existe interferencia con tioles.
<b>Kjeldhal</b>	micro: 20-30 macro: 30-40	Destructiva	Moderada	Oxidación de proteínas con ácido sulfúrico, reacción con una base fuerte y una titulación posterior; requiere calentamiento y uso de un catalizador, hay desprendimiento de vapores altamente tóxicos durante la digestión; se mide nitrógeno total, incluyendo sustancias nitrogenadas no proteicas (compuestos nitrosos) es necesario el uso de un factor empírico.

Cuadro 1.8. Métodos de cuantificación macromolecular en experimentos de ultrafiltración

Macromolécula	Técnica	Fuente
<b><u>Polisacáridos</u></b>		
Pectina (jugo de naranja)	Analizado como ácido poligalacturónico por método colorimétrico de Blumencrantz Asboe – Hasen	Hernandez <i>et al.</i> , 1992
Pectina cítrica	Sólidos totales (deshidratación a 105°C).	Pritchard <i>et al.</i> , 1995
Pectinas (jugo de manzana)	Turbidimetría con nephocolorímetro, calibrado con estándar.	Rao <i>et al.</i> , 1987.
Dextrana	Método colorimétrico de Scott.	Nicolas <i>et al.</i> , 1995.
Dextrana amarilla	Absorbancia a 400m $\mu$ con uso de curva estándar.	Goldsmith, 1971.
Dextrana	Fenol-Ac. Sulfúrico (Dubois, 1956).	Youm <i>et al.</i> , 1996.
Xantana	Precipitación alcohólica.	
Xantana	Fenol-Acido sulfúrico (Dubois, 1956).	Johns <i>et al.</i> 1991.
<b><u>Proteínas</u></b>		
Ovoalbumina	Absorción UV.	Nakao <i>et al.</i> , 1979
BSA	Modificado Lowry.	Youm <i>et al.</i> , 1996; Ho y Sirkar, 1992.
Proteína	Absorbancia a 280nm, (UV).	Dahuron, y Cussler, 1988.
Proteína aislada de canola	Kjeldhal (Nitrógeno x 6.25).	Tzeng <i>et al.</i> , 1988.
Proteínas de suero de leche	Kjeldhal.	Sheth <i>et al.</i> , 1988.
Proteínas lácteas	Micro Kjeldhal expresado como (Nitrógeno x 6.38).	Rajagopalan <i>et al.</i> , 1988.
Proteínas: BSA, lipasa y $\gamma$ -globulina	Lowry modificado con espectofotómetro a 750 nm.	Prándanos y Hernandez, 1995.

### **1.3.2. Método alternativo para cuantificación de macromoléculas.**

Los métodos indirectos para cuantificar macromoléculas no destructivos durante la ultrafiltración son poco empleados, la única propuesta encontrada en la bibliografía es el uso de un método óptico (turbidimetría). Sin embargo, tanto las proteínas como los polisacáridos presentan propiedades muy específicas que pueden utilizarse como métodos de cuantificación indirecta, tal es el caso de la variación de propiedades mecánicas de soluciones macromoleculares debidos a cambios de concentración.

La eliminación parcial de agua de las soluciones macromoleculares ocasiona un aumento de la concentración de componentes no acuosos, por consiguiente, aumentan las interacciones macromolécula-macromolécula que frecuentemente se visualizan como cambios importantes de viscosidad (Fenema, 1986). Por ello se considera que un método viscosimétrico es de gran potencial y podría utilizarse de forma más generalizada en la ultrafiltración de macromoléculas.

La viscosidad es sensible a cambios de concentración macromolecular y su determinación es más sencilla comparada con los métodos de cuantificación específica. Sólo se requiere la construcción una curva estándar de viscosidad vs concentración, para conocer la relación entre la viscosidad y la variable primaria – concentración de proteína o polisacárido- (Dealy, 1984).

Las consideraciones que se deben hacer para utilizar la viscosidad como un método alternativo de cuantificación macromolecular son las siguientes:

- Intervalo de viscosidad manejado durante el proceso de ultrafiltración.
- Cambios de comportamiento (de newtoniano a no newtoniano).

Una vez que la viscosidad ha sido elegida como método para cuantificar indirectamente la concentración macromolecular se recomienda:

- Hacer una selección adecuada del intervalo de velocidad de cizalla aplicada a la muestra durante la prueba.
- Fijar una sola velocidad de cizalla para determinar la viscosidad en soluciones macromoleculares de comportamiento no newtoniano.

A continuación se enumeran las ventajas y las desventajas del método propuesto.

### Ventajas

- No existe destrucción de la muestra, puesto que el esfuerzo cizalla aplicado no la modifica irreversiblemente.
- Es útil tanto para la cuantificación de proteínas como de polisacáridos en solución; es decir, puede utilizarse como un método de cuantificación macromolecular más generalizado en ultrafiltración.
- Se requiere menos tiempo para obtener resultados.
- Se requieren cantidades pequeñas de muestra.
- Es posible cuantificar concentraciones pequeñas de macromolécula, y detectar variaciones pequeñas de concentración.
- En caso de ser necesario pueden instalarse viscosímetros en línea y de esta forma controlar el proceso de ultrafiltración.
- Las relaciones viscosidad concentración son sencillas y fáciles de utilizar.

En el caso en que la solución macromolecular a ultrafiltrar estuviera contaminada con otros polisacáridos, el método sería válido siempre y cuando el peso molecular de los contaminantes fuera superior al peso molecular de corte de la membrana utilizada.

### Desventajas

Todo lo que a continuación se menciona depende de la naturaleza de proteína y/o polisacárido presente en la muestra.

- El flujo del fluido es una respuesta global del sistema, en el cual no se pueden aislar los efectos de distintas proteínas, en el caso de existir una mezcla.
- Su uso es limitado sobre todo en la fraccionación de proteínas o de mezclas de macromoléculas, porque se ha observado que en las soluciones compuestas por dos o más solutos macromoleculares la retención del menor de los dos solutos puede incrementarse dramáticamente (Porter, 1988). Las interacciones entre las distintas macromoléculas provocan un aumento de concentración en el retenido, que no se contemplan en la curva estándar de viscosidad vs concentración, obteniéndose resultados poco confiables.

Por ejemplo la retención de albúmina serica humana ultrafiltrada a través de una membrana fue aproximadamente de cero en ausencia de  $\gamma$ -globulina, sin embargo, su retención aumentó considerablemente cuando se adicionó  $\gamma$ -

globulina a la solución (Blatt *et al.*, 1970)

- Las variaciones del pH y de la fuerza iónica durante la ultrafiltración por pérdida de microelementos en las soluciones macromoleculares pueden ocasionar ambigüedad en la cuantificación de proteínas por medio de la viscosidad. Las alteraciones en la fuerza iónica afectan la cantidad de proteína retenida (Marshall *et al.*, 1993). El cambio de pH modifica la absorción de agua y la viscosidad de las proteínas en solución (Fenema *et al.*, 1989).
- La desnaturalización de proteínas, debida a elevadas velocidades de cizalla puede ocasionar cambios de conformación y de estabilidad, así como la fragmentación en subunidades de las macromoléculas. Todos estos cambios ocasionan variaciones en el tamaño efectivo de la macromolécula hidratada, y, por consiguiente, obtención de viscosidades ambiguas.
- Las determinaciones de viscosidad como método de cuantificación indirecto de la concentración macromolecular no tienen ningún sentido cuando algunas proteínas alcanzan el punto isoeléctrico.

#### a) Viscosidad.

La viscosidad del fluido ( $\eta$ ) es una medida de la capacidad de los fluidos para resistirse al movimiento, cuando se aplica un esfuerzo de cizalla simple. También es una propiedad física que caracteriza al flujo de los fluidos sencillos (Bird *et al.*, 1982 y Barbosa-Cánovas, 1996).

La viscosidad se define con la ecuación 20.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad [20]$$

Para fluidos que se comportan de acuerdo a la ley de Newton,  $\eta$  es llamada coeficiente de viscosidad ( $\mu$ ), pero actualmente es referida de forma muy común como viscosidad. Es importante mencionar que para muchos líquidos  $\eta$  no es un coeficiente, sino una función de la rapidez de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ). Por otro lado la viscosidad también puede ser afectada de manera significativa por el tiempo de cizallamiento, la temperatura, la presión (principalmente en gases) y por la concentración de soluto, cuando se trabaja con líquidos (Barnes y Hultton, 1993).

Para la determinación de la viscosidad de líquidos se requiere en primer lugar la definición de los parámetros involucrados en el flujo ( $\sigma$  y  $\dot{\gamma}$ ), posteriormente se tienen que encontrar las condiciones experimentales que permitan una medición del comportamiento de fluidez objetiva y reproduciblemente (Schramm, 1994).

## b) Viscosimetría.

El método viscométrico utilizado y al que se hará referencia en este trabajo es el flujo Poiseuille en un viscosímetro capilar.

El principio de operación de este tipo de viscosímetros es que cuando un fluido fluye a través de un tubo horizontal bajo un número de Reynolds menor a 2,100, la caída de presión necesaria para mantener el flujo viscoso en estado estacionario es debida totalmente a un esfuerzo viscoso en la pared, y es por lo tanto proporcional a la viscosidad (Daniels *et al.*, 1962; Dealy, 1984).

Sin embargo en el viscosímetro Ostwald-Cannon Fenske, el líquido fluye de un tubo capilar vertical desde un depósito de volumen bien definido situado en la parte superior, hacia un segundo depósito al final del capilar, encontrándose las superficies de ambos depósitos a presión atmosférica (Figura 1.9).

Donde la diferencia de presión necesaria para mantener el equilibrio hidrostático es  $\Delta P = \rho gh$ . La viscosidad queda definida por medio de la ecuación 21.

$$\mu = \frac{\pi^4 gh}{8VL_{CA}} * \rho \alpha \quad [21]$$

La ecuación 21 se transforma en 22 y  $A$  se considera constante para un viscosímetro determinado, para evitar las complicaciones implícitas en la exactitud de las mediciones de las dimensiones de distintos aparatos.

$$\mu = A \rho \alpha \quad [22]$$

La ecuación 22 define bastante bien en el flujo en el interior del tubo capilar, pero se desprecian los efectos finales mostrados desde que es necesario trabajo para acelerar el fluido. Por ello, la presión impulsora propiamente descrita no solamente debe incluir la caída de presión de Hagen Poiseuille.

El cálculo de un segundo término de la presión se puede hacer usando la ecuación de Bernoulli si los efectos viscosos se consideran despreciables. Dicha ecuación expresa que el trabajo realizado en un elemento de volumen de un fluido incompresible, moviéndose a lo largo de una línea de flujo, es igual al incremento total en energía potencial y cinética, (se da por hecho que la energía interna permanece constante) y que el incremento en la velocidad debida a la aceleración del fluido, se asocia una caída de presión.

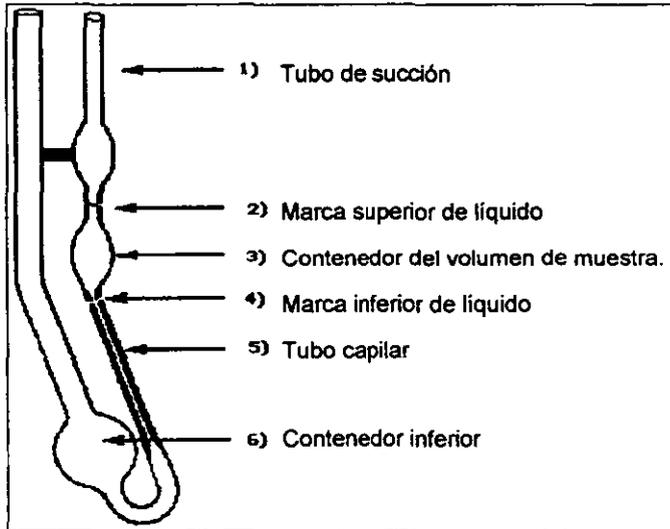


Figura 1.9. Esquema del viscosímetro

La ecuación para  $\mu$  con la corrección de la energía cinética incluida es

$$\mu = \frac{\pi^4 gh\rho t}{8VL_{CA}} - \frac{\rho V}{8\pi L_{CA}} \quad [23]$$

que finalmente se transforma en

$$\mu = (A \cdot \rho \cdot t) - B \left( \frac{\rho}{t} \right) \quad [24]$$

Cada viscosímetro requiere de las constantes de calibración referida a un estándar, la cual toma en cuenta la variación del orificio del capilar, condiciones de entrada y los pequeños problemas de estabilidad debidos a la disminución de la carga durante la prueba -de 1 a 2 minutos- (Streeter *et al.*, 1986).

# Capítulo 2.

## METODOLOGIA

En este capítulo se describen los experimentos y actividades realizadas para probar la hipótesis propuesta.

*“La viscosidad puede usarse como medio indicador con respecto al tiempo,  $t$ , del cambio de la concentración de solutos macromoleculares cuando éstos se separan por ultrafiltración”.*

La experimentación se dividió en dos etapas. La primera consistió en evaluar el flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , y el flux de permeado,  $J$ , en función de la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , variando la diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ , y la concentración de soluciones acuosas de goma arábica en modo recirculación.

El propósito de la primera etapa fue comprobar que la velocidad axial promedio,  $\langle V_z \rangle$ , es únicamente función de la diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ , y determinar su relación con el flux de permeado,  $J$ , para establecer las condiciones de operación para la posterior concentración. Con este fin se realizaron las siguientes actividades:

1. Conocer la relación entre el flux de permeado,  $J$ , y el tiempo,  $t$ , con variaciones de diferencias de presión radial,  $\Delta P_R$ , para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ .
2. Determinar la resistencia intrínseca de la membrana.
3. Conocer el comportamiento del flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , en función de la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ .
4. Evaluar el flux de permeado,  $J$ , con distintas diferencias de presión radial,  $\Delta P_R$ , para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ .

En la segunda etapa, se determinó el cambio de concentración de soluto y de viscosidad de los retenidos en función del tiempo,  $t$ , de ultrafiltración, para distintas diferencias de presión axial  $\Delta P_z$ . Para ello el sistema operó en modo concentración. La finalidad de esta etapa fue determinar si el cambio de viscosidad puede

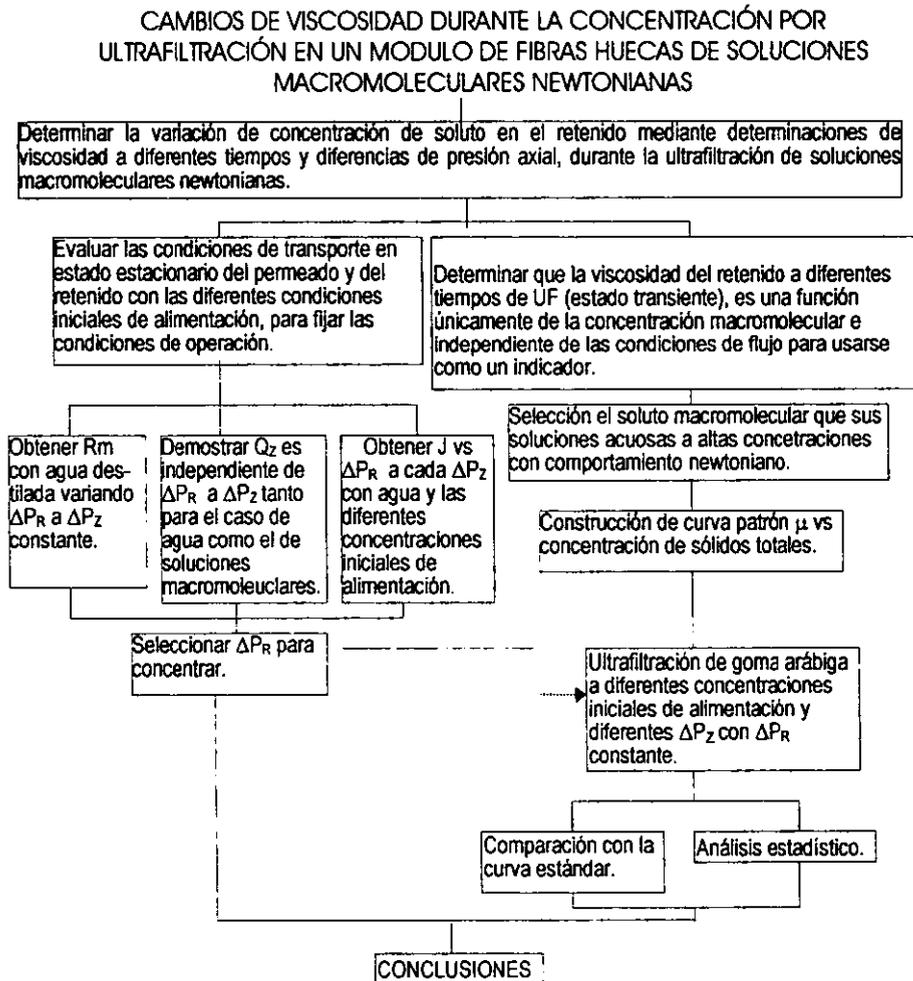
emplearse como un método de cuantificación indirecta de macromoléculas a distintas condiciones de concentración.

Las actividades fueron:

1. Elaborar una curva estándar de viscosidad,  $\mu$ , vs concentración de sólidos totales.
2. Evaluar el comportamiento de la viscosidad,  $\mu$ , y de la concentración de soluto en los retenidos, y del flux de permeado, J, durante la concentración para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ .
3. Comparar las viscosidades de los retenidos obtenidos con la curva estándar de viscosidad absoluta,  $\mu$ , vs concentración de sólidos totales.

## 2.1. Cuadro metodológico.

El siguiente cuadro metodológico resume la estrategia usada en este estudio.



## 2.2. Desarrollo experimental.

El equipo utilizado en este trabajo fue un sistema de ultrafiltración ROMICON. Este se compone de un cartucho de 220 fibras huecas con un área efectiva de filtración de  $0.4645 \text{ m}^2$ , una bomba centrífuga de 1 Hp de potencia, un tanque de alimentación con capacidad de 18 litros, dos manómetros Bourdon y válvulas para la regulación de presiones.

El equipo opera en el intervalo de presiones de 0 a 206.79 kPa con una exactitud en la medición de la presión de  $\pm 1.72 \text{ kPa}$ . El diagrama y mayores detalles acerca del mismo se muestran en el Anexo 1.

El sistema de ultrafiltración operó en dos formas distintas. En la primera parte de la experimentación operó en modo recirculación, es decir, el retenido y el permeado retirados para su cuantificación fueron reincorporados al tanque de alimentación. En la segunda, operó en modo concentración, el retenido fue recirculado al tanque de alimentación y el permeado fue recolectado en recipientes independientes del sistema de ultrafiltración.

**Etapas I** Comprobación de que la velocidad axial promedio,  $\langle V_z \rangle$ , es únicamente función de la diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ , y determinación de su relación con el flux de permeado,  $J$ , en modo recirculación, para establecer las condiciones de operación para la posterior concentración.

1. *Relación entre el flux de permeado,  $J$ , y el tiempo,  $t$ , con variaciones de diferencias de presión radial y diferencias de presión axial.*

Justificación:

Conocer el tiempo,  $t$ , en el que el flux de permeado,  $J$ , alcanza el estado estacionario, para evitar considerar datos cuyas desviaciones se originan inmediatamente después de establecer las condiciones de operación.

En esta prueba se utilizaron como fluidos agua destilada y soluciones de goma arábica al 1 y 2% p/p. La masa alimentada fue de 15 kg. La temperatura de la solución durante las pruebas fue  $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  y la duración de las mismas fue de 30

minutos.

Se hicieron cuatro series de pruebas utilizando el mismo fluido. En cada serie se determinó el flux de permeado con cinco distintas diferencias de presión radial y la misma diferencia de presión axial, es decir, cuando se varió la diferencia de presión axial, se utilizó otra solución de la misma concentración.

Esta evaluación se realizó haciendo cinco variaciones en la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , (93.07, 106.9, 120.6, 134.4 y 148.2 kPa) y cuatro en la diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ , (68.93, 82.72, 96.50, y 103.42 kPa), tal y como se muestra a continuación.

Cuadro 2.1. Combinaciones de diferencias de presión

$\Delta P_R$ (kPa) \ $\Delta P_Z$ (kPa)	93.07	106.9	120.6	134.4	148.2
68.93					
82.72					
96.50					
103.4					

Método:

Primero, se calcularon las diferencias de presión radial,  $\Delta P_R$ , y las diferencias de presión axial,  $\Delta P_Z$ , con la ecuación 9 y 2 respectivamente (ver Cuadro 2.1). Las presiones de entrada y salida correspondientes se encuentran en el Anexo 2.

$$\Delta P_R = \frac{(P_E + P_S)}{2} \quad [9]$$

$$\Delta P_Z = P_E - P_S \quad [2]$$

Después, se midió la masa de permeado por unidad de tiempo,  $t$ , para cada combinación de diferencias de presión.

El cálculo del flujo másico se hizo con la siguiente ecuación:

$$M_p = \frac{(m_2 - m_1)}{t} \quad [25]$$

Posteriormente se calculó del flux de permeado, J:

$$J = \frac{M_p}{A\rho} \quad [26]$$

La densidad se determinó experimentalmente por medio de un picnómetro a  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Finalmente, se graficó el flux de permeado, J, vs tiempo, t, para cada combinación de diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , y diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ . De estas gráficas se obtuvieron los tiempos a partir de los cuales el flux de permeado, J, alcanzó el estado estacionario.

## 2. *Determinación de la resistencia intrínseca de la membrana.*

Justificación: La finalidad de este experimento fue conocer la resistencia que opone la membrana al paso del agua, para usarla como referencia del ensuciamiento por acumulación de soluto en el interior de la misma.

Método.

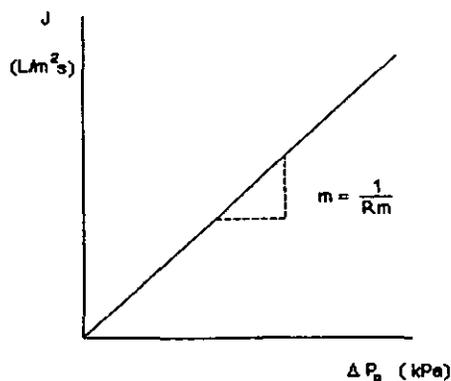
Se consideraron los fluxes de permeado del agua destilada, para cada combinación de diferencias de presión mostradas en el Cuadro 2.1. Sin embargo, únicamente se utilizaron aquellos valores de flux de permeado independientes del tiempo.

Después se calculó el flux promedio de cada combinación y se graficó el flux de permeado, J, vs diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ . Posteriormente se calculó la línea de regresión de dichas curvas.

La pendiente de la línea de regresión es igual al inverso de la resistencia intrínseca de la membrana según el modelo de la resistencia (ecuación 6), por lo que ésta se calculó con el inverso de la pendiente de la curva mostrada en la figura 2.1.

$$J = \frac{\Delta P_R}{Rm} \quad [6]$$

$$m = \frac{1}{Rm} \quad [27]$$



**Figura 2.1.** Flux de permeado,  $J$ , vs diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ .

Entre cada cambio de diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ , y de solución, se limpió el sistema utilizando el procedimiento descrito en el Anexo 3. Posteriormente se volvió a determinar la resistencia intrínseca de la membrana.

*3. Comportamiento del flujo volumétrico de retenido,  $Q_Z$ , en función de la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ .*

Justificación:

La finalidad de este experimento fue verificar que el flujo volumétrico de retenido,  $Q_Z$ , es constante cuando se mantiene constante la diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ , independientemente de la diferencia de presión radial empleada,  $\Delta P_R$ , para el disolvente (agua) y con las distintas soluciones macromoleculares en modo recirculación.

Hipótesis:

El flujo volumétrico de retenido,  $Q_Z$ , es independiente de la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , cuando la diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ , permanece constante para agua.

El flujo volumétrico de retenido,  $Q_Z$ , es directamente proporcional a la diferencia de presión axial,  $\Delta P_Z$ , a una diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , constante, siempre y cuando el régimen de flujo sea laminar.

Método.

Para determinar el flujo volumétrico de retenido en dirección axial,  $Q_z$ , primero se midió la masa de retenido por unidad de tiempo,  $t$ , con todas las combinaciones de diferencia de presión mostradas en el Cuadro 2.1. Después se calculó el flujo másico de retenido, el flujo volumétrico de retenido total,  $Q_z$ , y el flujo volumétrico de retenido por cada fibra,  $Q_F$ , con la ecuación 28, 29 y 30 respectivamente.

$$M_R = \frac{(m_2 - m_1)}{t} \quad [28]$$

$$Q_z = M_R \rho \quad [29]$$

$$Q_F = \frac{Q_z}{N_F} \quad [30]$$

Otros cálculos adicionales para caracterizar el flujo en la fibra fueron:

Velocidad axial promedio,  $\langle V_z \rangle$ , de flujo de

$$\langle V_z \rangle = \frac{4Q_F}{\pi D^2} \quad [31]$$

Número de Reynolds

$$Re = \frac{D \langle V_z \rangle \rho}{\mu} \quad [32]$$

Velocidad de cizalla

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8 \langle V_z \rangle}{D} = \frac{32 Q_F}{\pi D^3} \quad [33]$$

Posteriormente se graficó el flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , vs diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , después se realizó un análisis de varianza, seguido de una prueba de Tukey para los flujos volumétricos. Los valores de flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , con diferencia de presión axial constante,  $\Delta P_z$ , fueron sometidos a las pruebas estadísticas mencionadas.

El objetivo fue determinar el intervalo de diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , en que el flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , fue constante, con las distintas diferencias de

presión axial,  $\Delta P_z$ , y las distintas soluciones de goma arábica.

Finalmente, se graficó el flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , vs diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ , y se calculó su línea de regresión, esto se hizo para cada diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ .

*4. Evaluación del flux de permeado, J, con distintas diferencias de presión radial,  $\Delta P_R$ , para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ .*

Justificación:

Conocer el comportamiento del flux del permeado con el cambio de la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , cuando se ultrafiltran en recirculación soluciones acuosas de goma arábica a diferentes concentraciones.

Método.

La metodología fue la misma de la sección 1.2. Sólo que en este caso se utilizaron los valores del flux de permeado, J, de las soluciones de goma arábica al 1 y 2 % p/p y no se calculó la resistencia intrínseca de la membrana.

**Etapas II.** Determinación del cambio de concentración de soluto y de viscosidad de los retenidos en función del tiempo, t, de ultrafiltración, para distintas diferencias de presión axial,  $\Delta P_z$ , en modo concentración.

*1. Construcción de la curva estándar de viscosidad,  $\mu$ , vs concentración de sólidos totales.*

Justificación:

La finalidad de este experimento fue conocer el comportamiento de la viscosidad en función a la concentración de goma arábica, para posteriormente hacer una comparación con la viscosidad de los retenidos obtenidos de la concentración por ultrafiltración.

Método.

Primero se determinó la humedad de la goma arábica en una termobalanza, después se prepararon soluciones con concentraciones de 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.2, 2.6, 3.0, 3.4,

3.8 y 4.0% p/p, luego se comprobó su concentración determinando sólidos totales.

Posteriormente a estas soluciones se les determinó densidad y la viscosidad cinemática ( $\nu$ ) en un viscosímetro Oswald a  $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . A continuación se calculó la viscosidad con la ecuación.

$$\mu = \rho \nu \quad [34]$$

Por último se graficó la viscosidad vs concentración de sólidos totales y se hizo una regresión lineal para conocer la ecuación que representa ésta función.

## TECNICAS

### *Determinación de humedad de goma arábica.*

Se colocaron 5g de muestra en la termobalanza utilizando una potencia luminosa de 4 watts, durante 17 minutos (hasta que no hubo variación de peso).

### *Determinación de la densidad relativa a $25^\circ\text{C}$ .*

#### Método.

Se pusieron a peso constante los picnómetros, se llenaron con agua destilada a  $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  y se determinó el peso de ésta, se volvió a poner a peso constante el picnómetro, pero fue llenado con la solución, se volvieron a pesar y se calculó la densidad relativa con la siguiente ecuación (Less, 1980).

$$\rho_{esp} = \frac{\text{Masa de la solución problema en el picnómetro}}{\text{Masa del agua contenida en el picnómetro}} \quad [35]$$

Después se calculó la densidad con la ecuación 36

$$\rho = \rho_{esp} \rho_{agu @ 25^\circ\text{C}} \quad [36]$$

Finalmente se graficó densidad vs sólidos totales, se hizo una regresión lineal para conocer ésta función y se llegó a la ecuación 36.a.

$$\rho = (4.3102 \times 10^{-3} * C) + 0.9965 \quad [36 a]$$

### *Determinación de sólidos totales*

Se pusieron a peso constante cajas de humedad, posteriormente se llenaron

con 5g de muestra, la cual se deshidrató a 100°C en una estufa termostática hasta su peso fue constante a temperatura ambiente, posteriormente se calculó la concentración de sólidos totales con la siguiente ecuación (Less, 1980).

$$\%ST = \left( \frac{\text{Masa de la muestra} - \text{perdida de masa}}{\text{masa de la muestra}} \right) \times 100 \quad [37]$$

#### *Determinación de viscosidad cinemática*

El instrumento utilizado fue el viscosímetro Oswald-Cannon-Fenske que es un tubo en U. Una de sus ramas es un tubo capilar conectado a dos depósitos uno arriba y otro abajo de él (Figura 1.9).

Se utilizaron viscosímetros capilares no. 50 y 75, las determinaciones hicieron a una temperatura de 25.0 ± 0.5°C en el intervalo de concentraciones de 1 a 4% p/p de goma arábica.

El viscosímetro 75, es un viscosímetro certificado del que se proporcionan constantes de calibración a temperaturas de 40 y 100°C, por lo que solamente fue necesario hacer una extrapolación. La ecuación 38 exhibe dicha constante.

$$\mu = (0.00728 \cdot \rho \cdot t) \quad [38]$$

Sin embargo, el viscosímetro 50 se calibró con el estándar Oil standar S3,  $v=4.0 \pm 0.002$  cSt. a 25.0°C, el cual tuvo una viscosidad de  $4.023 \pm 0.005$  mPa, a una temperatura de 25.0 ± 0.5°C.

Las constantes de calibración de este viscosímetro fueron calculadas con las ecuaciones 39 y 40. Para calcular B se midió el volumen del recipiente 3, ( $V=3.0$  ml) a 25.0°C y la longitud del capilar ( $L_{CA}=5.94$  mm), ver Figura 1.9. Para calcular la constante A se hicieron determinaciones de viscosidad del oil estándar S3.

$$B = \frac{V}{8\pi L_{CA}} \quad [39]$$

$$A = \frac{\left\{ \mu + \left[ B \left( \frac{\rho}{t} \right) \right] \right\}}{\rho \cdot t} \quad [40]$$

Finalmente la viscosidad se obtuvo con la ecuación 24 (Daniels *et al*, 1962)

$$\mu = (A \cdot \rho \cdot t) - B \left( \frac{\rho}{t} \right) \quad [24]$$

Sustituyendo el valor de las constantes, en la ecuación 24 se obtuvo la ecuación 41.

$$\mu = (0.0042017 \cdot \rho \cdot t) - 0.02009 \left( \frac{\rho}{t} \right) \quad [41]$$

Para hacer las determinaciones de viscosidad de las soluciones problema, el tubo de succión se mantuvo en posición vertical y se colocaron en el depósito inferior 7 ml de fluido (ver figura 1.9.), para que fluyera en el capilar por gravedad. Posteriormente el fluido se succionó por 1, hasta la marca superior del líquido, se dejó fluir, y se midió el tiempo, t, necesario en que el fluido contenido en el depósito superior fluyera entre las marcas (2 y 3).

*2. Evaluar el comportamiento de la viscosidad y de la concentración de sólidos totales en los retenidos y del flux del permeado, durante la concentración de soluciones macromoleculares para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_2$ .*

**Justificación:**

La finalidad de este experimento fue conocer el comportamiento de los parámetros anteriormente mencionados en un proceso de concentración por ultrafiltración.

**Método.**

Se cambió la operación del equipo de modo recirculación a modo concentración.

La concentración de soluciones de goma arábiga del 1 y 2% p/p se hizo con una diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , de 120.6 kPa (en el siguiente capítulo se

demuestra que sólo es necesaria la utilización de ésta diferencia de presión radial) y con diferencias de presión axial,  $\Delta P_z$ , de 68.93, 82.72, 96.50, y 103.42 kPa a 25°C de temperatura.

Dicha concentración se realizó en una etapa, durante la cual se retiró permeado y se midió el tiempo,  $t$ , de ultrafiltración en siete ocasiones, después de cada eliminación de permeado se tomó una muestra de retenido, posteriormente se calculó el flux de permeado,  $J$ , retirado como se especifica en la sección 1.1.

Luego, a cada muestra de retenido retirado se le determinó sólidos totales y viscosidad con las técnicas mencionadas en la sección 2.1. Por último se graficó el flux de permeado,  $J$ , concentración de sólidos totales y viscosidad de los retenidos vs tiempo,  $t$ .

### *3. Comparación las viscosidades de los retenidos obtenidos con la curva estándar de viscosidad absoluta vs concentración de sólidos totales.*

Se graficó la concentración de sólidos totales vs viscosidad del retenido para las diferentes condiciones de concentración, se hizo una superposición de estos datos con la curva estándar y se calculó la línea de regresión para hacer una comparación.

Después se calcularon viscosidades estimadas de las soluciones sustituyendo en la ecuación de regresión lineal del estándar los valores de concentración de sólidos totales del retenido.

Posteriormente se calculó el error relativo promedio

$$\%Error_{promedio} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ \left| \frac{\mu_{CAL} - \mu_{EXP}}{\mu_{CAL}} \right|_i \right\} \quad [42]$$

Finalmente se graficaron las viscosidades calculadas vs las viscosidades experimentales de los retenidos a la misma concentración y se calculó la línea de regresión.

# Capítulo 3.

## RESULTADOS

### ETAPA I

Comportamiento del flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , y del flux permeado,  $J$ , en función de la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , con variaciones de la diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ , y la concentración de soluciones acuosas de goma arábica, en modo recirculación.

1. Relación entre el flux de permeado,  $J$ , y el tiempo,  $t$ , con variaciones de diferencias de presión radial,  $\Delta P_R$ , para cada diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ .

En las curvas de flux de permeado,  $J$ , vs tiempo, el tiempo de observación fue de 30 minutos a partir de la variación de diferencia de presión radial. Para el flux de permeado en estado estacionario se consideró el tiempo a partir del cual, la pendiente de las curvas fue igual a cero.

El flux de permeado,  $J$ , fue independiente del tiempo en las pruebas realizadas con agua destilada, para cualquier combinación de diferencias de presión axial y radial. El estado estacionario se alcanzó desde el inicio del cambio, con todas las combinaciones correspondientes a las diferencias de presión axial de 68.93, 96.50 y 103.4 kPa (10, 14 y 15 psi respectivamente), (Figura 3.1-1a). Sin embargo, en las combinaciones respectivas a la diferencia de presión axial de 82.72 kPa (12 psi), el flux de permeado,  $J$ , fue constante después de un tiempo promedio de diez minutos (Figura 3.1-1b).

En términos generales, el comportamiento del flux de permeado,  $J$ , como una función del tiempo para soluciones acuosas de goma arábica al 1 y 2% p/p (Figuras 3.1- 2a y 3.1-2b, y 3.1-3a- 3.1-3b), mostró las siguientes tendencias:

1. El tiempo en que el flux de permeado,  $J$ , alcanzó el estado estacionario disminuyó al aumentar la diferencia de presión axial, para soluciones con la misma concentración (aumento de la velocidad axial promedio,  $\langle V_z \rangle$ ). Probablemente, una velocidad mayor en el seno del retenido contribuyó a que la capa de soluto de equilibrio en la superficie de la membrana, se formara

- $\Delta P_R = 93.07 \text{ kPa}$
- △  $\Delta P_R = 120.6 \text{ kPa}$
- $\Delta P_R = 148.2 \text{ kPa}$

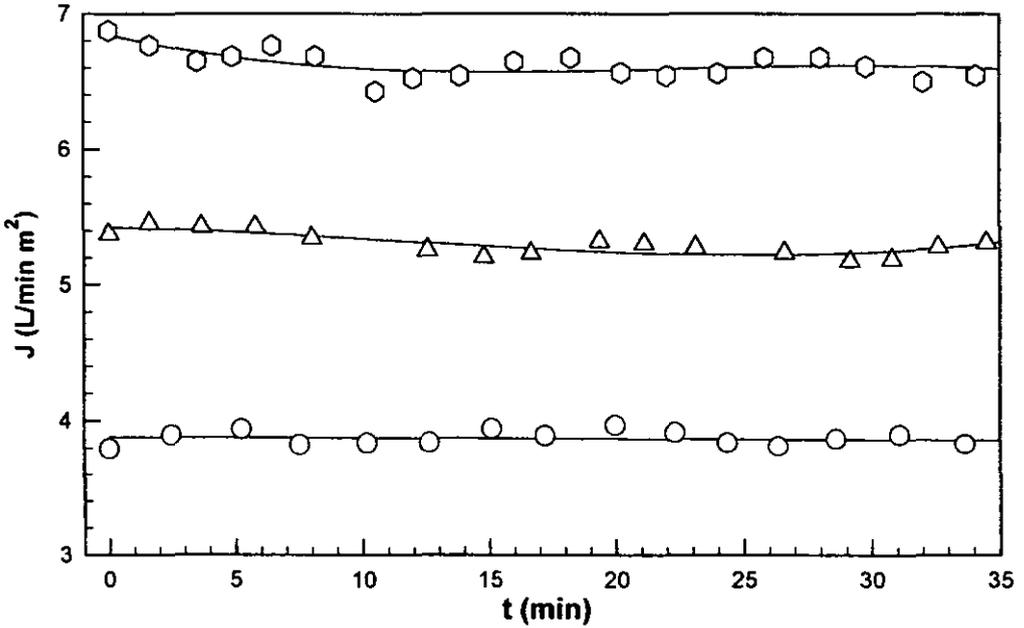
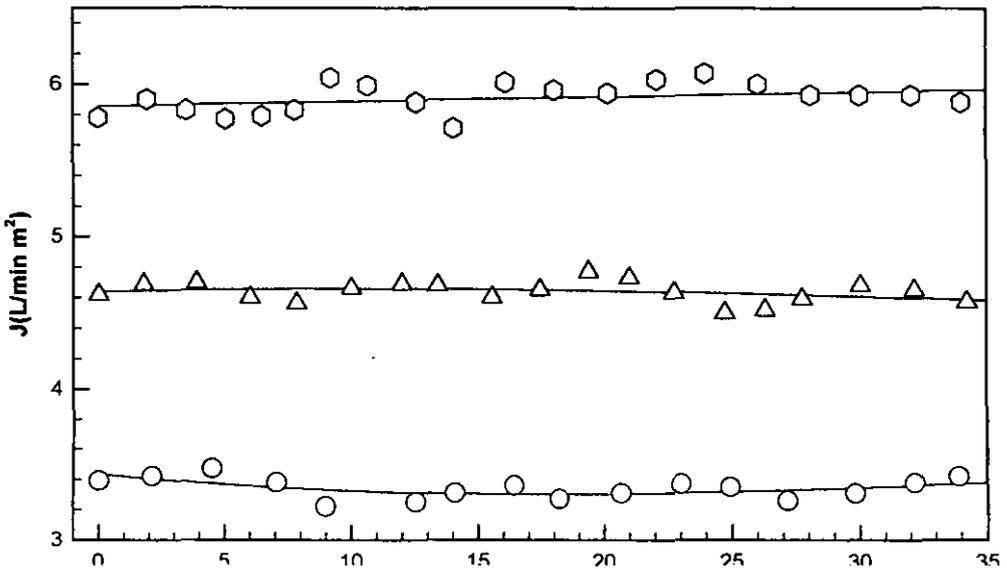


Figura 3.1-1a. Flux de permeado vs tiempo, agua destilada  $\Delta P_z=68.93 \text{ kPa}$  y  $T=25\pm 1^\circ\text{C}$

Figura 3.1-1b. Flux de permeado vs tiempo, agua destilada  $\Delta P_z=82.72 \text{ kPa}$  y  $T=25\pm 1^\circ\text{C}$



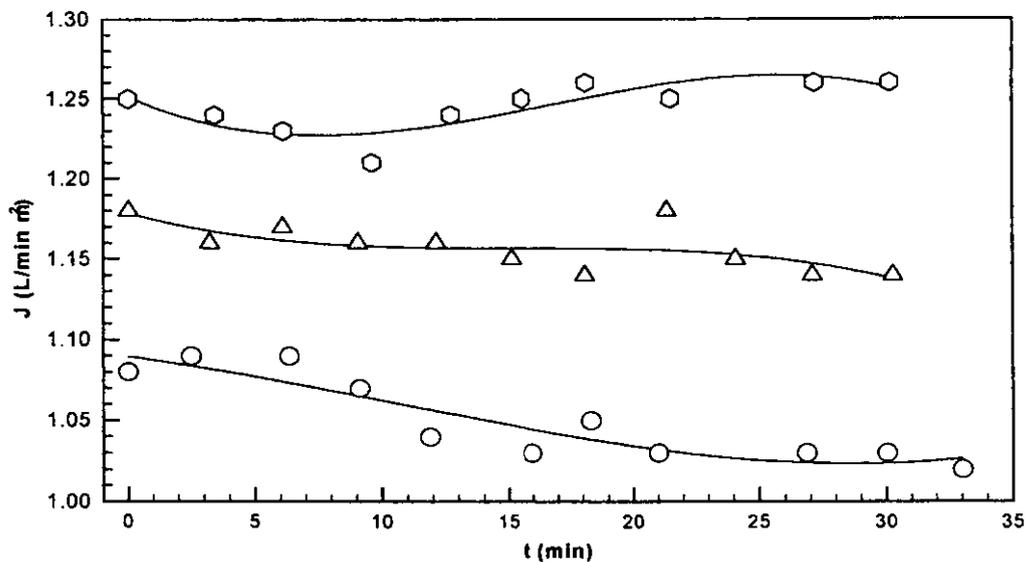


Figura 3.1-2a. Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica 1% (p/p)  $\Delta P_z=68.93$  kPa y  $T=25\pm 1^\circ\text{C}$

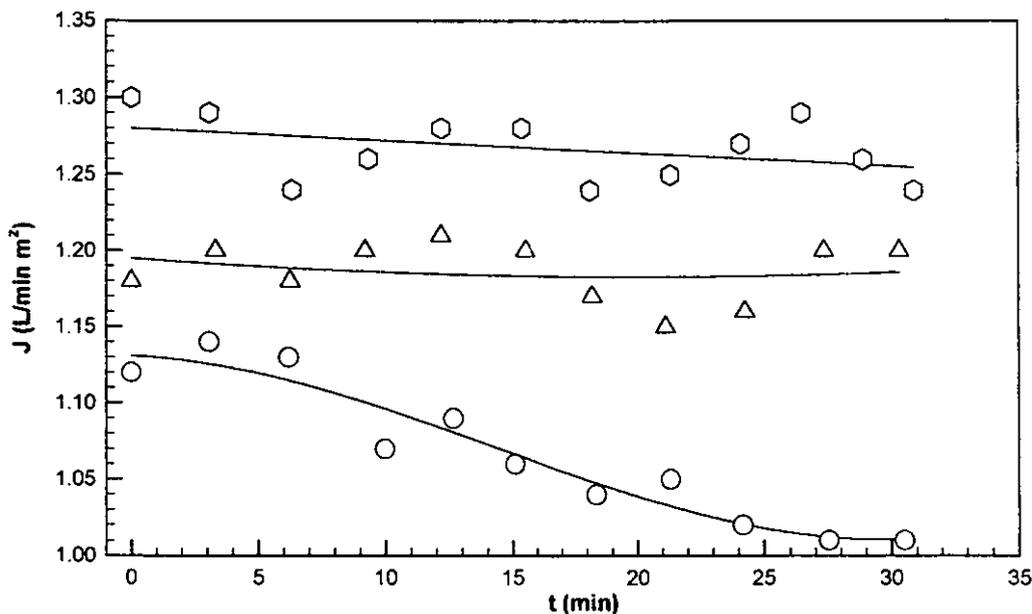


Figura 3.1-2b. Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica 1% (p/p)  $\Delta P_z=82.72$  kPa y  $T=25\pm 1^\circ\text{C}$

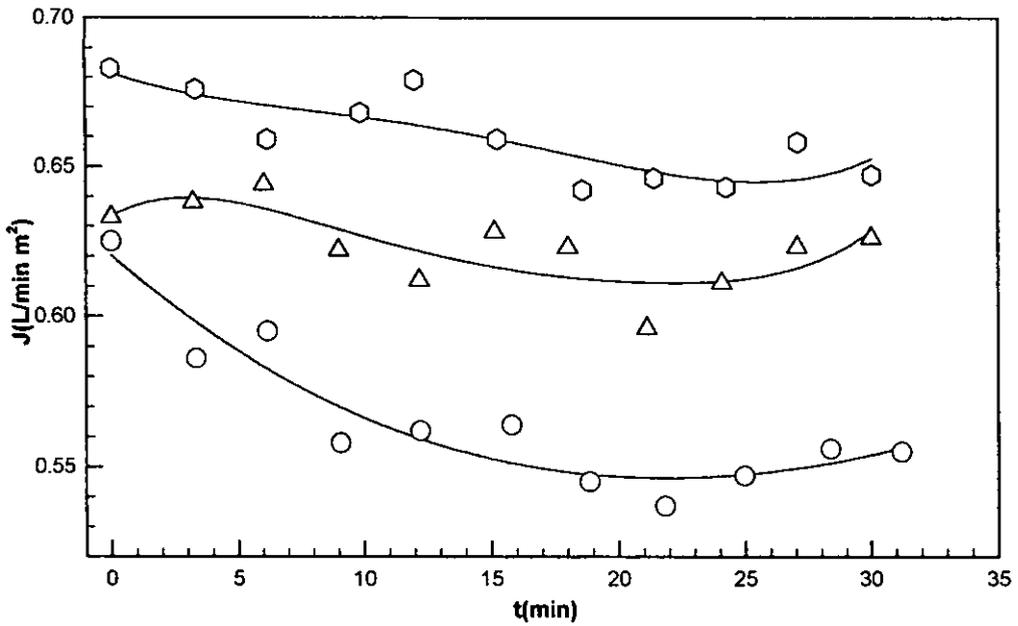


Figura 3.1-3a. Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica 2% (p/p)  $\Delta P_z = 68.93$  kPa y  $T = 25 \pm 1^\circ C$

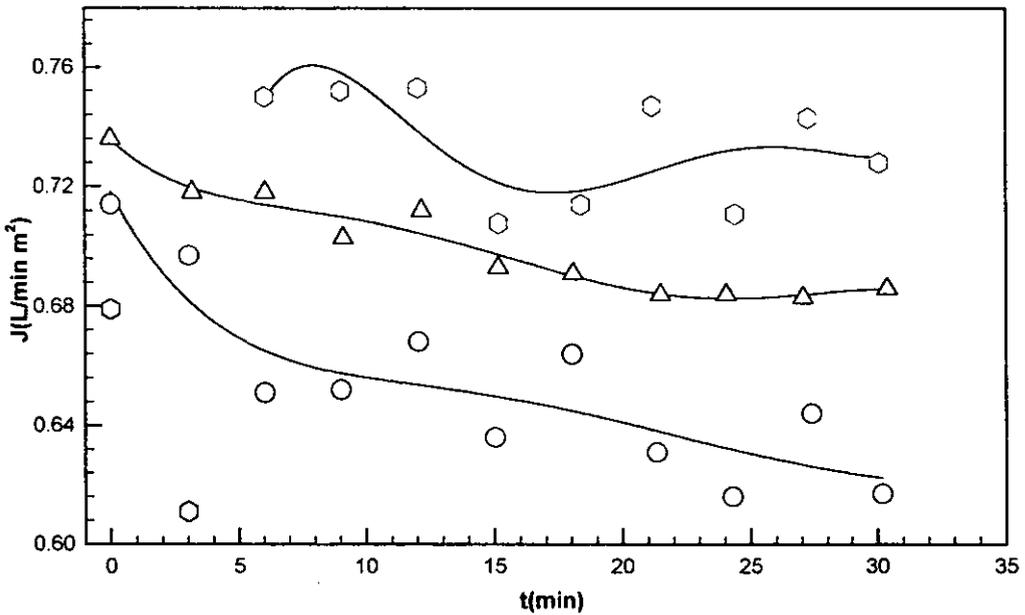


Figura 3.1-3b. Flux de permeado vs tiempo, solución de goma arábica 2% (p/p)  $\Delta P_z = 82.72$  kPa y  $T = 25 \pm 1^\circ C$

más rápidamente.

2. El tiempo en que el flux de permeado,  $J$ , llegó al estado estacionario aumentó al incrementar la concentración de soluto de la alimentación. Posiblemente tanto la capa en la superficie de la membrana como la capa límite tardaron mayor tiempo en establecerse, ya sea por la disminución del efecto de la velocidad axial promedio,  $\langle V_z \rangle$ , por el aumento de la viscosidad o porque la transferencia de masa por convección se vio limitada por el aumento de concentración de soluto.
3. Los valores del flux de permeado,  $J$ , pertenecientes al estado estacionario tuvieron mayor dispersión (menor precisión), cuando aumentó la concentración de soluto en la alimentación. Probablemente conforme aumenta la concentración de soluto, en el retenido existen mayores variaciones en las propiedades físicas (principalmente la viscosidad) debido a la cantidad de permeado removido, dichas variaciones se compensan posteriormente cuando el permeado se vuelve a incorporar al sistema.

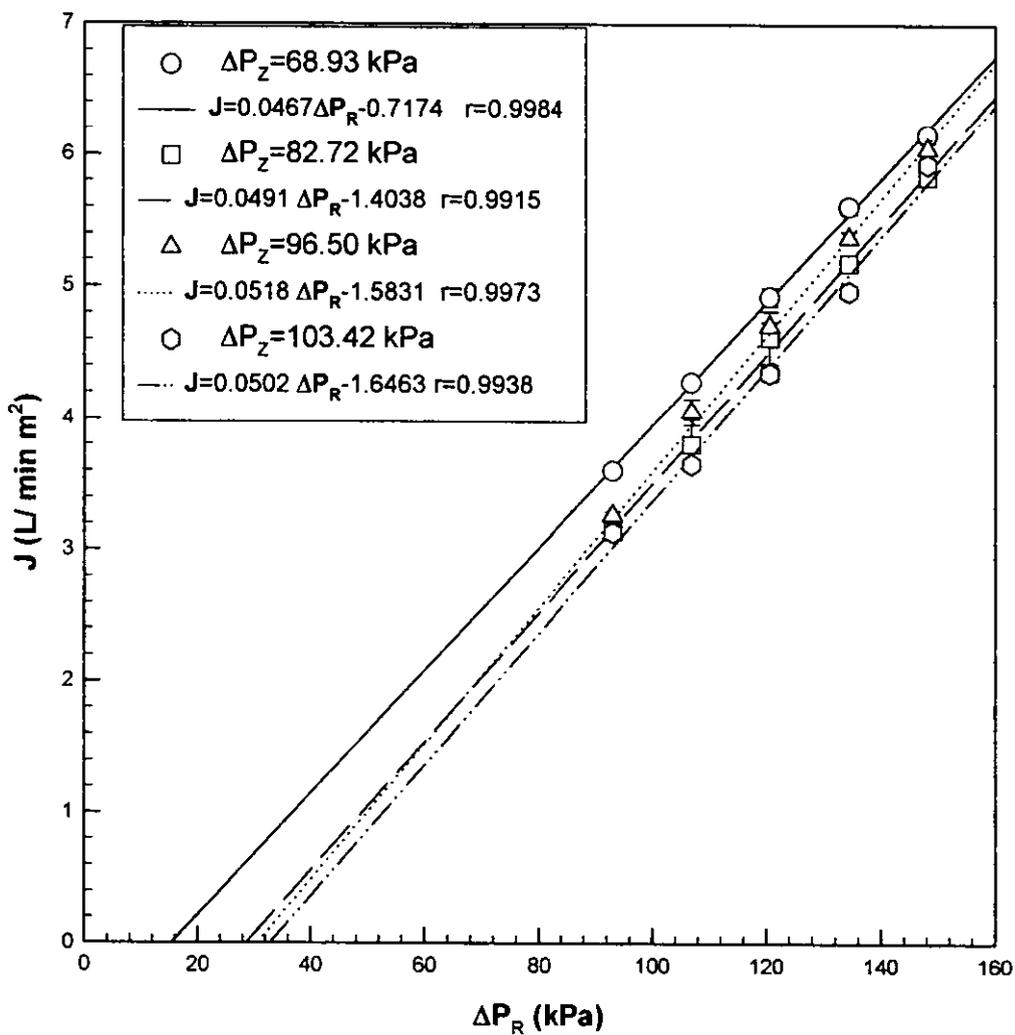
El tiempo promedio requerido para que el flux de permeado,  $J$ , llegara al estado estacionario para las soluciones de goma arábica al 1% p/p fue de  $15.75 \pm 2.49$  minutos y para las soluciones acuosas de goma arábica al 2% p/p fue de  $17.25 \pm 1.30$  minutos.

## 2. Resistencia intrínseca de la membrana.

El modelo de la resistencia, ecuación 6, propone que el flux de permeado es directamente proporcional a la diferencia de presión radial cuando se utiliza un fluido puro. Sin embargo, en los resultados experimentales de ultrafiltración de agua destilada en recirculación, las ordenadas al origen de las curvas flux de permeado,  $J$ , vs diferencia de presión radial para las distintas diferencias de presión axial fueron inferiores a cero (Figuras 3.2-3.3).

$$J = \frac{\Delta P_R}{R_m} \quad [6]$$

La desviación del comportamiento ideal, mencionada anteriormente, significa que fue necesaria la aplicación de una diferencia de presión radial adicional de 16-36 kPa, para lograr que el permeado fluyera a través de la membrana. Este fenómeno



**Figura 3.2.** Efecto de  $\Delta P_R$  con distintas  $\Delta P_Z$  en el flux de permeado de agua destilada a  $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

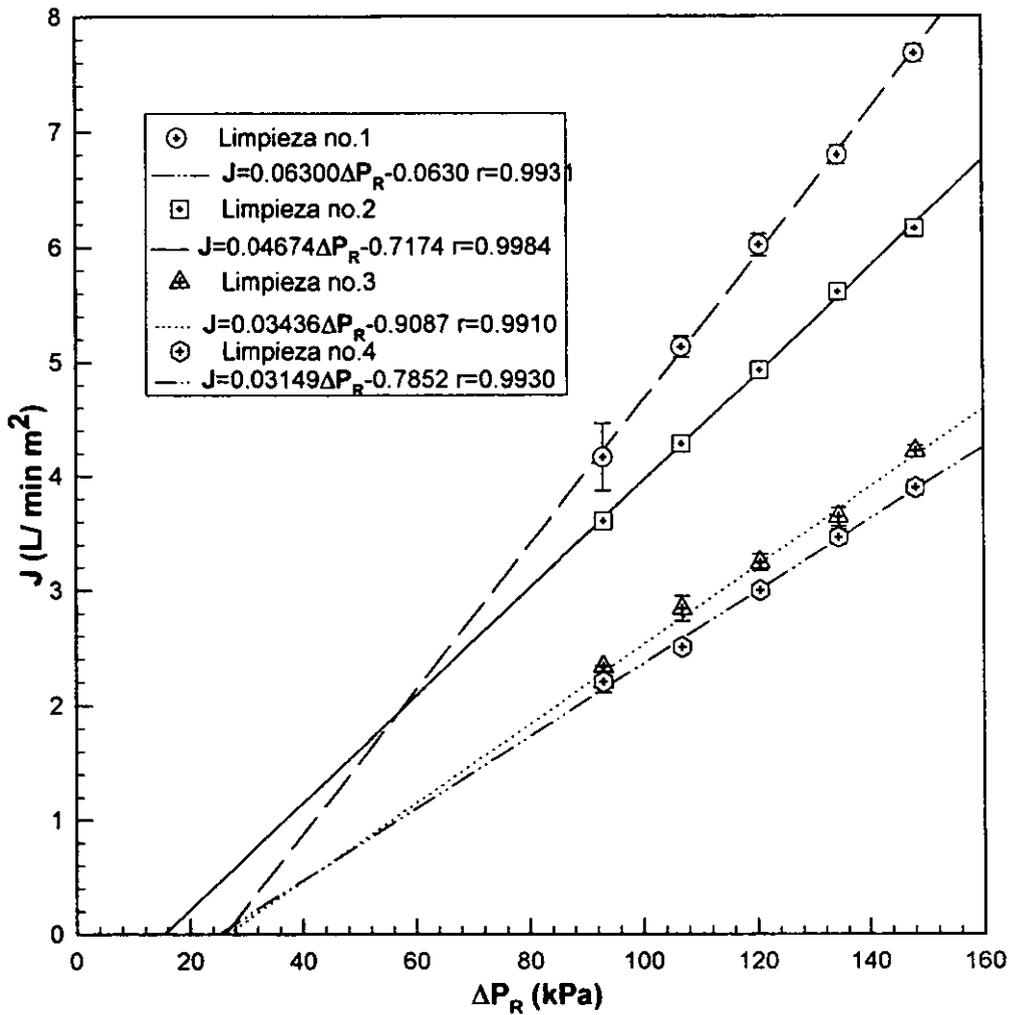


Figura 3.3. Efecto del ensuciamiento en el flux de permeado de agua destilada a  $\Delta P_z= 68.93$  kPa y  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

puede ser una manifestación del incrustamiento de soluto en la membrana, ya que esta se utilizó en experimentos anteriores.

Finalmente, la resistencia intrínseca de la membrana fue independiente de las condiciones de operación del equipo (Figura 3.2). Las curvas de flux de permeado,  $J$ , vs diferencia de presión radial a las distintas diferencias de presión axiales (68.93, 82.72, 96.50 y 103.42 kPa) coincidieron. La magnitud promedio de la resistencia intrínseca de la membrana, calculada con la ecuación 43, fue de  $1.02 \times 10^9 \pm 5.02 \times 10^7$  Pa\*s\*m<sup>-1</sup> y el coeficiente de variación fue de 4.4%.

$$\frac{1}{R_m} = \frac{m \cdot 10^{-6}}{60} \quad [43]$$

#### •Limpieza de la membrana

El bloqueo de algunos poros de la membrana, ocasionado por adsorción de soluto durante la ultrafiltración de soluciones macromoleculares fue irreversible, a pesar de que se realizaron ciclos de limpieza antes de cada prueba (Figura 3.3), esto se comprobó con tres evaluaciones posteriores de la resistencia intrínseca de la membrana en las cuales fue claro su incremento (Tabla 3.1).

La adsorción de soluto en la membrana fue más difícil de eliminar cuando se utilizaron soluciones de alimentación con concentraciones soluto del 2% p/p, lo cual provocó un aumento en la resistencia intrínseca de la membrana aproximadamente de 20 al 60% de su valor inicial.

Cuadro 3.1. Resistencia intrínseca de la membrana después de las distintas limpiezas.

$\Delta P_z$ (kPa)	$R_m L_1$ (Pa*s/m)	$R_m L_2$ (Pa*s/m)	$R_m L_3$ (Pa*s/m)	$R_m L_4$ (Pa*s/m)
68.93	$0.95 \cdot 10^9$	$1.21 \cdot 10^9$	$1.78 \cdot 10^9$	$1.90 \cdot 10^9$
82.72	$1.03 \cdot 10^9$	$1.28 \cdot 10^9$	$1.77 \cdot 10^9$	$1.60 \cdot 10^9$
96.50	$1.04 \cdot 10^9$	$1.13 \cdot 10^9$	$1.81 \cdot 10^9$	$1.83 \cdot 10^9$
103.42	$1.09 \cdot 10^9$	$1.20 \cdot 10^9$	$1.71 \cdot 10^9$	$1.85 \cdot 10^9$
C.V. (%)	4.41	4.71	2.02	6.45

### 3. Comportamiento del flujo volumétrico de retenido, $Q_z$ , en función de la diferencia presión radial, $\Delta P_r$ , para cada diferencia de presión axial, $\Delta P_z$ .

Los flujos volumétricos a los que se hará referencia en esta sección son flujos volumétricos totales, es decir, se consideró el flujo volumétrico de las 220 fibras huecas.

#### • *Agua destilada*

Los flujos volumétricos de retenido del agua destilada para cada combinación de diferencia de presión axial y radial fueron repetibles dado que los coeficientes de variación se mantuvieron entre 1.0 y 1.9%.

Los valores de los flujos volumétricos calculados a distintas diferencias de presión radial; pero, con la misma diferencia de presión axial fueron promediados. Los valores promedio fueron de  $30.8 \pm 0.3$ ,  $34.7 \pm 0.2$ ,  $37.6 \pm 0.2$  y  $40.4 \pm 0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , para las diferencias de presión axial de 68.93, 82.72, 96.50 y 103.42 respectivamente (Figura 3.4).

Del análisis de varianza aplicado a los valores del flujo volumétrico obtenidos a distintas diferencias de presión radial cuando se mantuvo constante la diferencia de presión axial, se llegó a dos conclusiones. La primera, el flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , fue independiente de la diferencia de presión radial cuando el equipo operó a la presión axial de 96.50 kPa. La segunda, el flujo volumétrico no fue independiente de la diferencia de presión radial en todo el intervalo (de 68.63-148.2 kPa), para las diferencias de presión axial restantes.

Posteriormente se realizó la prueba Tukey, para conocer el intervalo de diferencia de presión radial en el que el flujo volumétrico de permeado fue constante para las diferencias de presión axial de 68.93, 82.72 y 103.42 kPa. De éstas pruebas se concluyó que todos los flujos volumétricos de retenido fueron independientes de la diferencia de presión radial en el intervalo de 93.6-134.4 kPa.

El flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , fue dependiente de la diferencia de presión axial para las distintas diferencias de presión radial (Figura 3.5). La relación entre estas variables es una relación lineal, diferente a la ecuación de Hagen Poiseuille,

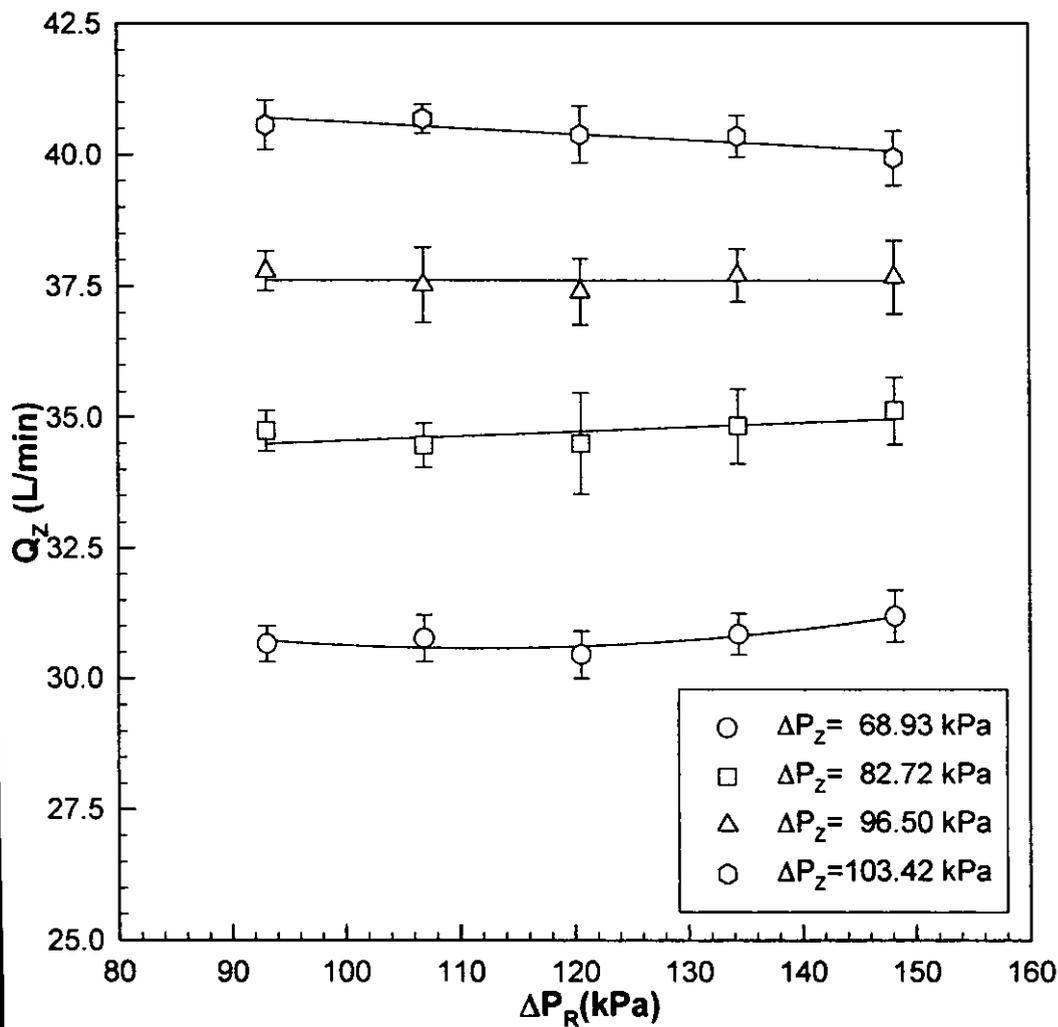


Figura 3.4. Efecto de  $\Delta P_R$  con distintas  $\Delta P_z$  en el flujo volumétrico de retenido de agua destilada a  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

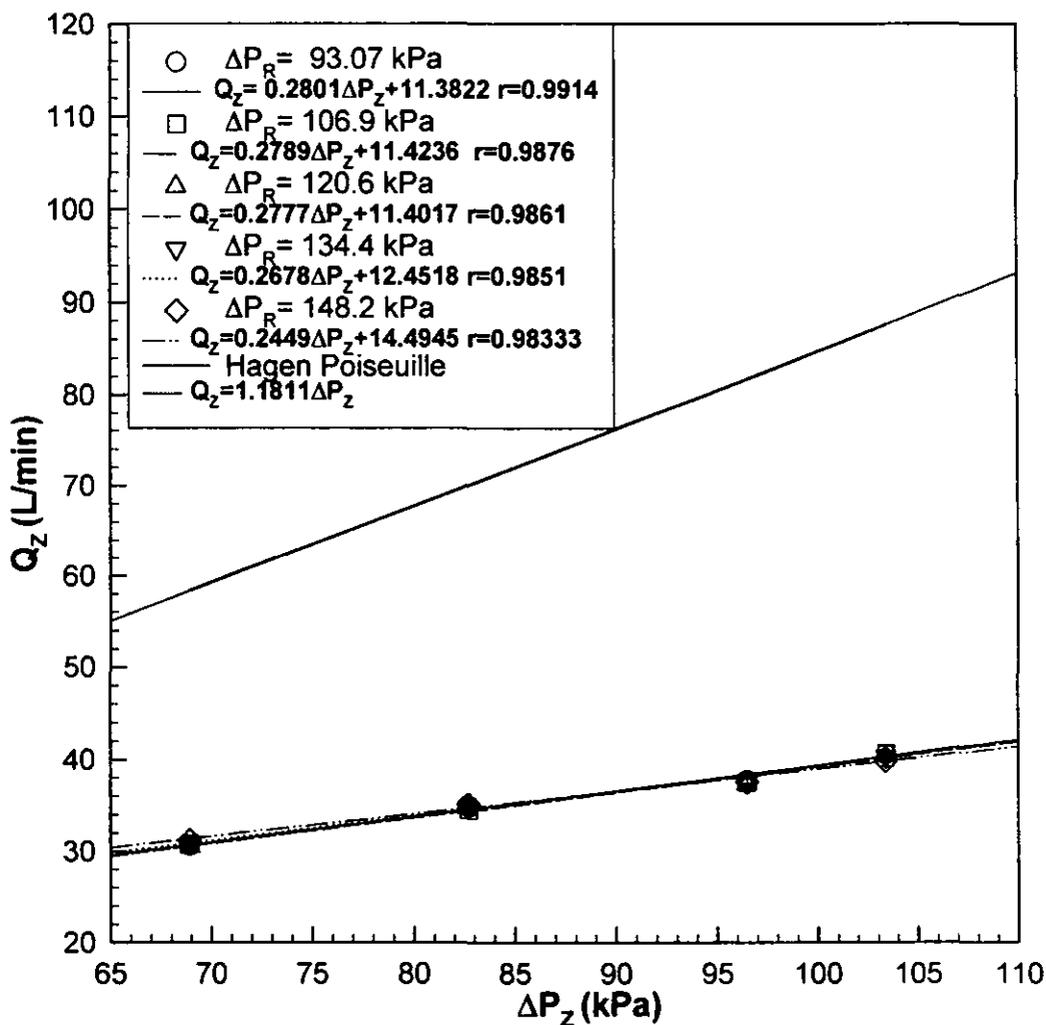


Figura 3.5. Efecto de  $\Delta P_z$  con distintas  $\Delta P_R$  en el flujo volumétrico de retenido de agua destilada a  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

posiblemente porque el régimen de flujo del retenido fue de transición (Cuadro 3.4) y porque el flujo se efectuó a través de una tubería porosa, condiciones no consideradas por dicha ecuación.

La existencia de una ordenada al origen en las curvas flujo volumétrico de retenido vs diferencia de presión axial ( $12.23 \pm 1.34$  L/min), inferior en un 25% del flujo volumétrico máximo (40.4 L/min), ver figura 3.5, puede implicar dos situaciones. La primera, que grandes fluxes de permeado produzcan un aumento en el flujo radial de disolvente y como consecuencia existe un aumento en la presión del lado de la carcasa provocando que el permeado de las fibras adyacentes regrese al retenido ("bypass") (Bruning, 1989; Labeki *et al.*, 1995). La segunda que el comportamiento del flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , con respecto a la diferencia de presión axial sea logarítmico en vez de lineal.

También es muy probable que la diferencia de presión axial por unidad de longitud tenga dos términos, uno que representa el componente laminar de la caída de presión axial (o arrastre viscoso) y otro que representa las pérdidas locales por turbulencia (arrastre inercial); caso del flujo turbulento de fluidos en cartuchos de fibras huecas.

La aparición del componente de arrastre inercial sugiere que el tubo varía en tamaño a lo largo del módulo, es decir, flujo turbulento puede ocasionar una elongación de las fibras con consecuente reducción en tamaño, lo que se transforma en una ruta de mayor resistencia al flujo axial. El fluido entonces podría ser forzado a salir del tubo contraído y fluir a través de las fibras adyacentes (Costello *et al.*, 1993).

#### • *Soluciones de goma arábica al 1% p/p*

Los flujos volumétricos de retenido,  $Q_z$ , de soluciones de goma arábica al 1% p/p fueron repetibles en cada una de las combinaciones de diferencia de presión axial y radial empleadas, puesto que los coeficientes de variación tuvieron valores inferiores al 3.4%. Sin embargo, la dispersión fue mayor en comparación a la observada con agua destilada.

El flujo volumétrico de retenido promedio de soluciones de goma arábica al 1% p/p

fue de  $26.5 \pm 0.9$ ,  $32.9 \pm 0.4$ ,  $36.9 \pm 0.5$  y a  $39.6 \pm 0.7$  m<sup>3</sup>/s para las diferencias de presión axial de 68.93, 82.72, 96.50 y 103.4 respectivamente (Figura 3.6).

Del análisis de varianza se concluyó que el flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , fue independiente de la diferencia de presión radial, únicamente con la diferencia de presión axial de 82.72 kPa.

De la prueba Tukey se dedujo que para la diferencia de presión axial de 68.93 kPa el flujo de retenido fue dependiente de la diferencia de presión radial, puesto que ninguna de las medias del flujo volumétrico fueron iguales, en la figura 3.6 es posible observar un aumento progresivo de este. Además, se concluyó que para diferencias de presión axial de 96.50 y 103.4 kPa el flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , fue constante a partir de la diferencia de presión radial de 120.6 kPa.

El régimen de flujo del retenido evaluado a las caídas de presión axial de 68.93, 82.72 y 96.50 kPa fue régimen laminar pero, a 103.42 kPa fue de transición (Cuadro 3.4); por esta razón estos valores no fueron incluidos en el gráfico flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , vs diferencia de presión axial,  $\Delta P_z$ , ver figura 3.7.

Las curvas de flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , vs diferencia de presión axial para las diferencias de presión radial de 106.9, 120.6 y 134.4 kPa tuvieron un comportamiento correspondiente a una línea recta con ordenada al origen próxima a cero y mayor parecido a la ecuación de Hagen Poiseuille (Figura 3.7). Sin embargo, al sustituir las dimensiones de la fibra hueca, la viscosidad del retenido y las diferencias de presión axial utilizadas en dicha ecuación, la pendiente obtenida fue mayor en un 40% aproximadamente del valor experimental, porque en el cálculo se ignoró el flujo volumétrico de permeado que sale de la fibra.

#### • *Soluciones de goma arábica al 2% p/p*

El flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , promedio de soluciones de goma arábica al 2% p/p fue de  $21.9 \pm 0.2$ ,  $27.3 \pm 0.3$ ,  $32.0 \pm 0.5$  y  $34.6 \pm 0.8$  m<sup>3</sup>/s para las diferencias de presión axial de 68.93, 82.72, 96.50 y 103.42 kPa respectivamente.

Los flujos volumétricos de estas soluciones evaluados con cada una de las combinaciones de diferencia de presión axial y radial, tuvieron mayor dispersión

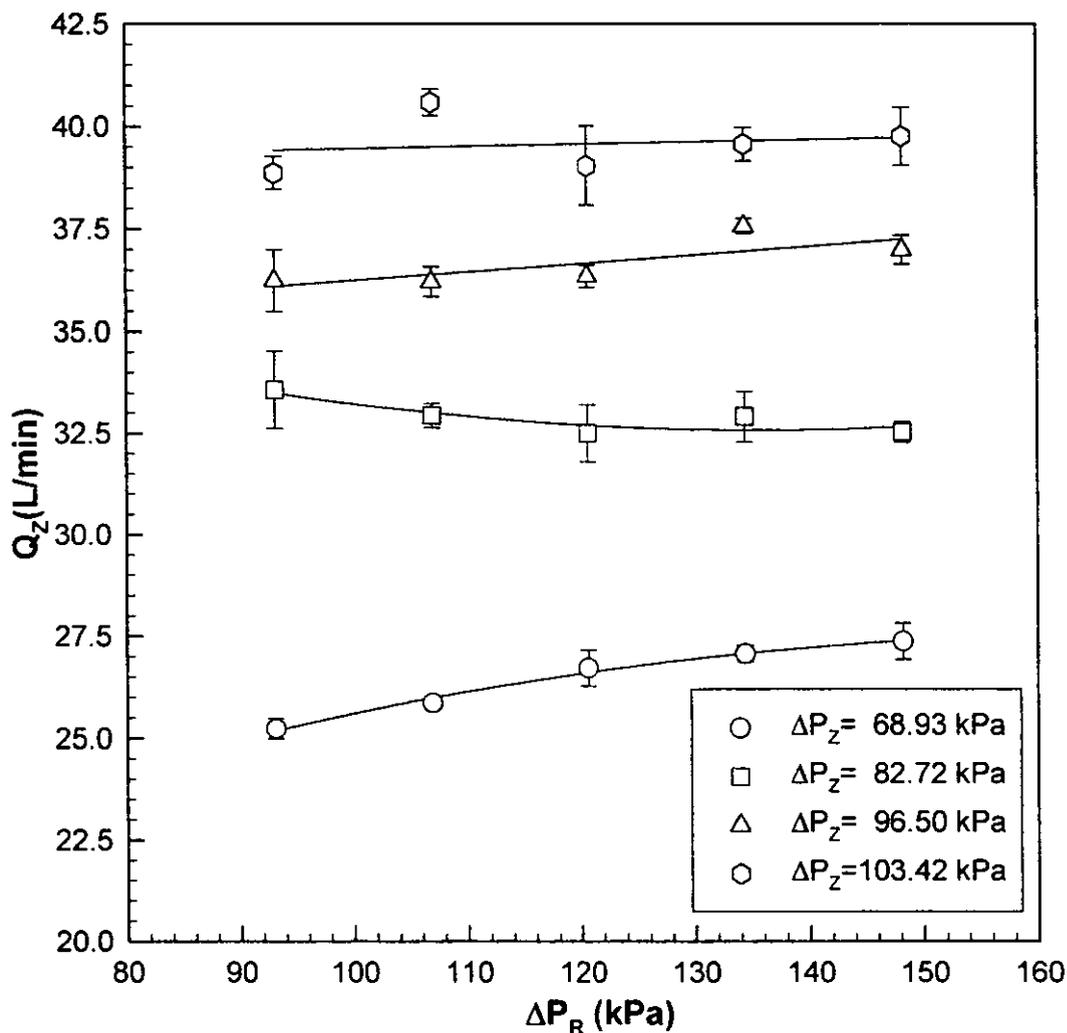


Figura 3.6. Efecto de  $\Delta P_R$  con distintas  $\Delta P_z$  en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábiga al 1% a  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

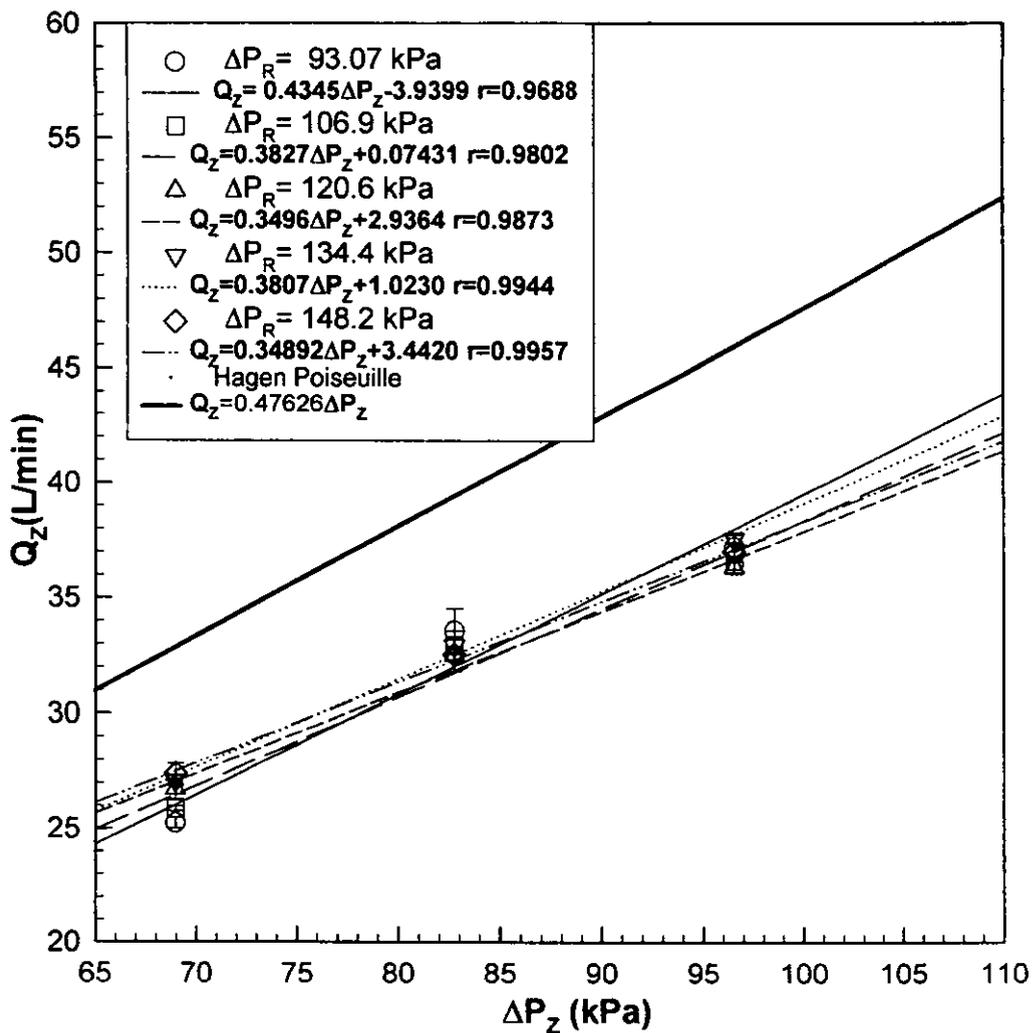


Figura 3.7. Efecto de  $\Delta P_z$  con distintas  $\Delta P_R$  en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábica al 1% a  $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

comparados con los correspondientes al agua destilada y los de la solución de goma arábica al 1% p/p, los coeficientes de variación fueron inferiores a 4.6%.

Los flujos volumétricos de retenido fueron independientes de la diferencia de presión radial cuando se utilizaron diferencias de presión axial de 68.93, 82.72 y 103.42 kPa (Figura 3.8). Sin embargo, con la diferencia de presión axial de 96.50 kPa, solo existe independencia de la diferencia de presión radial en el intervalo de 93.01-120.6 kPa.

La independencia del flujo volumétrico de retenido con respecto a la diferencia de presión radial cuando se mantiene constante la diferencia de presión axial es clara en la mayoría de los casos. Sin embargo existe influencia de la concentración de alimentación y de las condiciones de flujo (diferencia de presión axial).

El régimen de flujo del retenido fue régimen laminar en todos los casos (Cuadro 3.4).

El flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , fue directamente proporcional a la diferencia de presión axial, el valor promedio de la pendiente fue de  $0.37 \pm 0.02 \text{ kPa} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$  (Figura 3.9). La pendiente es mayor comparada con la correspondiente a las soluciones de goma arábica 1% p/p lo que teóricamente es una contradicción.

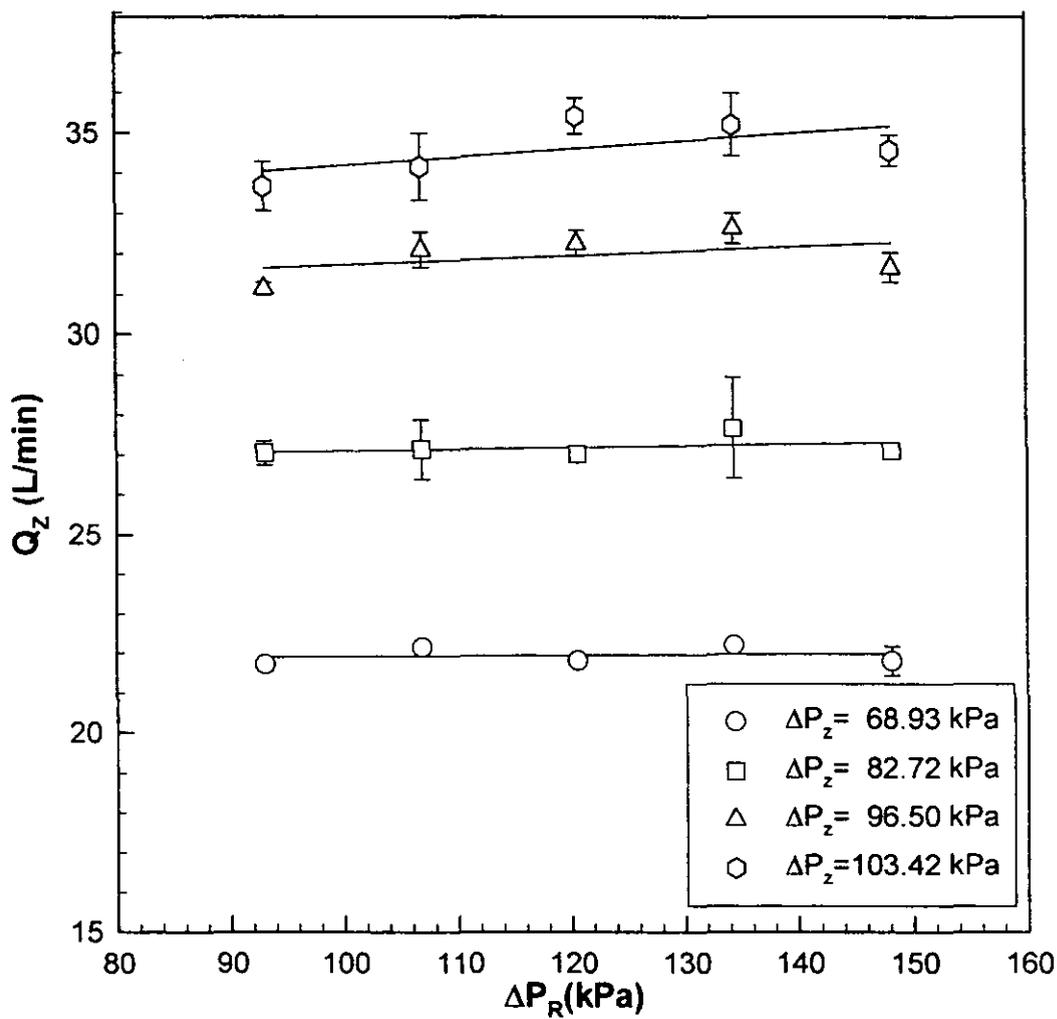
De acuerdo con la ecuación de Hagen Poiseuille, la pendiente de la curva flujo volumétrico vs diferencia de presión axial es:

$$m = \frac{\pi R^4}{8 \mu L} \quad [44]$$

De esta relación se esperaría una disminución en la pendiente por aumento de la viscosidad, lo cual no ocurre, probablemente el efecto de las viscosidades de estas soluciones no fue significativo o existió una compensación por la disminución del radio interno de la fibra debido a la formación de la capa de soluto en la superficie de la misma.

En todos los casos la ordenada al origen fue inferior a la unidad, lo que implica la aplicación de una diferencia de presión axial inicial para que el retenido fluya.

A pesar de que la relación de Hagen Poiseuille es muy parecida a la encontrada experimentalmente, figura 3.9, esta es una aproximación burda de la relación entre el



**Figura 3.8.** Efecto de  $\Delta P_R$  con distintas  $\Delta P_z$  en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábica al 2% a  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

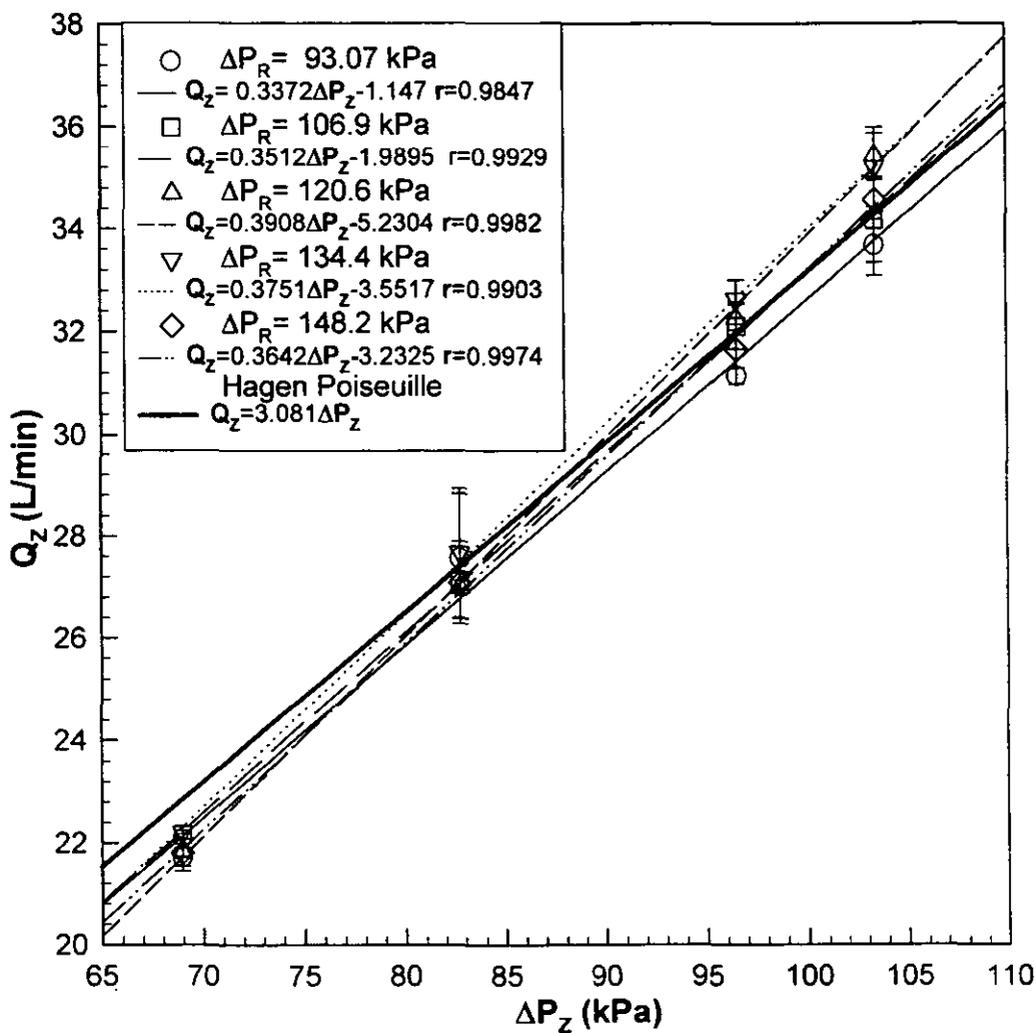


Figura 3.9. Efecto de  $\Delta P_z$  con distintas  $\Delta P_R$  en el flujo volumétrico de retenido de soluciones acuosas de goma arábica al 2% a  $T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , y la diferencia de presión axial en experimentos de ultrafiltración. Es necesario advertir que sus principales limitaciones para experimentos con soluciones macromoleculares son el desconocimiento de los efectos radiales ocasionados por el flujo de permeado y inadvertencia de la disminución del radio de flujo, esto último ocasionado por el aumento de concentración de soluto en la pared de la membrana.

Finalmente en la figura 3.10, se muestra un resumen del comportamiento del flujo volumétrico de retenido en función del cambio de concentración de soluto macromolecular a distintas diferencias de presión axial. Lo más importante de esta figura es que no siempre existe una relación lineal entre el flujo volumétrico de retenido y la concentración de sólidos totales, además la diferencia de presión axial en todos los casos dio como resultado un cambio significativo del flujo volumétrico.

• *Velocidades axiales promedio*

Los valores de velocidad axial promedio de cada fibra para agua destilada y soluciones de goma arábica al 1 y 2% p/p se encontraron en el intervalo de 3.27 a 1.77  $m \cdot s^{-1}$ .

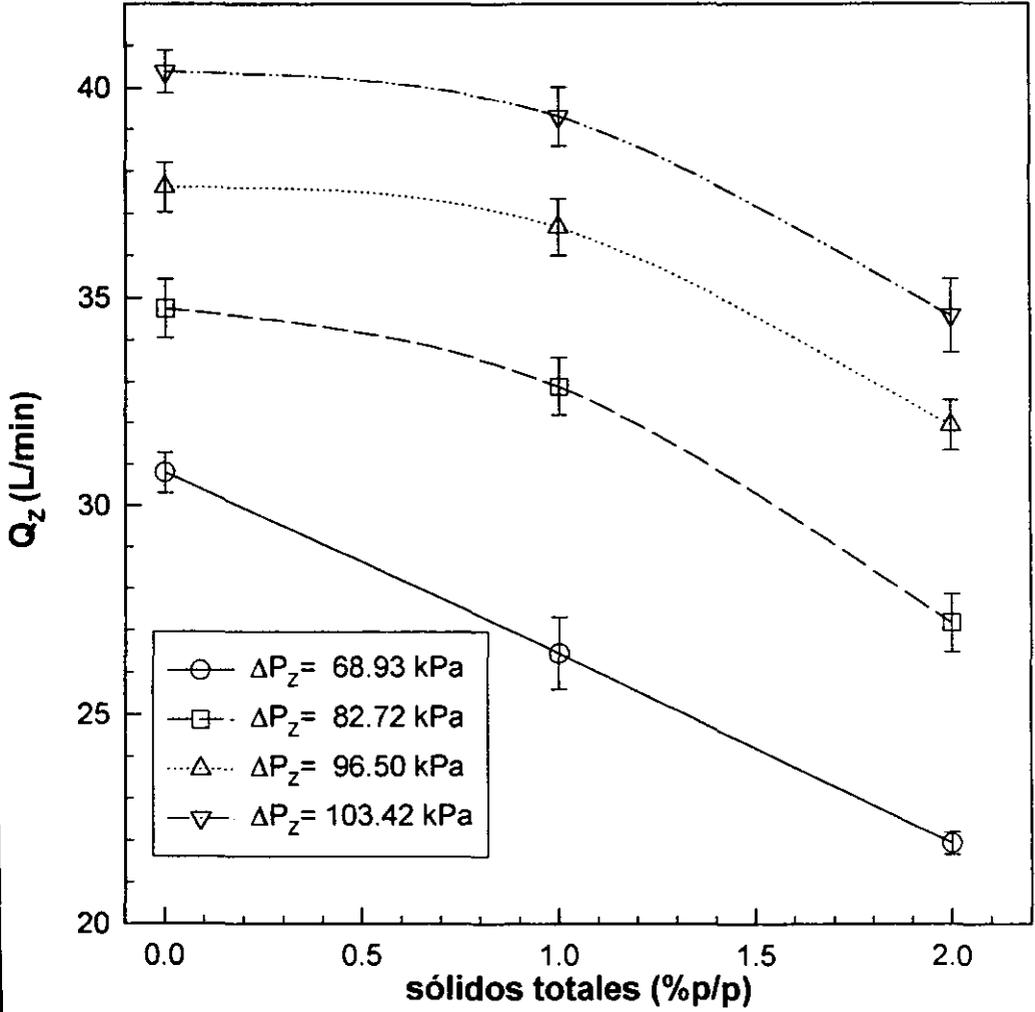
Las velocidades axiales calculadas incluyen efectos de la velocidad radial debida al flujo de permeado. Además, la concentración de soluto en la pared puede influir en la obtención de valores poco confiables de velocidad, si se considera que existe una disminución del radio debida al aumento de soluto en la pared de la membrana.

Cuadro 3.2. Velocidades axiales (m/s)

SUSTANCIA	$\Delta P_z$ (kPa)			
	68.93	82.72	96.50	103.4
Agua Destilada	2.49	2.81	3.04	3.27
1% G. arábica	2.14	2.67	2.98	3.20
2% G. arábica	1.77	2.21	2.58	2.76

• *Velocidades de Cizalla*

El intervalo de velocidades de cizalla fue de 12.99 a  $27.37 \times 10^3 s^{-1}$ , los valores correspondientes a cada solución se presentan en el cuadro 3.3.



**Figura 3.10.** Comportamiento del flujo volumétrico de retenido, en función del cambio de concentración de goma arábica, a distintas  $\Delta P_z$ .

Cuadro 3.3. Velocidades de cizalla en los retenidos (s<sup>-1</sup>).

SUSTANCIA	$\Delta P_z$ (kPa)			
	68.93	82.72	96.50	103.4
<b>Agua Destilada</b>	18.15x10 <sup>3</sup>	20.55x10 <sup>3</sup>	23.86x10 <sup>3</sup>	27.37x10 <sup>3</sup>
<b>1% G. arábica</b>	15.95x10 <sup>3</sup>	19.55x10 <sup>3</sup>	21.81x10 <sup>3</sup>	23.44x10 <sup>3</sup>
<b>2% G. arábica</b>	12.99x10 <sup>3</sup>	16.16x10 <sup>3</sup>	18.86x10 <sup>3</sup>	20.49x10 <sup>3</sup>

• *Régimen de flujo*

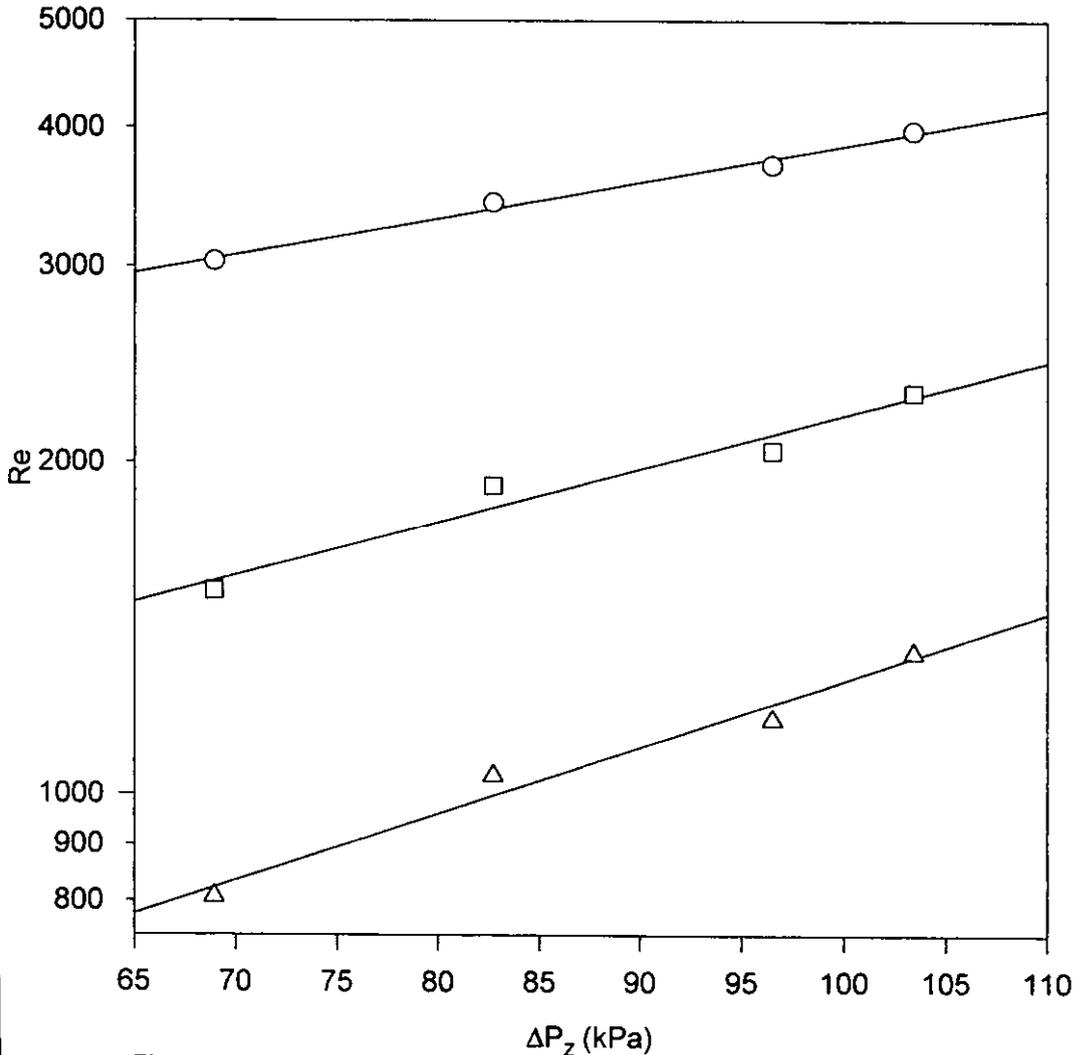
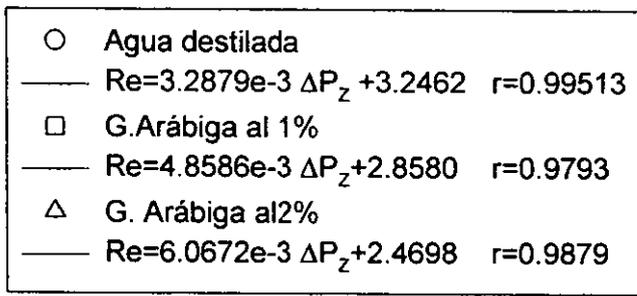
Considerando que los criterios aplicados son los mismos a los de la tubería cilíndrica, el régimen de flujo en el retenido en cada fibra,  $Q_z$ , para agua destilada, siempre fue régimen de transición ( $Re= 3,032 - 3,978$ ). En cuanto a las soluciones de goma arábica ultrafiltradas, el régimen fue laminar ( $Re=807-2,052$ ), excepto para la solución de goma arábica al 1% p/p a  $\Delta P_z=103.42$  kPa (Cuadro 3.4).

Cuadro 3.4. Números de Reynolds en el retenido

SUSTANCIA	$\Delta P_z$ (kPa)			
	68.93	82.72	96.50	103.4
<b>Agua Destilada</b>	3,032	3,427	3,706	3,978
<b>1% G. arábica</b>	1,528	1,905	2,052	2,315
<b>2% G. arábica</b>	807	1,041	1,170	1,344

Estos resultados coincidieron con el criterio de Pritchard *et al.* (1995), quienes proponen que en módulos de fibras huecas con diámetros mayores a un milímetro, el régimen de flujo es turbulento, siempre y cuando la viscosidad de la alimentación se aproxime a la del agua. En este caso el diámetro de la fibra fue de 0.0011 m.

Finalmente, la relación entre el número de Reynolds y la diferencia de presión axial fue semi logarítmica con las distintas concentraciones de soluto empleadas (figura 3.11).



**Figura 3.11.** Número de Reynolds en función de  $\Delta P_z$  a diferentes concentraciones de soluto.

4. Relación entre el flux de permeado,  $J$ , y la diferencia de presión radial,  $\Delta P_R$ , para diferentes concentraciones de goma arábica y distintas diferencias de presión axial,  $\Delta P_z$ .

Las curvas de flux de permeado,  $J$ , vs diferencia de presión radial de las soluciones de goma arábica al 1% p/p no presentaron una relación lineal, pues el coeficiente de correlación fue inferior a 0.98, con las cuatro velocidades de flujo.

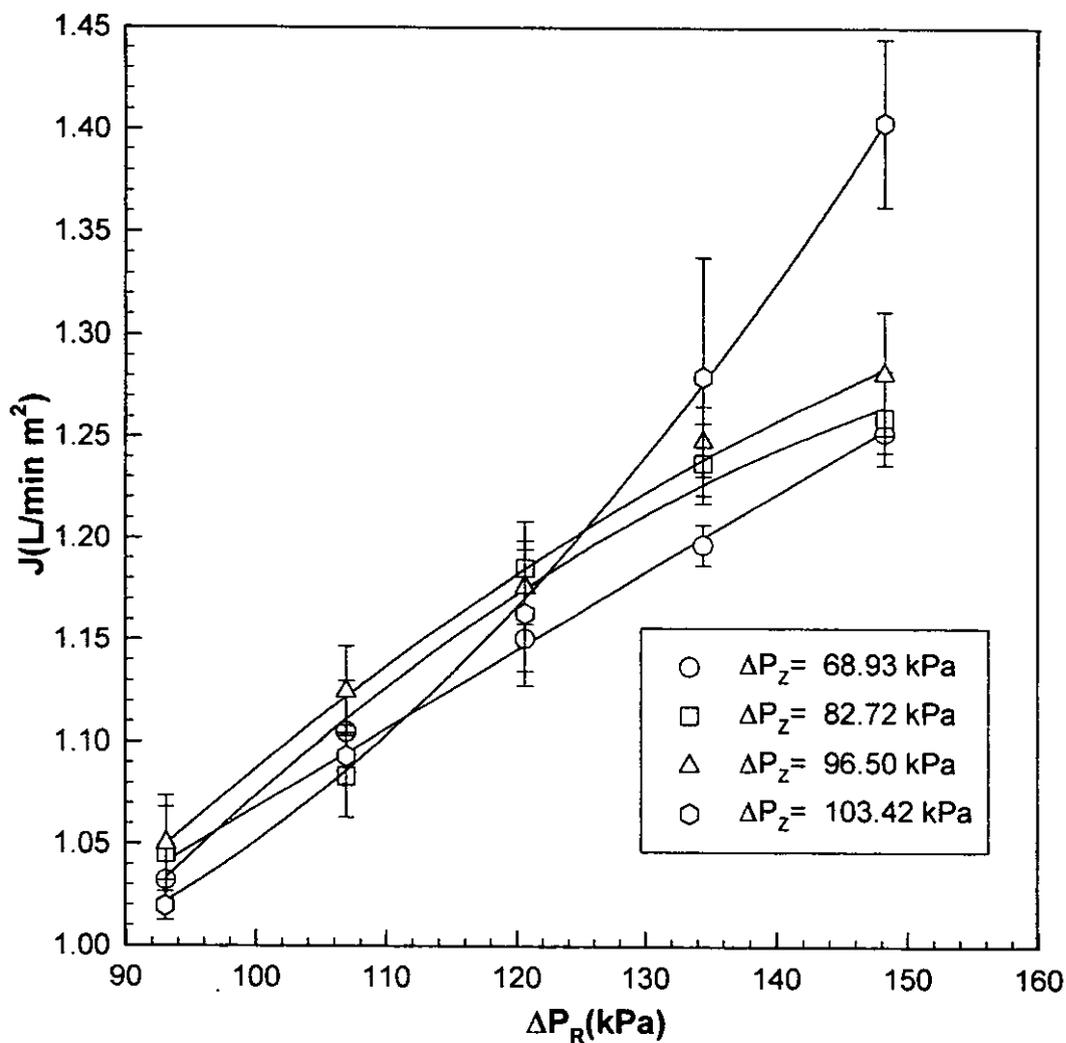
El flux de permeado,  $J$ , para esta concentración mostró dependencia tanto de diferencia de presión radial como de la transferencia de masa (Figura 3.12), comportamiento fue similar al de la Zona II de la Figura 1.6.

El efecto de la velocidad axial promedio ( $\langle V_z \rangle$ ) en el flux de permeado ( $J$ ) no fue significativo, porque existieron puntos de unión entre las diferentes curvas de flux de permeado vs diferencia de presión radial para cada diferencia de presión axial (Figura 3.12).

Este comportamiento, tal vez se debió a que el equipo operó en la región de "preensuciamiento", en la cual la capa polarizada no es un "gel" verdadero y puede ser removida fácilmente debido a grandes velocidades de cizalla en la superficie de la membrana (Cheryan, 1986). También, es posible que la capa de soluto de equilibrio formada en la superficie de la membrana no halla sido homogénea en ninguno de los casos, por eso existieron puntos de unión y se obtuvieron los mismos fluxes de permeado aun cuando hubo cambios en la velocidad axial promedio,  $\langle V_z \rangle$ , (Cheryan, 1986).

Retomando los resultados del flujo volumétrico en dirección axial para esta concentración, puede decirse que el hecho de que halla existido una diferencia significativa entre los flujos volumétricos de retenido a distintas diferencias de presión axial, no implicó que los cambios del flux de permeado a las mismas diferencias de presión axial fueran significativos.

Las curvas de flux de permeado,  $J$ , vs diferencia de presión radial de soluciones de goma arábica del 2% p/p, con las diferentes velocidades axiales de flujo se encuentran completamente diferenciadas (Figura 3.11), el único punto de intersección fue a  $\Delta P_R$  de 93.07 kPa. Lo anterior significa que las variaciones de



**Figura 3.12.** Efecto de  $\Delta P_R$  con distintas  $\Delta P_z$  en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica al 1% a  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

velocidad axial promedio ( $1.77, 2.21, 2.58, 2.76 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) produjeron un cambio significativo en el transporte convectivo de soluto y el flux de permeado con soluciones de goma arábica del 2% p/p si se vio afectado por el cambio de velocidad axial promedio.

El comportamiento del flux de permeado de las soluciones ultrafiltradas con las diferencias de presión axial de 68.93, 82.72 y 96.50 kPa fue semejante a la zona II y zona III de la Figura 1.6 en el intervalo de diferencia de presión radial de 93.06-148.21 kPa (Figura 3.13). La dependencia tanto de la diferencia de presión axial como de la transferencia de masa (zona II) se exhibe desde 93.07 hasta 120.6 kPa y la región independiente de la diferencia de presión radial y dependiente de la transferencia de masa se presentó desde 120.6 a 148.21 kPa (zona III). Para la diferencia de presión axial de 103.4 kPa fue semejante a la zona II.

El valor numérico del flux de permeado,  $J$ , límite aumentó al incrementar la diferencia de presión axial, por ejemplo a  $\Delta P_z=68.93 \text{ kPa}$  fue de  $0.6423 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ; a  $\Delta P_z=82.72 \text{ kPa}$  fue de  $0.720 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ , y a  $\Delta P_z=96.50 \text{ kPa}$  fue de  $0.76 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Finalmente se puede decir que las capas de soluto formadas en la superficie de la membrana a esta concentración tuvieron mayor homogeneidad a lo largo de la fibra así como mayor estabilidad al cambio de diferencia de presión radial, además, es claro que a esta concentración, la transferencia de masa por convección del soluto en la capa límite, se ve afectada cuando existe un incremento en la velocidad axial promedio y como consecuencia aumentó el flux de permeado,  $J$ .

La región factible de operación así como la combinación de presión de entrada y la presión de salida, con las cuales el flux de permeado es mayor dependen de la concentración de alimentación (Tejada *et al.*, 1995), como se muestra en las figuras 3.2, 3.12, 3.13. y 3.14.

## CONCLUSIONES DE LA ETAPA I

- Los ciclos de limpieza no son totalmente eficientes para hacer que se recupere la resistencia intrínseca de la membrana inicial.

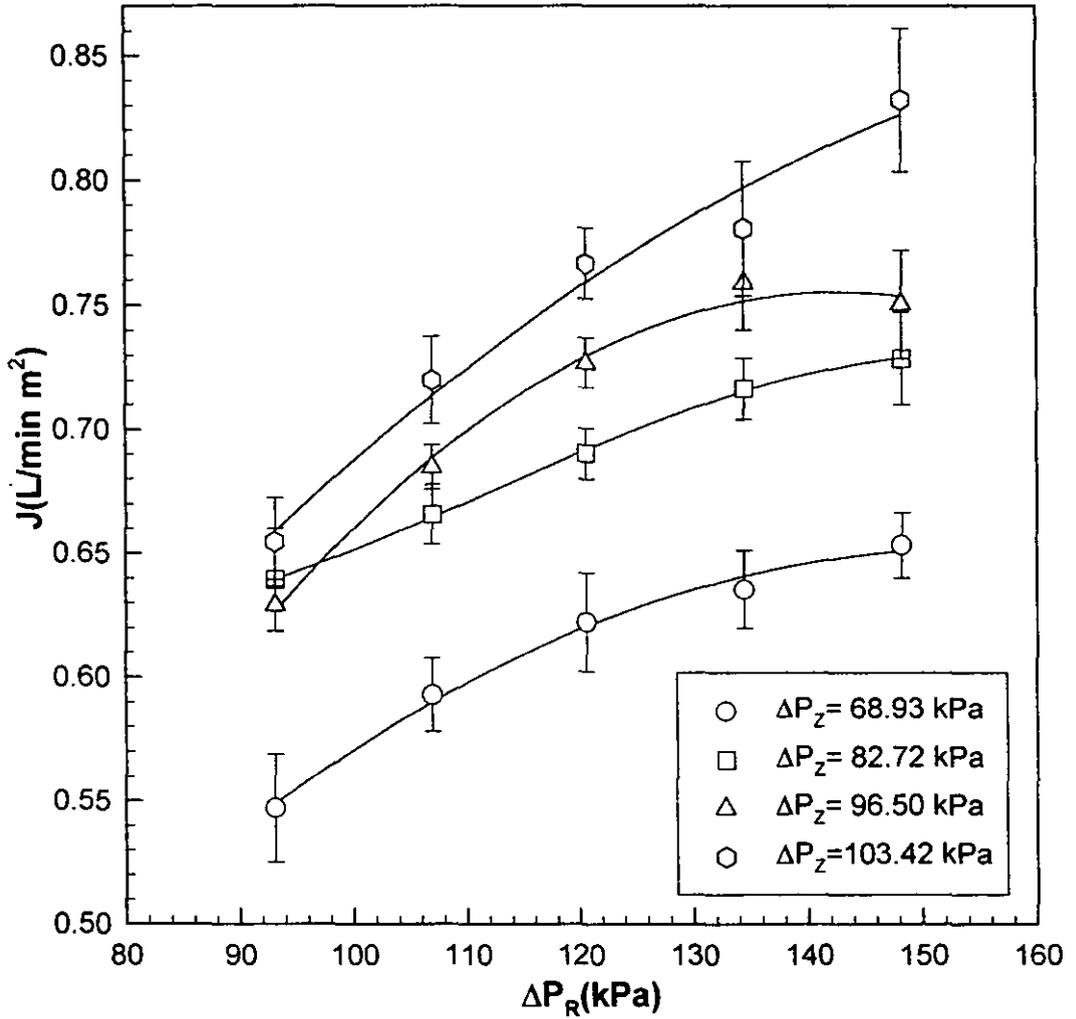


Figura 3.13. Efecto de  $\Delta P_R$  con distintas  $\Delta P_Z$  en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica al 2% a  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

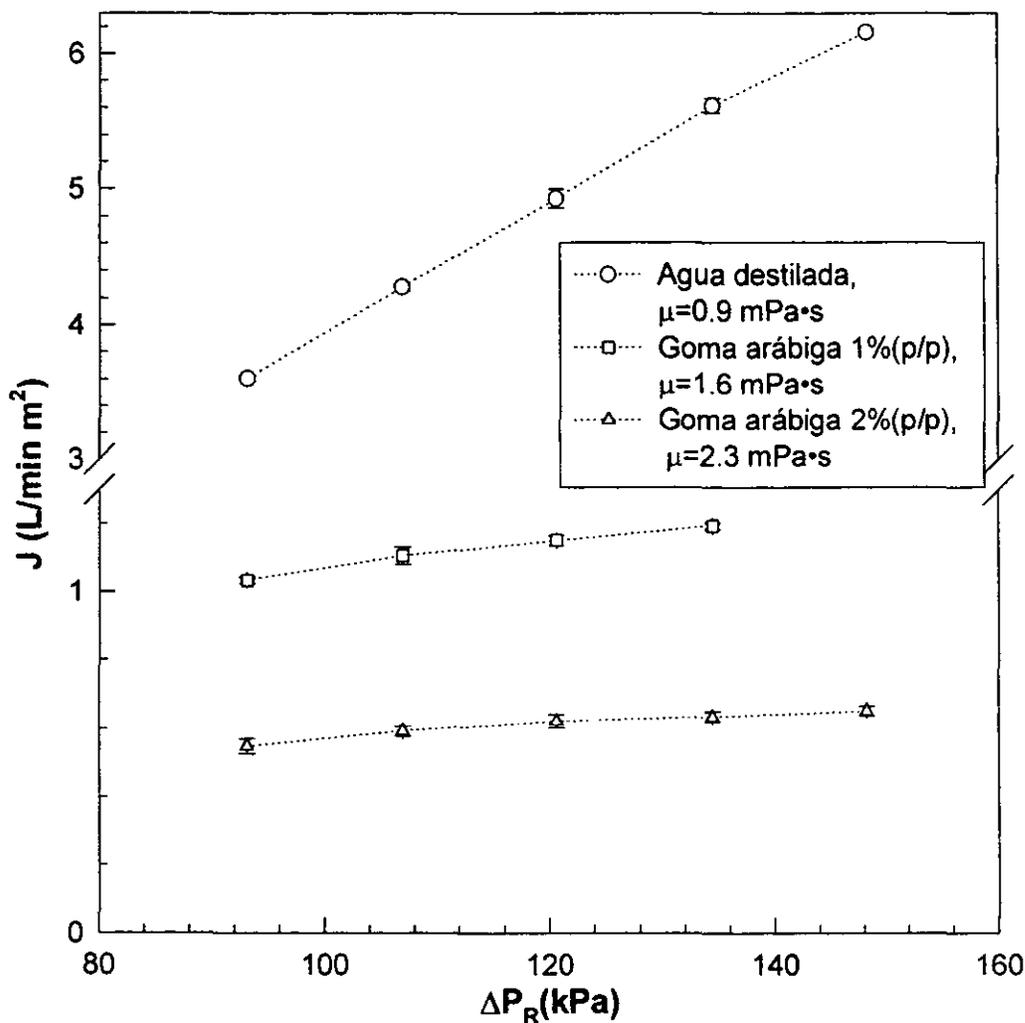


Figura 3.14. Efecto de  $\Delta P_R$  en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica a distintas concentraciones de soluto en el retenido,  $T=25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

- El uso previo de la membrana afectó la resistencia intrínseca de la membrana.
- Las soluciones macromoleculares con viscosidad ligeramente superior a la del agua producen desviaciones significativas del flux, aun cuando éstas sean newtonianas.
- El flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , es independiente de la diferencia de presión radial en modo concentración, y dependiente de la diferencia de presión axial y de la concentración de soluto.
- Hagen-Poiseuille no describe adecuadamente el flujo volumétrico de retenido, principalmente cuando el flujo de permeado es grande y la concentración de soluto en la alimentación es pequeña.

### **Selección de condiciones de concentración**

El propósito de seleccionar una diferencia de presión radial fue realizar únicamente aquellos experimentos cuyas combinaciones de diferencias de presión axial y radial daban como resultado velocidades de flujo significativamente diferentes en el retenido.

La independencia del flujo volumétrico ( $Q_z$ ) de la diferencia de presión radial implica que la velocidad axial promedio ( $\langle V_z \rangle$ ) fue constante, es decir, las condiciones de flujo en el retenido fueron las mismas para las distintas combinaciones de diferencia de presión radial con una diferencia de presión axial.

La selección de dicha diferencia de presión consistió en descartar las combinaciones de diferencias de presión radial en las cuales se utilizaban las presiones de entrada y la presión de salida límites (93.1 y 148.2 kPa), ya que en estos puntos se obtuvo que la frecuencia de encontrar diferencias significativas en el flujo volumétrico de permeado fue mayor. De las diferencias de presión radial restantes se fueron descartando las que tuvieron mayor número de casos de diferencia significativa entre las medias de flujo volumétrico. La diferencia de presión radial seleccionada fue la de 120.6 kPa, porque a esta diferencia de presión radial se obtuvo:

- a) El flujo volumétrico de retenido fue independiente de la diferencia de presión radial.
- b) Los flujos volumétricos de retenido obtenidos a esta diferencia de

presión radial tuvieron mayores diferencias significativas al variar la diferencia de presión axial, además se obtuvieron relaciones lineales al correlacionar  $Q_z$  vs  $\Delta P_z$ . Esto significa que las velocidades promedio axiales fueron distintas y por consiguiente las condiciones de concentración también lo fueron.

- c) Los fluxes de permeado obtenidos a esta diferencia de presión radial tuvieron mayor precisión, comparadas con las diferencias de presión radial extremas.

## ETAPA II

### 1. Curva estándar de viscosidad vs concentración de sólidos totales.

La viscosidad absoluta de soluciones de goma arábica como una función de la concentración en el intervalo de 1-4 % p/p tuvo un comportamiento lineal, el cual está descrito por la ecuación 45. El coeficiente de correlación fue de 0.99 y la ordenada al origen coincidió con la viscosidad del disolvente (agua) evaluada a 25 °C (0.89 mPas; Perry, 1984), ver Figura 3.15.

$$\mu = 0.67601 * C + 0.8926 \quad [45]$$

Los coeficientes de variación obtenidos en las determinaciones de viscosidad fueron menores al 2%. Por lo tanto, la ecuación obtenida puede aplicarse para la ultrafiltración de soluciones de goma arábica.

### 2. Comportamiento de la viscosidad y de la concentración de soluto en los retenidos, y del flux de permeado durante la concentración.

- Comportamiento del flux de permeado.

La concentración de soluciones de goma arábica de 1 y 2% p/p, con las diferencias de presión axial de 68.93, 82.72, 96.50 y 103.4 kPa, y 120.6 kPa de diferencia de presión radial, se realizó en dos etapas. En la primera, se concentró de 1% al 2% p/p de goma arábica en un tiempo promedio de 26 minutos y en la segunda, se concentró de 2-4% p/p en 42 minutos en promedio (Figura 3.16).

La masa promedio de permeado retirada durante la primera etapa de concentración

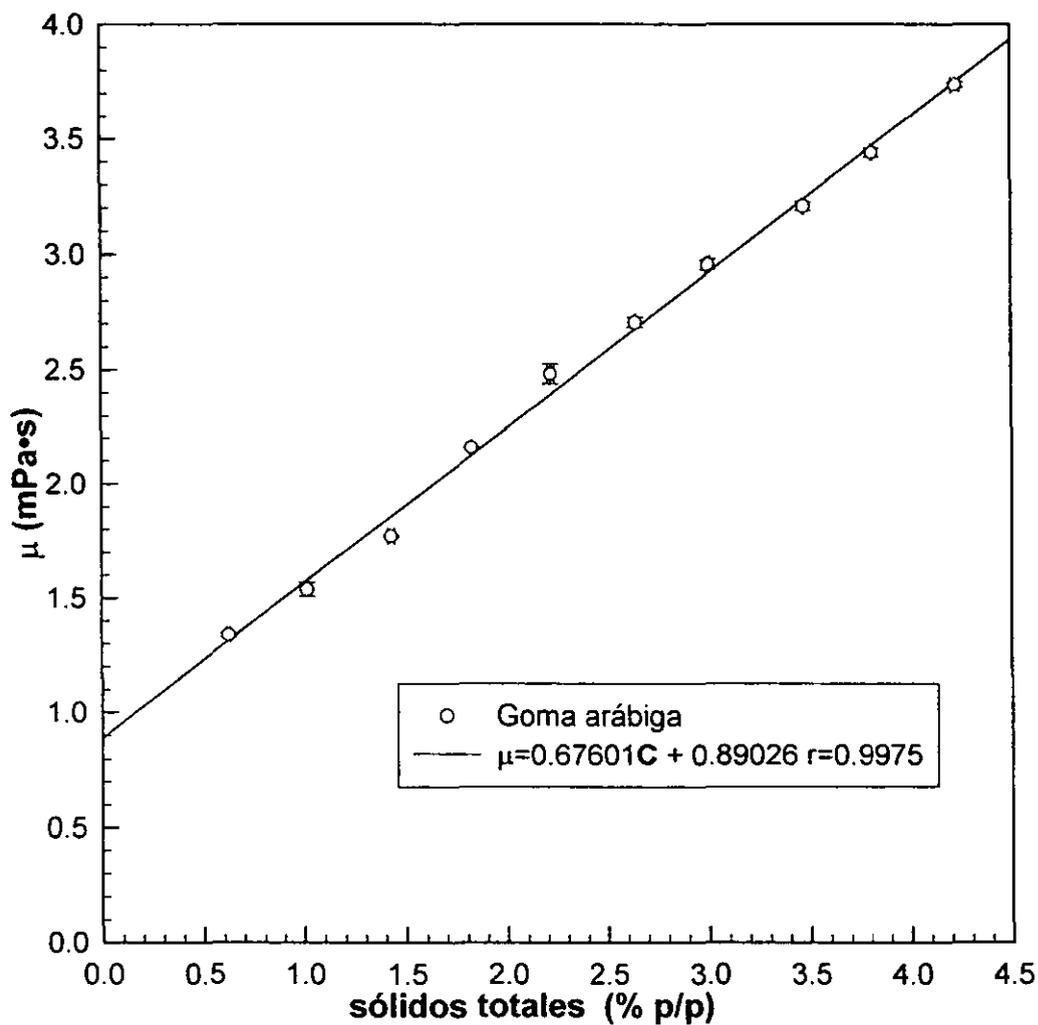


Figura 3.15. Efecto de la concentración de soluciones acuosas de goma arábica en la viscosidad a  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

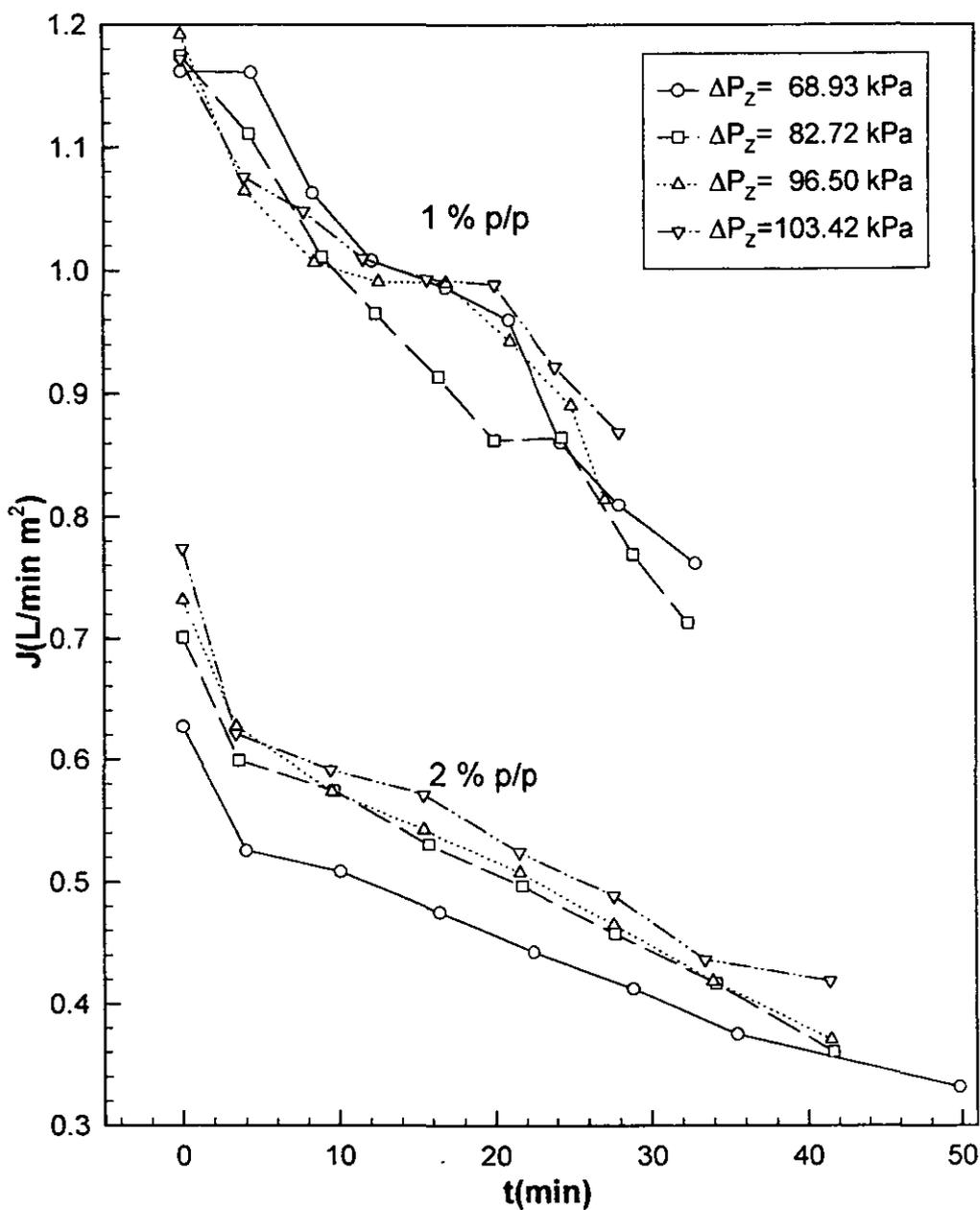


Figura 3.16. Efecto del tiempo de ultrafiltración en el flux de permeado de soluciones acuosas de goma arábica con concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, a  $\Delta P_R=120.6kPa$  y  $T=25^\circ C$ .

fue de  $6.839 \pm 0.732$  kg con un coeficiente de variación de 1.1%. En la segunda fue de  $6.772 \pm 1.889$  kg con un coeficiente de variación de 2.8%.

La masa de retenido sustraída para determinar la concentración de soluto y la viscosidad fue de  $0.540 \pm 0.030$  kg ( $539.62 \pm 29.72$  g), con un coeficiente de variación de 5.5%.

La disminución del flux de permeado,  $J$ , durante la primera etapa de concentración fue de 70% mientras que en la segunda fue del 50% aproximadamente. Esto se debió a que el soluto se depositó en la superficie de la membrana conforme aumentó el tiempo de concentración (Marshall *et al*, 1993).

Durante la concentración de las soluciones de goma arábica al 1% p/p, no hubo diferencia significativa en el flux de permeado,  $J$ , obtenido con las distintas diferencias de presión axial (Figura 3.16), a pesar, de que las velocidades axiales fueron diferentes en los cuatro eventos, como se muestra en la Figura 3.10. Es posible que este fenómeno se deba a que la capa de soluto formada en la superficie de la membrana halla sido muy parecida en los cuatro casos, porque las velocidades axiales empleadas no ayudaron a reducir la concentración de soluto en la pared debido al incremento continuo del mismo.

En el caso de la concentración de soluciones de goma arábica al 2% p/p, el flux de permeado,  $J$ , mejoró al aumentar la velocidad axial promedio,  $\langle V_z \rangle$ , ya que cuando las velocidades axiales son pequeñas, un incremento de la concentración reduce el flux de permeado drásticamente. Las diferencias fueron notorias al variar la diferencia de presión axial, principalmente en las diferencias de presión axial de 68.93 y 82.72 kPa, y 82.72 y 103.42 kPa, el único caso donde no hubo diferencia fue entre las diferencias de presión axial de 82.72 y 96.50 kPa.

En esta última etapa de concentración es posible que se hallan presentado dos fenómenos, el aumento de soluto en la pared hasta la concentración límite y por otro el ensuciamiento de la membrana. Este último se percibe por el aumento resistencia de la membrana, 45% aproximadamente, después de efectuar estas concentraciones.

- Comportamiento de la viscosidad y de la concentración de soluto en los retenidos.

Los cambios de concentración y de viscosidad con respecto al tiempo de las diferentes curvas tuvieron el mismo comportamiento, ver Figura 3.17. y 3.18.

La diferenciación entre las curvas correspondientes a las distintas diferencias de presión axial fue más notoria en las curvas de viscosidad del retenido vs tiempo (Figura 3.18) que en las de concentración vs tiempo (Figura 3.17).

La concentración de soluto en el retenido guarda una relación semi logarítmica con respecto al tiempo de ultrafiltración tanto en la concentración de 1-2% como en la de 2-4%.

La viscosidad guarda una relación semi logarítmica con respecto al tiempo únicamente durante ultrafiltraciones de 2-4% (Figura 3.19).

### **3. Comparación de viscosidades y concentración de sólidos totales de los retenidos con la curva estándar.**

Los coeficientes de variación de las determinaciones de sólidos totales durante la concentración correspondiente a cada una de las diferencias de presión axial fueron inferiores al 2.5% para soluciones del 1-2% p/p; para las del 2-4% p/p fueron menores al 3.5%.

Las determinaciones de viscosidad de las soluciones de goma arábiga con concentraciones iguales o mayores al 2% tienen mayor precisión o repetibilidad (los coeficientes de variación fueron inferiores a 4%), aunque fueron menos los valores que coincidieron con la curva estándar, es decir, su exactitud fue menor. La situación contraria se presentó en las determinaciones de soluciones de goma arábiga con concentraciones inferiores al 1%, las cuales dan un mayor ajuste a la curva estándar (mayor exactitud); pero, tuvieron menor repetibilidad (coeficientes de variación inferiores al 6%).

Las desviaciones estándar de los valores de viscosidades experimentales con respecto los de las viscosidades predichas a partir de la ecuación 45 (Anexo 4) fueron pequeñas en los distintos experimentos realizados, aproximadamente de  $\pm 0.13$  mPa en ambos casos.

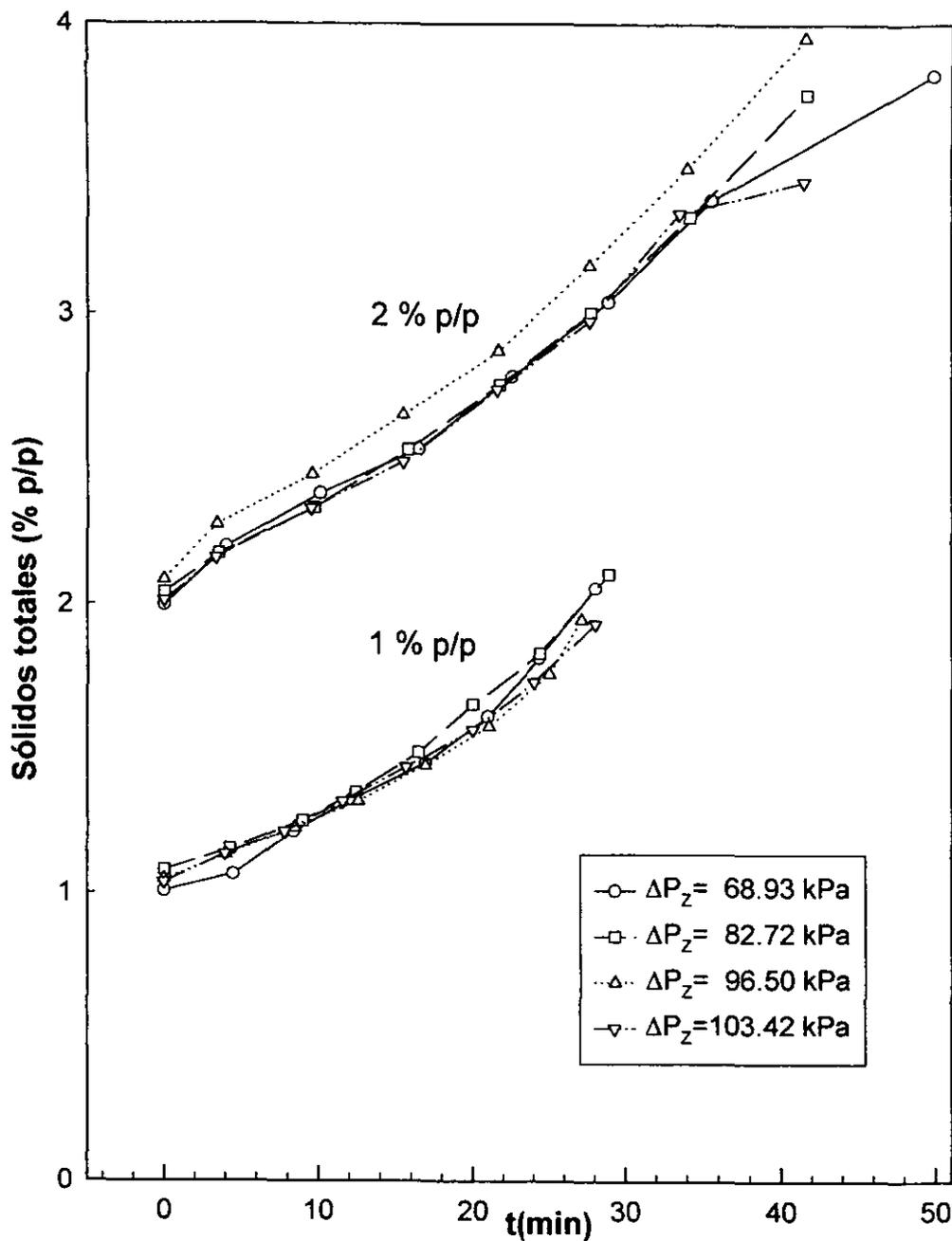
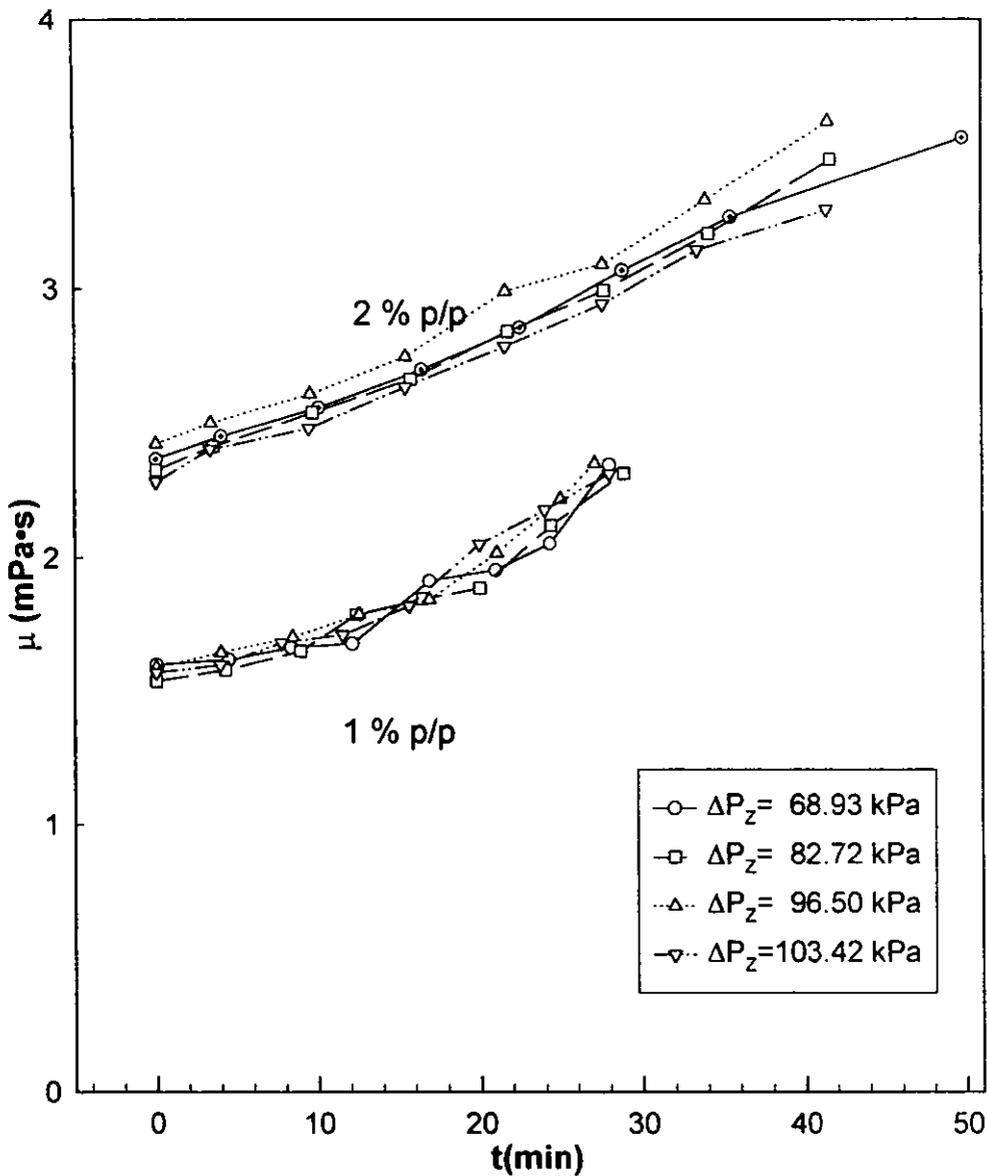


Figura 3.17. Efecto del tiempo de ultrafiltración en la concentración del retenido a distintas  $\Delta P_z$ , concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, y  $T=25. \pm 0.5^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.18.** Efecto del tiempo de ultrafiltración en la viscosidad del retenido a distintas  $\Delta P_z$ , concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, y  $T=25. \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

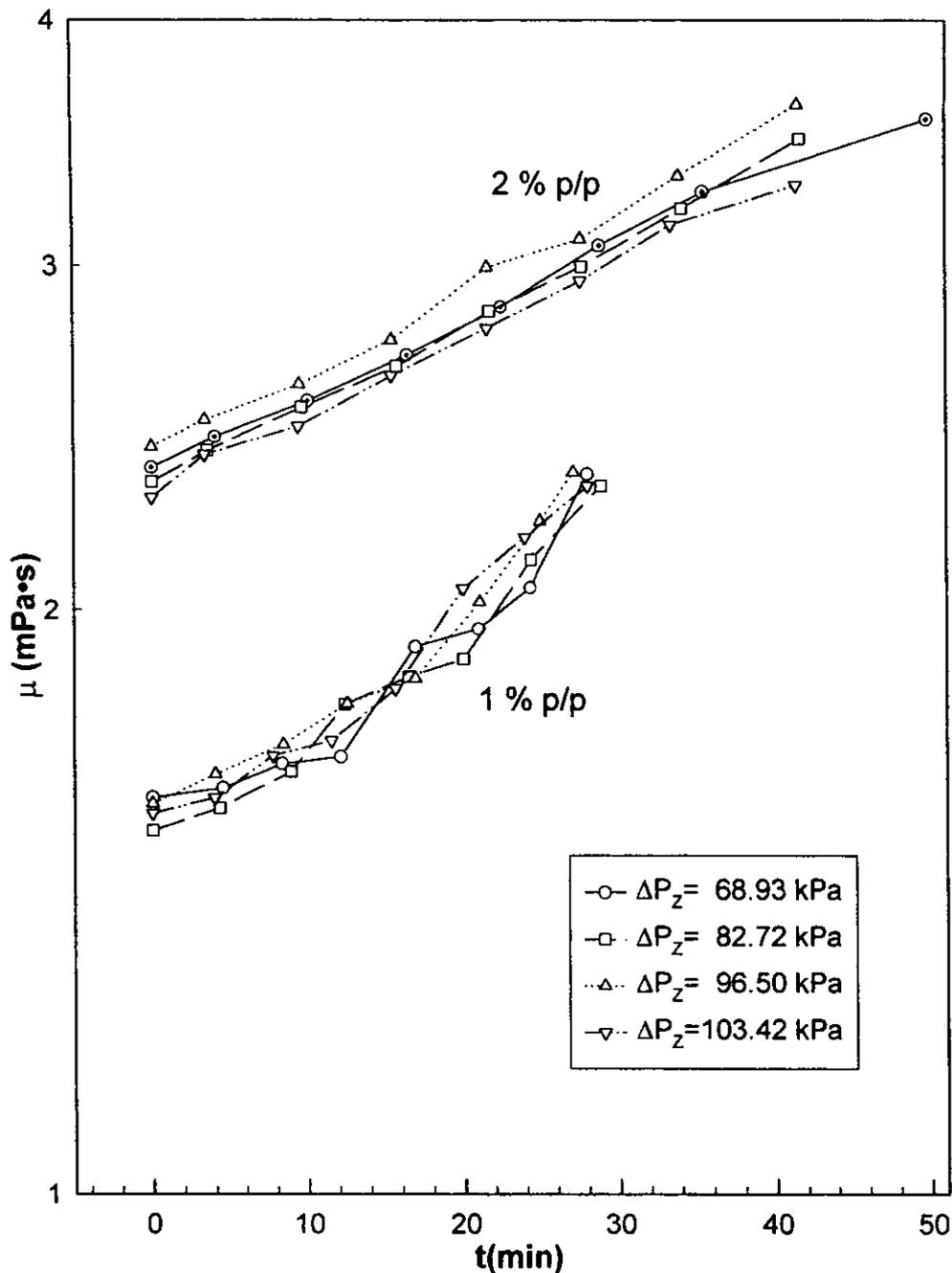


Figura 3.19. Log viscosidad de los retenidos vs tiempo de ultrafiltración, concentraciones iniciales de alimentación de 1 y 2% p/p, y T=25°C.

El error relativo promedio de las viscosidades de los retenidos con respecto a la viscosidad predicha por la ecuación de regresión correspondiente al estándar fue de 1.7%. Esto indicó que el comportamiento de las viscosidades de los retenidos se aproximó bastante bien a la curva estándar y que el error con respecto a ella fue mínimo.

La relación entre las viscosidades y la concentración de sólidos totales de retenidos obtenidos a diferentes condiciones de ultrafiltración coinciden con la ecuación de una línea, tal como se muestra en la ecuación 46. Sin embargo, la curva de viscosidades experimentales tiene una pendiente mayor en 4.4% con respecto a la curva estándar; comparar ecuación 45 y 46, las cuales se encuentran representadas gráficamente en la Figura 3.20. Esto indica que el valor de la concentración macromolecular estimado a partir de la viscosidad será ligeramente mayor al valor real.

$$\mu = 0.67601 * C + 0.8926 \quad [45]$$

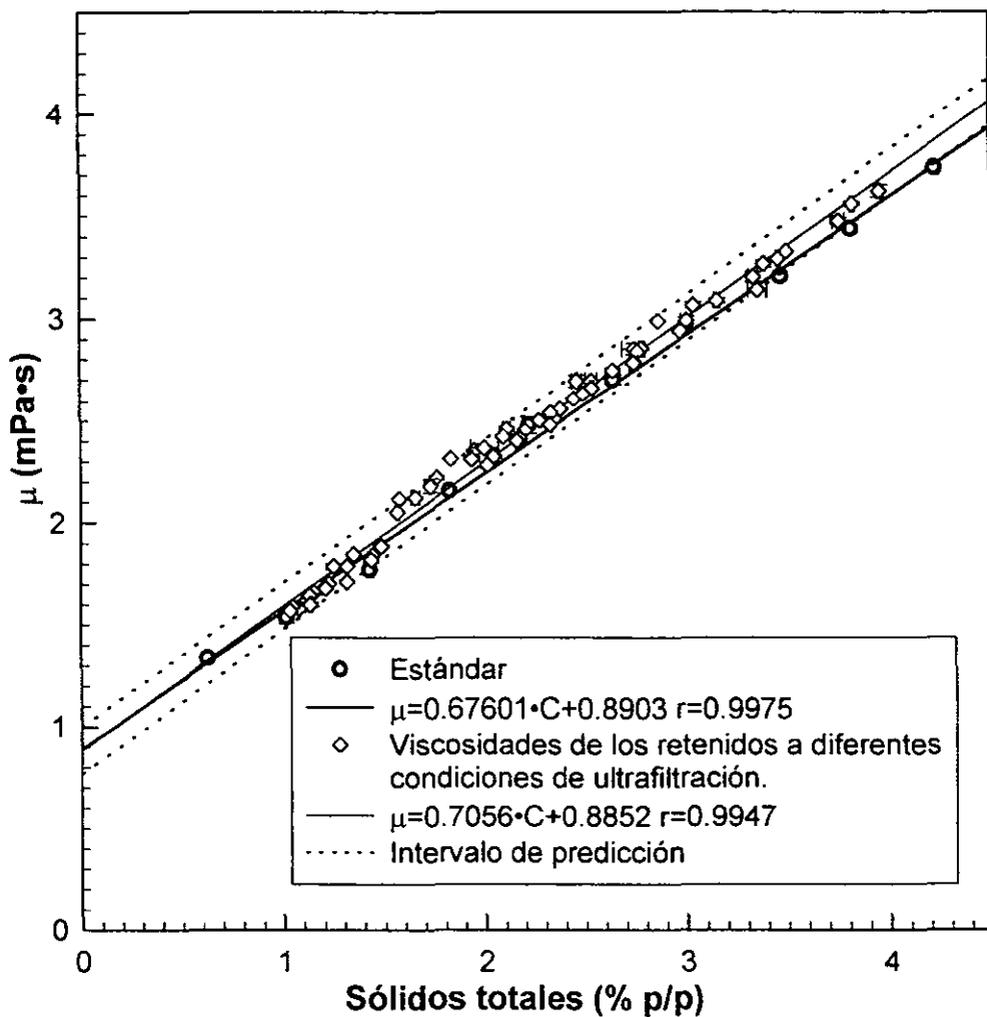
$$\mu = 0.7056 * C + 0.8852 \quad [46]$$

El intervalo estimado de valores de viscosidad (intervalo de predicción), dentro del cual se espera que incidan las viscosidades del retenido determinadas experimentalmente, correspondiente a la ecuación 46 es de  $\pm 0.1$  mPa·s.

La relación entre las viscosidades experimentales y las calculadas fue ligeramente superior a la unidad (1.0482), lo que implica que el cambio de la viscosidad experimental fue mayor al cambio de viscosidad predicha (Figura 3.21).

En casos prácticos, la situación expuesta anteriormente no implica muchos problemas, ya que la desviación es mínima y porque debe considerarse que en este proceso una vez que se obtiene un valor de viscosidad, este ya no corresponde al que se encuentra en el sistema, sino que es una aproximación de la misma, porque la unidad sigue concentrando.

La variación de la velocidad tanto por aumento de la diferencia de presión axial (aumento de la velocidad tangencial) como por el aumento de soluto durante la concentración (Figura 3.9) no fue tan grande para ocasionar fraccionación o



**Figura 3.20.** Efecto de la concentración soluto en la viscosidad de los retenidos, obtenidos en las distintas pruebas de concentración.

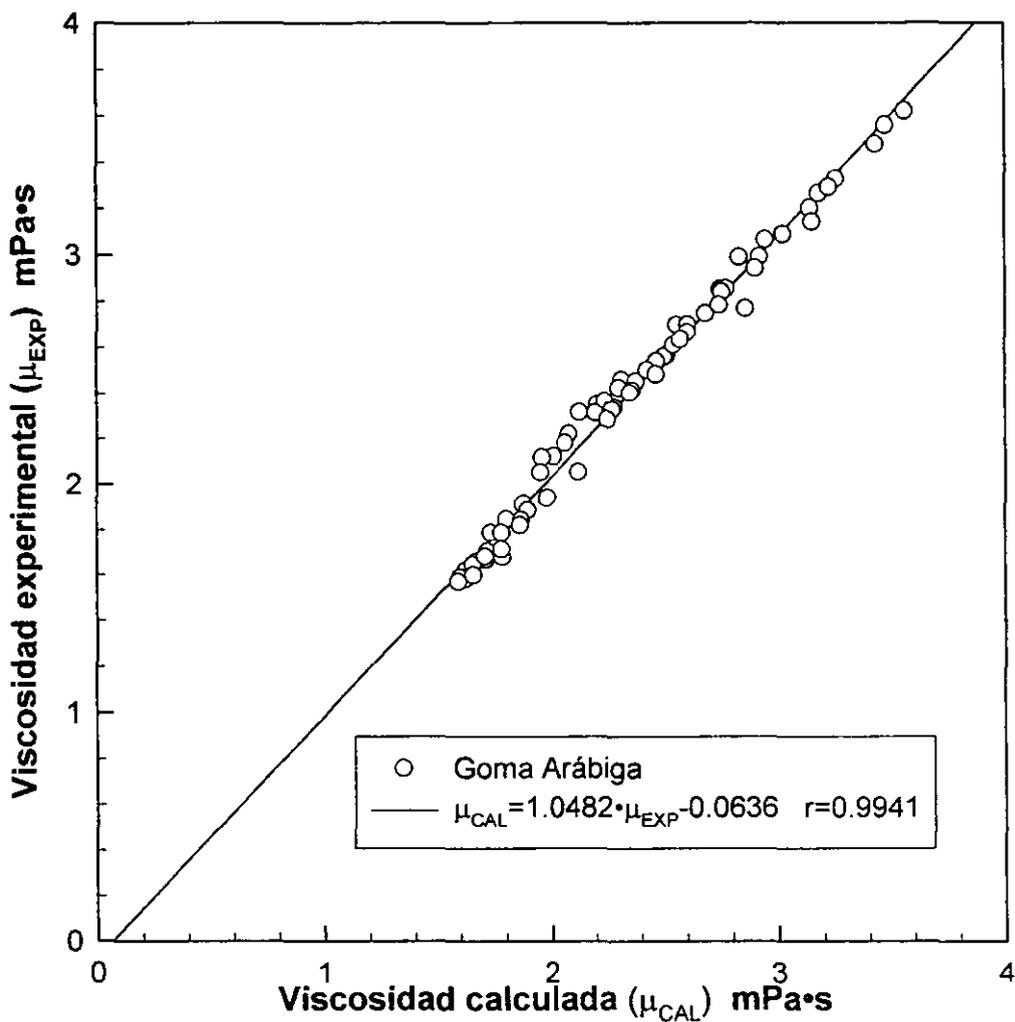


Figura 3.21. Viscosidad experimental vs viscosidad estimada con la ecuación estándar  $T = 25. \pm 0.5^{\circ}C$ .

precipitación de la macromolécula.

Las velocidades axiales y los tiempos de exposición a la cizalla no repercutieron en la estructura de la macromolécula, por lo que la viscosidad pudo emplearse sin mayor problema.

La viscosidad puede utilizarse para cuantificar la concentración de macromoléculas presentes en el retenido cuando una solución es ultrafiltrada.

El uso de la viscosidad como método de cuantificación macromolecular indirecta en los retenidos de un proceso de concentración continuo por ultrafiltración puede utilizarse sin ningún problema.

Las ventajas observadas en la cuantificación macromolecular indirecta por medio de la viscosidad fueron que la determinación fue válida independientemente de las condiciones de operación del sistema, fue útil para cuantificar pequeñas cantidades de macromoléculas (sensible), rápido y se obtuvieron valores repetibles.

## CONCLUSIONES

El flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , es independiente de la diferencia de presión radial en modo concentración, tanto con agua destilada como en soluciones macromoleculares.

El flujo volumétrico de retenido,  $Q_z$ , de soluciones macromoleculares guarda una relación lineal con respecto a la diferencia de presión radial. Sin embargo, es cuestionable utilizar directamente la ecuación de Hagen Poiseuille porque aunque existe parecido, al utilizarla se hace una sobre estimación del flujo volumétrico.

La viscosidad como método de cuantificación indirecta de macromoléculas es aplicable a procesos de concentración por ultrafiltración, porque tiene buena sensibilidad a pequeños cambios de concentración macromolecular, además, la determinación de ella es más sencilla, rápida y económica comparada con la cuantificación específica por sólidos totales.

Las variaciones en las determinaciones de viscosidad a distintas diferencias de presión axial,  $\Delta P_z$ , fueron menores al 5% es decir la precisión fue aceptable.

El error relativo de la viscosidad de los retenidos con respecto a la viscosidad predicha por la ecuación estándar fue de 1.7%, el cual puede considerarse despreciable en procesos de ultrafiltración.

Las condiciones operacionales y el tiempo de exposición a la cizalla no influyen en las determinaciones de viscosidad (no hubo degradación).

Si se estandarizan las condiciones de concentración de la macromolécula la viscosidad ( $\mu$ ) o la viscosidad aparente ( $\eta$ ), puede usarse como una medida de cambio de la concentración de soluto, siempre y cuando se utilice el instrumento apropiado para determinar la viscosidad o medir  $\dot{\gamma}$  y  $\sigma$  con el fluido correspondiente y en el intervalo de viscosidades manejadas durante el proceso. Este método puede utilizarse posteriormente como parte de la instrumentación del equipo de ultrafiltración.

## REFERENCIAS

- Aimar, P. y Field, R. (1992), *Limiting flux in membrane separations: a model based on the viscosity dependency of the mass transfer coefficient*, Chem. Eng. Sci., **47** (3), 579-586.
- Aimar, P. y Sanchez, V. (1986), *A novel approach to transfer limiting phenomena during ultrafiltration of macromolecules*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **25**, 789-798.
- Apelblat, A. Katzir-Katchalsky, A y Silberberg A. (1974), *A mathematical analysis of the capillary tissue fluid exchange*, Biorehology, **11**, 1-49.
- Baken, R.W., Cussler, E.L., Koros, W.J. y Riley, F.L. (1991), *Membrane separation systems, recent developments and future directions*, Noyes Data Corporation, USA.
- Barbosa-Cánovas (1986), *The rheology of semiliquid foods*, Advances in food and nutrition research, Academic Press, USA.
- Barnes H. y Hultton J. (1993), *An introduction to rheology*, Elsevier Science publishers, The Netherlands.
- Bemberis, I. y Neely K. (1979), *Ultrafiltration as a competitive unit process*, AIChE Sym. Ser., Research advances in separation techniques III.
- Bird, B., Stewart, W. y Lightfoot E. (1982), *Fenómenos de transporte*, Reverté, España.
- Blatt, W., David, A, Michaleks A. y Nelsen L. (1970), *Membrane Science and Technology*, Plentium Press, New York, p 47-97.
- Bohdziewicz, J. (1995), *Mass transfer in cross-flow ultrafiltration for technical preparation of proteopol BP-S enzymes*, Process Biochem., **30** (4), 361-366.
- Braddock R. y Adams J. (1984), *Recovery of citrus oils by ultrafiltration and reverse osmosis*, Food Tech., **38** (12), 109-111.
- Bruning, W. (1989), *A general description of flows and pressures in hollow fibre membrane modules*, Chem. Eng. Sci., **44** (6), 1441-1447.
- Charcosset, C. y Choplin, L. (1996), *Ultrafiltration of non-newtonian fluids*, J. Membr. Sci., **115**, 147-160.
- Cheryan, M. (1986), *Ultrafiltration Handbook*, Technologic Publishing Company, Inc. Lancaster, P.A., USA.
- Clifton M., Abidine N., Aptel P. y Sanchez Y. (1984), *Growth of the polarization layer in ultrafiltration with hollow-fibre membranes*, J. Membr. Sci., **21**, 233-245.
- Costello, M., Fane, A., Hogan P. y Schofield, R. (1993), *The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fibre modules*, J. Membr. Sci., **80**, 1-11.
- Dahuron, L. y Cussler, E. (1988), *Protein extractions with hollow fibres*, AIChE J., **34** (1), 130-136.
- Daniels, F., Williams, J., Bender, P., Alberty, R. y Cornwell, C. (1962), *Experimental physical chemistry*, 6a. ed., Mc. Graw Hill, Japón, 147-155.
- Dealy, J. M. (1984), *Viscometers for online measurement and control*, Chem. Eng., October 1, 62-70.
- Debra, J. y Cheryan M. (1980), *Production of soy isolates by ultrafiltration: process engineering characteristics of the hollow fibre system*, J. Food Process. Preserv., **5**, 103-117.
- Dubois, M., Gilles, A., Hamiltan, J., Rebers, P. y Smith, F. (1956), *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*, Anal. Chem., **28** (3), 350-356.
- Egan, H., Kirk, R. y Sawyer R. (1993), *Análisis químico de Alimentos de Pearson*, Continental, México.
- Fenema, O. (1986), *Química de los alimentos*, Acribia, España.

- Field, R. y Aimar, P. (1993), *Ideal limiting fluxes in ultrafiltration: comparison of various theoretical relationships*, J. Membr. Sci. **80**, 107-115.
- Geankoplis C. (1995), *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, 2ª ed., CECSA, México.
- Gekas, V. y Hallström, B. (1987), *Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow*. Part. I., J. Membr. Sci., **30** (153), 105-114.
- Gill, W., Wiley, D., Fell, C. y Fane, A. (1988), *Effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration*, AIChE J., **34** (9), 1563-1567.
- Goldsmith, R. (1971), *Macromolecular ultrafiltration with microporous membranes*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **10** (1), 113-120.
- Hernandez, E., Chen, C.S., Shaw P. E., Carter, R. D. y Barros, S. (1992), *Ultrafiltration of orange juice: effect on soluble solids, suspended solids, and aroma*, J. Agric. Food Chem., **40** (6), 986-988.
- Ho, W. y Sirkar, K. (1992), *Membrane Handbook*, Edit Chapman & Hall, USA.
- Johns, M.R. y Noor, E. (1991), *Recovery and purification of polysaccharides from microbial broth*, Australian J. Biotech., **5** (2), 73-75.
- Kelsey L., Pillarella, M. y Zydney A. (1990) *Theoretical analysis of convective flow profiles in a hollow-fibre membrane bioreactor*. Chem. Eng. Sci. **45**, 3211-3220.
- Kinsman, S. (1979), *Instrumentation for filtration tests*, AIChE Sym. Ser., **73** (171).
- Kozinski A., Schmidt F. y Lightfoot, E. (1970), *Velocity profiles in porous-walled ducts*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **9** (3), 503-505.
- Labecki, M., Piret, J. y Bowen, B. (1995), *Two-dimensional analysis of fluid flow in hollow-fibre modules*, Chem. Eng. Sci., **50** (21), 3369-3384.
- Less (1980), *Análisis de los alimentos. Métodos analíticos de control de calidad*, 2ª ed. Acribia, España.
- Lightfoot, E. (1972), *Protein ultrafiltration: a general example of boundary layer filtration*, AIChE., **18** 1030-149.
- Marshall A., Munro P. y Tragardh, G. (1993), *The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention, selectivity: a literature review.*, Desalination, **99** (1), 65-108.
- Michaels, A. (1968), *New separation technique for the CPI*, Chem. Eng. Prog., **64** (12), 31-43.
- Nabetani, H., Nakajima M, Watanabe, A., Nakao, S. y Kimura, S. (1990), *Effects of osmotic pressure and adsorption on ultrafiltration of ovalbumin*, AIChE J., **36** (6), 907-915.
- Nakao, S., Nomura y T., Kimura, S. (1979), *Characteristics of macromolecular gel layer formed on ultrafiltration tubular membrane*, AIChE J., **25** (4), 615-622.
- Nicolas, S., Boulanouar, I. y Bariou, B. (1995), *Unstirred dead-end ultrafiltration: a method to determine diffusion coefficient or osmotic pressure for non-charged macromolecular solutions*, J. Membr. Sci., **103** 19-30.
- O'Sullivan T. J. (1984), *Applications of ultrafiltration in biotechnology, use of this membrane separation technique will accelerate because of its economic and processing advantages and the availability of new membrane materials*, Chem. Echo. Prog., **80** (1), 68-67.
- Perry (1988), *Biblioteca del ingeniero químico*, Vol. I, McGraw-Hill, México.
- Porter, M. (1979), *What, when and why of membranes MF, UF, and RO*, AIChE Sym. Ser., Recent advances in separation techniques III.

- Prándanos, P. y Hernández A. (1995), *Cross-flow ultrafiltration of proteins through asymmetric polysulfonic membranes: retention curves and pore size distributions*, *Biotec. Bioeng.*, **47**, 617-625.
- Pritchard, M., Howell, J. y Field, R. (1995), *The ultrafiltration of viscous fluids*, *J. Membr. Sci.*, **102**, 223-235.
- Rajagopalan, N. y Cheryan M. (1991), *Total protein isolate from milk by ultrafiltration: factors affecting product composition*, *J. Dairy Sci.*, **74** (4), 2435-2434.
- Rao, M. A., Acree T.E., Cooley, H.J. y Ennis R.W. (1987), *Clarification of apple juice by hollow fiber ultrafiltration: fluxes and retention of odor-active volatiles*, *J. Food Sci.* **52** (2), 375-377.
- Ramachandra Y., Rao, H. G., Grandison A. S. y Lewis M. J. (1994), *Flux pattern and fouling of membranes during ultrafiltration of some dairy products*, *J. Food Agric.* **66**, 563-571.
- Romicon (1985), Inc. Operating instructions Romicon model HF-LAB-5 Ultrafiltration System with reverse flow, Rhom and Haas Co. & Amicom Corp., Woburn Mass, USA.
- Saunders, K.J. (1988), Organic polymer chemistry, an introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics and rubbers, 2ª. Ed. Chapman and Hall, Gran Bretaña.
- Schramm G. (1994), A practical approach to rheology and Reometry, Hakke, Alemania.
- Scopes, R.K. (1994), Protein purification principles and practice, 3a. Ed. Edit Springer Verlag, USA.
- Sheth, H., Helen P. y Shah N. (1988), *Lactose hydrolysis in ultrafiltration-treated cottage cheese whey with various whey protein concentrations*, *J. Food Sci.*, 746748.
- Skoog, D. y West, D. (1990), Química Analítica, 4ª. ed., McGraw-Hill, España.
- Stanford, E. y Faeron J. (1961), Progress in non-destructive testing, Vol. 3, Edit Macmillan Co., USA.
- Streeter, J. (1986), Mecánica de fluidos, Prentice-Hall-Hispanoamericana, México.
- Taylor, D., Piret, J. y Bowen, B. (1994), *Protein polarization in isotropic membrane hollow-fibre bioreactors*, *AIChE. J.*, **40**, 321-333.
- Tharakan, J. y Chau, P. (1986), *Operation an pressure distribution of immobilized cell hollow, fibre bioreactors*, *Biotec. Bioeng.*, **28**, 1064-1071.
- Tejada, A., Montesinos, R. y Guzmán, R. (1995), Bioseparaciones, UNISON, México.
- Tzeng, W. C. y Zall, R.R. (1988), *Polymers decrease cleaning time of an ultrafiltration membrane fouled with pectin*, *J. Food Sci.*, 873-874.
- Ullman's Encyclopedia of Industry Chemistry (1990), Vol. A11, VCH, 528.
- Vatai, G. y Tekié, M. N. (1991), *Ultrafiltration of pectin solutions in hollow fibre modules*, *J. Food Tech.* **24** (6), 566-568.
- Walas, S. (1990), Chemical process equipment, Butterworth-Heinemman. Series in chemical engineering, USA, 755.
- Welsch, K., Mc Donagh, R., Fane, A. y Fell, C. (1995), *Calculation of fluxes in ultrafiltration of colloids of fine particulate*, *J. Membr. Sci.*, **99** (3). Elsvier Sience B.B. Amsterdam.
- Yoshikawa, S., Ogawa, K., Minegishi, S., Eguchi, T., Nakatani y., Tani, N. (1992), *Experimental study of flow mechanics in a hollow-fibre membrane module for plasma separation*, *J. Chem. Eng. Japan*, **25** (5), 515-521.
- Youm, K., Fane, A. y Wiley D. (1996), *Effects of natural convection instability on membrane performance in dead-end and cross-flow ultrafiltration*, *J. Membr. Sci.*, **116**, 229-241.

# ANEXO 1

## DATOS TECNICOS DEL SISTEMA DE ULTRAFILTRACIÓN

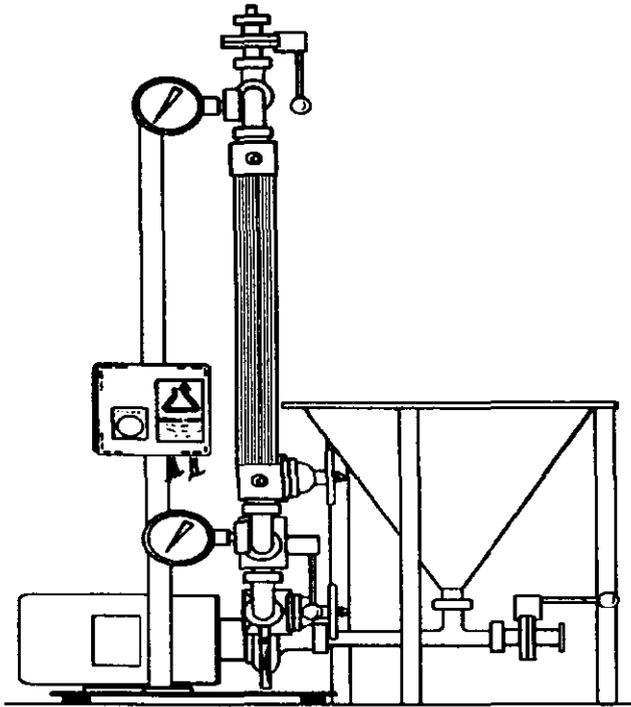


Figura A1-1. Esquema del sistema utilizado

### Descripción del sistema de ultrafiltración:

El sistema de ultrafiltración consta de un tanque de alimentación, un cartucho de fibras huecas, una bomba centrífuga, válvulas para la regulación de flujos (8 en total), y dos manómetros Bourdon. En el diagrama A1-2, se muestran los elementos mencionados.

MARCA: ROMICON  
MODELO: HF-LAB5R.F.  
No. SERIE: 84086  
DIMENSIONES: alto 3'-10 <sup>3</sup>/<sub>8</sub>" (1.18m); largo 30 <sup>3</sup>/<sub>4</sub>" (0.78m), ancho 26 <sup>1</sup>/<sub>2</sub>" (0.67m)

### CONDICIONES MAXIMAS DE OPERACIÓN:

Presión max. op. (psig)	Temp. max. Op (°C)
40	20
35	50
25	75

**ELEMENTOS:**

Bomba centrífuga con acabado sanitario:  
 Marca: LADISH, Co. Tri Clover Pump.  
 Modelo: 035-36-HOS  
 Capacidad: 10 GPM=37.85 L/min a 29 psi  
 Potencia: 1 Hp  
 R.P.M.: 3450  
 Material: Carcaza e impulsor Acero inoxidable 316

**Cartucho:**

Material: Policarbonato  
 Diámetro interno: 6.4 cm  
 Longitud total: 60.5 cm  
 Longitud efectiva de filtración: 47.8 cm

**Membranas:**

Tipo: Fibras huecas anisotrópicas  
 Marca: Romicon  
 Peso molecular de corte: 100,000 Daltons  
 Material: polisulfona  
 No. Fibras: 220  
 Diámetro Interno: 43 mills ó 0.0010922 m  
 Área efectiva de filtración: 5 ft<sup>2</sup> =0.4645 m<sup>2</sup>

**Tanque de alimentación**

Material: Acero inoxidable.

**Medidores de presión**

Tipo de medidor: Bourdon  
 Intervalo de presión: 0-30 psi con una precisión de 0.5 psi.

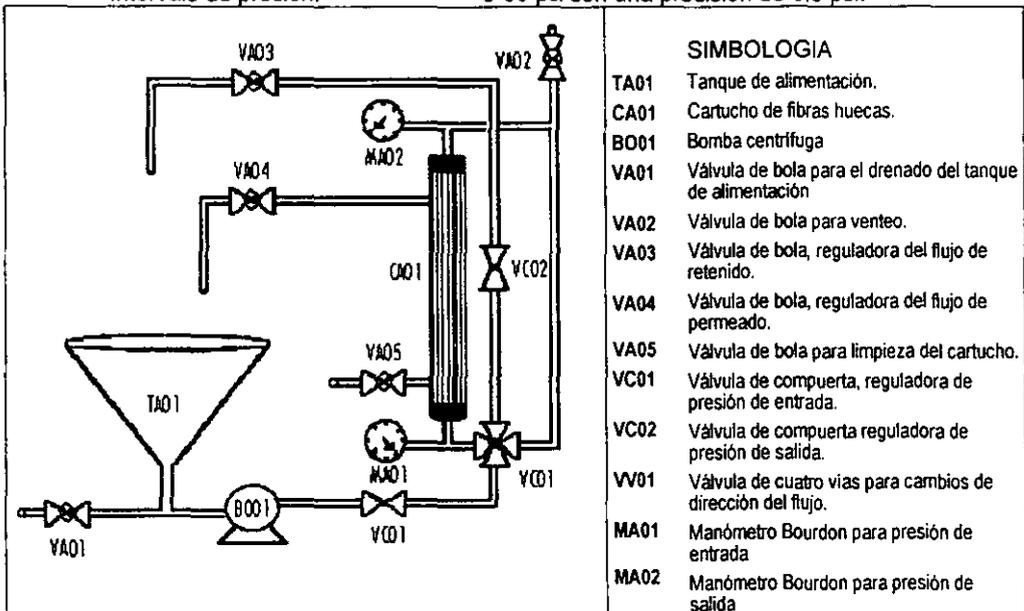


Figura A1-2 Diagrama del sistema de ultrafiltración.

## ANEXO 2

PRESIONES DE ENTRADA Y DE SALIDA PARA CALCULAR  
LAS DIFERENCIAS DE PRESIÓN RADIAL ( $\Delta P_R$ )

**$\Delta P_z = 10 \text{ psi} = 68.93 \text{ kPa}$**

$P_e$ (psi)	$P_s$ (psi)	$\Delta P_R$ (psi)	$\Delta P_R$ (kPa)
18.5	8.5	13.5	93.07
20.5	10.5	15.5	106.9
22.5	12.5	17.5	120.6
24.5	14.5	19.5	134.4
26.5	16.5	21.5	148.2

**$\Delta P_z = 12 \text{ psi} = 82.72 \text{ kPa}$**

$P_e$ (psi)	$P_s$ (psi)	$\Delta P_R$ (psi)	$\Delta P_R$ (kPa)
19.5	7.5	13.5	93.07
21.5	9.5	15.5	106.9
23.5	11.5	17.5	120.6
25.5	13.5	19.5	134.4
27.5	15.5	21.5	148.2

**$\Delta P_z = 14 \text{ psi} = 96.50 \text{ kPa}$**

$P_e$ (psi)	$P_s$ (psi)	$\Delta P_R$ (psi)	$\Delta P_R$ (kPa)
20.5	6.5	13.5	93.07
22.5	8.5	15.5	106.9
24.5	10.5	17.5	120.6
26.5	12.5	19.5	134.4
28.5	14.5	21.5	148.2

**$\Delta P_z = 15 \text{ psi} = 103.42 \text{ kPa}$**

$P_e$ (psi)	$P_s$ (psi)	$\Delta P_R$ (psi)	$\Delta P_R$ (kPa)
21.0	6.0	13.5	93.07
23.0	8.0	15.5	106.9
25.0	10.0	17.5	120.6
27.0	12.0	19.5	134.4
29.0	14.0	21.5	148.2

## ANEXO 3

### PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA PARA EL SISTEMA DE ULTRAFILTRACION

El procedimiento consiste básicamente en cuatro actividades que son:

1. Drenado y enjuague.
2. Ciclo ácido.
3. Ciclo cáusico.
4. Sanitización.

Las válvulas y dispositivos mencionados a continuación están ilustrados en la Figura A1-2.

#### Ciclo ácido:

1. Preparar una solución de ácido fosfórico a pH 2-3 (corresponde a una solución 1% p/p de ácido fosfórico al 85%) y calentar a 40°C.
2. Cerrar la válvula VC01, y abrir VC02, y colocar VA04 en posición abierta, dirigiendo la línea de permeado a TA01.
3. Encender BO01 con el botón de arranque del tablero de control.
4. Abrir lentamente VA01 hasta que la presión de entrada sea 20 psig.
5. Cerrar lentamente VC02 hasta obtener 4-6 psi a la salida.  
Operar en modo de recirculación por 20 minutos más.
6. Reajustar VC01 hasta estabilizar la presión en 25 y 5 psi.
7. Operar de esta manera por 10 minutos y después cerrar la válvula VA04.  
Operar en modo de recirculación por 20 minutos más.
8. Cambiar la dirección del flujo con VV01 y mantener así por 10 minutos.
9. Cerrar la válvula VC01 hasta que la presión de entrada indique menos de 10 psi.
10. Apagar BO01 pulsando el botón del tablero de control.

#### Drenado y enjuague del ciclo:

1. Drenar el tanque TA01, usando la válvula VA01 y VA02. Girar la válvula VV01 varias veces para asegurar un drenado completo.
2. Enjuagar TA01 con agua potable llenar y calentar a 40°C nuevamente usando (el agua no debe contener más de 60 ppm de  $\text{CaCO}_3$ ).
3. Cerrar las válvulas VA01, VA02, y dirigir el permeado al drenaje.
4. Cerrar VC01 y abrir VC02.
5. Encender BO01 con el botón de arranque del tablero de control.

6. Abrir lentamente VC01 hasta que la presión del manómetro MA01 sea 20 psi.
7. Cerrar lentamente las válvulas VC02 hasta que la presión obtenida en MA02 sea 8-10 psi.
8. Reajustar la válvula VC01 y VC02 hasta que la presión de la entrada se estabilice en 25 psi y la de salida en 10 psi.
9. Enjuagar el sistema con aproximadamente 20 galones de agua. Cuando se halla utilizado un volumen de 10 galones invertir el flujo girando VV01, girando 90°. Colocar la línea de concentrado en TA01 y continuar enjuagando por varios minutos para remover los residuos químicos en el cartucho. Abrir momentáneamente VA01 para desalojar el material atrapado.
10. Abrir totalmente la válvula VC02.
11. Cerrar VC01 hasta alcanzar 10 psi.
12. Apagar la bomba.

#### Ciclo Cáustico

1. Preparar una solución de hidróxido de sodio al 1% en agua destilada y calentar a 40°C (o un limpiador cáustico aprobado por Romicon).
2. Repetir de 2 a 11 del ciclo ácido.
3. Repetir el ciclo de drenado y enjuague.

#### Ciclo de Sanitización.

1. Preparar una solución de hipoclorito de sodio a 200 ppm en agua destilada a temperatura ambiente. No use hipoclorito de calcio o mezcle con ningún tipo de ácido, ya que con el hipoclorito de sodio que pueden producirse vapores tóxicos.
2. Seguir los pasos 2 a 11 del ciclo ácido con las siguientes excepciones. En el paso siete la presión de salida deberá ser entre 8 a 10 psi. En el paso ocho la presión de salida deberá ser de 10 psi. En el paso nueve, dejar operar por 20 ó 30 minutos, después cerrar la válvula VA04.
3. Drenado y enjuague del ciclo (Romicon, 1985).

## ANEXO 4

### VISCOSIDADES DE RETENIDOS

**Ci=1% (p/p)  $\Delta P_z= 10 \text{ psi} = 68.93 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
1.01	1.60	1.57	1.59	0.02	1.28
1.07	1.62	1.61	1.62	0.00	0.27
1.21	1.67	1.71	1.69	0.03	1.88
1.32	1.68	1.79	1.73	0.08	4.34
1.45	1.91	1.87	1.89	0.03	1.54
1.61	1.96	1.98	1.97	0.02	0.94
1.82	2.05	2.12	2.09	0.04	2.14
2.06	2.35	2.28	2.32	0.05	2.07
2.42	2.58	2.53	2.56	0.04	1.57
2.91	2.80	2.86	2.83	0.04	1.53

**Ci=1% (p/p)  $\Delta P_z= 12 \text{ psi} = 82.72 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
0.99	1.54	1.56	1.55	0.02	1.05
1.08	1.58	1.62	1.60	0.03	1.78
1.15	1.66	1.67	1.66	0.01	0.49
1.25	1.79	1.74	1.76	0.04	2.10
1.35	1.85	1.80	1.83	0.03	1.73
1.49	1.89	1.90	1.89	0.01	0.40
1.66	2.12	2.01	2.07	0.08	3.88
1.83	2.32	2.13	2.22	0.13	5.97
2.11	2.46	2.32	2.39	0.10	4.30
2.46	2.70	2.56	2.63	0.10	3.88
2.75	2.85	2.75	2.80	0.07	2.66

**Ci=1% (p/p)  $\Delta P_z= 14 \text{ psi} = 96.50 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
1.05	1.59	1.60	1.59	0.01	0.39
1.13	1.65	1.66	1.65	0.01	0.44
1.23	1.70	1.72	1.71	0.01	0.61
1.32	1.79	1.78	1.79	0.01	0.31
1.45	1.84	1.87	1.86	0.02	0.89
1.58	2.02	1.96	1.99	0.04	2.17
1.76	2.22	2.08	2.15	0.01	4.65
1.95	2.35	2.21	2.28	0.10	4.53

**Ci=1% (p/p)  $\Delta P_z= 15 \text{ psi} = 103.42 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
1.04	1.57	1.59	1.58	0.01	0.90
1.14	1.60	1.66	1.63	0.04	2.53
1.21	1.68	1.71	1.70	0.02	1.17
1.32	1.71	1.78	1.75	0.05	2.81
1.44	1.82	1.86	1.84	0.03	1.59
1.57	2.05	1.95	2.00	0.07	3.62
1.73	2.18	2.06	2.12	0.08	3.98
1.94	2.32	2.20	2.26	0.08	3.65

**Ci=2% (p/p)  $\Delta P_z = 10 \text{ psi} = 68.93 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
2.00	2.37	2.24	2.31	0.09	3.88
2.20	2.45	2.38	2.42	0.05	2.22
2.38	2.56	2.50	2.53	0.04	1.63
2.54	2.70	2.61	2.65	0.07	2.55
2.79	2.86	2.77	2.82	0.06	2.11
3.04	3.07	2.95	3.01	0.09	2.87
3.39	3.27	3.18	3.23	0.06	1.89
3.82	3.56	3.47	3.52	0.06	1.74

**Ci=2% (p/p)  $\Delta P_z = 12 \text{ psi} = 82.72 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
2.05	2.33	2.27	2.30	0.04	1.68
2.18	2.42	2.36	2.39	0.04	1.59
2.33	2.54	2.47	2.50	0.05	2.07
2.53	2.67	2.60	2.63	0.04	1.69
2.76	2.84	2.75	2.80	0.06	2.22
3.00	2.99	2.92	2.96	0.05	1.76
3.33	3.21	3.14	3.17	0.04	1.39
3.76	3.48	3.43	3.45	0.04	1.03

**Ci=2% (p/p)  $\Delta P_z = 14 \text{ psi} = 96.50 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
2.09	2.43	2.30	2.36	0.09	3.72
2.28	2.50	2.43	2.47	0.05	2.14
2.45	2.61	2.55	2.58	0.05	1.79
2.65	2.75	2.68	2.72	0.05	1.73
2.87	2.99	2.83	2.91	0.11	3.90
3.17	3.09	3.03	3.06	0.04	1.45
3.50	3.33	3.26	3.29	0.05	1.58
3.95	3.62	3.56	3.59	0.04	1.19

**Ci=2% (p/p)  $\Delta P_z = 15 \text{ psi} = 103.42 \text{ kPa}$**

%sólidos experimental	viscosidad experimental	viscosidad calculada	viscosidad promedio	desv est	c.v.
2.01	2.29	2.25	2.27	0.02	1.05
2.16	2.40	2.35	2.38	0.04	1.54
2.33	2.48	2.47	2.48	0.01	0.49
2.49	2.64	2.58	2.61	0.04	1.69
2.74	2.79	2.74	2.77	0.03	1.13
2.98	2.95	2.90	2.92	0.03	1.02
3.35	3.15	3.15	3.15	0.00	0.14
3.46	3.29	3.23	3.26	0.05	1.49