



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



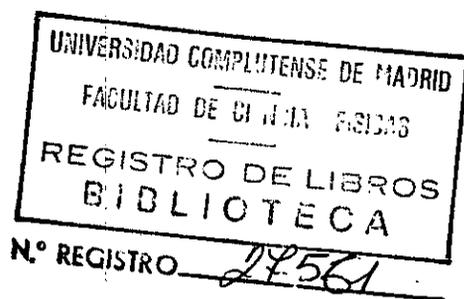
5314277133

TI-1997/1

SEPARACIÓN DE DISOLUCIONES
ACUOSAS DE AZÚCARES MEDIANTE
MEMBRANAS POROSAS HIDRÓFOBAS
Y GRADIENTES DE TEMPERATURA

M^a AMPARO IZQUIERDO GIL

MADRID, 1997



D. CRISTÓBAL FERNÁNDEZ PINEDA, Catedrático del Departamento de Física Aplicada I (Termología) de la Universidad Complutense de Madrid

INFORMA: Que la presente memoria "Separación de disoluciones acuosas de azúcares mediante membranas porosas hidrófobas y gradientes de temperatura" ha sido realizada por la licenciada en Ciencias Físicas D^a M^a Amparo Izquierdo Gil bajo mi dirección en el Departamento de Física Aplicada I de la Universidad Complutense de Madrid y constituye su Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, firma el presente informe en Madrid, a 10 de septiembre de mil novecientos noventa y siete.

A handwritten signature in black ink, reading "Cristóbal Fernández Pineda". The signature is written in a cursive style with a horizontal line underneath.

Fdo. Cristóbal Fernández Pineda

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada I (Termología) de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección del Profesor Cristóbal Fernández Pineda, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento, pues sin su estímulo, dedicación, directrices y consejos no hubiera sido posible llevarlo a buen término.

Quiero manifestar mi gratitud a todas las personas que de algún modo u otro han contribuido a la realización de este trabajo. En particular:

- a la Profesora Irmina Hernández (Dpto. de Química Física, UCM) por haberme facilitado la instrumentación necesaria para realizar las medidas de viscosidad,
- al Prof. Javier Núñez (Dpto. de Química Física, UCM) y a su equipo por su ayuda en el calibrado de los termómetros,
- al Prof. Luis Romaní (Dpto. de Física Aplicada, Universidad de Vigo) por haberme proporcionado los datos de disoluciones acuosas de azúcares,
- al Prof. Jose Luis Ferrero (Dpto. Física Aplicada, Universidad de Valencia) por su apoyo en la puesta a punto de programas empleados en el ajuste de los datos,
- al Prof. Vicente Quesada (Dpto. Estadística, Universidad Complutense) por su asesoramiento en la interpretación de algunos programas estadísticos,
- a M^ª Carmen García Payo por su colaboración y ayuda en todas las etapas de este trabajo,
- a la Doctora María Barragán por la lectura y correcciones hechas al borrador de esta memoria,
- al Dr. Ricardo Brito por su cooperación en el manejo del procesador de textos,
- a la empresa "Zumos Vital" (Gandía, Valencia) por su amable cesión del concentrado de zumo de naranja natural,
- a los miembros del Departamento por su confianza y apoyo.

Agradezco a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología la ayuda económica concedida a los proyectos ALI-91-1126-CO3-02 y ALI-94-CO3-02, de los que forma parte esta tesis, y con la cual ha sido posible adquirir parte del material utilizado en la realización de los experimentos.

Del mismo modo me complace dar las gracias a mi familia y amigos que también con su apoyo y paciencia en todo momento han contribuido a la culminación de este trabajo.

Indice

1	Introducción	5
2	Dispositivo experimental y técnicas de medida	11
2.1	Descripción general de los aparatos	11
2.2	Dispositivo experimental	13
2.2.1	Células	13
2.2.2	Membranas	18
2.2.3	Sistemas auxiliares	22
2.3	Técnicas de medida	25
2.3.1	Medidas básicas	25
2.3.2	Medidas complementarias	30
3	Fundamento Teórico	45
3.1	Modelo de difusión en película estancada de aire	45
3.2	Sistema con contacto directo	47
3.2.1	Fuerza impulsora de la destilación en membranas	47
3.2.2	Modelos de polarización	50
3.2.3	Ecuaciones para el flujo de masa	54
3.2.4	Tratamiento de resultados	58
3.3	Sistema con "gap" de aire	61
3.3.1	Modelos de polarización	61
3.3.2	Tratamiento de resultados	64
4	Resultados experimentales	67
4.1	Medidas realizadas con el sistema en contacto directo	67
4.1.1	Influencia de la velocidad	67
4.1.2	Influencia de la naturaleza de las disoluciones	69
4.1.3	Influencia de la concentración inicial de la disolución ali- mento	71

4.1.4	Influencia de la temperatura media y de la diferencia de temperaturas	71
4.2	Medidas realizadas con "gap" de aire	78
4.2.1	Influencia de la velocidad de paso a través de la célula	78
4.2.2	Influencia de la concentración inicial	83
4.2.3	Influencia del tipo de membrana	85
4.2.4	Efecto de la longitud del poro	89
4.2.5	Colocación de dos células en serie	89
4.2.6	Efecto del espesor del "gap"	92
4.2.7	Influencia de la temperatura media y de la diferencia de temperaturas	93
4.2.8	Influencia de la apertura o cierre a la atmósfera de los tubos superiores de la región de "gap"	100
4.2.9	Estudio del envejecimiento	100
4.3	Medidas realizadas con zumo de naranja	103
5	Aplicación de modelos a resultados experimentales	107
5.1	Tratamiento de los datos con contacto directo	107
5.1.1	Ajustes	107
5.1.2	Obtención de los parámetros derivados. Membrana PTS20	113
5.1.3	Obtención de los parámetros derivados. Membrana PV45	118
5.2	Tratamiento de los datos con "gap" de aire	119
5.2.1	Análisis de los resultados obtenidos con las membranas de PTFE	119
5.2.2	Análisis de los resultados obtenidos con la membrana PV22	136
	Conclusiones	145
	Bibliografía	149

Capítulo 1

Introducción

Los procesos de transporte a través de membranas que emplean como fuerza impulsora una diferencia de temperaturas no han merecido una gran atención de los investigadores hasta muy recientemente (años 80). Actualmente ([Smol 90], [Koop 95]) se distinguen dos tipos de procesos guiados por una diferencia de temperaturas: la termoósmosis que es el movimiento de un líquido a través de una membrana como consecuencia de la aplicación de una diferencia de temperaturas y la destilación en membranas, en la que la fase líquida y la fase gaseosa se separan por una membrana hidrófoba, en este caso una diferencia de temperaturas origina una diferencia de presiones de vapor, que provoca un transporte de moléculas del vapor a través de los poros de la membrana, estando éstos llenos, en general, de aire y vapores. La principal diferencia que existe entre ellos es que en termoósmosis la membrana determina la ejecución de la separación mientras que en la destilación la membrana es sólo una barrera entre dos líquidos no mojantes y la selectividad se determina por el equilibrio líquido-vapor. Como ejemplo de trabajos publicados sobre la tecnología de membranas podemos citar el texto de Mulder ([Muld 91]).

La termoósmosis ofrece pocas posibilidades industriales de empleo como proceso de separación debido a que los flujos obtenidos son muy pequeños.

La destilación en membranas es un proceso combinado de vaporización en la entrada del poro, transporte en fase gaseosa a través del mismo (por convección o difusión, ya sea difusión Knudsen, ordinaria o termodifusión) y escape del vapor por el otro extremo, donde el vapor puede condensarse mediante: a) un líquido (destilación en membranas con contacto directo o en contacto di-

recto), b) una superficie fría (destilación en membranas con hueco lleno de gas), c) aplicación de un vacío reducido (destilación en membranas por baja presión), d) arrastre por un flujo de gas inerte, por ejemplo nitrógeno (destilación en membranas por arrastre de gas).

En los casos c y d, la condensación tiene lugar fuera del módulo de membrana.

Desde 1985 la destilación en membranas ha despertado un gran interés de los investigadores y tecnólogos en el campo de las membranas. Los resultados obtenidos, no sólo para el proceso, sino también para los prototipos diseñados, son prometedores en campos tan diversos como la desalación del agua del mar, la separación de solutos volátiles y no volátiles y la concentración de sustancias químicas, prácticamente indetectables y sensibles a altas temperaturas (zumos y saponinas en el "ginseng"), pues el proceso puede tener lugar a la presión atmosférica y a temperaturas próximas a la del hielo fundente. Existe además la posibilidad, particularmente atractiva, de usar energía solar o energía geotérmica, o los pequeños gradientes de temperaturas disponibles en las plantas de procesos industriales. Otras de las ventajas que presenta la destilación en membranas sobre los procesos de destilación convencionales son, además de las bajas temperaturas de operación, la eliminación de la bruma ("mist") y la posibilidad de superar los problemas de corrosión usando equipos de plástico.

En los primeros trabajos se afirmaba que el fenómeno de un flujo ocasionado por una diferencia de temperaturas aparecía sólo en membranas densas apropiadas, se pueden mencionar Rastogi y Singh ([Rast 66]), Dariel y Kedem ([Dari 71]), etc. De esta manera el fenómeno parecía ser enteramente difusivo. No obstante, y más recientemente, diversos autores como Gaeta y Mita ([Gaet 78]), Bellucci et al. ([Bell 80]), etc., detectaron flujos de materia inducidos exclusivamente por gradientes de temperatura a través de membranas porosas. En este caso el orden de magnitud del flujo obtenido resultaba ser tres o cuatro veces mayor que el correspondiente a las membranas densas. Este hecho llevó a pensar a algunos autores, Drioli y Wu ([Drio 85]), Sarti y Gostoli ([Sart 86]), que la naturaleza física del fenómeno sería totalmente distinta en este caso, proponiendo que el paso de la materia a través de los poros de la membrana tendría lugar en fase gaseosa.

Un modelo de destilación en membranas se basa en la hipótesis de que, debido a la hidrofobicidad de la membrana, el agua en fase líquida no puede penetrar en el interior de los poros, a menos que se aplique una presión superior a la denominada "presión de entrada" ("liquid entry pressure of water", " LEP_w "), formándose meniscos en los extremos de los poros que se comportan como interfases líquido/vapor. Si se establece una diferencia de temperaturas entre ambas caras de la membrana, la presión de vapor del agua en cada menisco será diferente, por lo cual el agua podrá evaporarse en el lado caliente, ser transportada en fase vapor y finalmente condensarse en el lado frío. El principal requerimiento en este proceso es conseguir que la membrana no se "moje", para evitarlo el máximo tamaño de poro debe ser pequeño ($0.1-0.5 \mu\text{m}$), la tensión superficial del líquido alta y la energía superficial del material de la membrana baja. Membranas microporosas hidrofóbicas tales como las hechas de polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE), polietileno (PE) y difluoruro de polivinilideno o polivinildifluor (PVDF) son las más empleadas.

En la mayoría de los trabajos publicados se estudió la influencia de diversos factores en el fenómeno de transporte, tales como la diferencia de temperaturas entre las fases, la temperatura media y la polarización de temperaturas en diferentes sistemas y, cuando no se trataba de líquidos puros sino de disoluciones, se estudiaron otros factores como eran la diferencia de concentraciones, concentración media, etc., en este sentido se pueden mencionar los trabajos de Drioli et al. ([Drio 87]), Schofield et al. ([Scho 90]), Mengual et al. ([Meng 93]), etc. A continuación se exponen brevemente los resultados publicados sobre el estudio de los tres primeros factores citados.

- Influencia de la diferencia de temperaturas. A la vista de los trabajos presentados al respecto se puede afirmar que existe una relación creciente y prácticamente lineal entre el flujo de materia y la diferencia de temperaturas de las fases líquidas separadas por la membrana, en todo el rango de temperaturas medido. Referencias concretas de esta observación pueden encontrarse en los trabajos de Pagliuca et al. ([Pagl 83] y [Pagl 87]), Drioli y Wu ([Drio 85]), Sarti et al. ([Sart 85]), Ortiz de Zárate et al. ([Orti 90], [Orti91a] y [Orti91b]), Tasaka et al. ([Tasa 90]), etc. Esta dependencia lineal fue interpretada por Schofield et al. ([Scho 87]) desde el punto de vista de la destilación en membranas, suponiendo flujos de Poiseuille, Knudsen o de difusión ordinaria a través de los poros, o bien una combinación de los anteriores.

- **Influencia de la temperatura media.** En todos los trabajos aparecidos en la literatura se afirma que la permeabilidad no-isoterma aumenta con la temperatura media del sistema. Drioli y Wu ([Drio 85]), Hanbury y Hodgkiess ([Hanb 85]), Honda et al. ([Hond 85]), Tasaka et al. ([Tasa 90]), Schofield et al. ([Scho 85], [Scho 87] y [Scho 90]), Pagliuca et al. ([Pagl 87]), afirmaban que este aumento se podía expresar mediante una dependencia de tipo Arrhenius en la temperatura media. Schofield et al. ([Scho 87]) propusieron un tipo de dependencia diferente y otros autores desarrollaron alguna variante.

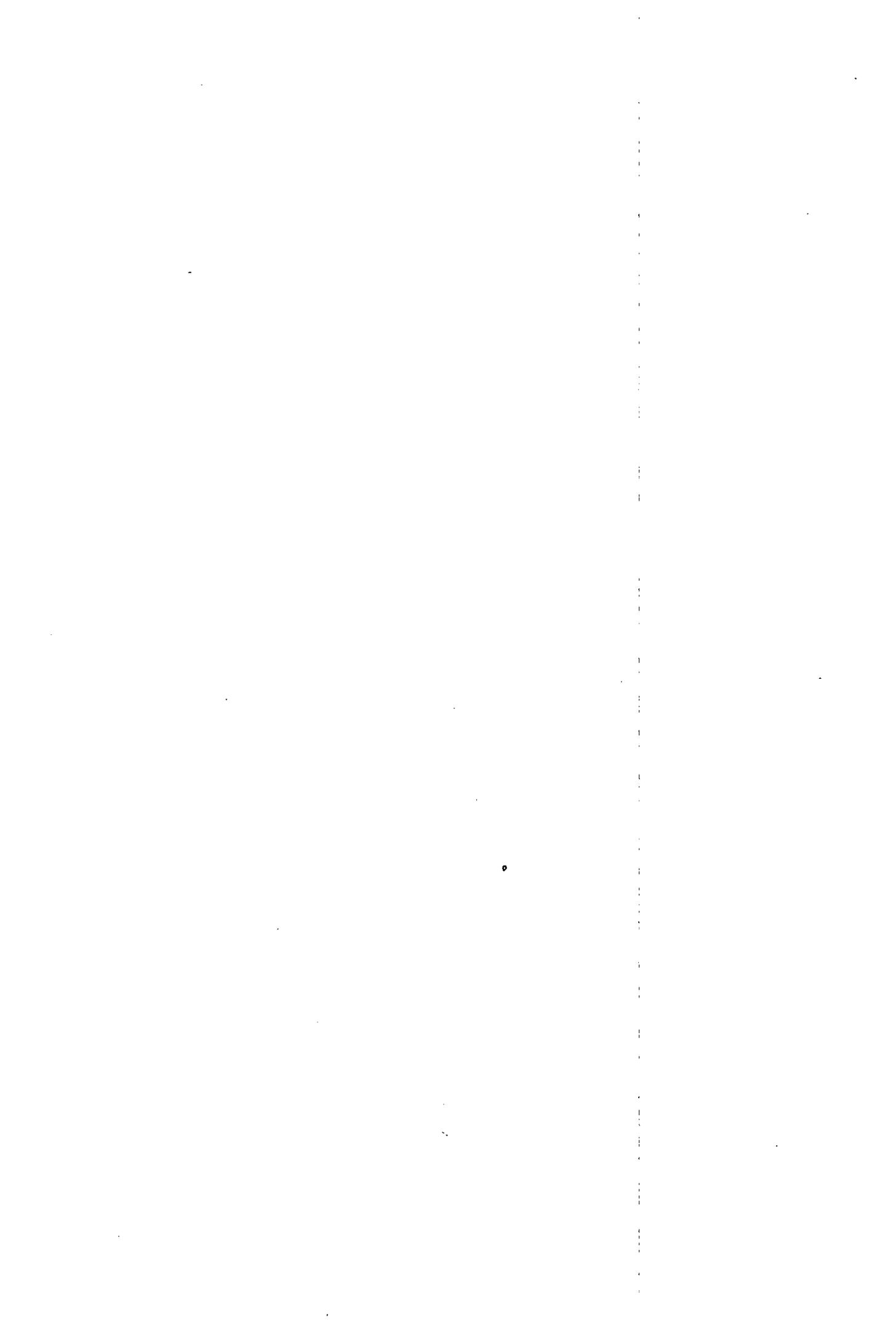
- **Influencia de la polarización de temperaturas del sistema.** Otro de los problemas surge al hablar de temperaturas en nuestro sistema. En condiciones no-isotermas se plantea el problema de establecer con precisión qué queremos decir cuando hablamos de diferencia de temperaturas. Resulta evidente que si fuese posible colocar un termómetro en cada una de las caras de la membrana, la diferencia de temperaturas que indiquen no coincidirá con la diferencia de temperatura impuesta externamente entre las dos fases a cada lado de la membrana. Esto es debido a que parte de esa diferencia se disipará en las capas líquidas próximas a la membrana y que no pueden ser eliminadas a pesar de la agitación del sistema. Este hecho enmascara la magnitud real del efecto debido a que la diferencia de temperaturas que "ve" la membrana entre sus caras será menor que la que se impone externamente. Este fenómeno se denomina "polarización de temperaturas" y será tratado posteriormente. Algunos autores como Schofield et al. ([Scho 87]) probaron diferentes tipos de membrana: planas, tubulares y de fibra hueca, llegando a la conclusión de que los dos últimos tipos de membrana eran los que presentaban menor efecto de polarización de temperaturas. Este problema fue tratado por otros autores tales Kimura y Nakao ([Kimu 87]), Sarti y Gostoli ([Sart 85] y [Sart 86]), etc.

Como resumen de lo anterior podemos concluir que el problema del transporte de materia a través de membranas, inducido exclusivamente por gradientes de temperatura, es un problema abierto y queda todavía mucho por hacer, tanto desde un punto de vista teórico como experimental. Nuestro Departamento (se puede mencionar al respecto el trabajo de Drioli y Peña [Drio 97]) lleva trabajando en este tema desde hace unos quince años y, en este sentido, esta tesis es fruto y continuación de dicha línea de investigación.

Las principales innovaciones introducidas por nuestro grupo han sido el uso de flujos tangenciales, así como el empleo de la modalidad denominada con "gap" de aire, con la cual no se había trabajado anteriormente. Las membranas empleadas han sido planas de tipo poroso, de los materiales PVDF, PTFE y PP. Además de la modalidad anterior también se ha utilizado la de contacto directo. En ambos casos se ha estudiado la influencia en el fenómeno de diversos parámetros como son, la velocidad de agitación, la temperatura media, la diferencia de temperaturas, el tipo de membrana, la naturaleza de la disolución alimento, el tamaño de poro, la modalidad de destilación empleada, así como el espesor del "gap" en su caso. Para analizar la polarización de temperaturas en este trabajo se han propuesto distintos modelos para su cálculo, que son diferentes generalizaciones de los publicados en la literatura, dependiendo de la modalidad de destilación empleada. Para ello se ha considerado la conservación del flujo de entalpía en las diferentes regiones.

Los resultados obtenidos con las medidas en contacto directo se han interpretado mediante los modelos de difusión en película estancada y uno más complejo que tiene en cuenta, combinándolos, los flujos de Poiseuille, de Knudsen y de difusión en película estancada.

Para las medidas con "gap" de aire, los resultados obtenidos fueron interpretados mediante el modelo de difusión en película estancada de gas, empleando diferentes variantes del mismo. Se han obtenido resultados bastante satisfactorios. También se ha utilizado otro modelo más complejo que considera además el término correspondiente a la termodifusión.



Capítulo 2

Dispositivo experimental y técnicas de medida

2.1 Descripción general de los aparatos

La parte fundamental del equipo experimental es la célula de medida. Se han empleado tres tipos de células, una de ellas es la del sistema de filtración tangencial Minitan-S, suministrada por la casa Millipore, modificada para adaptarla a nuestras necesidades, otra célula ha sido diseñada por nosotros y construida en base a la anterior en el taller mecánico de la Universidad Complutense. La tercera es totalmente nueva en su diseño y construcción.

En las figuras 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 se muestran esquemas de los dispositivos experimentales completos. En ellos se pueden crear y mantener diferencias de temperaturas, entre las dos cámaras de que constan las células de medida, mediante dos termostatos de circulación. También se pueden establecer diferencias de concentraciones a través de la membrana, poniendo disoluciones de distinta concentración en cada una de las cámaras.

Este capítulo está distribuido en dos partes fundamentales, el dispositivo experimental propiamente dicho y las técnicas de medida empleadas, como se indica en el siguiente cuadro-resumen,

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

- Células
- Membranas
- Sistemas auxiliares

- Depósitos de líquidos
- Tubos de conexión y conexiones en Y
- Bombas
- Disoluciones

TECNICAS DE MEDIDA

- Medidas básicas:

- de presiones
- de temperatura
- de flujo
- de concentraciones

- Medidas complementarias:

- del " LEP_w "
- de la fracción de volumen vacío
- del espesor de las membranas
- del espesor del "gap"
- de la conductividad térmica de las membranas
- de la viscosidad de las disoluciones
- de la densidad de las disoluciones

2.2 Dispositivo experimental

2.2.1 Células

Sistema en contacto directo

En la figura 2.1 aparece representado con detalle el esquema del dispositivo experimental utilizado. La célula empleada ((4) en la figura) se diseñó, modificando el sistema de filtración tangencial Minitan-S fabricado por Millipore. Ésta se situaba en posición horizontal, como se observa en la figura. Estaba formada por dos soportes externos de acero inoxidable 316 y dos soportes internos de metacrilato. Sobre el soporte de metacrilato se colocaba un separador de retenido de silicona, también de la casa Millipore, y sobre él se situaba la membrana. El soporte de acero inoxidable llevaba unas guías roscadas y unos tornillos roscados que permitían, una vez colocadas todas las piezas, poner las tuercas y apretarlas con una llave especial para controlar el valor del par aplicado.

En este sistema experimental las temperaturas sólo se medían en los depósitos de líquido, mediante sondas Pt-100, siendo imposible (tal como estaba construido el dispositivo) medirlas en las proximidades de la membrana. Posteriormente se modificó ese sistema; la nueva configuración aparece representada en la figura 2.2 y puede verse con más detalle en la fotografía 2.1. La principal modificación consistía en que la célula se colocaba en posición vertical. El dispositivo fue diseñado por nosotros a partir del ya descrito anteriormente. Se añadieron tres piezas de latón, un marco y dos placas que en un principio habían sido diseñadas para el sistema con "gap" de aire que se estudiará mas adelante, pero que a su vez se pudieron adaptar para realizar medidas en contacto directo. La disolución alimento se hacía circular a través del marco de latón. Se colocaban dos membranas, una a cada lado del marco, a continuación una malla de nital (que servía de soporte a la membrana), que al principio eran fabricadas en nuestro laboratorio, pero que posteriormente fueron suministradas por la casa Millipore. Finalmente, se colocaban las placas de latón por las cuales se hacía circular el agua destilada así como el permeado que pasaba a través de la membrana. En este sistema, las temperaturas se medían con sondas Pt-100 colocadas en el marco y las placas, tal como se indica en el esquema. La sonda t2 medía la temperatura del alimento en el marco, así como t1 y t3 la temperatura del agua destilada en el lado frío. En dicho esquema aparecen

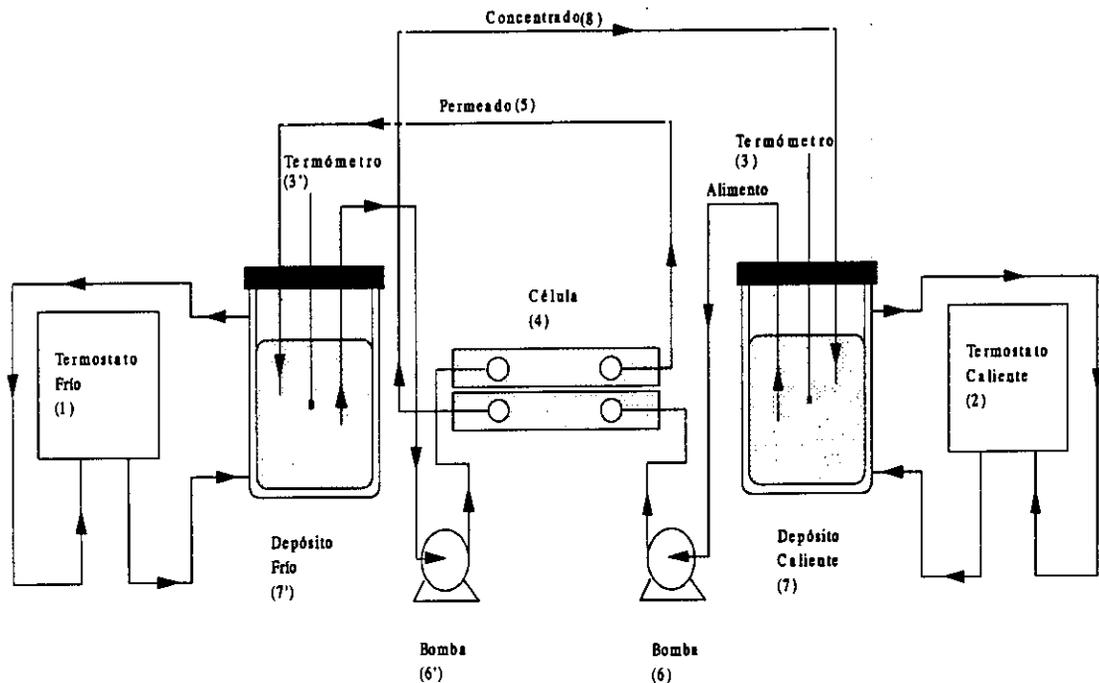


Figura 2.1: Esquema del aparato de destilación en contacto directo con la célula en posición horizontal.

también representados unos intercambiadores de calor I ((10) y (10')) que se utilizaban para mejorar la termostatización. También se intentaron reducir las pérdidas de calor por conducción a través de las tuberías de circulación calorificando el sistema, es decir, rodeando dichos tubos por otros que eran aislantes, denominados coquillas, que no aparecen en la figura, todo ello se tradujo en una mejora considerable en el proceso de termostatización.

Para el sistema en contacto directo también se utilizó otra célula, que se describe en el siguiente apartado, construida en acero inoxidable. Se colocaba el marco, la membrana, la malla que servía de soporte, dos juntas de teflón y la placa soporte con una cavidad hueca por donde circulaba el permeado junto con el agua destilada. De este modo se tenía un mayor espesor de agua destilada en el lado frío de la membrana. En este caso, en lugar de como se indica en la

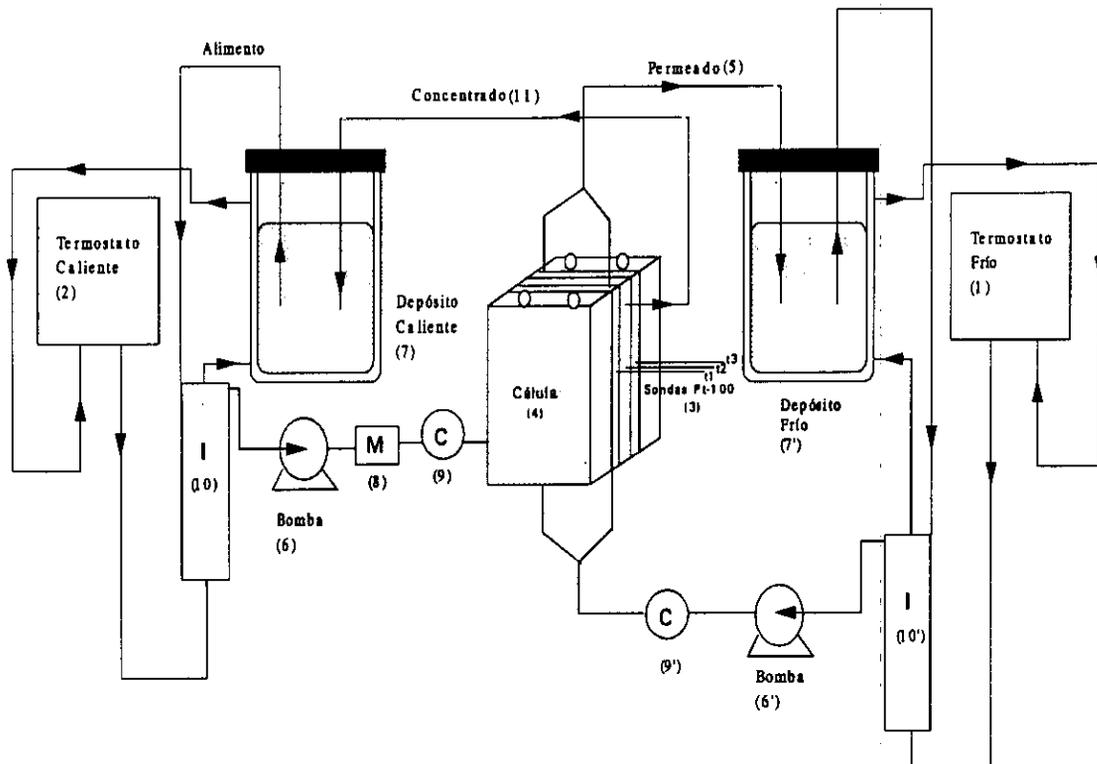


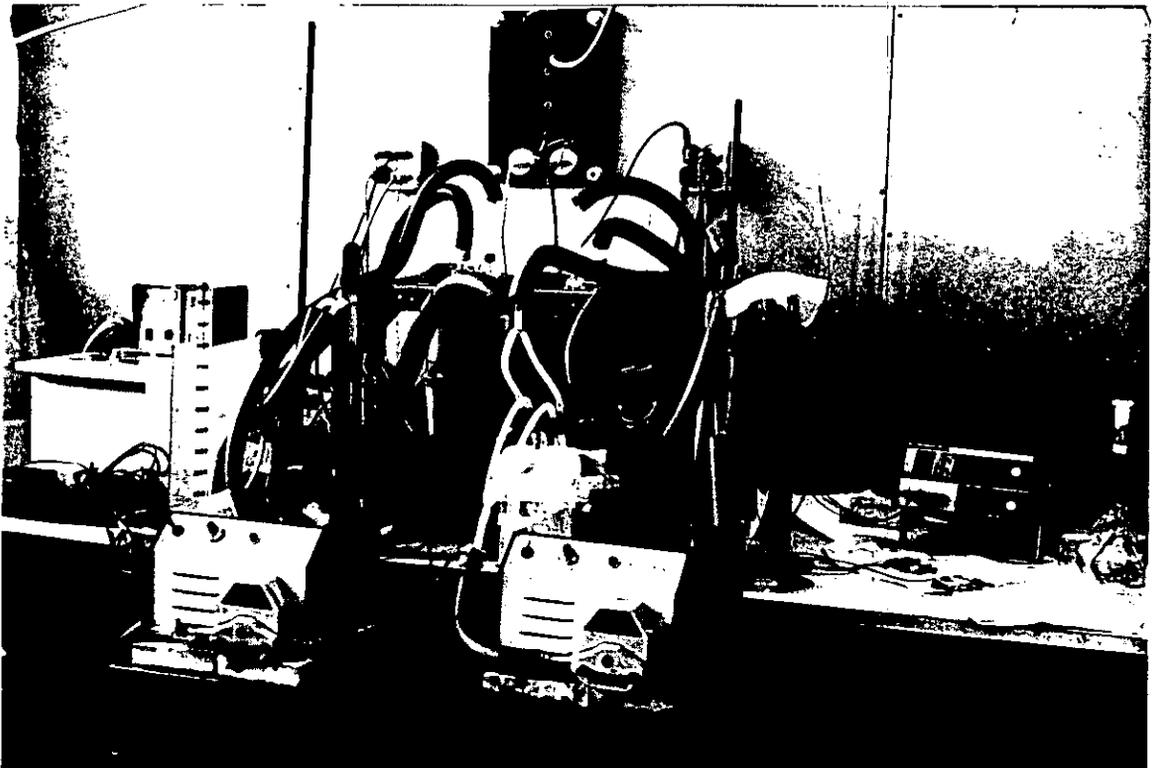
Figura 2.2: Esquema del aparato de destilación con contacto directo, modificado colocando la célula en posición vertical y con dos membranas.

figura 2.2, el agua fría entraba y salía por la parte superior, en una cara por delante y en la otra por detrás. El alimento se hacía circular por el marco.

Sistema con "gap" de aire

En la figura 2.3 aparece el esquema del dispositivo experimental utilizado. En este caso la célula ((4) en la figura) fue diseñada por nosotros y construida en el taller mecánico de la Universidad Complutense, partiendo del dispositivo básico descrito en el apartado anterior. La célula estaba formada por tres piezas de latón: dos placas de refrigeración y un marco.

Las placas de refrigeración tenían un espesor de 5 mm, un largo de 14.9 cm y un ancho de 8.2 cm. Estas placas llevaban incorporados un par de tubos de



Fotografía 2.1: Dispositivo experimental con el sistema en contacto directo, célula en posición vertical.

3 mm de diámetro interior y 4 mm de diámetro exterior, uno de ellos (en la parte superior) para la entrada de aire y el otro (en la parte inferior) para la recogida del destilado. Llevaban además un tercer tubo cilíndrico, cerrado por su extremo interno, en el que se introducía la sonda termométrica Pt-100, que permitía conocer la temperatura en el denominado lado frío.

El marco tenía un espesor de 7 mm y unas dimensiones para el hueco de 12 cm de largo por 6 cm de ancho, de modo que quedaba un área efectiva donde se colocaba la membrana de 72 cm². El marco llevaba incorporado un tubo, de diámetro interior 4 mm, donde se introducía una sonda termométrica Pt-100, que permitía medir en cada instante la temperatura del alimento. La estanqueidad entre placa y marco se realizaba mediante una junta de teflón de 1 mm de espesor. Colocando superpuestas varias juntas se podía controlar el espesor del "gap". Las juntas eran construidas con las mismas dimensiones que el marco.

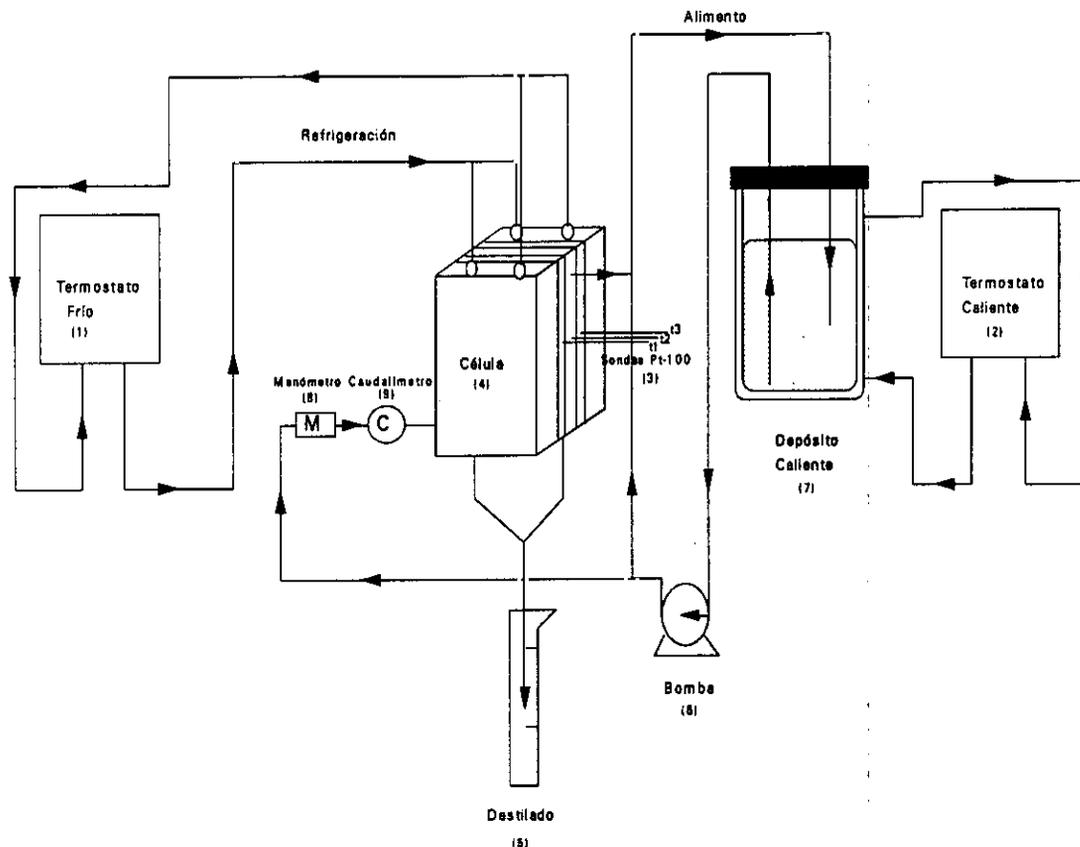


Figura 2.3: Esquema del aparato de destilación con "gap" de aire.

Entre el soporte de metacrilato, procedente de la célula Minitan-S, y la placa de refrigeración de latón se colocaba una junta de teflón del mismo espesor que la anterior y con una forma tal que permitía distribuir de modo uniforme el agua de refrigeración. El soporte de la membrana fue construido por nosotros partiendo de una malla de Nital, de luz 0.5 mm, de las mismas dimensiones que la placa, y cuyos bordes fueron recubiertos de silicona, del mismo tamaño que el marco, de forma que servían de junta estanca. Posteriormente, los soportes fueron suministrados por la casa Millipore.

La membrana se colocaba pegada al marco, a continuación el soporte, las juntas de teflón, la placa de refrigeración, la junta de distribución homogénea del agua, el soporte de metacrilato y por último el soporte de acero inoxidable. Al otro lado del marco existía una disposición totalmente simétrica a ésta, de manera que el sistema servía para dos membranas.

Con objeto de proteger las membranas, dada su fragilidad, previamente al montaje se recubrían de teflón el marco y la cara de las mallas en contacto con la membrana.

Para el proceso con "gap" de aire, no sólo se utilizó la célula modificada sino que se construyó íntegramente en el taller mecánico la tercera célula, análoga a la anterior pero en acero inoxidable. Estaba formada por dos placas de refrigeración, un marco, todos de las mismas dimensiones que los de la célula de latón, y además dos piezas que servían de placas soporte y que poseían una cavidad hueca que permitía, mediante el paso de agua a temperatura controlada, enfriar las placas de refrigeración. Estas últimas piezas tenían un espesor global de 1.5 cm, pero las dimensiones de la cavidad hueca eran 12 cm de largo por 6 cm de ancho y por 0.9 cm de alto.

Dos células en serie con "gap" de aire

También se realizaron medidas colocando dos células en serie, una a continuación de la otra, de tal modo que el alimento que salía de la primera entraba en la siguiente. Véase el esquema del dispositivo en la figura 2.4. Se recogía el destilado de ambas células por separado, para comparar la eficiencia. Las células utilizadas fueron la de latón y la de acero inoxidable construida íntegramente en el taller.

2.2.2 Membranas

Las membranas utilizadas eran particiones porosas e hidrófobas empleadas habitualmente en procesos de microfiltración. La matriz de estas particiones estaba constituida en un caso por PTFE (politetrafluoretileno), en otro por PVDF (di-fluoruro de polivinilideno) y en otro por PP (polipropileno), suministradas respectivamente por las casas Gore, Millipore y Akzo. Sus características más importantes suministradas por el fabricante se recogen en la tabla 2.1.

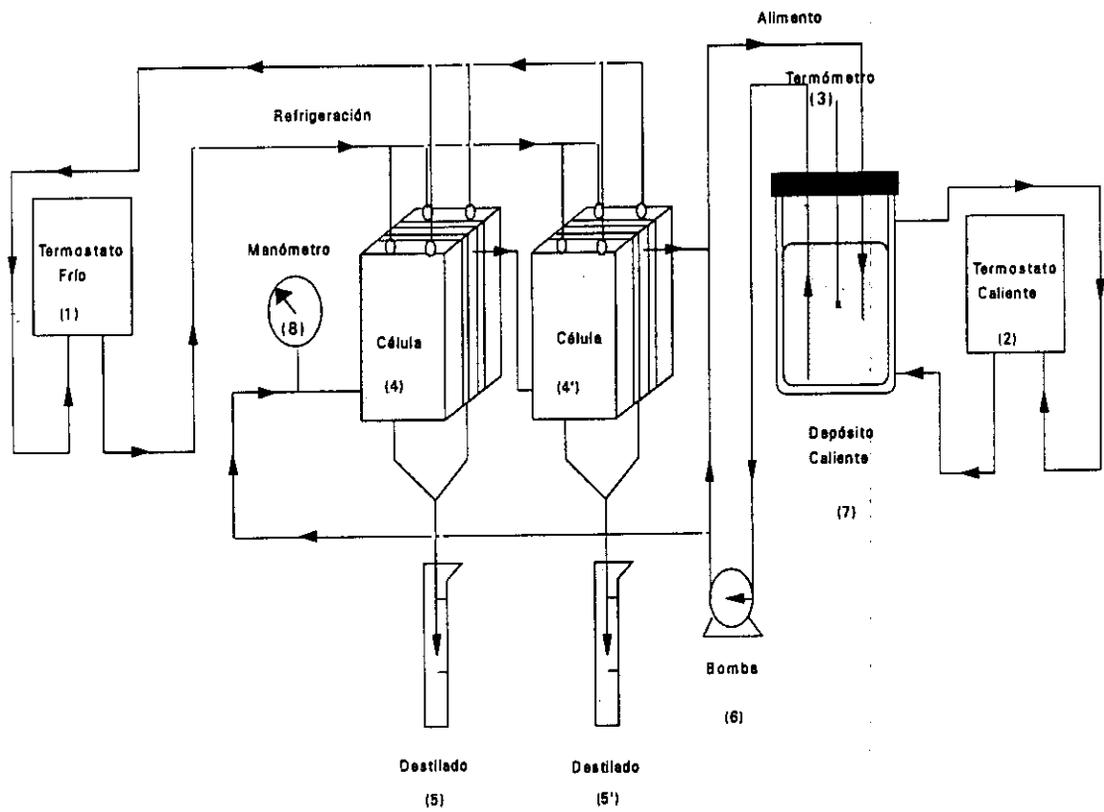


Figura 2.4: Sistema con "gap" de aire con dos células en serie.

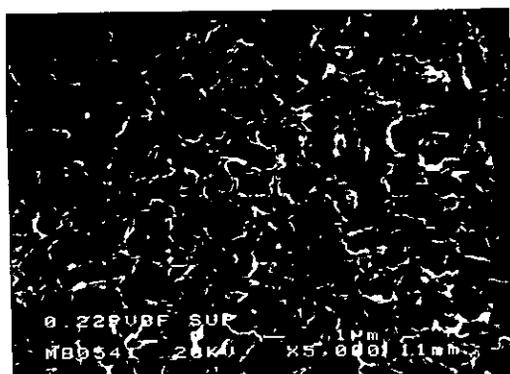
Tabla 2.1: Características suministradas por los fabricantes para las membranas empleadas en este trabajo.

Membranas material, casa y clave	Tamaño de poro μm	Espesor μm	Porosidad %
GVHP00010(PVDF) (Millipore)(PV22)	0.22	125	70-75
HVHP00010(PVDF) (Millipore)(PV45)	0.45	125	70-75
X16942(PTFE) (Gore)(PT20)	0.20	81.28	85-90
X16943(PTFE) (Gore)(PT45)	0.45	93.98	85-90
X16944(PTFE) (Gore)(PTS20) (con soporte)	0.20	170.18	85-90
X16945(PTFE) (Gore)(PTS45) (con soporte)	0.45		85-90
2E-PP(PP) (Akzo)(PP20)	0.20	130-170	

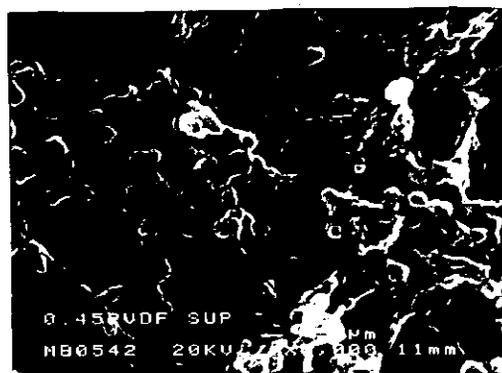
El tamaño de poro se refiere al diámetro de poro y la porosidad se define como el volumen de los poros dividido por el volumen total, o bien lo que se denomina fracción de volumen vacío. En alguna de ellas aparece un indicativo (con soporte), que indica que la membrana va soportada, es decir, es una membrana compuesta, formada por una capa de polipropileno y otra de teflón, lo que le da una mayor resistencia mecánica.

En lo que sigue se utilizarán las claves de la tabla 2.1 para identificar a las membranas. La estructura microscópica de las membranas se estudió con la ayuda de Microscopía Electrónica de Barrido. La información obtenida nos permitió dilucidar ciertas discrepancias obtenidas con los datos experimentales, como se detallará posteriormente. Este estudio se realizó en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense. El microscopio electrónico utilizado era de la casa JEOL, modelo JSM 6400. Se realizaron fotografías de superficie de todas las membranas empleadas, así como del corte en los casos

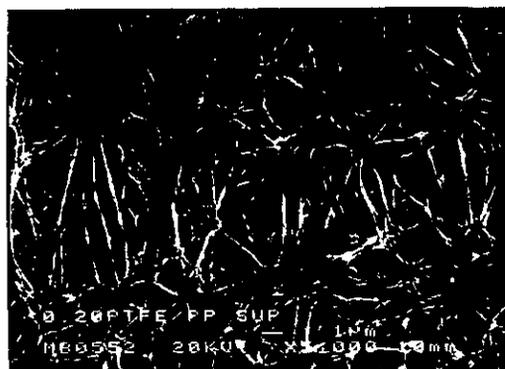
en que fue posible. Para obtener los cortes de estas membranas se enfriaron en nitrógeno líquido y después se fracturaron. Con las membranas de PVDF, la fractura fue limpia, pero con las de PTFE sin soporte, fue necesario desgarrarlas previamente un poco para conseguir la fractura, y en el caso de la membrana de PTFE con soporte, no fue posible fracturarla en nitrógeno líquido, debido a la imposibilidad de fracturar el soporte de polipropileno. A continuación se presentan algunas de las fotografías realizadas. Las fotografías 2.2 y 2.3 muestran las superficies de las membranas PV22 y PV45 respectivamente. Las fotografías 2.4 y 2.5 muestran las dos caras de la membrana PTS20, la primera la cara de teflón y la segunda la del soporte de polipropileno. En ellas se observa que la parte de polipropileno es mucho menos porosa que la de teflón, con muy pocos aumentos ya se ven las fibras.



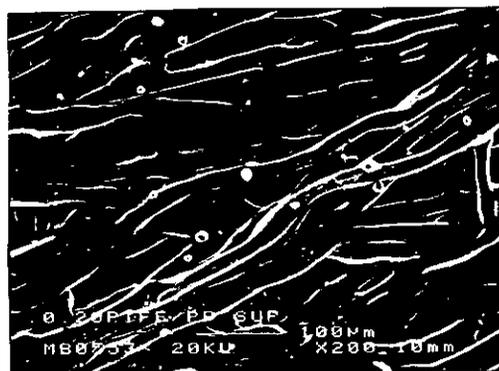
Fotografía 2.2: Membrana PV22.



Fotografía 2.3: Membrana PV45.



Fotografía 2.4: Membrana PTS20 sup.



Fotografía 2.5: Membrana PTS20 inf.

Todas estas fotografías corresponden a membranas sin usar. También se hicieron algunas de las usadas, pero apenas se encontró diferencia, salvo en la membrana empleada en el estudio del envejecimiento, como se muestra en las fotografías 2.6 y 2.7, a pesar de que no se observaron diferencias en los flujos medidos como se verá en el capítulo 4 (Resultados experimentales), se formó una estructura de sacarosa cristalizada sobre la membrana, pero todo hace pensar que debió formarse posteriormente, al secarse.



Fotografía 2.6: Membrana PTS20 us.



Fotografía 2.7: Membrana PTS20 us.

2.2.3 Sistemas auxiliares

Depósitos de líquido

Como depósitos de líquido se utilizaron dos recipientes cilíndricos de vidrio, (7) y (7') en las figuras 2.1 y 2.2, para el caso de contacto directo y solamente uno, (7) en las figuras 2.3 y 2.4, para el caso con "gap" de aire, todos ellos con doble pared, para termostatar el líquido contenido en su interior. Unos fueron fabricados por la casa Pobel y otros por la casa Afora. El espesor de la camisa era de 8 mm. La doble pared tenía un tubo de entrada inferior y uno de salida superior. La capacidad del recipiente era del orden de 1 litro para un par de recipientes y de aproximadamente 2 litros para otro par. Tenían una tapa para reactor con unión plana esmerilada que llevaba tres uniones roscadas, para fijar tubos de 10 mm de diámetro exterior, y tres tapones para unión telescópica.

Tubos de conducción y conexiones en Y

Las uniones entre las diferentes partes del sistema se realizaron mediante tubos de silicona y conexiones en Y de vidrio y de plástico. En las figuras 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 se puede ver con detalle el esquema de dichas uniones.

a) Sistema en contacto directo

En las uniones roscadas de las tapas para reactor se introducían dos tubos de vidrio de 7 mm de diámetro interior y 10 mm de diámetro exterior, el tubo de salida del recipiente se unía a través de un tubo de silicona a la entrada de la cámara correspondiente de la célula por intermedio de la bomba. La salida de la célula se unía, a través de un tubo de silicona, al tubo de vidrio de entrada en el recipiente. Este esquema de conexiones era idéntico en ambas cámaras, caliente y fría. Se puede ver más claramente en las figuras 2.1 y 2.2. El destilado se recogía mezclándose directamente con el agua destilada circulante y se llevaba al depósito que contenía el agua fría. Para el caso de contacto directo se requerían dos bombas ((6) y (6')) en las figuras 2.1 y 2.2), una que impulsaba el alimento, a temperatura más alta, y otra que impulsaba el agua destilada, a temperatura más baja, junto con el destilado que se iba obteniendo.

Cuando la célula se colocaba en posición horizontal el alimento se hacía circular entre la placa inferior y la membrana, mientras que el agua destilada, que se encontraba a una temperatura más baja que la del alimento, se hacía pasar entre la placa superior y la membrana. La circulación de los líquidos era en contracorriente. Como la célula se situaba horizontal sobre la mesa no se requería ningún tipo de soporte. Sin embargo, cuando la célula se situaba en posición vertical, se sujetaba a la mesa por medio de unas bridas. En este caso tanto el alimento como el agua destilada se hacían circular entrando por la parte inferior de la célula y saliendo por la parte superior con la célula de latón, como se observa en la figura 2.2; sin embargo, con la célula de acero inoxidable el agua destilada entraba y salía por la parte superior y el alimento desde la parte inferior a la superior.

b) Sistema con "gap" de aire

En la figura 2.3 se muestra el esquema de conexiones correspondientes.

Análogamente al caso anterior, se introducían en las uniones roscadas de la tapa del depósito dos tubos de vidrio. El de salida estaba conectado a un tubo de silicona y éste, a la salida de la bomba peristáltica, se conectaba a una unión en Y cuyas salidas se enlazaban una, a través de una goma de silicona, a la entrada de la célula y la otra iba a otra unión en Y, colocada a la salida de la célula, uno de cuyos brazos volvía al depósito, a través de un tubo de silicona unido al de vidrio de entrada al depósito. La otra salida de la segunda Y se empalmaba, a través de un tubo de silicona, a la salida de la célula. El sistema de las Y descrito se colocaba con el fin de termostatar previamente el dispositivo. En efecto, antes de poner en marcha el experimento se hacía circular el alimento por el circuito, sin que entrara en la célula, y una vez termostatizado el dispositivo se abrían las llaves y se le hacía pasar por la célula.

En este caso sólo se requería una bomba, (6) en la figura 2.3, que impulsaba el alimento, pues el destilado obtenido en las placas caía por gravedad y se recogía directamente en una probeta. Ése es el motivo por el que la célula se colocaba en posición vertical sobre la mesa y sujeta a ella por unas bridas.

Bombas

Los fluidos se transportaban mediante bombas de diferentes tipos. Se utilizaron dos bombas centrífugas Elías, modelo EHEI 1028. También se usaron dos bombas peristálticas pequeñas de la casa Millipore, del modelo XX80EL0 01 para el cabezal y XX80002 30 para el motor, y una mayor, Easy Load, del modelo XX80EL0 01 para el cabezal y XX80EL2 30 para el motor. Para el vaciado y limpieza de los depósitos se utilizaron bombas de desagüe de lavadora doméstica.

Disoluciones

Se utilizó agua destilada para preparar las disoluciones a partir de los azúcares para análisis de la casa PANREAC: D(+)Glucosa (ref.131341), Sacarosa (ref. 131621) y D(-)Fructosa (ref.142728). Las disoluciones se preparaban por pesada, empleando una balanza digital Sartorius modelo B4100.

También se utilizó un concentrado de zumo de naranja natural, cedido gentilmente por Zumos Vital (Gandía, Valencia), con una concentración de 60° Brix.

2.3 Técnicas de medida

2.3.1 Medidas básicas

Medidas de presiones

Los manómetros ((8) en las figuras 2.2, 2.3 y 2.4) se situaban a la entrada del alimento a la célula, para poder determinar la presión que se tenía en ese punto. Inicialmente se utilizaron manómetros de aguja de las casas: Millipore de rango 0-0.7 Kg/cm², Wika de rango 0-1 Kg/cm², y posteriormente un transmisor de presión con membrana afluente de la marca Wika, modelo 891.13.520. La precisión del último era de un 0.5% del fondo de escala. Las conexiones al circuito se realizaron a través de los correspondientes racores.

Medidas de temperatura

El control de temperaturas se logró mediante termostatos de circulación (de calefacción y de refrigeración) conectados mediante tubos, aislados térmicamente, a los depósitos de líquidos y a las placas de condensación frías para el caso con "gap" de aire. Se utilizaron tres modelos distintos de termostatos: uno de refrigeración, TAMSON modelo TK20, y otros dos de calefacción, uno de ellos Selecta modelo DIGITERM 3000542 y el otro TAMSON modelo TC3.

La temperatura se midió en cada termostato, en el interior de los depósitos, en el interior de la célula (en el marco) y en las placas de refrigeración, por medio de sondas Pt-100 conectadas a un medidor DIGITEC, cuyo rango era de -100.0°C a 400.0°C. Instrumento en el que se leía directamente la temperatura.

Las sondas Pt-100 se introducían en los tubos al efecto del marco y las placas. Se emplearon tres tipos: unas en forma de prisma rectangular encapsuladas en teflón, otras cilíndricas encapsuladas en cerámica, y otras encapsuladas en acero inoxidable; los dos primeros tipos fueron suministrados por la Sociedad Española de Metales Preciosos, mientras que las últimas fueron suministradas por Pirometría Industrial. Los dos hilos de platino se soldaron cada uno de ellos a dos cables de plata, de manera que se podía emplear el método de cuatro hilos. Todas fueron calibradas por el método de comparación con un termómetro patrón de resistencia de platino LEEDS & NORTHROP, a su vez calibrado y

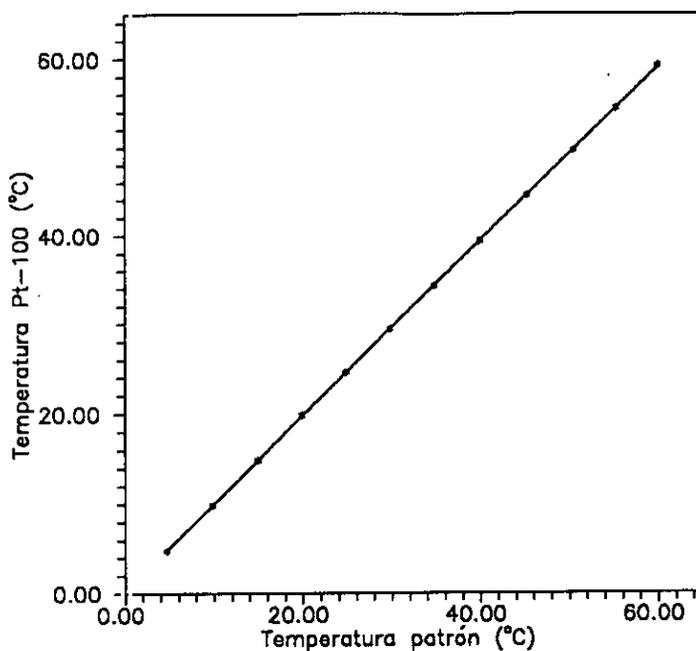


Figura 2.5: Temperatura de la sonda n.º 11 de cerámica en función de la temperatura de la sonda patrón.

referido a la IPTS-90: Glasshan ([Glas 90]). Esta calibración fue realizada en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Para la calibración se utilizó un baño termostático TECHNE TU-16D con refrigeración RB-12A, en cuya cubeta se introducía un cilindro de cobre macizo provisto de unos orificios para las sondas. El calibrado se hizo desde 5°C a 60°C en intervalos de 5°C, siendo los coeficientes de correlación del ajuste en todos los casos superiores a 0.99999. En las figuras 2.5, 2.6 y 2.7 se muestran tres ejemplos de los resultados del calibrado.

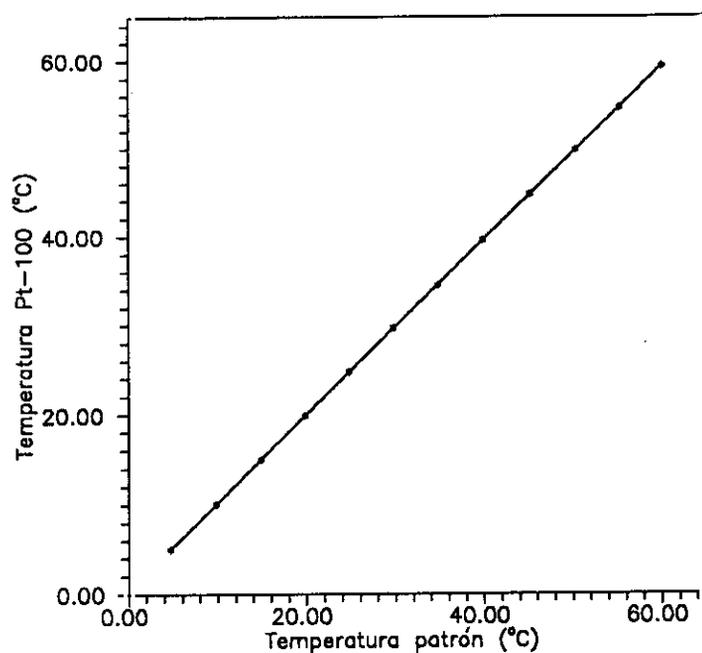


Figura 2.6: Temperatura de la sonda n.º 7 de cerámica en función de la temperatura de la sonda patrón.

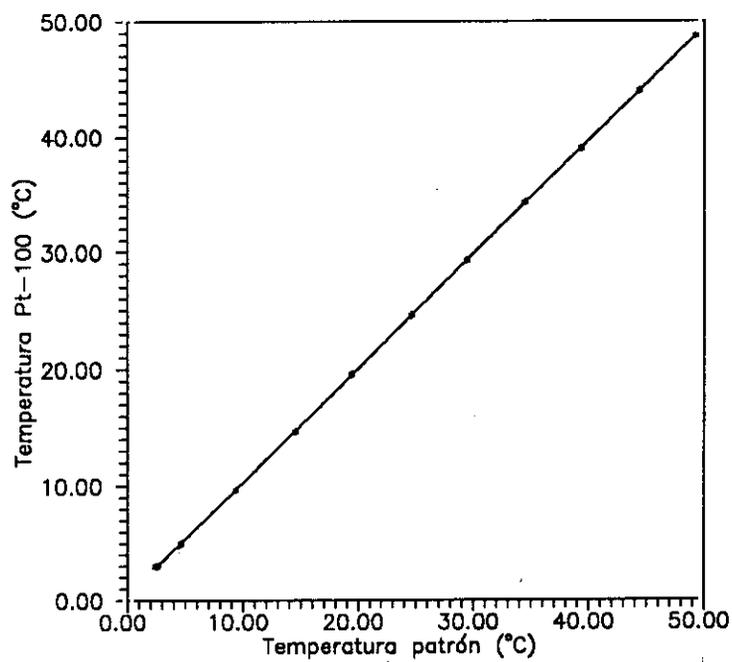


Figura 2.7: Temperatura de la sonda n.º 2 en función de la temperatura de la sonda patrón.

Cuando se medía con el sistema en contacto directo con la célula en posición horizontal, las sondas se introducían en unas vainas de acero inoxidable, que hacían posible su inmersión dentro del líquido contenido en cada depósito, sin deteriorar la sonda ni los cables de conexión, y así determinar la temperatura de los líquidos en cuestión (fig.2.1 (3) y (3')). En el resto de los casos las sondas se colocaban en el marco y en las placas de refrigeración t_1 (la temperatura en la primera placa de refrigeración), t_2 (la temperatura en el marco) y t_3 (la temperatura en la segunda placa de refrigeración), como puede observarse en las figuras 2.2 y 2.3.

La temperatura de los termostatos se medía utilizando un termómetro digital GRIFFIN, cuyo error de lectura era de 0.1°C o bien un termómetro de mercurio con la misma precisión.

Medidas de flujo

Los flujos de paso de los líquidos a través de la célula se calcularon midiendo el tiempo que tardaban en llenarse diferentes volúmenes de una probeta graduada de volumen (1000 ± 5) ml. Cada medida se realizó cuatro veces, repitiéndose más veces si los resultados hubieran sido muy discrepantes. Las bombas permitían obtener flujos en diferentes rangos, para la bomba XX80ELO 04 desde 0.19 hasta 1.10 l/min o para la bomba XX80 ELO 01 desde 1.06 hasta 3.20 l/min, ambas MILLIPORE. En el caso de las bombas centrífugas ELIAS el flujo de paso fue constante de 1 l/min.

El procedimiento que se ha descrito fue mejorado, en comodidad de uso, empleando un medidor de flujo RS 256-225 en PVDF suministrado por AMI-DATA, S.A. Este medidor estaba conectado a un indicador, que convertía la señal analógica en digital con dos cifras decimales y que daba el flujo en l/h. Se utilizaba un medidor de flujo con rango: 3 - 90 l/h, con tolerancia del 3%. Los caudalímetros aparecen representados en las figuras 2.2 y 2.3 como (9) y (9') con el símbolo C. Se usaron dos cuadálímetros para el caso de contacto directo con dos membranas y la célula en posición vertical, ambos a la salida de la bomba. En el caso con "gap" sólo se colocaba el caudalímetro a la entrada del alimento en la célula. Usando simultáneamente ambos métodos de medida de flujos, fue posible compararlos y calibrar el medidor de flujo digital.

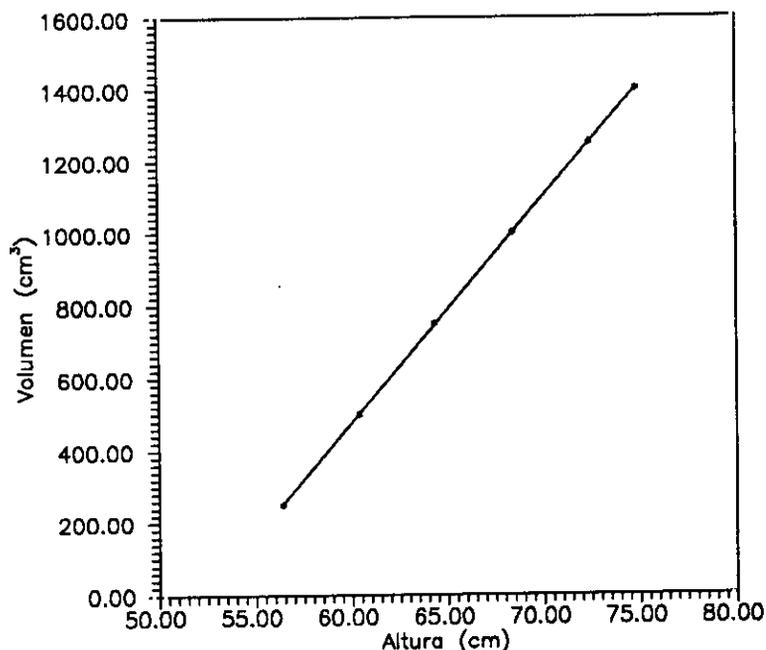


Figura 2.8: Calibrado de las capacidades de uno de los depósitos de líquido.

Los flujos a través de la membrana se midieron a partir de determinaciones de volúmenes. Con este método se medía la variación de altura en función del tiempo. Para el sistema de destilación en membranas con contacto directo, el flujo de volumen a través de la membrana se medía, en los depósitos de líquido descritos anteriormente, mediante un catetómetro cuyo error de lectura de escala era de ± 0.005 cm. Los flujos se determinaron a partir de la variación de volumen con el tiempo.

Los depósitos se calibraron midiendo las alturas alcanzadas en ellos por cantidades conocidas de agua destilada. En cada calibrado se obtuvieron al menos ocho pares de datos que se ajustaban a una función lineal. Los coeficientes de correlación calculados fueron superiores a 0.9999. Véase la figura 2.8 para un ejemplo concreto.

Cuando se trabajó con el sistema de destilación en membranas con "gap" de aire, las medidas de flujo de volumen del destilado fueron realizadas directamente midiendo el volumen de destilado en una probeta de (250 ± 1) ml de capacidad en función del tiempo (figura 2.3(5) y en la figura 2.4 (5) y (5')).

Medidas de concentraciones

Para medir la concentración de las disoluciones a ambos lados de la membrana se utilizó un refractómetro, que permitió determinar el índice de refracción de ellas en función del tiempo.

-Refractómetro

Se utilizó un refractómetro CARL ZEISS modelo 110567, que permitía conocer, por lectura directa, el índice de refracción de la disolución con tres cifras decimales, dándose la cuarta cifra por aproximación. El prisma se termostataba a la temperatura de 20°C, al principio mediante un termostato de circulación marca HETO, modelo DT₁, con control P.I.D. e indicador de temperatura digital en décimas de grado y posteriormente con un baño termostático TECHNE TU-16D con refrigeración RB-5, dado que con el anterior se necesitaba refrigeración externa para conseguir una temperatura de 20°C, lo cual no siempre era posible.

2.3.2 Medidas complementarias

Medida del " LEP_w "

Una de las medidas complementarias realizadas más importante fue la determinación de la presión de entrada del líquido para agua destilada (" LEP_w "). La presión de entrada del líquido se define como aquella presión a la cual el líquido (en este caso agua destilada) penetra dentro de los poros de la membrana.

La técnica empleada fue puesta a punto en nuestro grupo de trabajo como indican García et al. ([Gpay 95] y [Gpay 97]). El método fue el siguiente: se colocaba la membrana sobre un portafiltros y se aumentaba paulatinamente la presión a la que estaba sometida la membrana hasta conseguir un flujo continuo en el capilar, dicho flujo era señal de que el agua había penetrado dentro de los poros y la lectura del manómetro en ese instante se tomaba como valor de la presión de entrada del líquido. Se consideraba que el flujo era continuo cuando alcanzaba un valor de 1 mm³/s. En la figura 2.9 se muestra un esquema del dispositivo experimental. El valor del " LEP_w " se midió en tres trozos de membrana del mismo tipo y en caso de que los resultados fuesen muy discrepantes

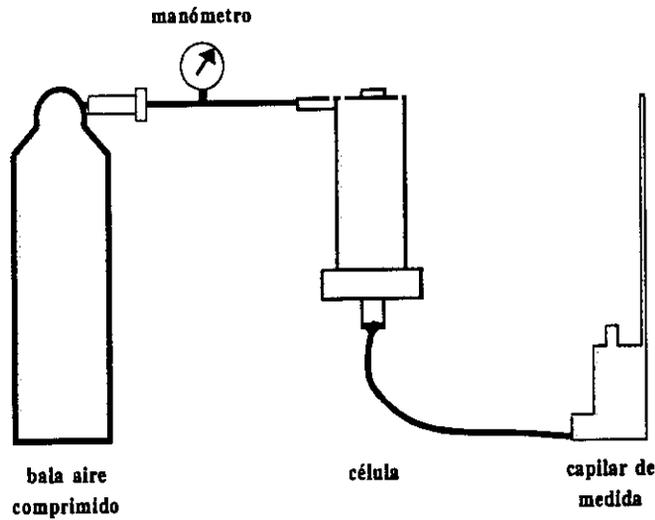


Figura 2.9: Dispositivo experimental para la determinación del " LEP_w "

se midió una cuarta vez. En la tabla 2.2 se recogen los resultados obtenidos para las membranas usadas en este trabajo. El valor del " LEP_w " que aparece en esta tabla es el valor medio de todas las medidas realizadas para cada tipo de membrana, acompañadas de su desviación estándar σ_{n-1} .

Tabla 2.2: Valores del " LEP_w " para las diferentes membranas a temperatura ambiente (20°C).

Membranas	" LEP_w " (bar)
GVHP00010(PVDF) (Millipore)(PV22)	2.29(± 0.03)
HVHP00010(PVDF) (Millipore)(PV45)	1.10(± 0.04)
X16942(PTFE) (Gore)(PT20)	3.68(± 0.01)
X16943(PTFE) (Gore)(PT45)	2.88(± 0.01)
X16944(PTFE) (Gore)(PTS20)	4.63(± 0.01)
(Con soporte) X16945(PTFE) (Gore)(PTS45)	3.60(± 0.02)
(Con soporte) 2E-PP(PP) (Akzo)(PP20)	3.47(± 0.02)

Medida de la fracción de volumen vacío

Otra de las medidas complementarias y necesarias para el análisis de los resultados obtenidos fue la determinación de la fracción de volumen vacío de la membrana. Ésta se define como el volumen hueco de poros dividido por el volumen total de la membrana. El protocolo usado es el descrito por Smolder y Franken ([Smol 90]). Se aprovecha el hecho de que el alcohol isopropílico (IPA) penetra dentro de los poros de la membrana y el agua no penetra. La porosidad se midió haciendo uso de un picnómetro, realizándose medidas con agua y con alcohol isopropílico. La fracción de volumen vacío se determinaba, conocidas las densidades de la membrana y del polímero, a partir de la siguiente expresión,

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{pol}}. \quad (2.1)$$

Por ello hubo que determinar dichas densidades, realizando para cada una de esas medidas tres pesadas. La densidad del polímero se obtenía por la siguiente expresión:

$$\rho_{pol} = \frac{\rho_{IPA} \cdot M3}{M1 + M3 - M2}, \quad (2.2)$$

en la cual $M1$ es la masa del picnómetro con IPA, $M2$ la masa del picnómetro con IPA y membrana, $M3$ la masa de la membrana seca y ρ_{IPA} la densidad del alcohol isopropílico. De modo análogo se calculaba la densidad de la membrana de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho_m = \frac{\rho_{agua} \cdot M3}{M1 + M3 - M2}, \quad (2.3)$$

siendo $M1$ la masa del picnómetro con agua, $M2$ la masa del picnómetro con agua y membrana, $M3$ la masa de la membrana seca y ρ_{agua} la densidad del agua. Todas las pesadas se realizaron con una balanza Sartorius, tipo 2442, de precisión 0.0001 g.

Para medir ρ_m en primer lugar se determinaba la masa de la membrana seca, usando una muestra de diámetro 47 mm. A continuación se pesaba el picnómetro enrasado con agua, y finalmente se pesaba el picnómetro (de 25 ml) con agua y la membrana. El picnómetro llevaba incorporado un termómetro que permitía conocer su temperatura. Después se procedía al secado de la membrana, colocándola entre dos papeles de filtro y presionando suavemente. Del mismo modo se procedía para la determinación de ρ_{pol} pero en este caso

con IPA. Se observaba como el alcohol isopropílico penetraba instantáneamente dentro de los poros de la membrana. Uno de los puntos clave para obtener una mayor precisión en las medidas era la rapidez de operación, para conseguir evitar la evaporación, principalmente en las medidas con IPA, y que la temperatura no variara apreciablemente. También había que eliminar las posibles burbujas que pudieran aparecer durante el proceso, y que podrían introducir errores difícilmente estimables.

Para cada tipo de membrana se midió la fracción de volumen vacío seis veces, observando que los valores obtenidos en general no presentaban gran dispersión y finalmente se tomaba un valor medio. En la tabla 2.3 aparecen los valores obtenidos para cada uno de los tipos de membrana estudiados, así como el valor medio de todas las medidas realizadas junto con su error estándar entre paréntesis.

Tabla 2.3: Porosidad de los diferentes tipos de membrana, expresados en %.

medida	PT20	PTS20	PT45	PV22	PV45
1	90.5	36.0	85.0	62.0	68.0
1	91.0	41.5	86.0	60.0	64.0
3	90.0	42.0	91.0	60.0	66.0
4	91.0	47.0	86.5	63.0	64.0
5	90.0	42.0	90.0	64.0	63.0
6	89.0	53.0	95.5	65.0	69.0
$\bar{\epsilon}$	90.3(± 0.8)	44(± 6)	89(± 4)	62(± 2)	66(± 2)

Como puede comprobarse, los resultados experimentales concuerdan dentro de un cierto orden con los datos que da el fabricante indicados en la tabla 2.1. La única que no lo hace es la membrana PTS20, lo cual puede tener su explicación en el hecho de que el valor que da el fabricante corresponda sólo a la parte porosa de la membrana, sin considerar el soporte, por ello el valor obtenido por nosotros fue inferior, ya que el soporte haría disminuir la porosidad como puede verse en la fotografía 2.5. En cualquier caso, dada la discrepancia entre los resultados experimentales y los que da el fabricante, se utilizó este mismo método, pero en este caso la membrana era sometida a vacío cuando se sumergía en IPA, para garantizar su penetración dentro de los poros, aunque

los valores obtenidos fueron similares a los estimados con el otro método.

Medida del espesor de las membranas

El espesor de las membranas se midió con un micrómetro Millitron 1202 IC con una precisión variable según la escala elegida, dependiendo del rango en que se encontrara el espesor de la membrana. Se realizaron medidas en puntos muy distintos sobre la superficie de la membrana, moviéndonos en la dirección de diferentes diámetros sobre la muestra considerada, y tomando el valor medio de los valores obtenidos.

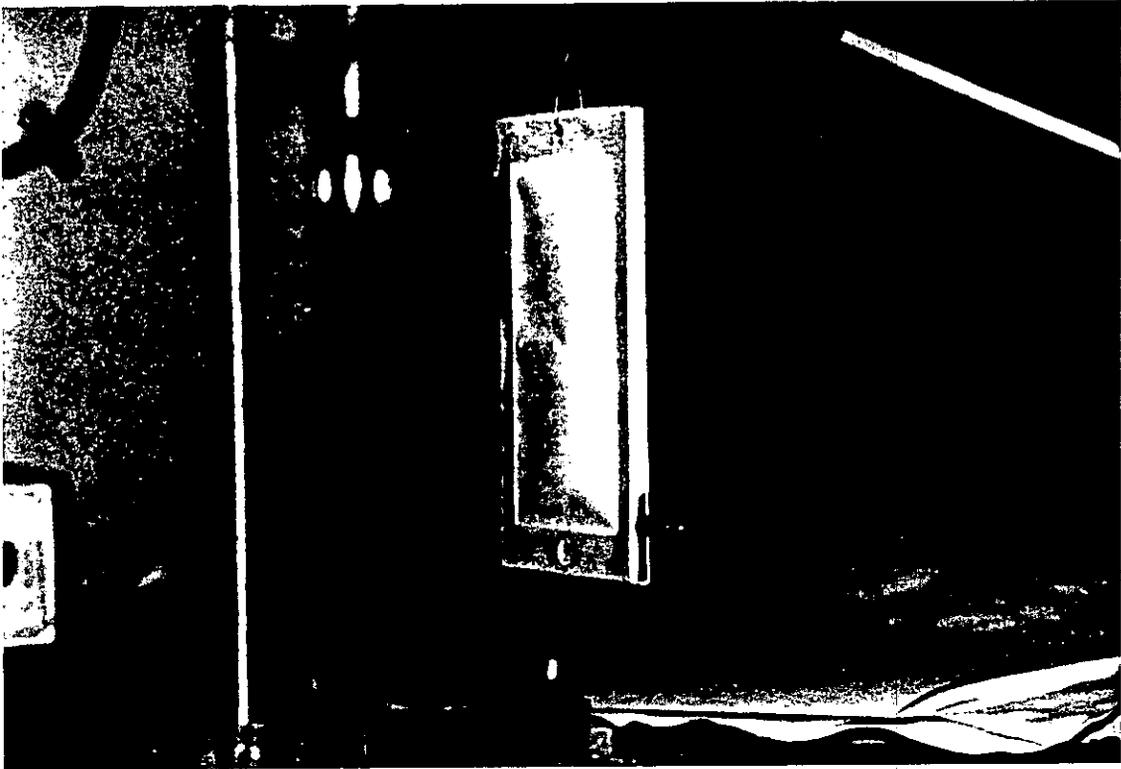
Dado que los valores obtenidos diferían considerablemente de los indicados por el fabricante (se obtenían valores inferiores) lo cual podía tener su explicación en el hecho de que la membrana se deformaba debido a la presión ejercida por la sonda, se pensó en evitar ese hecho mediante la colocación encima de la membrana de algo rígido y plano, como podía ser una cuchilla de afeitarse, de modo que se evitaba ese efecto, y ahora la lectura del micrómetro daría la suma de ambos espesores. Midiendo el espesor de la cuchilla por diferencia se tendría el espesor de la membrana. Sin embargo, se siguieron obteniendo valores inferiores a los que da el fabricante, pero consistentes con nuestras medidas. Estas discrepancias se podrían justificar dado que no se sabe cuál es el método empleado por el fabricante y puede ser diferente del nuestro. En la tabla 2.4 aparecen los valores medios obtenidos para el espesor de cada tipo de membrana, junto con su error estándar.

Tabla 2.4: Espesor, δ , de los diferentes tipos de membrana, expresados en μm , y entre paréntesis su error estándar.

PT20	PTS20	PT45	PV22	PV45
64(± 5)	184(± 8)	77(± 8)	126(± 7)	116(± 9)

Medida del espesor del "gap"

Otro de los parámetros determinados de modo experimental fue el espesor del "gap". El método empleado para ello se describe a continuación. El espesor se pudo determinar a partir de una serie de medidas intermedias que fueron las siguientes, el volumen de agua contenida entre ambas membranas en condiciones



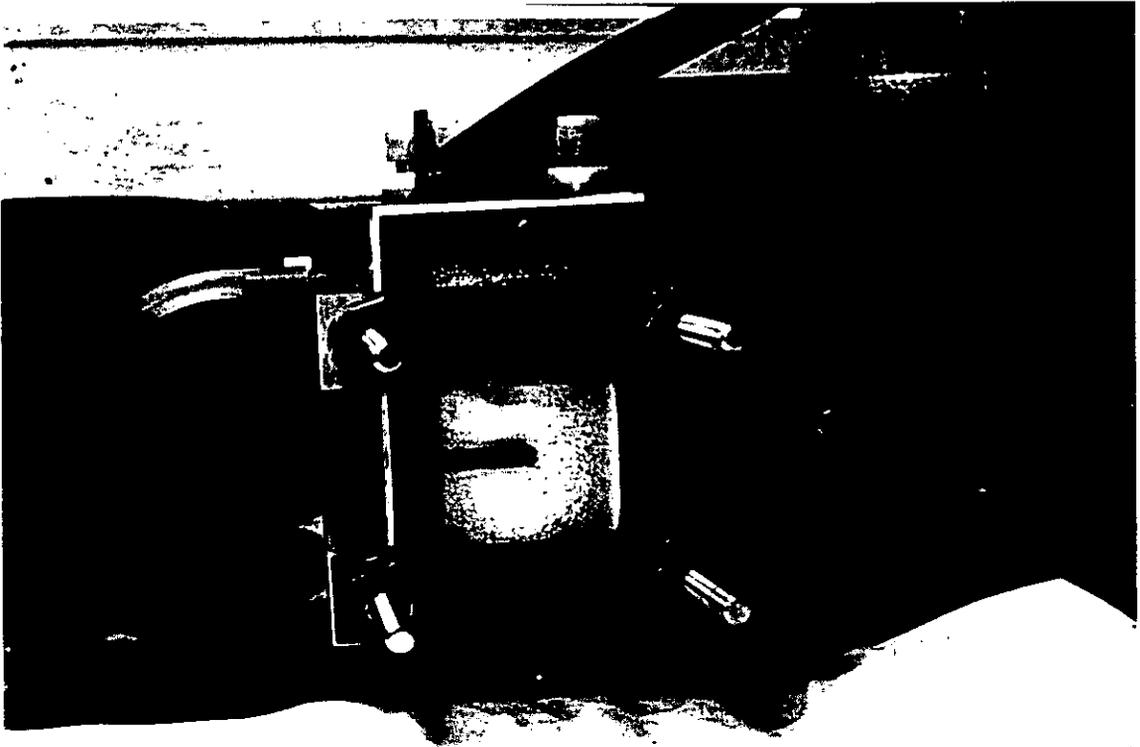
Fotografía 2.8: Abombamiento de las membranas tras desmontar el experimento.

de abombamiento, la distancia \hat{L} entre las dos placas de enfriamiento, el espesor de la membrana y el espesor medio de la malla. Al hablar de abombamiento nos referimos al hecho de que en condiciones de trabajo el espesor del "gap" no coincide con el de las juntas de teflón colocadas, debido al hecho de que la membrana se va a abombar, por ello es necesario determinar el espesor del "gap", pero en esas condiciones de abombamiento. En las fotografías 2.9 y 2.10 resulta perfectamente visible la presencia de este fenómeno de abombamiento.

El espesor del "gap" se estimó por la expresión que se indica a continuación:

$$e_{gap} = \frac{\hat{L}}{2} - h_m - e_{memb} - e_{malla}, \quad (2.4)$$

donde \hat{L} es la distancia entre las placas, e_{memb} el espesor de la membrana, e_{malla}



Fotografía 2.9: Abombamiento de la membrana con el experimento montado.

el espesor de la malla y h_m la altura equivalente correspondiente al volumen de agua, que se obtiene a partir del volumen contenido en el interior de la célula en condiciones de abombamiento por la siguiente expresión:

$$h_m = \frac{V_{abomb}}{2 \cdot A}, \quad (2.5)$$

donde V_{abomb} es el volumen contenido en la célula en condiciones estáticas de abombamiento, A la sección media que se ha considerado constante en todo momento. Los otros parámetros que aparecen en la fórmula son el espesor medio de la membrana, que se midió como se indicó en otro de los apartados y el espesor medio de la malla que se obtuvo mediante el uso de un picnómetro.

Los valores obtenidos para el espesor del "gap" de cada membrana, cuando

se colocaban dos juntas de teflón, se recogen en la tabla 2.5. Los errores totales obtenidos variaban entre el 20 y el 25% de unas membranas a otras. Esos errores totales se estimaron como la suma de errores de escala del aparato y errores accidentales, calculándose los primeros por transmisión de errores de escala de los aparatos y los accidentales como $2s(y)$ tal y como indican Spiridonov y Lopatkin ([Spir 73], capítulo V), donde $s(y)$ se obtuvo a partir de las desviaciones estándares de cada una de las medidas realizadas.

Tabla 2.5: Valores obtenidos para el espesor del "gap" de cada membrana.

Membrana	PV45	PV22	PT45	PTS20	PT20
Espesor del "gap" (mm)	0.80	0.85	0.94	0.90	0.89

Medida de la conductividad térmica de las membranas

La medida de la conductividad térmica de las membranas fue realizada por un miembro de nuestro equipo de investigación, García ([Gpay 97]). El método empleado fue una modificación del Método de Lees. Los valores obtenidos para cada una de las membranas se recogen en la tabla 2.6, junto con sus errores totales correspondientes.

Tabla 2.6: Valores de la conductividad térmica para cada tipo de membrana.

Membrana	PV45	PV22	PT45	PTS20	PT20
$k(\frac{W}{mK})$	0.040 ± 0.009	0.041 ± 0.013	0.027 ± 0.004	0.043 ± 0.007	0.031 ± 0.008

Como se puede comprobar los valores obtenidos son del orden de los estimados por otros autores tales como Sarti y Gostoli ([Sart 86]) y Schofield et al. ([Scho 87]).

Medida de la viscosidad de las disoluciones

Las medidas de viscosidad se realizaron en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas. El viscosímetro empleado fue del modelo LAUDA VISCOTIMER S/2 y el densímetro usado del modelo DMA 55. A continuación se describe el protocolo experimental. En primer lugar se prepararon disoluciones de sacarosa de concentración diferente. Se elegía la

temperatura de trabajo, se termostataba el viscosímetro a dicha temperatura y se realizaba el calibrado del densímetro a una temperatura de 20°C, dado que los datos que se tenían tabulados de la densidad frente a la concentración en "Handbook of Chemistry and Physics" ([Hand 74]), aparecían a esta temperatura, este calibrado se hacía con agua y aire. Una vez llegado a este punto se comenzaban las medidas. La disolución era filtrada previamente, con una placa filtrante Pobel del n^o2, a continuación se tomaba una pequeña muestra para el densímetro. Se echaban unos 15 ml en el viscosímetro. Éste se introducía en el baño termostático. Se esperaba el tiempo suficiente, se encendía el aparato y se programaba para que realizara un cierto número de medidas, por ejemplo seis. El aparato daba directamente impreso el resultado de los tiempos transcurridos en cada medida. A continuación, se volvía a tomar una muestra para el densímetro y se medía de nuevo la densidad para comprobar si se había producido evaporación, aunque ésta resultó prácticamente despreciable.

La temperatura del baño del densímetro y del viscosímetro se medía con un termómetro que apreciaba 0.05°C y eso era aproximadamente lo que oscilaba la temperatura del baño del viscosímetro.

A continuación se procedía al cálculo de la viscosidad a partir de la densidad de la disolución y de las constantes del calibrado, ya conocidas. Estas se habían obtenido para 25°C, pero se había comprobado que apenas variaban con la temperatura, debido a que el coeficiente de dilatación del vidrio es muy pequeño. La expresión empleada para ello se indica a continuación:

$$\frac{\eta \cdot t}{\rho} = \hat{A} \cdot t^2 - \hat{B} \quad (2.6)$$

Posteriormente se procedía de modo análogo, se variaba la temperatura de trabajo y se repetía todo el procedimiento anterior. Las temperaturas de trabajo fueron 25, 35, 45 y 52°C.

La figura 2.10 muestra la dependencia de la viscosidad con la concentración para las diferentes temperaturas, así como los valores a 20°C, que son los tabulados en "Handbook of Chemistry and Physics" ([Hand 74]). Se observa que la tendencia obtenida por nosotros, a las temperaturas estudiadas, es análoga a la de los datos de la referencia citada.

La viscosidad se ajustó frente a la concentración mediante la ecuación:

$$\eta = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot c), \quad (2.7)$$

donde c es la concentración de la disolución expresada en % en peso, y α y β los coeficientes del ajuste. Se obtuvo en todos los casos un coeficiente de correlación superior a 0.99.

En la tabla 2.7 aparecen los valores de los coeficientes obtenidos del ajuste, acompañados del error estándar correspondiente para cada uno de los casos.

Tabla 2.7: Coeficientes del ajuste a una exponencial de la concentración, para las diferentes temperaturas, de las disoluciones acuosas de sacarosa, junto con sus errores estándares correspondientes.

Coeficiente	$t=25^{\circ}\text{C}$	$t=35^{\circ}\text{C}$	$t=45^{\circ}\text{C}$	$t=52^{\circ}\text{C}$
$\alpha \cdot (10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})$	0.45(± 0.10)	0.39(± 0.09)	0.37(± 0.06)	0.35(± 0.05)
β	0.061(± 0.006)	0.057(± 0.005)	0.051(± 0.004)	0.048(± 0.004)

Medida de la densidad de las disoluciones

El densímetro empleado era de la marca PAAR, modelo DMA 58, el cual permitía conocer la densidad de la disolución con cinco cifras decimales. Para mantener la temperatura constante se refrigeraba con agua del grifo. Se calibró el densímetro a 20°C , empleando para ello unos patrones con certificado suministrados por la casa PAAR. Uno de ellos fue tetracloroetileno con una densidad de $\rho=1.623 \text{ g/cm}^3$ a 20°C y rango de temperaturas de $5\text{-}50^{\circ}\text{C}$ y el otro un aceite, Lube oil (nominal 30 cSt @ 40°C), con una densidad parecida a la del agua $\rho=0.874 \text{ g/cm}^3$ a 15°C y en el mismo rango de temperaturas. A continuación se prepararon disoluciones de sacarosa de concentración diferente y se midió la densidad de las mismas. Del mismo modo se prepararon disoluciones con diferentes concentraciones de glucosa y fructosa midiendo también sus respectivas densidades. Posteriormente, se cambió la temperatura de trabajo a las temperaturas de $30, 40$ y 50°C sucesivamente, se realizó otra vez el calibrado a esa nueva temperatura y se siguió todo el procedimiento anterior.

En las figuras 2.11, 2.12 y 2.13 se muestra la dependencia de la densidad con la concentración, expresada en % en peso, a cada temperatura y para

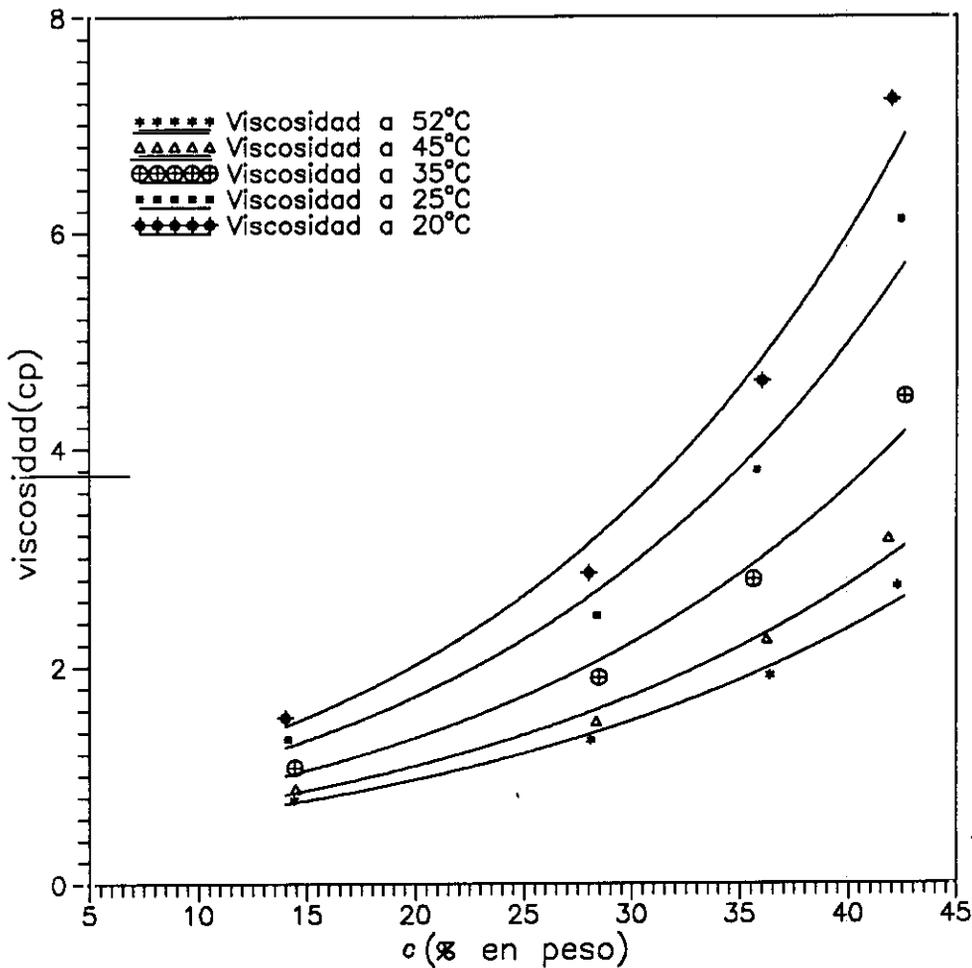


Figura 2.10: Dependência da viscosidade com a concentração, a diferentes temperaturas, de dissoluções aquosas de sacarosa.

cada tipo de dissolução. Se comprovou que a dependência era de tipo linear, obtendo-se valores do coeficiente de correlação superiores a 0.99 em todos os casos. Os valores dos coeficientes do ajuste, com seus erros padrões, se encontram recolhidos na tabela 2.8 para cada tipo de dissolução e a cada temperatura.

Tabla 2.8: Coeficientes del ajuste con sus errores estándares, a una línea recta, de la densidad frente a la concentración, a diferentes temperaturas, de disoluciones acuosas de diferentes azúcares.

Disolución	Temperatura (°C)	ordenada en el origen	pendiente
Fructosa	20	0.9948(±0.0024)	0.00449(±0.00009)
	30	0.9923(±0.0024)	0.00442(±0.00009)
	40	0.9888(±0.0024)	0.00437(±0.00009)
	50	0.9847(±0.0024)	0.00431(±0.00009)
Glucosa	20	0.9949(±0.0024)	0.00439(±0.00009)
	30	0.9924(±0.0024)	0.00434(±0.00009)
	40	0.9890(±0.0024)	0.00431(±0.00009)
	50	0.9847(±0.0025)	0.00428(±0.00009)
Sacarosa	20	0.9944(±0.0017)	0.00448(±0.00007)
	30	0.9919(±0.0017)	0.00444(±0.00006)
	40	0.9885(±0.0017)	0.00441(±0.00006)
	50	0.9844(±0.0017)	0.00438(±0.00006)

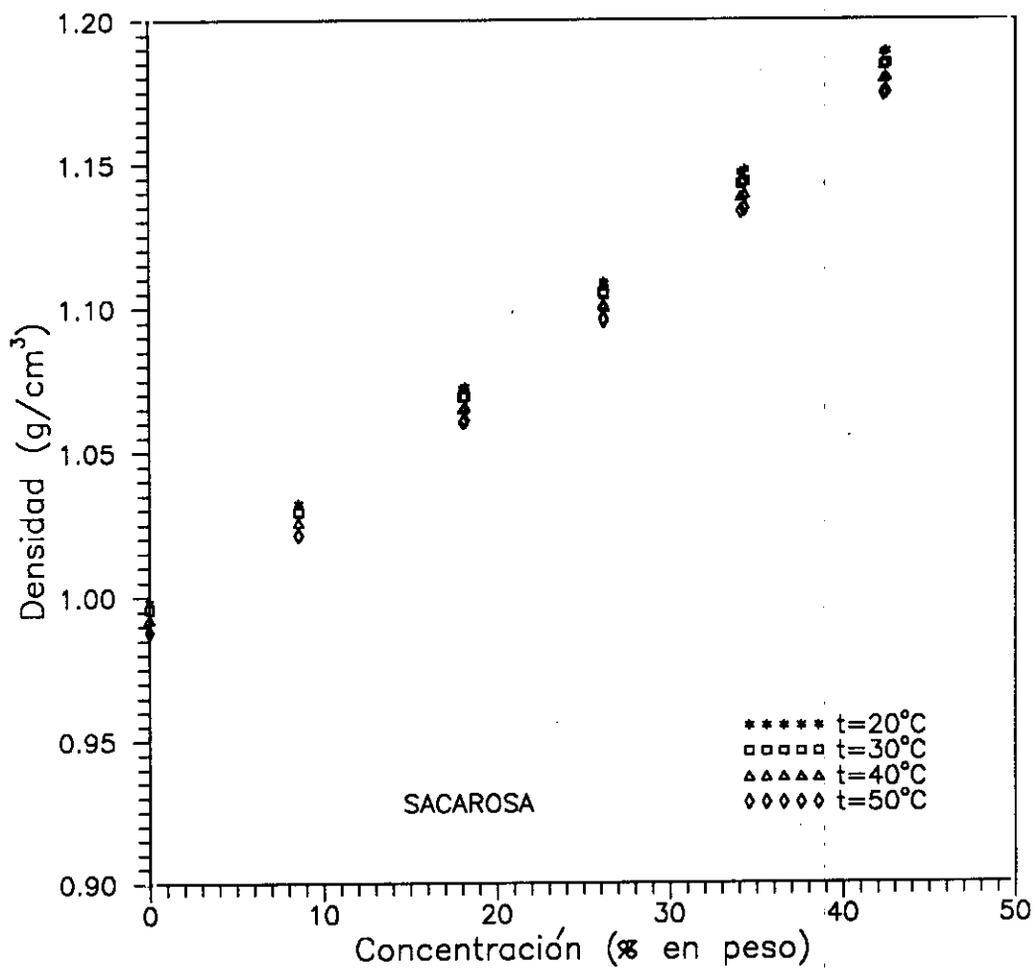


Figura 2.11: Densidad en función de la concentración de disoluciones acuosas de sacarosa a diferentes temperaturas.

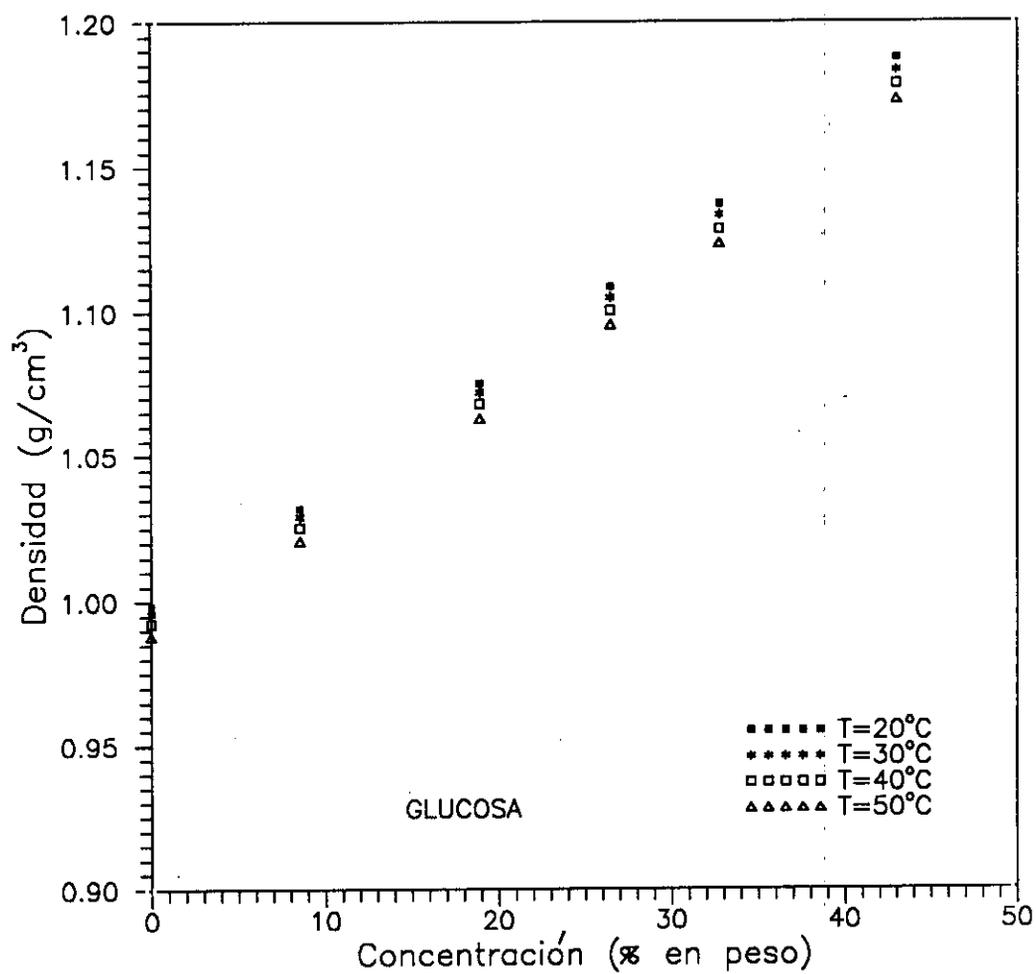


Figura 2.12: Densidad en función de la concentración de disoluciones acuosas de glucosa a diferentes temperaturas.

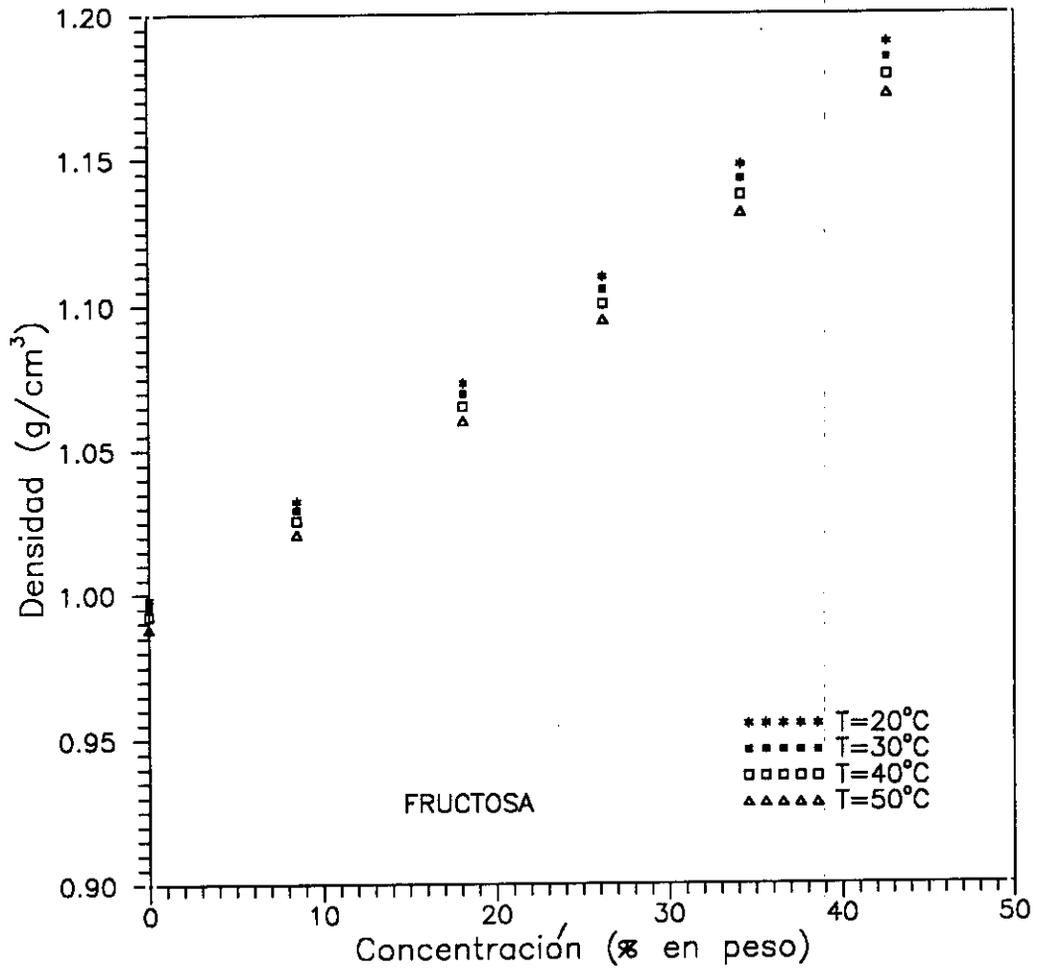


Figura 2.13: Densidad en función de la concentración de disoluciones acuosas de fructosa a diferentes temperaturas.

Capítulo 3

Fundamento Teórico

3.1 Modelo de difusión en película estancada de aire

Para los sistemas de dos componentes se relaciona la densidad de flujo molar, con respecto a ejes fijos, con el gradiente de concentración mediante la expresión ([Bird 64], pag. 17-1),

$$\mathcal{N}_{Az} = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A(\mathcal{N}_{Az} + \mathcal{N}_{Bz}), \quad (3.1)$$

donde c es la concentración molar total, D_{AB} el coeficiente de difusión o difusividad de la mezcla, x_A la fracción molar de A, \mathcal{N}_{Az} y \mathcal{N}_{Bz} las densidades de flujo molar de A y B respectivamente y z la coordenada a lo largo de la cual tiene lugar la difusión. El primer término corresponde a la densidad de flujo que resulta de la difusión y el segundo a la que resulta del flujo global.

Supongamos ahora que el líquido A (agua) se está evaporando en el seno del gas B. La concentración de la fase gaseosa, expresada en fracción molar, en la interfase líquido-gas, 1, es x_{A1} . Se supone que A y B forman una mezcla gaseosa ideal y que la solubilidad de B en el líquido A es despreciable. En el otro extremo, 2, circula una mezcla gaseosa A-B cuya concentración es x_{A2} . Se supone que todo el sistema se mantiene a temperatura y presión constantes. Cuando el sistema alcanza el estado estacionario, existe un movimiento neto de A alejándose de la superficie de evaporación, mientras que el gas B permanece estacionario. Por lo tanto, puede utilizarse la ecuación anterior para \mathcal{N}_{Az} donde $\mathcal{N}_{Bz} = 0$.

Despejando N_{Az} se obtiene:

$$N_{Az} = -\frac{cD_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz}. \quad (3.2)$$

En estado estacionario,

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0.$$

Por tanto:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \right) = 0, \quad (3.3)$$

donde D_{AB} se ha supuesto que es prácticamente independiente de la concentración y se ha usado que en las condiciones enunciadas c es una constante.

Integrando e imponiendo las condiciones de contorno para nuestro caso particular, $z = 0$, $x_A = x_{A1}$ y $z = l$, $x_A = x_{A2}$, se llega a

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{l} \ln \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}. \quad (3.4)$$

Se supone que la concentración de A en la fase gaseosa es la correspondiente al equilibrio con el líquido de la interfase, es decir, que x_A es la relación entre la presión de vapor de A y la presión total, l la longitud a lo largo de la cual se produce la difusión, c es la concentración total,

$$c = \frac{P}{RT},$$

por tratarse de gases ideales, P es la presión total, R la constante de los gases y T la temperatura. Finalmente, el flujo molar puede expresarse como,

$$N_{Az} = \frac{\left(\frac{PD_{AB}}{RT}\right)}{l} \ln \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}. \quad (3.5)$$

Así puede describirse el flujo molar de vapor de permeación, suponiendo que el vapor difunde a través de aire. Ajustando los valores experimentales de la densidad de flujo molar A a la ecuación anterior se puede obtener el coeficiente de difusión D_{AB} .

Difusión Térmica

Hasta ahora no se ha tenido en cuenta el efecto de la termodifusión. La diferencia de temperaturas a través de la membrana puede resultar no sólo en una transferencia de calor sino también en una transferencia de masa. El acoplamiento de la difusión y la conducción del calor da lugar a un fenómeno cruzado llamado efecto Soret. En este caso se establece un gradiente de concentración como resultado de una no uniformidad en la temperatura. Por tanto una transferencia de masa tiene lugar debido a una diferencia de temperaturas. La ecuación de partida que da la densidad de flujo de A, obtenida por Fernández-Pineda ([Fern 95]) a partir de las expresiones del libro de Bird ([Bird 64]), pasando del sistema centro de masas al sistema de laboratorio es la siguiente,

$$N_{AZ} = -\frac{c}{1-x_A} D_{AB} \left(\frac{dx_A}{dz} + K_T \frac{d \ln T}{dz} \right) + \frac{x_A}{1-x_A} N_{BZ}, \quad (3.6)$$

siendo K_T el coeficiente de difusión térmica, T la temperatura y los demás símbolos ya son conocidos. Teniendo en cuenta que el estado es estacionario y que $N_{BZ} = 0$, e integrando adecuadamente entre los límites de integración correspondientes al camino de difusión, se llega a la siguiente expresión para el flujo,

$$N_{AZ} = \frac{\langle cD_{AB} \rangle}{l} \ln \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} - \frac{\langle cD_{AB}K_T \rangle}{1-x_A} \frac{1}{l} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.7)$$

donde las expresiones dentro de $\langle \rangle$ indican valores medios en la región donde existe la mezcla gaseosa.

Ajustando los valores de la densidad de flujo molar de A frente a las variables que aparecen en la ecuación anterior se pueden obtener el coeficiente de difusión D_{AB} y el coeficiente de difusión térmica y así completar el modelo de difusión en película estancada.

3.2 Sistema con contacto directo

3.2.1 Fuerza impulsora de la destilación en membranas

Consideremos una membrana porosa en contacto con dos fases líquidas a temperaturas diferentes, que no pueden penetrar en los poros debido a las

fuerzas capilares. El disolvente será el mismo para las dos disoluciones y es el único componente volátil en las fases líquidas. En el interior del poro existirá una fase gaseosa formada por el vapor del disolvente y también puede existir aire. En los extremos de los poros se establece un equilibrio líquido-vapor. Suponiendo que el efecto de la presión total sobre la presión de vapor de agua en el rango de presiones en que trabajaremos es despreciable y si despreciamos los posibles efectos de las fuerzas de tensión superficial en los extremos de los poros sobre el equilibrio líquido-vapor (la bondad de estas aproximaciones se ha comprobado mediante estimaciones numéricas en nuestras condiciones de trabajo, observándose que las correcciones correspondientes eran despreciables) y consideramos que la fase vapor se comporta como ideal, la fuerza generalizada que causa el transporte del vapor del disolvente es la diferencia de sus presiones parciales en los extremos del poro. Empleando la ley de Raoult encontramos,

$$P_{w1} - P_{w2} = P_{w1}^* x_{w1} - P_{w2}^* x_{w2}, \quad (3.8)$$

donde el subíndice w se refiere al disolvente (agua generalmente), los subíndices 1 y 2 a los extremos caliente y frío de los poros, las x son las fracciones molares y el superíndice * indica el disolvente puro.

Pongamos,

$$\begin{aligned} P_{mw}^* &\equiv \left(\frac{P_{w1}^* + P_{w2}^*}{2} \right); & \Delta P_w^* &\equiv P_{w1}^* - P_{w2}^*; \\ x_{mw} &\equiv \frac{x_{w1} + x_{w2}}{2}; & \Delta x_w &\equiv x_{w1} - x_{w2}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Despejando de las ecuaciones 3.9 los valores de las presiones parciales en función de la presión media y de la diferencia de presiones, y análogamente para las fracciones molares, y sustituyendo en 3.8 se obtiene

$$P_{w1} - P_{w2} = P_{mw}^* (\Delta x_w) + (P_{w1}^* - P_{w2}^*) x_{mw}. \quad (3.10)$$

Es conveniente escribir la ecuación anterior en términos de las fracciones molares del soluto ([Sart 85]). Teniendo en cuenta que $1 = x_w + x_s$ en 1 y 2, donde el subíndice s se refiere al soluto, resulta

$$P_{w1} - P_{w2} = (P_{w1}^* - P_{w2}^*) (1 - x_{ms}) - P_{mw}^* \Delta x_s, \quad (3.11)$$

donde

$$x_{ms} = \frac{x_{s1} + x_{s2}}{2} \quad \text{y} \quad \Delta x_s = x_{s1} - x_{s2}.$$

En la ecuación 3.11 aparece la diferencia de presiones de vapor del disolvente puro que se puede relacionar con la diferencia de temperaturas en los extremos del poro usando la ecuación de Clausius-Clapeyron, que da la pendiente de la curva de equilibrio líquido-vapor,

$$\frac{dP_w^*}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(v^v - v^l)}, \quad (3.12)$$

donde ΔH_v es el calor de vaporización molar y v^v y v^l son los volúmenes molares del líquido y del vapor puros respectivamente.

La ecuación 3.12, si se supone $v^v \gg v^l$ y que el vapor se comporta idealmente, se puede escribir como,

$$\frac{dP_w^*}{dT} \simeq \frac{\Delta H_v P_w^*}{RT^2}, \quad (3.13)$$

o bien

$$P_{w1}^* - P_{w2}^* \simeq \left(\frac{\Delta H_v P_w^*}{RT^2} \right)_m \Delta T, \quad (3.14)$$

donde ΔT es la diferencia de temperaturas de las interfases líquidas y el subíndice m indica que el paréntesis hay que calcularlo a la temperatura media.

Sustituyendo 3.14 en 3.11 se obtiene

$$P_{w1} - P_{w2} = \left(\frac{\Delta H_v P_w^*}{RT^2} \right)_m \Delta T (1 - x_{ms}) - P_{mw}^* (x_{s1} - x_{s2}). \quad (3.15)$$

Si llamamos ΔT_o al valor de ΔT que anula la ecuación 3.15

$$\Delta T_o = \frac{P_{mw}^* (x_{s1} - x_{s2})}{\left(\frac{\Delta H_v P_w^*}{RT_m^2} \right) (1 - x_{ms})} = \frac{RT_m^2 (x_{s1} - x_{s2})}{\Delta H_{v_m} (1 - x_{ms})}, \quad (3.16)$$

la ecuación 3.15 queda:

$$P_{w1} - P_{w2} = P_{mw}^* (x_{s1} - x_{s2}) \left(\frac{\Delta T}{\Delta T_o} - 1 \right). \quad (3.17)$$

Supuesto que $x_{s1} - x_{s2} > 0$, la ecuación 3.17 nos indica: a) si $\Delta T_o > \Delta T$ entonces la fuerza impulsora del flujo de vapor del disolvente es negativa y el flujo de vapor irá del lado a temperatura baja al lado de temperatura alta; b) si

$\Delta T_o < \Delta T$ entonces el flujo irá del lado caliente al lado frío.

La ecuación 3.15 o la 3.17, dadas las temperaturas de las interfases 1 y 2, o lo que es equivalente la temperatura media y la diferencia de temperaturas, representa un plano en las variables x_{s1} y x_{s2} . El estudio de dicho plano nos puede dar información sobre las condiciones teóricas óptimas de trabajo, con las limitaciones impuestas por las simplificaciones realizadas.

3.2.2 Modelos de polarización

Dado que las temperaturas medidas en el seno de las disoluciones adyacentes a la membrana no coinciden con las temperaturas en las interfases líquido-vapor, y éstas no son accesibles experimentalmente, fue preciso encontrar un procedimiento que permitiera calcular las últimas conocidas las primeras, ello fue posible mediante los modelos denominados de polarización de temperaturas, que se obtuvieron a partir de las ecuaciones de conservación del flujo de entalpía.

El flujo de entalpía total en un elemento diferencial de espesor dy se compone de dos partes: una es el flujo de calor por conducción, $-k \frac{dt}{dy}$, siendo k la conductividad térmica, t la temperatura e y la dirección del gradiente de temperaturas, y el otro es el flujo de entalpía debido a la difusión, $Nc_p(t - t_o)$, donde t_o es la temperatura del estado de referencia, t la temperatura, N la densidad de flujo de masa y c_p el calor específico a presión constante. Cuando estas magnitudes se evalúan para los vectores flujo de entrada y salida del elemento diferencial y su diferencia se hace igual a cero se encuentra que la distribución de temperaturas ([Sher 75], pag. 257) debe satisfacer,

$$k \frac{d^2t}{dy^2} - Nc_p \frac{dt}{dy} = 0.$$

Las condiciones de contorno para nuestro sistema y en el lado izquierdo, serán $t=t_1$, para $y=0$ y $t=t_2$ para $y=y_1$, el perfil de temperaturas que se obtiene en este caso es el siguiente:

$$t = t_1 + \frac{t_1 - t_2}{1 - e^{-\frac{C_O^* y_1}{k}}} \cdot \left(e^{-\frac{C_O^* y}{k}} \right),$$

donde

$$C_O^* = Nc_p.$$

Estimemos en primer lugar el flujo de calor por conducción en el plano $y = 0$:

$$q_{CI} = -k_I \left(\frac{dt}{dy} \right)_0 = h_1(t_1 - t_2) \frac{C_{OI}}{e^{C_{OI}} - 1}. \quad (3.18)$$

El subíndice I indica en el lado izquierdo. A la función de C_{OI} que aparece en la ecuación anterior se le denomina con frecuencia corrección de Ackermann para transferencia de masa ([Colb 37]):

$$C_{OI} = \frac{N c_p}{h_1}.$$

Si se estima q_c cuando $N \rightarrow 0$, en aproximación de 2^o orden para la exponencial. Se llega a:

$$\lim_{N \rightarrow 0} q_{CI} = h_1(t_1 - t_2) - \frac{1}{2}(N c_p)(t_1 - t_2). \quad (3.19)$$

El flujo de entalpía total será la suma de ese término más el flujo de entalpía que acompaña al flujo de masa, $N c_p(t_1 - t_0)$. Si sumamos ambos se obtiene:

$$\lim_{N \rightarrow 0} q_{HI} = h_1(t_1 - t_2) + N c_p \left(\frac{1}{2}(t_1 + t_2) - t_0 \right). \quad (3.20)$$

De modo análogo se calcula el flujo de entalpía en el resto de las regiones, considerando las entalpías de cambio de fase allí donde tengan lugar. Así se obtienen las siguientes ecuaciones de balance de entalpía, que servirán como punto de partida para el cálculo de temperaturas en las regiones intermedias:

$$h_1 \cdot (t_1 - t_2) + N \cdot c_{pL} \cdot \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_0 \right) = N \cdot (c_{pL} \cdot (t_2 - t_0) + \Delta H_v(t_2)) + \frac{1}{2} \cdot c_{pV} \cdot (t_3 - t_2) + \frac{k_m}{\delta} \cdot (t_2 - t_3),$$

$$h_1 \cdot (t_1 - t_2) + N \cdot c_{pL} \cdot \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_0 \right) = h_2 \cdot (t_3 - t_4) + N \cdot c_{pL} \cdot \left(\frac{t_3 + t_4}{2} - t_0 \right), \quad (3.21)$$

donde h_1 es el coeficiente de transmisión de calor desde el seno de la disolución alimento a la superficie de la membrana, h_2 el coeficiente de transmisión de calor desde la otra superficie de la membrana hasta el seno de la disolución en el lado del destilado, t_1 la temperatura en el seno de la disolución alimento, t_2 la temperatura en la primera superficie de la membrana, t_3 la temperatura en la otra superficie de la membrana, t_4 la temperatura en el seno de la disolución fría o destilado, t_0 la temperatura de referencia elegida, c_{pL} el calor específico a

presión constante del destilado en fase líquida, c_{pV} el calor específico a presión constante del destilado en fase gaseosa, N la densidad de flujo de masa, $\Delta H_v(t_2)$ el calor latente de vaporización del destilado a la temperatura t_2 , δ el espesor de la membrana y k_m la conductividad térmica de la membrana, que se puede estimar a partir de las conductividades térmicas de los gases en los poros y de la matriz de la membrana, y de la fracción de volumen vacío, por la expresión,

$$k_m = \epsilon \cdot k_{gas} + (1 - \epsilon) \cdot k_{matriz},$$

como indican algunos autores tales como, Sarti y Gostoli ([Sart 86]), Jonsson et al. ([Jons 85]), etc.

Estas ecuaciones, obtenidas por primera vez por nosotros, consideran el transporte de entalpía, en aproximación de segundo orden, y constituyen el modelo que denominaremos "completo". A partir de ellas, conocidos los coeficientes de transmisión de calor correspondientes, así como los demás parámetros que aparecen, se pueden estimar las temperaturas en las interfases líquido-vapor en la membrana, t_2 y t_3 .

Si en estas ecuaciones generales eliminamos los términos de la forma $Nc_p\Delta t$, (que son despreciables frente a los otros términos en nuestro caso), queda un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que constituyen el modelo "sencillo",

$$\begin{aligned} h_1 \cdot (t_1 - t_2) &= N \cdot \Delta H_v + \frac{k_m}{\delta} \cdot (t_2 - t_3), \\ h_1 \cdot (t_1 - t_2) &= h_2 \cdot (t_3 - t_4). \end{aligned} \quad (3.22)$$

A partir del sistema de ecuaciones 3.22 se despeja ΔT_m (diferencia de temperaturas en las interfases líquido-vapor o en la membrana) en función de ΔT_b (diferencia de temperaturas en el seno de las disoluciones) y el resultado que se obtiene cuando se procede así es el siguiente,

$$\Delta T_m \equiv T_2 - T_3 = \frac{\Delta T_b - \frac{N\Delta H_v}{h}}{1 + \frac{k_m}{\delta \cdot h}}, \quad (3.23)$$

donde $\Delta T_b \equiv T_1 - T_4$ y $\frac{1}{h} \equiv \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}$.

La expresión 3.23 relaciona la diferencia de temperaturas, ΔT_b , entre las disoluciones líquidas, con la diferencia de temperaturas, ΔT_m , entre las interfaces líquido-vapor en función de parámetros medibles o calculables en principio, tales como N , k_m , δ , ΔH_v y h .

La razón

$$\frac{\Delta T_m}{\Delta T_b} = \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} = \tau, \quad (3.24)$$

se la conoce como coeficiente de polarización de temperaturas τ y representa la fracción de la fuerza térmica impulsora total, ΔT_b , que se emplea en generar la fuerza impulsora de transferencia de masa, ΔT_m . Idealmente el coeficiente de polarización de temperatura debe ser próximo a la unidad. La comprensión del fenómeno de polarización de temperatura es necesaria, tanto para el análisis de los datos experimentales en destilación a través de membranas, como para el diseño y construcción del equipo de destilación en membranas.

Las ecuaciones 3.22 admiten otra interpretación en términos de los denominados coeficientes de transmitancia. Para ello reescribámoslas como:

$$\frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{h_1}} = \frac{T_2 - T_3 + N\Delta H_v \frac{\delta}{k_m}}{\frac{\delta}{k_m}} = \frac{T_3 - T_4}{\frac{1}{h_2}} = \frac{\Delta T_b - \Delta T_m}{\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}} = \frac{\Delta T_b + N\Delta H_v \frac{\delta}{k_m}}{\frac{1}{h_1} + \frac{\delta}{k_m} + \frac{1}{h_2}}, \quad (3.25)$$

poniendo,

$$\frac{1}{U} \equiv \frac{1}{h_1} + \frac{\delta}{k_m} + \frac{1}{h_2} = \frac{1}{h} + \frac{\delta}{k_m}, \quad (3.26)$$

donde U es el coeficiente de transmitancia global y h es el coeficiente de transmitancia de las fases líquidas. Operando se obtiene de la última ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta T_m &= \Delta T_b \left(1 - \frac{U}{h}\right) - \frac{U\delta N\Delta H_v}{k_m - h} = \\ &= \left[\left(1 - \frac{U}{h}\right) \frac{k_m}{U\delta} \Delta T_b - \frac{N\Delta H_v}{h} \right] \frac{U\delta}{k_m} = \frac{U\delta}{k_m} \left[\Delta T_b - \frac{N\Delta H_v}{h} \right], \quad (3.27) \end{aligned}$$

pues empleando la ecuación 3.26,

$$\left(1 - \frac{U}{h}\right) \frac{k_m}{U\delta} = \left(\frac{1}{U} - \frac{1}{h}\right) \frac{k_m}{\delta} = 1.$$

Al coeficiente h se le escribe a veces como $U_L \equiv h$ de manera que la ecuación 3.27 se escribe:

$$\Delta T_m = \frac{U\delta}{k_m} \left[\Delta T_b - \frac{N\Delta H_v}{U_L} \right]. \quad (3.28)$$

Las ecuaciones 3.23 ([Scho 87]) y 3.27 expresan exactamente el mismo resultado, apareciendo ambas en la literatura, la única diferencia entre ellas es que en la segunda se ha introducido el coeficiente de transmisión global, como Sarti y Gostoli ([Sart 86]), que agrupa la información sobre los coeficientes de conductividad y de convección o de película (véase la ecuación 3.26).

3.2.3 Ecuaciones para el flujo de masa

La transferencia de masa en destilación en membranas tiene lugar por el transporte difusivo y convectivo del vapor del disolvente (generalmente agua) a través de la membrana microporosa hidrófoba. La fuerza impulsora para la transferencia de masa es la diferencia de presión de vapor del disolvente en las interfases líquido-vapor localizadas en los extremos de los poros. La resistencia a la transferencia de masa proviene de la estructura de la membrana y de la posible presencia de aire atrapado en el interior de la membrana. La resistencia impuesta por la estructura de la membrana (en ausencia de aire) puede ser descrita por el modelo de difusión Knudsen o por el modelo de flujo de Poiseuille, ([Kenn 38], capítulo VIII, pag. 293). El último domina cuando el tamaño de poro de la membrana es mayor que el recorrido libre medio de las moléculas de agua en fase gaseosa. Como el recorrido libre medio del vapor de agua saturado a 60°C es alrededor de 0.3 μm (tamaño de poro típico para la destilación en membranas), ambos modelos podrían considerarse.

La densidad de flujo de masa (masa/area tiempo) N , puede escribirse como

$$N = C(P_{w1} - P_{w2}), \quad (3.29)$$

donde C es un coeficiente de transferencia de masa para el sistema y cuya expresión concreta depende del modelo empleado para describir el mecanismo de transporte. Los modelos empleados más frecuentemente son tres: modelo de difusión de Knudsen, el modelo de flujo de Poiseuille y el modelo de difusión ordinaria o continua a través de una película de aire estancada en el poro, estudiado anteriormente. Los tres modelos sugieren que C depende ligeramente de la temperatura. Para los dos primeros modelos C depende fuertemente de la geometría porosa de la membrana, mientras que para el último modelo depende de la fracción molar media del aire presente en los poros.

Como las presiones de vapor en el interior de la membrana no son medibles directamente es necesario expresarlas en función de las temperaturas, el resultado deseado fue obtenido anteriormente y quedó reflejado en la ecuación 3.15. A su vez la diferencia de temperaturas que allí aparece, debido a la polarización de temperaturas, no coincide con la impuesta externamente, existiendo entre ellas la relación dada por la ecuación 3.23 o 3.27 en el modelo "sencillo" o las que se obtendrían resolviendo el modelo "completo" (ecuación 3.21).

Estudiemos casos que se pueden dar:

1. Para el caso de líquidos puros o disoluciones diluidas, que será el caso que nos ocupe, $x_{m,s} \simeq 0$ y $\Delta x_s \simeq 0$, e introduciendo estos valores en la ecuación 3.15, combinando la ecuación resultante con las ecuaciones 3.23 y 3.29, se obtiene:

$$\begin{aligned} N &= C \left(\frac{dP_w^*}{dT} \right)_m \Delta T_m = C \left(\frac{dP_w^*}{dT} \right)_m \left[\frac{\Delta T_b - \frac{N\Delta H_v}{h}}{1 + \frac{k_m}{\delta \cdot h}} \right] \simeq \\ &\simeq C \left(\frac{\Delta H_v P_w^*}{RT^2} \right)_m \left[\frac{\Delta T_b - \frac{N\Delta H_v}{h}}{1 + \frac{k_m}{\delta \cdot h}} \right]. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Poniendo,

$$A \equiv \left(\frac{dP_w^*}{dT} \right)_m, \quad (3.31)$$

y reordenando la ecuación anterior se puede escribir como,

$$\frac{\Delta T_b}{N\Delta H_v} = \frac{1}{C\Delta H_v} \left(1 + \frac{k_m}{\delta \cdot h}\right) \left(\frac{1}{A}\right) + \frac{1}{h}. \quad (3.32)$$

Procediendo análogamente pero usando las ecuaciones 3.27 y 3.29 se llega a,

$$\frac{\Delta T_b}{N\Delta H_v} = \frac{k_m}{C \cdot U \cdot \delta \cdot \Delta H_v} \left(\frac{1}{A}\right) + \frac{1}{U_L}. \quad (3.33)$$

Las ecuaciones 3.32 o 3.33 (que son la misma ecuación, recuérdese que $h \equiv U_L$ y se ve fácilmente que los coeficientes de $(\frac{1}{A})$ son iguales) fueron obtenidas anteriormente por Sarti y Gostoli ([Sart 86] y [Sart 85]) y Schofield et al. ([Scho 87]) y son la base para el análisis de los resultados experimentales cuando se conocen las temperaturas de los líquidos y la densidad de flujo de masa. La variable A es la pendiente de la curva de presiones de vapor a la temperatura media (se prueba fácilmente que $T_m = \frac{T_1+T_4}{2} = \frac{T_2+T_3}{2}$, usando las ecuaciones 3.22 del modelo "sencillo", cuando $h_1 = h_2$).

Representando $\frac{\Delta T_b}{N\Delta H_v}$ en función de $\frac{1}{\Delta H_v \cdot A}$, como Schofield et al. ([Scho 87]), la ordenada en el origen dará $\frac{1}{h}$ y la pendiente el coeficiente $\frac{1}{C} \cdot (1 + \frac{k_m}{\delta \cdot h})$ en la ecuación 3.32 (o 3.33), de manera que si se mide o estima $\frac{k_m}{\delta}$ se puede obtener C . A partir del coeficiente h del ajuste que se define como:

$$h = \frac{h_1 \cdot h_2}{h_1 + h_2},$$

y considerando el tipo de correlación que da el número de Nusselt en el interior de tubos, para regimen laminar y convección forzada, dada por Chapman ([Chap 74], pag. 338):

$$Nu = \frac{hD}{k} = 1.86 \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.14},$$

donde Nu es el número de Nusselt, h el coeficiente de transmisión de calor, D el diámetro interior del tubo, k la conductividad térmica, Re el número de Reynolds, Pr el número de Prandtl, L la longitud del tubo, μ la viscosidad y μ_s

la viscosidad en la superficie de la tubería, se pueden obtener los coeficientes h_1 y h_2 y a partir de ellos mediante las ecuaciones 3.22, calcular las temperaturas en las interfases líquido-vapor de agua en la membrana, a partir de las temperaturas medidas en las disoluciones.

2. En el caso de disoluciones concentradas hay que emplear la ecuación 3.15 completa, combinándola con la ecuación 3.27, llegándose a:

$$N = \frac{CP_{mw}^* \left[\frac{\Delta H_v U \delta}{RT_m^2 k_m} (1 - x_{ms}) \Delta T_b - \Delta x_s \right]}{1 + \frac{CP_{mw}^* \Delta H_v^2 U \delta (1 - x_{ms})}{RT_m^2 k_m U_L}} \quad (3.34)$$

Poniendo

$$K_D \equiv CP_{mw}^* \quad y \quad K_t \equiv \frac{\Delta H_v U \delta (1 - x_{ms})}{RT_m^2 k_m} \quad (3.35)$$

resulta

$$N = \frac{K_D [K_t \Delta T_b - \Delta x_s]}{1 + \frac{K_D K_t \Delta H_v}{U_L}} \quad (3.36)$$

En la ecuación 3.36 K_D es una especie de coeficiente de transporte de masa y depende del mecanismo o modelo concreto por el que se transporta la masa, a través de C , y de la temperatura media, a través de P_{mw}^* . Hay que hacer notar que en C están incluidas dependencias implícitas con la geometría porosa de la membrana, con la temperatura media y la fracción molar media del aire estancado contenido en los poros de la membrana. Un análisis del coeficiente C , de la ecuación 3.29, examinando los posibles mecanismos de transporte, sugiere que C depende ligeramente de la temperatura, decreciendo aproximadamente un 3% con un incremento de 10°C en la temperatura media. La magnitud K_t es función de la temperatura media y de la fracción molar media del soluto.

La ecuación 3.36 es, si los coeficientes K_D y K_t son prácticamente constantes en las condiciones experimentales de temperaturas y concentraciones, lineal tanto en las diferencias de temperaturas como en las diferencias de fracciones molares del soluto, este resultado es consistente con la predicción basada en

la termodinámica de procesos irreversibles lineal.

Realizando experimentos donde se mantengan constantes T_m , $x_{m,s}$ y las velocidades de los líquidos en las células, cambiando ΔT_b y Δx_s , determinando experimentalmente el flujo de masa por unidad de área de la membrana y ajustando los datos obtenidos a una ecuación del tipo,

$$N = a_1 \Delta T_b - a_2 \Delta x_s, \quad (3.37)$$

se pueden determinar los coeficientes a_1 y a_2 y a partir de ellos los coeficientes K_t y K_D mediante las ecuaciones:

$$K_t = \frac{a_1}{a_2}, \quad K_D = \frac{a_2 u_L}{u_L - a_1 L}. \quad (3.38)$$

A partir del coeficiente K_D se puede conocer el coeficiente de transferencia de masa C y, comparándolo con las predicciones de los diferentes modelos, ver cuál es el mecanismo de transporte responsable de la transferencia de masa.

Existe la posibilidad de calcular teóricamente los valores de C para los diferentes modelos usando los valores medidos o estimados de la fracción de volumen vacío, la tortuosidad, el espesor de la membrana, la conductividad térmica de la membrana, los coeficientes de película, etc., y predecir los valores teóricos de las pendientes a_1 y a_2 para calcular los flujos teóricos de masa por unidad de área en función de ΔT_b y Δx_s . La comparación de los valores teóricos con los valores experimentales permitirá seleccionar en principio el modelo de transporte que mejor reproduzca los valores experimentales.

3.2.4 Tratamiento de resultados

Modelo de difusión en película estancada

Los resultados obtenidos se interpretaron en primer lugar mediante la aplicación del modelo de difusión en película estancada de aire. De este modo, por ajuste se obtenía un valor del coeficiente de difusión efectivo, que se define de la siguiente forma:

$$D_{ef} = \frac{D_{AB}\epsilon}{\chi},$$

donde ϵ es la fracción de volumen vacío y χ la tortuosidad.

La ecuación que da la densidad de flujo molar a través de la membrana según este modelo se puede escribir (ver ecuación 3.5):

$$N_{Az} = \left(\frac{PD_{ef}}{RT_m\delta} \right) \ln \frac{1-x_{A3}}{1-x_{A2}}, \quad (3.39)$$

donde ya se sabe que δ es el espesor de la membrana, P es la presión total dentro de los poros, R la constante de los gases, T_m la temperatura termodinámica, que en nuestro caso la igualaremos a la temperatura media en la membrana, P_2 la presión de vapor de la disolución alimento correspondiente a la temperatura T_2 y P_3 la presión de vapor de agua correspondiente a la temperatura T_3 .

Combinación del modelo de difusión en película estancada con el flujo de Knudsen y Poiseuille

Schofield et al. ([Scho90a]) propusieron un modelo combinación del flujo de Knudsen y Poiseuille, que vendría dado por una expresión del tipo,

$$N = a \cdot p^b, \quad (3.40)$$

donde p es el cociente entre la presión (P) y una presión de referencia (P_{ref}), que se suele elegir un valor intermedio de la presión en el rango de aplicación, a es la constante de permeación de la membrana y b un parámetro que varía de 0 a 1 y que será 0 para difusión Knudsen y 1 cuando el flujo sea Poiseuille puro. La forma de la ecuación 3.40 es razonable si se considera la dependencia de los flujos de difusión Knudsen y de Poiseuille, que se indica a continuación,

$$N_K = \frac{2}{3} \cdot \frac{r\epsilon}{\chi} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{M}{RT} \frac{\Delta P}{\delta}, \quad (3.41)$$

$$N_P = \frac{1}{8} \frac{r^2 \cdot \epsilon MP}{\chi RT} \frac{\Delta P}{\delta}, \quad (3.42)$$

donde r es el radio de poro, δ el espesor de la membrana, η la viscosidad, P la presión del fluido que pasa, M la masa molar, T la temperatura, ΔP la caída

de presión a través de la membrana, ϵ la fracción de volumen vacío y χ la tortuosidad. Estos flujos de masa N se expresan en Kg/m²s.

El modelo de difusión en película estancada no es suficiente para explicar los flujos en destilación en membranas bajo todas las condiciones, ya que predice flujo infinito cuando el aire de la membrana ha sido eliminado completamente, aunque éste no es el caso. El flujo de difusión en película estancada aplicado al caso de contacto directo también se puede escribir de la siguiente forma:

$$N = \frac{1}{P_{B_{lm}}} \frac{D_{ef} PM \Delta P}{RT \delta}, \quad (3.43)$$

donde $P_{B_{lm}}$ es la presión media logarítmica de aire dentro de la membrana que se puede aproximar por la presión media geométrica de aire, y D_{ef} ya ha sido definido anteriormente.

Se pueden combinar las ecuaciones 3.40 y 3.43, suponiendo que la resistencia global es igual a la suma de la resistencia debido a la membrana más la debida a la difusión ordinaria, como hacen Schofield et al. ([Scho90a] y [Scho90b]), de este modo la transferencia de masa global se puede escribir de la siguiente forma,

$$N = \left(\frac{1}{a \cdot p^b} + \frac{P_{B_{lm}} \delta RT}{D_{ef} PM} \right)^{-1} \cdot \Delta P. \quad (3.44)$$

Esta combinación es puramente fenomenológica y no tiene bases físicas firmes, que nos llevarían a otra forma diferente de combinación (ver [Maso 83]).

La entalpía transferida será por un lado la debida a la vaporización Q_v y por otro a la conducción a través de la membrana Q_c , ambas pueden escribirse como el producto de un coeficiente de película por la diferencia de temperaturas a través de la membrana, y vendrán dadas por las expresiones:

$$Q_v = N \cdot \Delta H_v = h_v \Delta T_m, \quad (3.45)$$

$$Q_c = \frac{k_m}{\delta} \cdot \Delta T_m = h_c \Delta T_m, \quad (3.46)$$

de tal manera que la entalpía total transferida se puede escribir como suma de ambas,

$$\Delta H_t = Q_v + Q_c. \quad (3.47)$$

Dado que el flujo de entalpía se conserva en condiciones estacionarias, se ha de verificar que el transmitido desde la disolución caliente hasta la superficie de la membrana debe ser igual al transmitido a través de ésta y al que se transmite desde la otra superficie de la membrana hasta la disolución fría,

$$\Delta H_t = h_1 \cdot \Delta T_c = h_2 \cdot \Delta T_f. \quad (3.48)$$

donde ΔT_c es la caída de temperaturas desde el seno de la disolución alimento a la superficie de la membrana y ΔT_f la caída de temperaturas desde la otra superficie de la membrana al seno de la disolución fría.

Empleando las ecuaciones 3.44 y 3.45 se llega a la ecuación:

$$h_v = \Delta H_v \cdot \frac{dP}{dT} \cdot \left(\frac{1}{a \cdot p^b} + \frac{P_{B_{im}} \delta RT}{D_{ef} PM} \right)^{-1}, \quad (3.49)$$

donde $\frac{dP}{dT}$ es la pendiente de la curva de presión de vapor evaluada a la temperatura media de la membrana.

A partir de las ecuaciones 3.45, 3.46, 3.47 y 3.48 se puede llegar a la siguiente expresión para el flujo:

$$N = \frac{h_v}{\Delta H_v} \cdot \frac{h}{h + h_c + h_v} \cdot (t_1 - t_4), \quad (3.50)$$

donde h es el coeficiente de película global $h = \frac{h_1 \cdot h_2}{h_1 + h_2}$ y el resto de parámetros ya han sido definidos.

3.3 Sistema con "gap" de aire

3.3.1 Modelos de polarización

De modo análogo al caso de contacto directo se aplican las ecuaciones de conservación del flujo de entalpía para el sistema con "gap" de aire y se obtiene

el siguiente sistema:

$$\begin{aligned}
 h_1 \cdot (t_1 - t_2) + N \cdot c_{pL} \cdot \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_o \right) &= N \cdot [c_{pL} \cdot (t_2 - t_o) + \Delta H_v(t_2) + \frac{1}{2} \cdot c_{pV} \cdot (t_3 - t_2)] + \frac{k_m}{\delta} \cdot (t_2 - t_3), \\
 h_1 \cdot (t_1 - t_2) + N \cdot c_{pL} \cdot \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_o \right) &= N \cdot [c_{pL} \cdot (t_2 - t_o) + \Delta H_v(t_2) + c_{pV} \cdot \left(\frac{t_3 + t_4}{2} - t_2 \right)] + \frac{k_g}{l} \cdot (t_3 - t_4), \\
 h_1 \cdot (t_1 - t_2) + N \cdot c_{pL} \cdot \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_o \right) &= h_3 \cdot (t_4 - t_5) + N \cdot c_{pL} \cdot \left(\frac{t_4 + t_5}{2} - t_o \right), \quad (3.51)
 \end{aligned}$$

donde h_1 es el coeficiente de transmisión de calor desde la disolución a la superficie de la membrana, h_3 es el coeficiente de película de condensación, t_1 la temperatura de la disolución alimento, t_2 la temperatura de la superficie de la membrana, t_3 la temperatura en la otra cara de la membrana, t_4 la temperatura en la superficie de la película de condensado y t_5 la temperatura de la placa fría, N es la densidad de flujo de masa a través de la membrana, c_{pL} y c_{pV} los calores específicos del destilado en fase líquida y en fase vapor respectivamente, $\Delta H_v(t_2)$ la entalpía de vaporización del destilado a la temperatura t_2 , k_m la conductividad térmica de la membrana medida experimentalmente, δ el espesor de la membrana, k_g es la conductividad térmica de la mezcla de vapor de agua más aire, l el espesor eficaz del "gap" de difusión y t_o es la temperatura de referencia. Este sistema de ecuaciones constituye el modelo "completo" de polarización de temperaturas para el sistema con "gap" de aire. Este sistema de ecuaciones ha sido establecido por primera vez por nosotros.

A partir de las ecuaciones en 2º orden que acabamos de ver se han hecho simplificaciones. La primera de ellas ha consistido en eliminar los términos de la forma $Nc_p\Delta t$, por ser despreciables frente a los otros términos obteniendo lo que constituyen las ecuaciones del modelo de polarización que denominaremos "sencillo" y que se detallan a continuación:

$$\begin{aligned}
 h_1 \cdot (t_1 - t_2) &= N \cdot \Delta H_v + \frac{k_m}{\delta} \cdot (t_2 - t_3), \\
 h_1 \cdot (t_1 - t_2) &= N \cdot \Delta H_v + \frac{k_g}{l} \cdot (t_3 - t_4), \\
 h_1 \cdot (t_1 - t_2) &= h_3 \cdot (t_4 - t_5). \quad (3.52)
 \end{aligned}$$

Para el cálculo de las temperaturas intermedias ha sido necesario conocer los coeficientes h_1 y h_3 . Imponiendo que $N = CdP/dT(T_2 - T_4)$, donde $(T_2 - T_4)$

se obtiene del sistema de ecuaciones anterior para la polarización de temperaturas. Después de unos cálculos sencillos pero tediosos se ha obtenido la expresión:

$$\frac{\Delta T}{N \Delta H_v} = \frac{1}{C \frac{dP}{dT} \Delta H_v} \left(1 + \frac{k_{eq}}{h_{eq}} \right) + \frac{1}{h_{eq}}, \quad (3.53)$$

donde

$$\Delta T = T_1 - T_5,$$

$$h_{eq} = \frac{h_1 \cdot h_3}{h_1 + h_3}$$

y

$$k_{eq} = \frac{\frac{k_m}{\delta} \cdot \frac{k_g}{l}}{\frac{k_m}{\delta} + \frac{k_g}{l}}.$$

La ecuación 3.53 es la expresión para el caso de "gap" de aire, análoga a la expresión obtenida por Schofield et al. ([Scho 87]) para el caso de contacto directo. Ha sido obtenida por vez primera por nosotros.

Ajustando $\frac{\Delta T}{N \Delta H_v}$ frente a $\frac{1}{\Delta H_v \cdot \frac{dP}{dT}}$, a partir de la ordenada en el origen se obtiene h_{eq} . El coeficiente h_3 se puede estimar por la teoría de condensación de Nusselt, y a partir de ahí es inmediato calcular h_1 , y por tanto, estimar las temperaturas intermedias.

La segunda simplificación de las ecuaciones 3.51 ha consistido en la suposición de que la temperatura en ambas caras de la membrana es la misma. En ese caso las ecuaciones de partida las denominaremos del modelo "simplificado" y se indican a continuación:

$$\begin{aligned} h_1 \cdot (t_1 - t_{mem}) &= N \cdot \Delta H_v + \frac{k_g}{l} \cdot (t_{mem} - t_4), \\ h_1 \cdot (t_1 - t_{mem}) &= h_3 \cdot (t_4 - t_5), \end{aligned} \quad (3.54)$$

donde t_{mem} es la temperatura de la membrana que estará comprendida entre t_2 y t_3 .

3.3.2 Tratamiento de resultados

Una vez calculadas las temperaturas intermedias por el correspondiente modelo de polarización, se puede aplicar el modelo de difusión en película estancada para el estudio de nuestros resultados.

En el caso concreto del modelo "sencillo" de polarización, se ajustaron los datos de la forma N frente a $\ln \frac{1-x_{A4}}{1-x_{A3}}$, de acuerdo con la ecuación:

$$N_{Az} = \frac{\left(\frac{PD_{AB}}{RT_m}\right)}{l} \ln \frac{(1-x_{A4})}{(1-x_{A3})}, \quad (3.55)$$

x_{A3} y x_{A4} eran las fracciones molares de vapor de agua en la segunda superficie de la membrana y en la película de condensación respectivamente, P_3 y P_4 se evaluaron considerando que eran las presiones correspondientes al equilibrio líquido-vapor (por la ecuación 5.6, a partir de las temperaturas t_3 y t_4 ya calculadas). A partir de la pendiente de la gráfica se puede calcular D_{AB} , ya que los demás términos de la pendiente son conocidos (tomando el valor medio de T correspondiente a todos los experimentos), y así comparar los valores con los obtenidos por otros autores, así como con los tabulados.

Una pequeña corrección introducida en este modelo consistió en introducir T_m correspondiente a la concentración total, c , dentro de la variable independiente, ya que realmente es una variable propia de cada experimento. De este modo se obtuvo una ligera mejoría en la bondad del ajuste, como se verá en el capítulo correspondiente.

Finalmente, se empleó un modelo que incluía dos correcciones. Una de ellas consistió en suponer que el perfil de temperaturas era lineal en la fracción molar, tal y como se indica a continuación:

$$T = T_L + \hat{a}(x_A - x_{AL}), \quad (3.56)$$

donde \hat{a} viene dado por la siguiente expresión:

$$\hat{a} = \frac{T_L - T_0}{x_{AL} - x_{A0}}.$$

De este modo, donde aparezca T será substituido por la expresión anterior. La otra corrección consistió en incluir una dependencia de D_{AB} con la temperatura, del tipo de la que indican algunos autores como Bird et al. ([Bird 64],

pag. 16-14), Sherwood et al. ([Sher 75], pag. 18), como la que aparece a continuación:

$$D_{AB} = D_r \left(\frac{T}{T_r} \right)^{\hat{b}}, \quad (3.57)$$

donde T_r es la temperatura de referencia elegida, D_r el coeficiente de difusión a la temperatura de referencia y \hat{b} es un parámetro que para algunos autores ([Bird 64], pag. 16-14) tiene un valor de 2.334.

Introduciendo ambas correcciones en la ecuación diferencial 3.1 e integrando entre los límites de integración establecidos se llega a la siguiente expresión:

$$N = \frac{PD_r}{lRT_r^{\hat{b}}} \left(T_4^{\hat{b}-1} \ln \frac{P - P_4}{P - P_3} + \hat{a}(\hat{b} - 1) T_4^{\hat{b}-2} \left[\frac{P_4}{P} - \frac{P_3}{P} + \left(1 - \frac{P_4}{P} \right) \ln \frac{P - P_4}{P - P_3} \right] \right). \quad (3.58)$$

A partir de esta ecuación y por ajuste también se puede obtener el coeficiente D_r , es decir, el coeficiente de difusión a la temperatura de referencia T_r .

Capítulo 4

Resultados experimentales

Se trabajó con dos modalidades de destilación en membranas, con contacto directo y con "gap" de aire, descritas ambas en la introducción. Para las dos se realizaron diversas series de experimentos empleando como alimento disoluciones acuosas de azúcares. Cada una de las series tuvo por objeto el estudio de la influencia de uno de los diferentes parámetros en el proceso de destilación a través de la membrana. Por último se realizaron algunas medidas con zumo de naranja natural.

4.1 Medidas realizadas con el sistema en contacto directo

4.1.1 Influencia de la velocidad

Se realizó una serie de medidas variando la velocidad de paso a través de la célula. Se emplearon las dos bombas peristálticas pequeñas de Millipore y la membrana PV45. Se utilizó la modalidad de destilación con contacto directo, con la célula Minitan sin modificar en posición horizontal. La disolución alimento, a mayor temperatura, se hizo circular por la semicélula inferior y el agua destilada por la semicélula superior, ambas en contracorriente (con objeto de que la diferencia de temperaturas se mantuviera aproximadamente constante en todo el recorrido del alimento por la célula). Se observó que el flujo de volumen de permeado no era constante en el tiempo, por ello se ajustó el volumen en los depósitos frente al tiempo a una función cuadrática, a partir de ella se estimó el flujo de volumen para un tiempo de veinte horas, contadas a partir

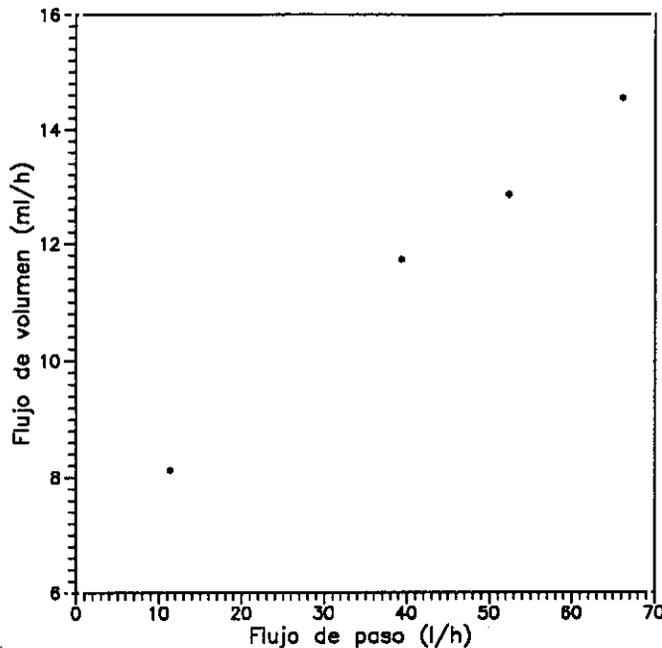


Figura 4.1: Influencia del flujo de paso a través de la célula en el flujo de volumen en el depósito caliente para $t=20$ h, a través de la membrana. Los datos corresponden a la membrana PV45 con disoluciones de glucosa. $C_0=150$ g/l, $t_f = 9.5^\circ\text{C}$, $t_c = 22.5^\circ\text{C}$. Modalidad de destilación contacto directo con la célula Minitan en posición horizontal.

del comienzo del experimento. En la figura 4.1 aparece representado el flujo de volumen medido en el depósito caliente para $t=20$ h frente al flujo de paso a través de la célula. De la misma se infiere que cuanto mayor es la velocidad de paso a través de la célula mayor es el flujo de volumen obtenido a través de la membrana. Este hecho tiene su explicación en el fenómeno de polarización de temperaturas, que ya se estudió en el capítulo 3 (Fundamento teórico), y que se hace menor cuanto mayor es la velocidad de paso a través de la célula, debido a la disminución de los espesores de las capas límites.

También se hizo un estudio de la influencia de la velocidad de paso a través de la célula en el flujo de volumen de destilado, usando la célula de acero inoxidable situada en posición vertical y con dos membranas. A continuación de la malla se colocaban dos juntas de teflón, con lo cual la cavidad de refrigeración tenía 9 mm de profundidad, de forma que en el lado frío el espesor de agua era muy superior al caso de la célula de latón, en la que a continuación de la malla se colocaba directamente la placa de refrigeración. De este modo se conseguía un mejor control de las temperaturas. En el tiempo que duraron

los experimentos, que fue del orden de ocho horas para todos los casos (salvo que se diga lo contrario), el flujo de destilado fue aproximadamente constante, y se obtuvo del ajuste a una recta de los datos de volumen de destilado frente al tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.1, donde F es el caudal de paso a través de la célula. Éstos indican que el flujo de volumen de destilado obtenido aumenta conforme aumenta el caudal de paso a través de la célula, y se comprobó que este aumento era de tipo lineal.

Tabla 4.1: Flujos de volumen en el depósito frío en ml/h, junto con sus errores estándares, obtenidos para las membranas PTS20, con una concentración inicial de sacarosa de 150 g/l, para diferentes caudales de paso a través de la célula, con contacto directo y célula de acero inoxidable. $t_f = 22.5^\circ\text{C}$, $t_c = 47.5^\circ\text{C}$. F es el caudal de paso a través de la célula.

$F=11.5$ l/h	$F=21.6$ l/h	$F=36.7$ l/h	$F=47.6$ l/h	$F=62$ l/h
73.0(± 0.8)	93.1(± 1.2)	112.1(± 0.8)	126.4(± 0.7)	143.6(± 1.0)

4.1.2 Influencia de la naturaleza de las disoluciones

A la mayor velocidad de paso de las series anteriores, se realizaron medidas con disoluciones de glucosa, fructosa y sacarosa. Se empleó la célula Minitan sin modificar, situada en posición horizontal. Se obtuvieron resultados completamente análogos para las tres disoluciones, como puede observarse en la figura 4.2 ([Izqu 93]), donde se ha representado la evolución del índice de refracción del alimento con el tiempo, y en la que se aprecia que las gráficas obtenidas prácticamente se solapan.

A partir de este momento se utilizó la célula de latón o la de acero inoxidable en posición vertical y con dos membranas.

Se hizo también una prueba variando la naturaleza de la disolución en el lado frío, en un caso agua destilada, y en el otro una disolución de NaCl con una concentración inicial, C_o , de 250 g/l, y con disoluciones acuosas de sacarosa como alimento en ambos casos. Se empleó la célula de latón situada en posición vertical, con dos membranas, como se indica en la figura 2.2. Se obtuvo que los flujos de destilado a través de la membrana eran prácticamente los mismos, las curvas del volumen en los depósitos en función del tiempo casi se superponían. En principio cabría esperar flujos mayores en el caso de la sal,

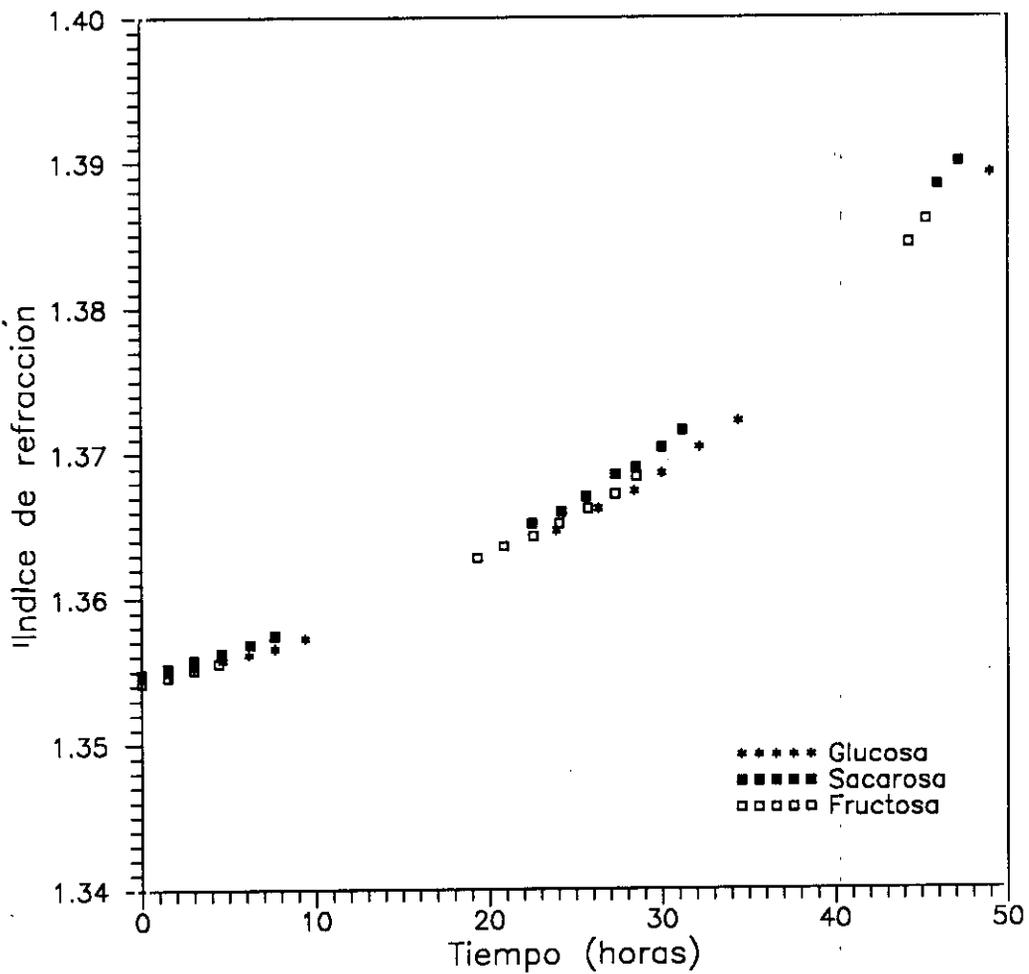


Figura 4.2: Variación del índice de refracción del alimento con el tiempo, para disoluciones de glucosa, sacarosa y fructosa, con $C_0=150$ g/l. Flujo de paso a través de la célula 66 l/h. Membrana PV45, $t_c = 22.5^\circ\text{C}$ y $t_f = 9.5^\circ\text{C}$. Contacto directo con la célula en posición horizontal.

ya que la diferencia de presiones de vapor aumentaría, al disminuir la presión de vapor en el lado frío, pero esta disminución es tan pequeña que no se aprecia su influencia en los flujos de destilado obtenidos. Los resultados se muestran en la figura 4.3. La línea continua corresponde al ajuste del volumen frente al tiempo a una curva cuadrática, ya que en este caso el flujo no fue constante en el tiempo de experimentación.

4.1.3 Influencia de la concentración inicial de la disolución alimento

Se realizó un estudio de la influencia de la concentración inicial de sacarosa, empleando la célula construida en acero inoxidable. Se observó que el flujo de volumen frío disminuía a medida que aumentaba la concentración inicial, resultado predecible, debido a la disminución de la presión de vapor que se produce por el aumento de la concentración. Las disoluciones se han supuesto ideales en todo momento, por tratarse de disoluciones diluidas. Los flujos obtenidos fueron constantes en el tiempo, durante aproximadamente las ocho horas que duraron los experimentos, y se obtuvieron de la pendiente de la recta a la que se ajustaba el volumen en los depósitos frente al tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2. Se comprobó que la disminución del flujo de volumen de destilado con la concentración inicial era de tipo lineal.

Tabla 4.2: Flujos de volumen en el depósito frío en ml/h, junto con sus errores estándares, para diferentes concentraciones iniciales de sacarosa. Caudal de paso por la célula: 46.5 l/h, membranas PTS20, contacto directo y célula de acero inoxidable, $t_f = 22.5^\circ\text{C}$, $t_c = 47.5^\circ\text{C}$.

$C_o=75 \text{ g/l}$	$C_o=150 \text{ g/l}$	$C_o=225 \text{ g/l}$	$C_o=300 \text{ g/l}$	$C_o=375 \text{ g/l}$	$C_o=450 \text{ g/l}$
79.1(± 0.6)	69.6(± 0.6)	64.4(± 0.6)	60.6(± 0.6)	51.5(± 1.2)	43.6(± 1.1)

4.1.4 Influencia de la temperatura media y de la diferencia de temperaturas

También se realizaron medidas variando la diferencia de temperaturas, Δt , y la temperatura media, t_m , impuestas externamente, empleando la célula de latón en posición vertical, con la modalidad de contacto directo, con dos membranas PT20, como se indica en la figura 2.2. La disolución alimento utilizada fue agua destilada. Se observó que a mayor diferencia de temperaturas, a pesar

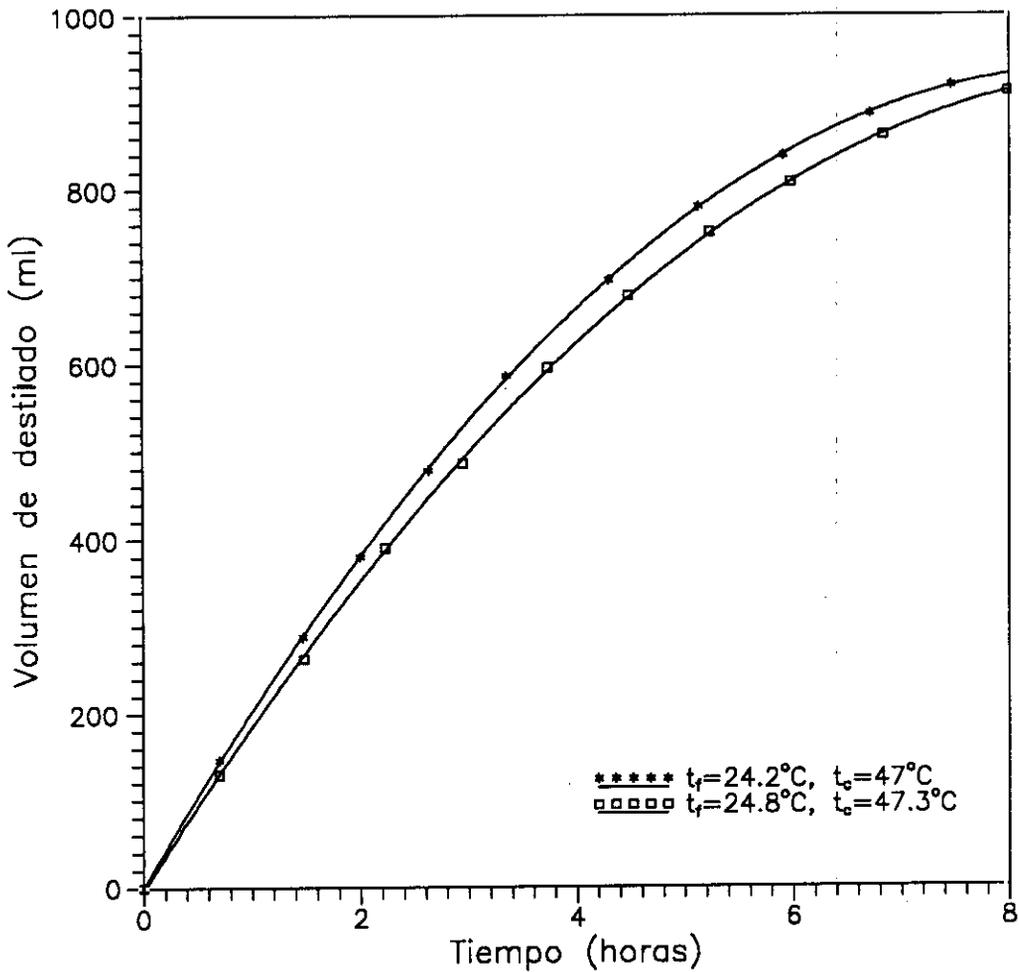


Figura 4.3: Evolución del volumen de destilado con el tiempo, disoluciones de sacarosa de $C_0=300$ g/l como alimento y disoluciones diferentes en el lado frío. Contacto directo con la célula vertical. 2 membranas PT20. $V_c=1.6$ l, $V_f=1.2$ l. Caudal de paso a ambos lados 60 l/h. (*) Agua destilada en el lado frío. (□) Disolución de NaCl en el lado frío. La línea continua corresponde al ajuste a una curva cuadrática.

de tener un temperatura media ligeramente más baja, se obtenía mayor flujo de volumen de destilado, tal y como se refleja en la figura 4.4. Este resultado era predecible, ya que la fuerza motriz en el proceso de destilación en estudio, es la diferencia de presiones de vapor, inducida por una diferencia de temperaturas.

Empleando la célula de latón en posición vertical, se realizó una serie de medidas con el sistema en contacto directo con dos membranas. Se mantuvo constante la temperatura media y se varió la diferencia de temperaturas. En la figura 4.5 aparece reflejada la influencia de Δt en el flujo de volumen de destilado obtenido. El flujo de volumen para cada experimento se estimó siempre a partir de la pendiente de la recta, obtenida del ajuste del volumen en el depósito frío frente al tiempo, ya que durante las ocho horas aproximadas que duraron los experimentos el flujo permaneció constante.

Se realizaron cuatro series de experimentos, empleando la célula de latón, en los que se variaba la temperatura media para cada diferencia de temperaturas fijada. Se comprobó que los flujos de volumen de destilado obtenidos eran constantes en el tiempo, durante el periodo de experimentación que fue de aproximadamente ocho horas. Estos aparecen recogidos en la tabla 4.3, junto con sus errores estándares.

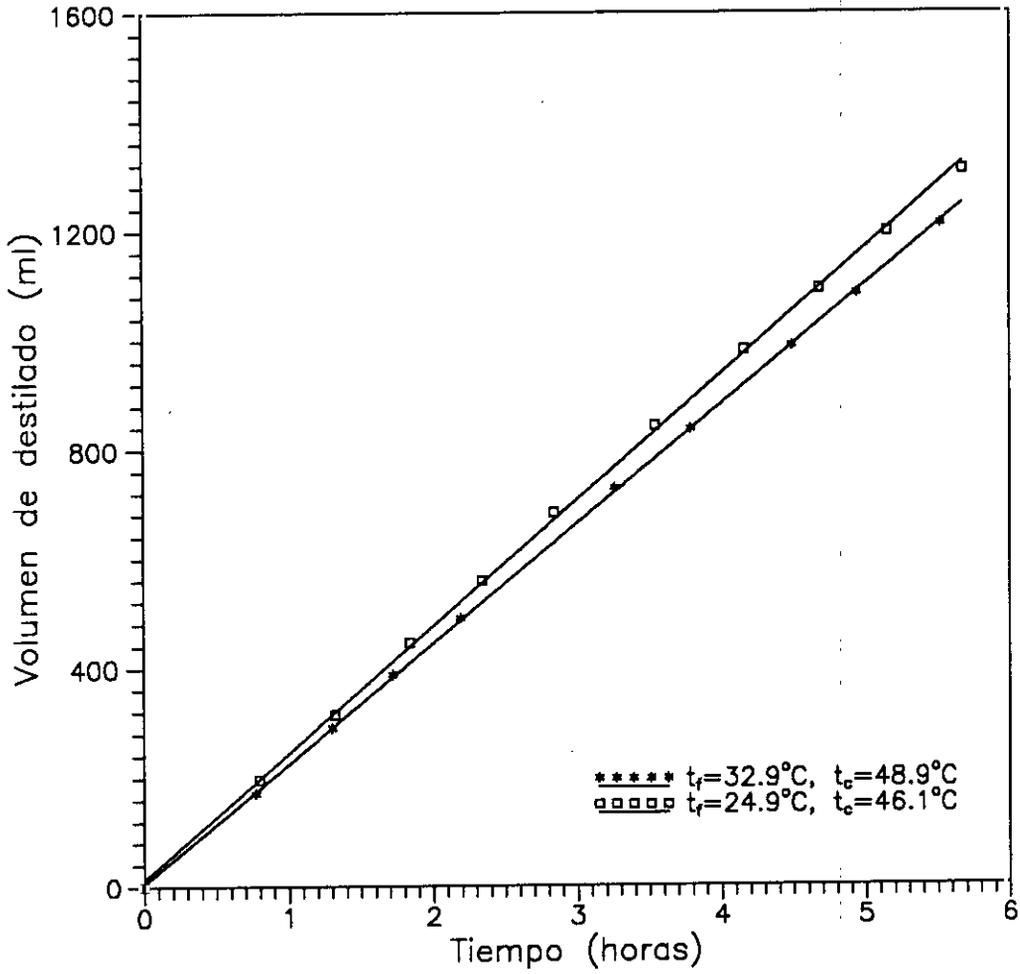


Figura 4.4: Evolución del volumen de destilado con el tiempo, para diferentes temperaturas en ambos lados. Agua destilada como alimento. Contacto directo. Célula de latón en posición vertical. 2 membranas PT20. Caudal de paso en ambos lados 60 l/h. $V_c=1.6$ l y $V_f=1.2$ l.

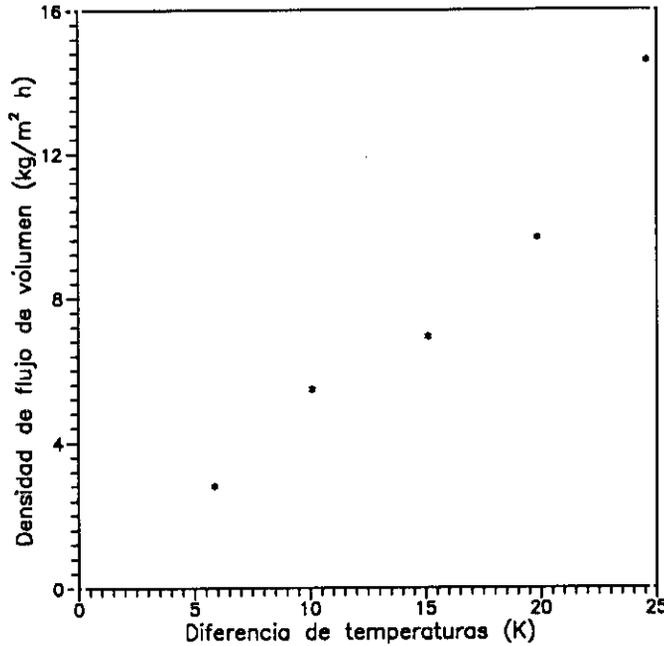


Figura 4.5: Influencia de la diferencia de temperaturas en el seno de las disoluciones en el flujo de volumen de destilado. Disoluciones de sacarosa en ambos lados. $C_{of}=313$ g/l y $C_{oc}=98.5$ g/l. $V_c=1.2$ l, $V_f=0.5$ l. Flujo de paso en ambos lados 48.7 l/h, $t_m = 32.2^\circ\text{C}$. Contacto directo. Célula vertical, 2 membranas PV45.

Tabla 4.3: Flujos de volumen en el depósito frío, en ml/h, obtenidos para la membrana PTS20, con una concentración inicial de sacarosa de 150 g/l, para un caudal de paso a través de la célula 44 l/h, con contacto directo, para diferentes \bar{t} y Δt . Célula de latón. Entre paréntesis aparecen los errores estándares.

$\bar{t} (^\circ\text{C})$	$\Delta t = 5^\circ\text{C}$	$\Delta t = 10^\circ\text{C}$	$\Delta t = 15^\circ\text{C}$	$\Delta t = 20^\circ\text{C}$
20	26.05(± 0.06)			
25	31.91(± 0.10)	55.40(± 0.21)	90.1(± 0.3)	
30	39.1(± 0.3)	67.12(± 0.16)	101.3(± 0.3)	145.3(± 0.5)
35	42.95(± 0.24)	75.01(± 0.08)	115.8(± 0.5)	167.8(± 1.1)
40		84.18(± 0.19)	125.3(± 0.4)	191.2(± 1.5)
45				200.7(± 1.1)

Análogamente al caso anterior, pero con un mayor control de las temperaturas en el seno de las disoluciones, pues se empleó la célula de acero inoxidable, se realizó otra serie variando Δt para cada t_m , de un modo sistemático. Los

resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.4. Se hizo un estudio de la influencia de Δt y de t_m . Se probaron diferentes posibilidades de dependencia combinaciones de exponenciales con polinomios en t_m y Δt . El mejor ajuste fue el obtenido con la siguiente dependencia:

$$N = (n \cdot \Delta t) \cdot \exp(q \cdot t_m), \quad (4.1)$$

donde N es la densidad de flujo de masa.

Tabla 4.4: Flujos de volumen en el depósito frío, en ml/h, junto con sus errores estándares, obtenidos para la membrana PTS20, con una concentración inicial de sacarosa de 150 g/l. Caudal de paso a través de la célula 47 l/h. Célula de acero inoxidable.

Δt (°C)	$\bar{t} = 20^\circ\text{C}$	$\bar{t} = 25^\circ\text{C}$	$\bar{t} = 30^\circ\text{C}$	$\bar{t} = 35^\circ\text{C}$
10	31.24(±0.13)	35.92(±0.08)	49.69(±0.23)	53.57(±0.18)
15	48.63(±0.20)	53.07(±0.20)	67.3(±0.4)	74.4(±0.3)
20	66.0(±0.5)	71.6(±0.7)	89.2(±0.8)	102.2(±0.5)
25	82.4(±0.7)	93.1(±0.7)	114.3(±1.1)	126.2(±0.8)

Los valores de los parámetros n y q obtenidos del ajuste se indican en la tabla 4.5. El coeficiente de correlación correspondiente alcanzó un valor de 0.9898 para 16 puntos.

Tabla 4.5: Coeficientes del ajuste a la ecuación 4.1, junto con sus errores estándares correspondientes.

$n \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}^\circ\text{C}} \right)$	$q (1/^\circ\text{C})$
$(353 \pm 17) \cdot 10^{-7}$	$(306 \pm 16) \cdot 10^{-4}$

Los valores del flujo de volumen de destilado se han representado en función de la Δt para cada t_m , y se ha obtenido una dependencia de tipo lineal como puede observarse en la figura 4.6.

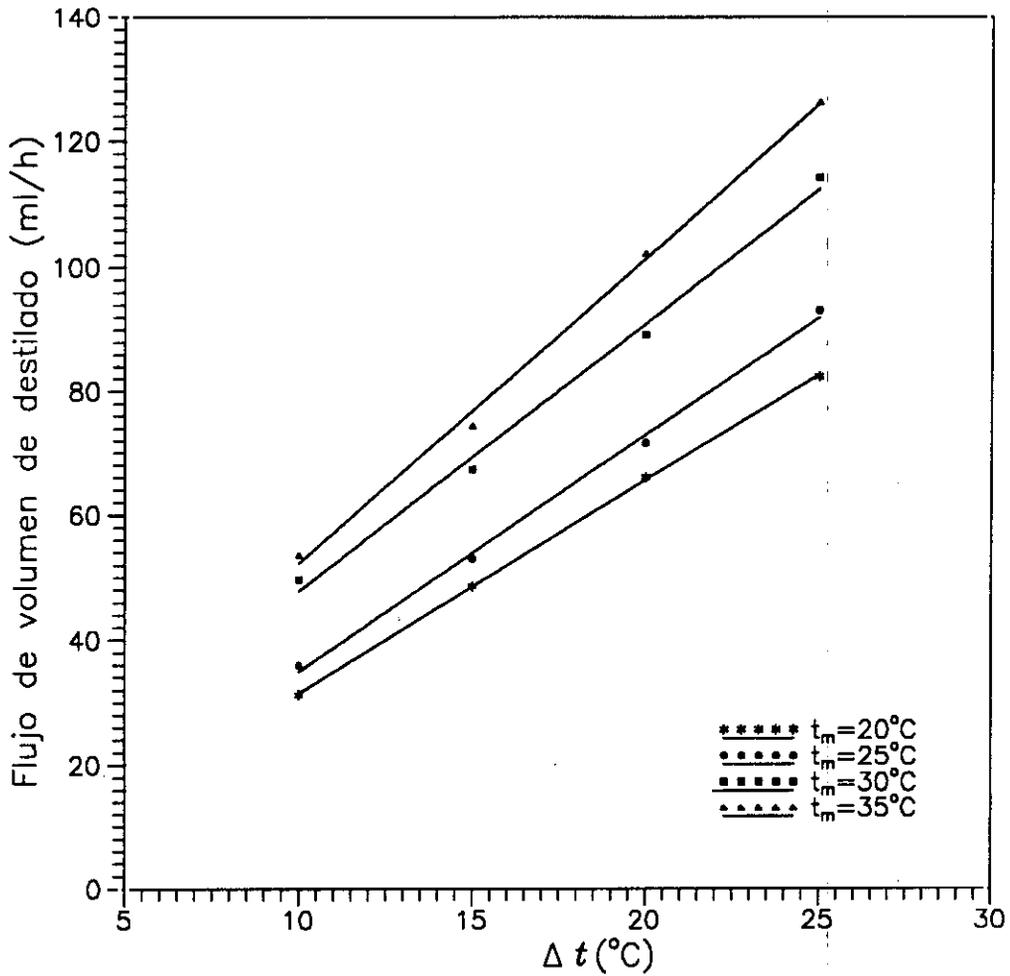


Figura 4.6: Influencia de la diferencia de temperaturas impuesta en el flujo de volumen de destilado para diferentes temperaturas medias. Sacarosa. $C_0=150$ g/l. Membranas PTS20. Flujo de paso 47 l/h. Contacto directo. Célula de acero inoxidable.

4.2 Medidas realizadas con "gap" de aire

4.2.1 Influencia de la velocidad de paso a través de la célula

En las medidas realizadas con esta modalidad se empleó siempre la célula de latón en posición vertical.

Se estudió la influencia de la velocidad de paso a través de la célula en el flujo de permeado. En este caso se empleó la bomba peristáltica de mayor caudal. Se consideraron sólo las primeras ocho horas del experimento, durante las cuales el flujo permanecía constante. En la figura 4.7 se ha representado la influencia de la velocidad de paso en el flujo de permeado para unas condiciones experimentales dadas. Se observa que el comportamiento es de tipo lineal y que el mayor flujo de permeado se obtiene a la mayor velocidad de paso, ya que la diferencia de temperaturas medidas en el seno de las disoluciones es mayor, a pesar de tener las mismas temperaturas en los termostatos. Si se consideran todas las horas del experimento, el flujo ya no permanece constante, es decir, la evolución del volumen de destilado con el tiempo ya no es lineal, sino cuadrático, como puede observarse en la figura 4.8.

Un estudio similar se hizo con unas membranas de la casa AKZO, de polipropileno, aunque sólo se disponía de unas muestras. Eran de tamaño de poro $0.20 \mu\text{m}$, Accurel PP, 2E-PP. Los resultados se reflejan en la figura 4.9. Se observa que a mayor caudal de paso mayor es el flujo de volumen de permeado obtenido. El volumen de destilado con el tiempo no presenta un comportamiento lineal sino cuadrático.

También se estudió la influencia de la velocidad de paso a través de la célula y por consiguiente, del n° de Reynolds, Re , usando la bomba peristáltica pequeña. En esta serie de experimentos los valores de las correspondientes velocidades de paso empleadas fueron: 4.5 cm/s , 7.9 cm/s , 9.5 cm/s y 10.9 cm/s . En todos los experimentos la temperatura de la disolución alimento se mantuvo en 20.1°C , la temperatura de la placa de condensación se fijó a 3.2°C , y la concentración inicial de las disoluciones de sacarosa utilizadas fue de 90 g/l . El volumen de destilado en función del tiempo presentó un comportamiento lineal durante las ocho primeras horas del experimento, lo que indicó que el flujo de volumen era constante en ellas. Sin embargo, se observó que posteriormente el flujo disminuía, aunque ello podía explicarse dado que el gradiente de tempera-

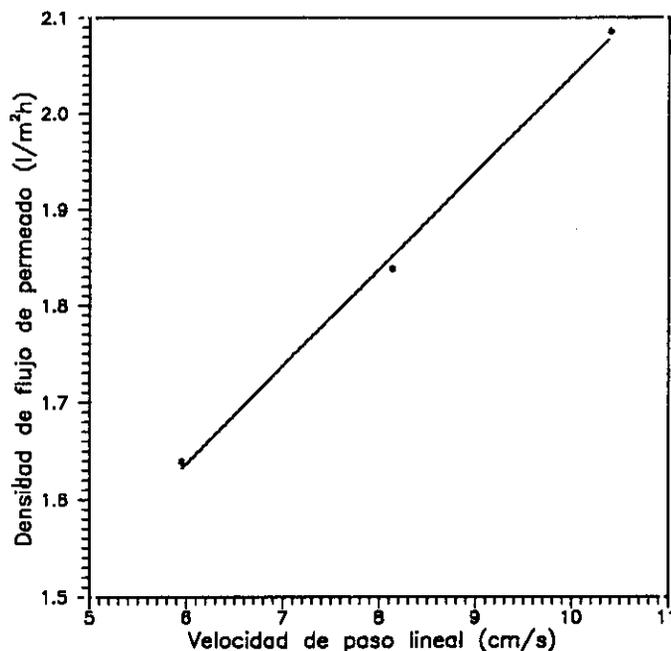


Figura 4.7: Densidad de flujo de permeado en función de la velocidad de paso a través de la célula, con la bomba grande. Disoluciones de sacarosa de $C_0=90$ g/l. Membranas PV22, n^o de juntas = 2, $V_c=1.6$ l, $t_c = 21.1^\circ\text{C}$, $t_f = 3.5^\circ\text{C}$.

turas no permaneció constante sino que disminuyó, variando aproximadamente de 17 a 15°C. Los flujos de volumen del destilado se obtuvieron a partir de los ajustes, considerando sólo las primeras ocho horas. Los coeficientes de correlación obtenidos fueron en todos los casos superiores a 0.99 para al menos nueve puntos. Los valores del flujo de volumen del destilado calculados en cada caso, con el error estándar correspondiente, se encuentran recogidos en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Flujo de volumen de destilado y n^o de Reynolds, para diferentes valores de la velocidad de paso.

Velocidad de paso(cm/s)	Re_{medio}	$N(\text{ml/h})(\pm SE)$
4.5	445	18.5(± 0.3)
7.9	779	22.7(± 0.3)
9.5	936	26.8(± 0.4)
10.9	1074	28.52(± 0.22)

En la figura 4.10 se ha representado el flujo de volumen del destilado frente al n^o de Reynolds, Re . Dicho número se estimó para una tubería rectangular

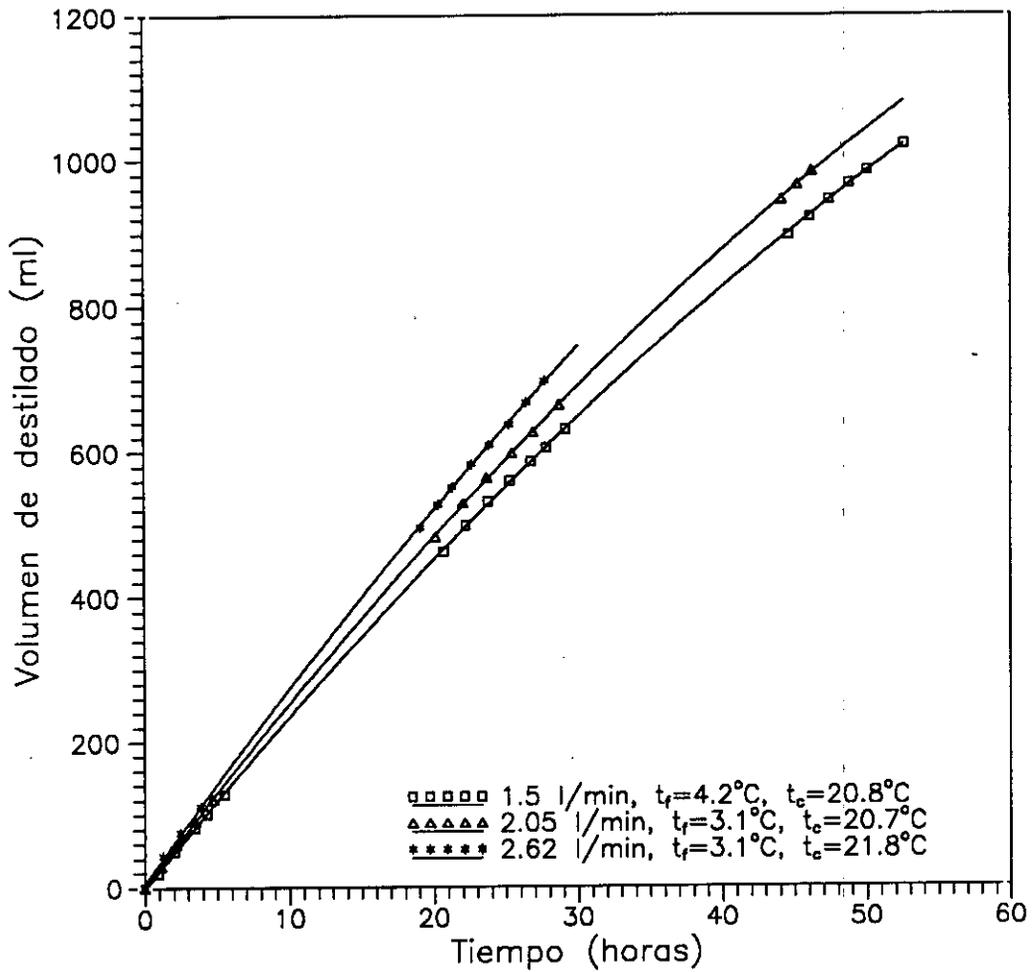


Figura 4.8: Evolución del volumen de destilado con el tiempo para diferentes caudales de paso. Disoluciones de sacarosa de $C_0=90$ g/l. Membranas PV22, n^o de juntas = 2, $V_c=1.6$ l. Bomba peristáltica grande.

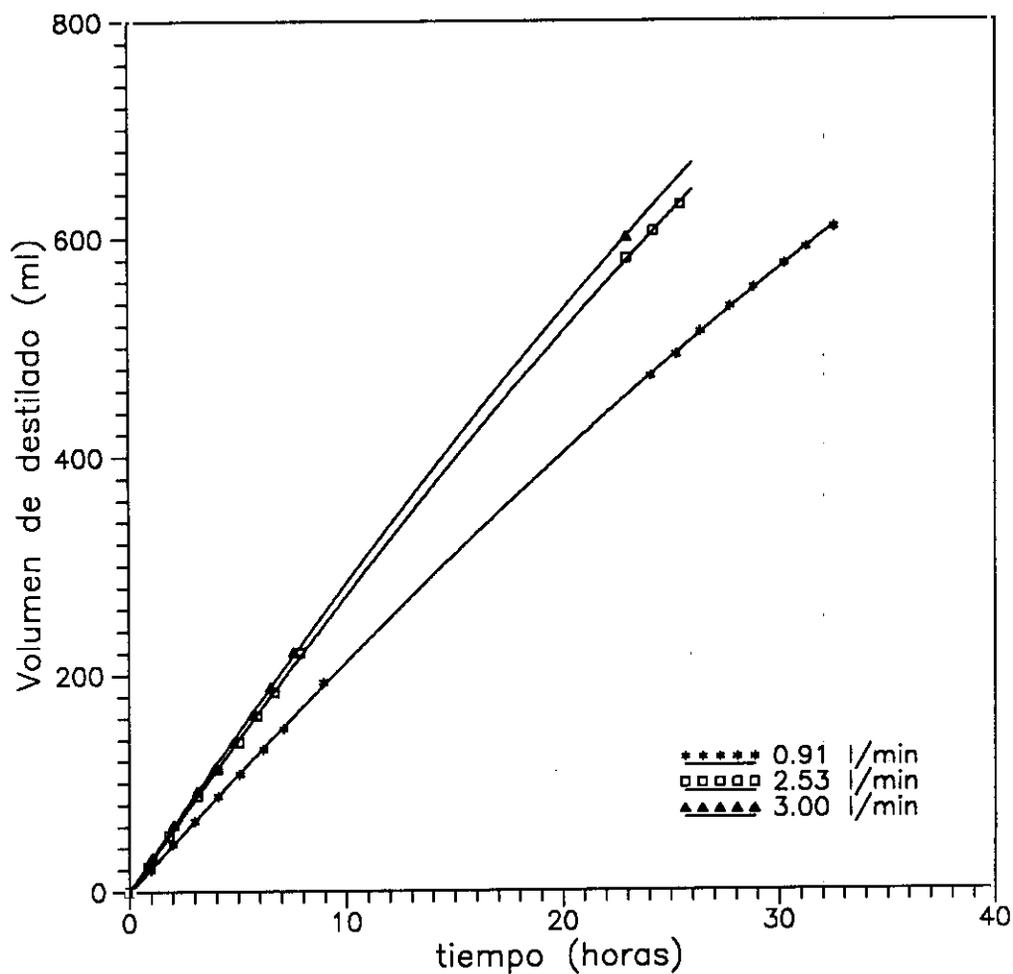


Figura 4.9: Evolución del volumen de destilado con el tiempo para diferentes caudales de paso. Disoluciones de sacarosa de $C_0=90$ g/l. Membranas Accurel PP 2E-PP, n^o de juntas = 2, $V_e=1$ l.

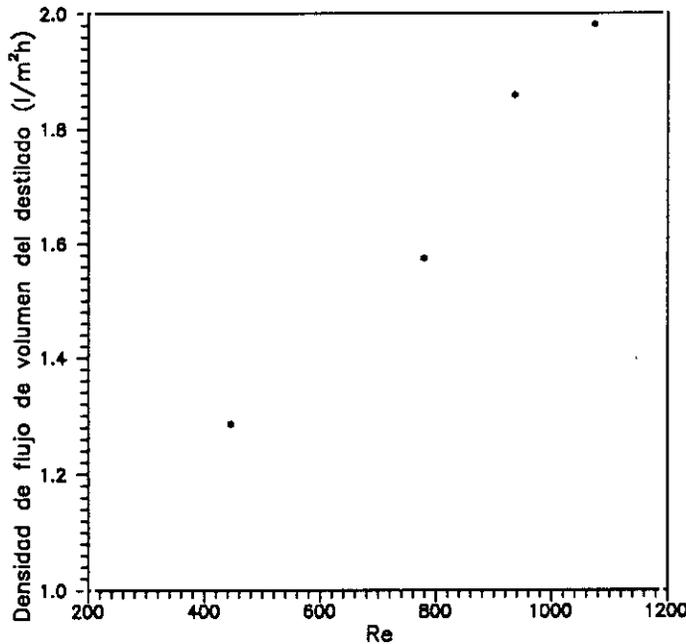


Figura 4.10: Densidad de flujo de volumen de destilado en función del n^o de Reynolds de la disolución alimento. Disolución de sacarosa en agua, $C_0=90$ g/l. Membranas PV22, $V_c=1$ l, $t_c = 20.1^\circ\text{C}$, $t_f = 3.2^\circ\text{C}$, n^o de juntas que forman el "gap" = 2.

mediante la expresión dada por Costa ([Cost 85], vol.3, pag.86),

$$\text{Re} = \frac{D_e v}{\nu}, \quad (4.2)$$

siendo v la velocidad media de paso, ν la viscosidad cinemática y D_e el diámetro equivalente de la tubería que se definirá posteriormente. En la figura mencionada se observa que el flujo de volumen del destilado aumenta con Re. En la figura 4.11 se ha representado el flujo de volumen de destilado frente a la velocidad de paso a través de la célula, y se observa un comportamiento lineal, análogo al obtenido con Re, como era de esperar, pues el número de Reynolds es proporcional a la velocidad.

También se varió la velocidad de paso a través de la célula usando las membranas de PTFE: PTS20, PT20 y PT45. Durante el tiempo de experimentación que fue de aproximadamente ocho horas el flujo permaneció constante. Por ello se calculó a partir de la pendiente de la recta a la cual se ajustó el volumen de destilado frente al tiempo, con coeficientes de correlación siempre superiores a 0.99 para al menos nueve puntos. Se ha hecho una representación gráfica de los flujos en función del caudal de paso en la figura 4.12, observándose una

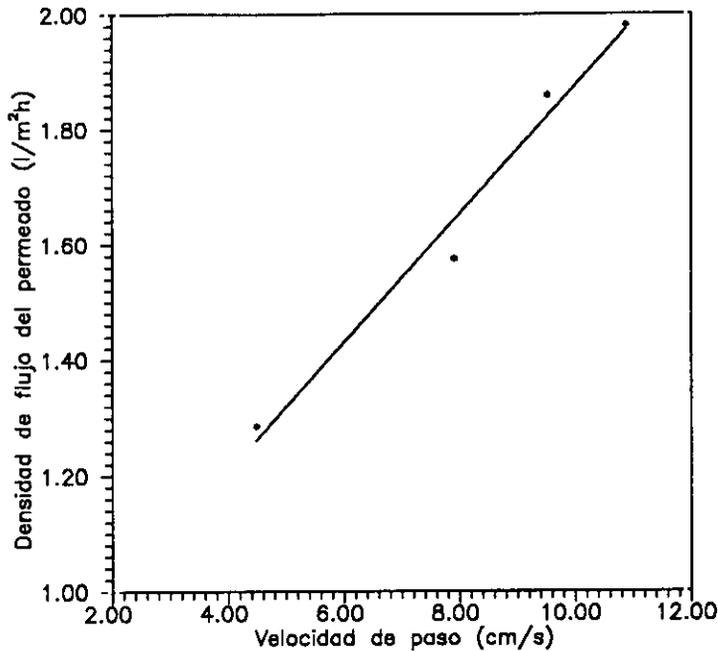


Figura 4.11: Densidad de flujo de permeado en función de la velocidad de paso. Disolución de sacarosa en agua, $C_0=90$ g/l. Membranas PV22, $V_c=1$ l, $t_c = 20.1^\circ\text{C}$, $t_f = 3.2^\circ\text{C}$, n^o de juntas que forman el "gap" = 2.

dependencia de tipo cuadrático.

4.2.2 Influencia de la concentración inicial

Otro de los parámetros estudiados fue la concentración inicial. Se emplearon las membranas PV22. En la figura 4.13 se ha representado la evolución del volumen de destilado con el tiempo, y se observa que es de tipo cuadrático y que se obtienen mayores flujos de destilado para las disoluciones con menor concentración inicial.

También se varió la concentración inicial de la disolución del alimento usando las membranas de PTFE, suministradas por la casa Gore. En la figura 4.14 se ha representado, para el caso de la membrana PT20, la evolución del volumen de destilado con el tiempo, para tres concentraciones iniciales diferentes. Se observa que cuanto mayor es la concentración inicial de la disolución alimento menor es el flujo de volumen de destilado obtenido. El volumen de destilado no tuvo un comportamiento lineal con el tiempo durante el periodo de experi-

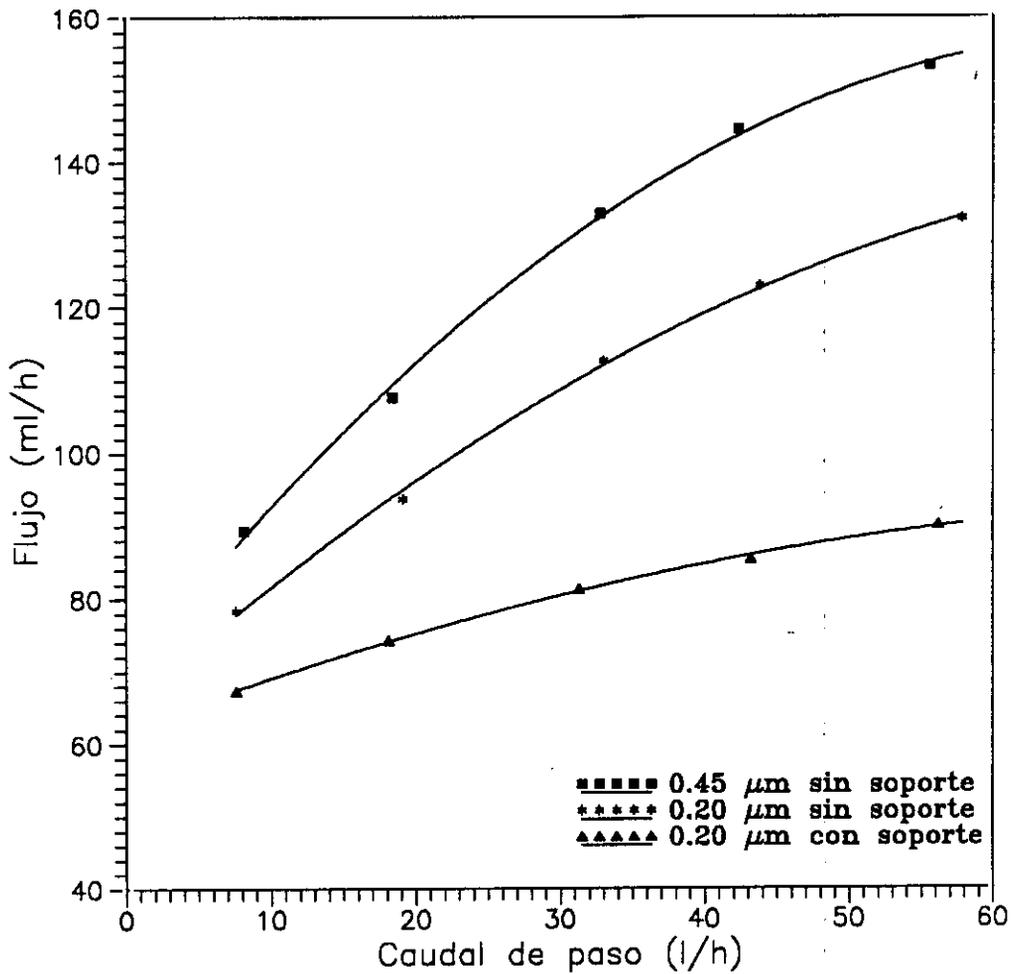


Figura 4.12: Influencia del caudal de paso a través de la célula en el flujo de volumen de destilado, para los diferentes tipos de membrana de PTFE. Sacarosa $C_0=150$ g/l. $V_c=1$ l, $t_m = 35^\circ\text{C}$, $\Delta t = 25^\circ\text{C}$, n^o de juntas que forman el "gap" = 2.

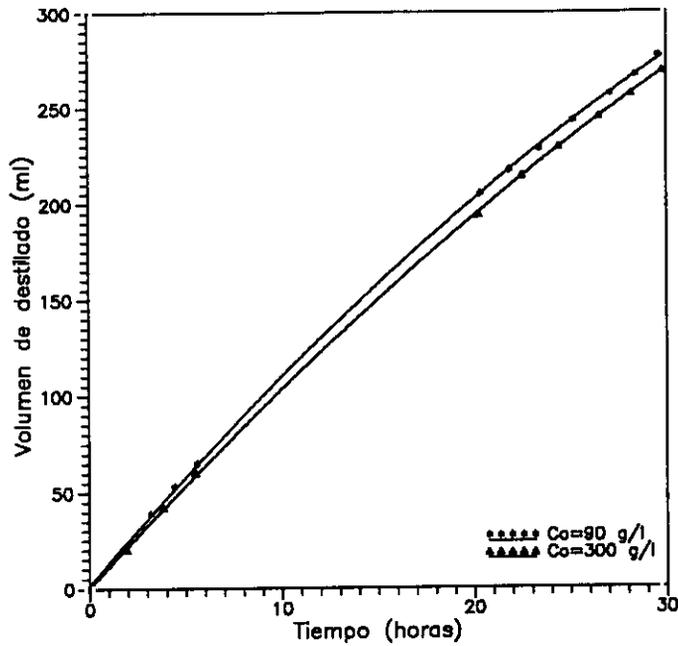


Figura 4.13: Evolución del volumen de destilado con el tiempo para diferentes concentraciones iniciales de sacarosa. Membranas PV22, n^o de juntas = 1, $t_f = 4^\circ\text{C}$, $t_c = 16.4^\circ\text{C}$, caudal de paso por la célula: 54 l/h.

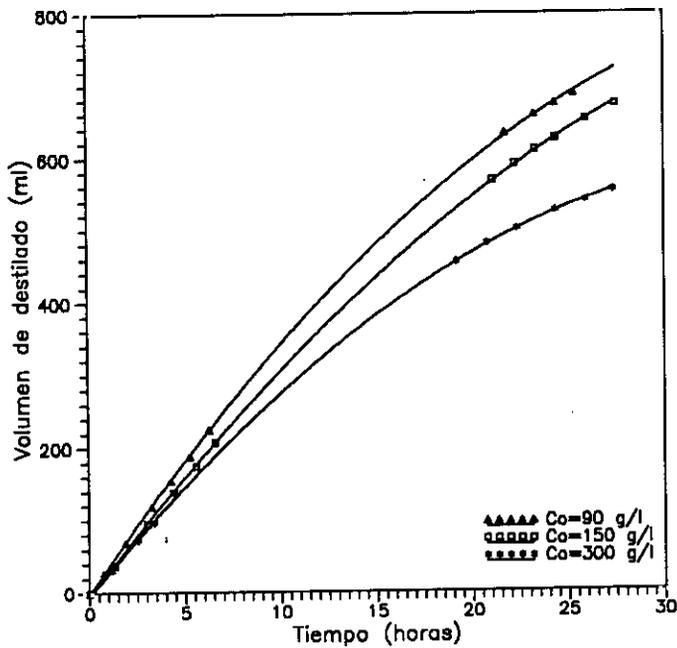


Figura 4.14: Volumen de destilado en función del tiempo, para disoluciones de sacarosa con diferente concentración inicial. Membranas PT20. Caudal de paso por la célula 54 l/h, n^o de juntas = 2, $t_c = 17.6^\circ\text{C}$, $t_f = 3.9^\circ\text{C}$.

mentación, sino cuadrático, a partir del ajuste se obtuvo el flujo, que disminuía linealmente con el tiempo, particularizándose para $t=8$ h y se comprobó que, para ese tiempo, el flujo disminuía a medida que aumentaba la concentración inicial, pero no de forma lineal. El mismo comportamiento se observó para las otras membranas.

4.2.3 Influencia del tipo de membrana

Se realizaron medidas variando el tipo de membrana en condiciones experimentales parecidas. En la figura 4.15 aparece la evolución del volumen de destilado con el tiempo para dos tipos de membranas, PV22 y PV45. Dicha evolución resultó ser de tipo cuadrático. Se observa que se obtienen mayores flujos de destilado para la membrana con mayor tamaño de poro (PV45), a pesar de que la diferencia de temperaturas es ligeramente menor.

También se realizaron experimentos con las diferentes membranas de PTFE, suministradas por la casa Gore. En ellos la temperatura del alimento se mantuvo en 25.1°C , la temperatura de la placa fría se fijó en 4.3°C y el flujo de paso del alimento fue de 48 l/h. Se observó que, en el transcurso de las ocho horas que duraron los experimentos, el volumen del destilado frente al tiempo presentaba un comportamiento lineal, lo que indicó que el flujo de volumen del destilado fue constante. En la figura 4.16 aparece la evolución del volumen del destilado con el tiempo para cada tipo de membrana. De la observación de dicha figura podemos inferir que se obtuvieron flujos de volumen del destilado mayores para las membranas de tamaño de poro $0.45\ \mu\text{m}$ sin soporte que para los dos tipos de membranas de $0.20\ \mu\text{m}$, y entre las de $0.20\ \mu\text{m}$ los flujos mayores se obtuvieron para las membranas sin soporte.

Los coeficientes de correlación obtenidos en los ajustes, para los datos correspondientes a las primeras ocho horas fueron superiores a 0.999 para un número de al menos nueve puntos. En la tabla 4.7 se encuentran recogidos los valores de los flujos de volumen del destilado calculados para cada uno de los tipos de membrana, junto con los errores estándares correspondientes.

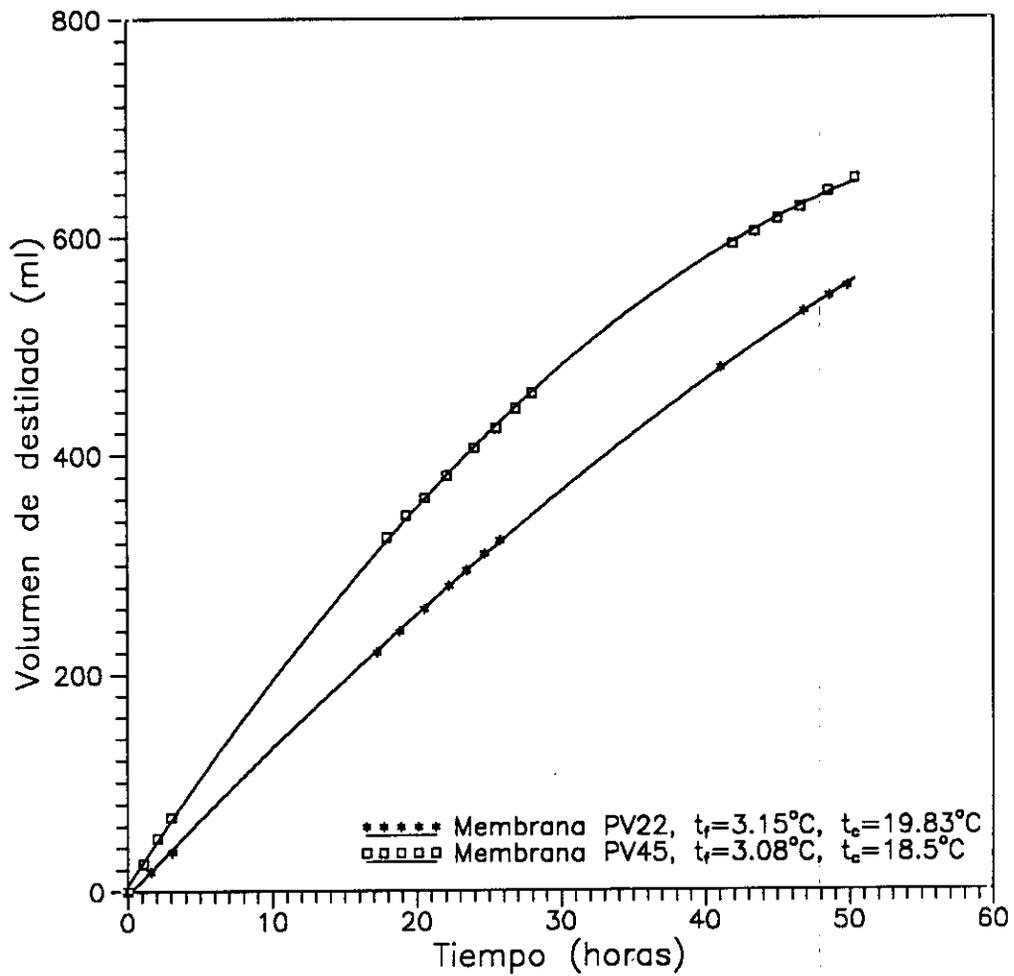


Figura 4.15: Volumen de destilado en función del tiempo, para los dos tipos de membrana de PVDF. Alimento: disolución de sacarosa, $C_0=150$ g/l. Caudal de paso por la célula: 54 l/h, n° de juntas = 2, $V_c=1$ l.

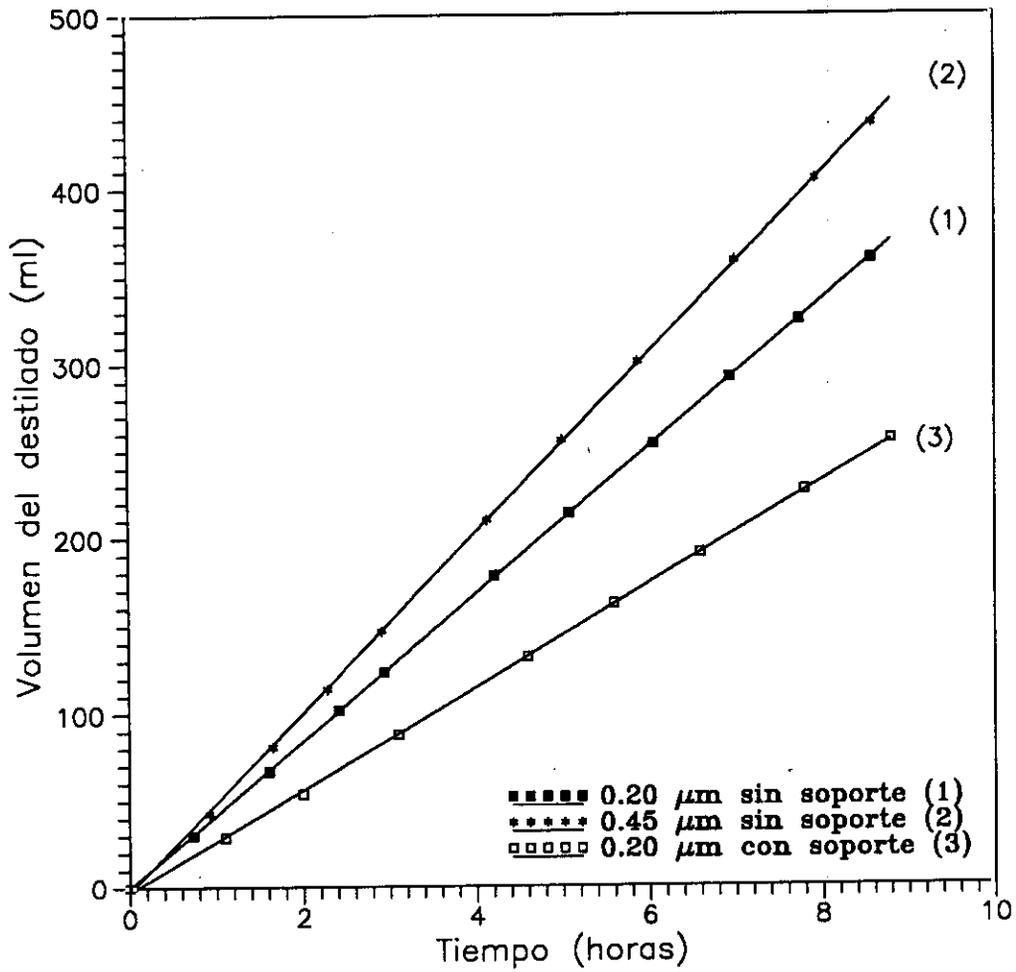


Figura 4.16: Volumen de destilado en función del tiempo. Disolución de sacarosa en agua, $C_0 = 150$ g/l, n° de juntas que forman el "gap" = 2, flujo de paso 48 l/h. Membranas de PTFE, $t_f = 4.3^{\circ}\text{C}$, $t_c = 25.1^{\circ}\text{C}$.

Tabla 4.7: Flujo de volumen de destilado para las diferentes membranas de PTFE.

Membranas	$N(\text{ml/h})(\pm SE)$
PTFE 0.20 μm sin soporte	42.04(± 0.04)
PTFE 0.45 μm sin soporte	51.02(± 0.12)
PTFE 0.20 μm con soporte	29.99(± 0.12)

4.2.4 Efecto de la longitud del poro

Para estudiar el efecto de la longitud del poro se colocaron dos membranas juntas, realizándose medidas así y con una sola membrana. Los resultados aparecen representados en la figura 4.17. La evolución del volumen de destilado con el tiempo resultó ser cuadrática. A la vista de estos resultados se puede afirmar que se obtienen mayores flujos de volumen del destilado con una sola membrana, a pesar de tener una diferencia de temperaturas ligeramente más pequeña, como puede comprobarse. Las mismas medidas se realizaron para otras dos concentraciones iniciales, 90 y 150 g/l, obteniéndose resultados completamente análogos.

4.2.5 Colocación de dos células en serie

Se examinaron los efectos en el proceso de destilación de la colocación de dos células en serie, una a continuación de la otra y ambas del mismo tamaño. Estas dos células fueron la de latón y la de acero inoxidable. Se midió el volumen de destilado obtenido en cada una de las células por separado. El esquema del dispositivo experimental es el representado en la figura 2.4. Se realizaron medidas para tres concentraciones iniciales diferentes. En la figura 4.18 aparece la evolución del volumen de destilado con el tiempo para las tres concentraciones empleadas y para la célula de latón, que estaba situada a la izquierda. Se obtuvieron los flujos más altos para las menores concentraciones iniciales. En general, se observa que el flujo no es constante en el tiempo sino que va disminuyendo de forma cuadrática.

En la figura 4.19 se ha comparado la evolución del volumen de destilado con el tiempo para las dos células, y para la concentración inicial de 90 g/l. El flujo obtenido en la célula de latón fue superior al obtenido en la de acero

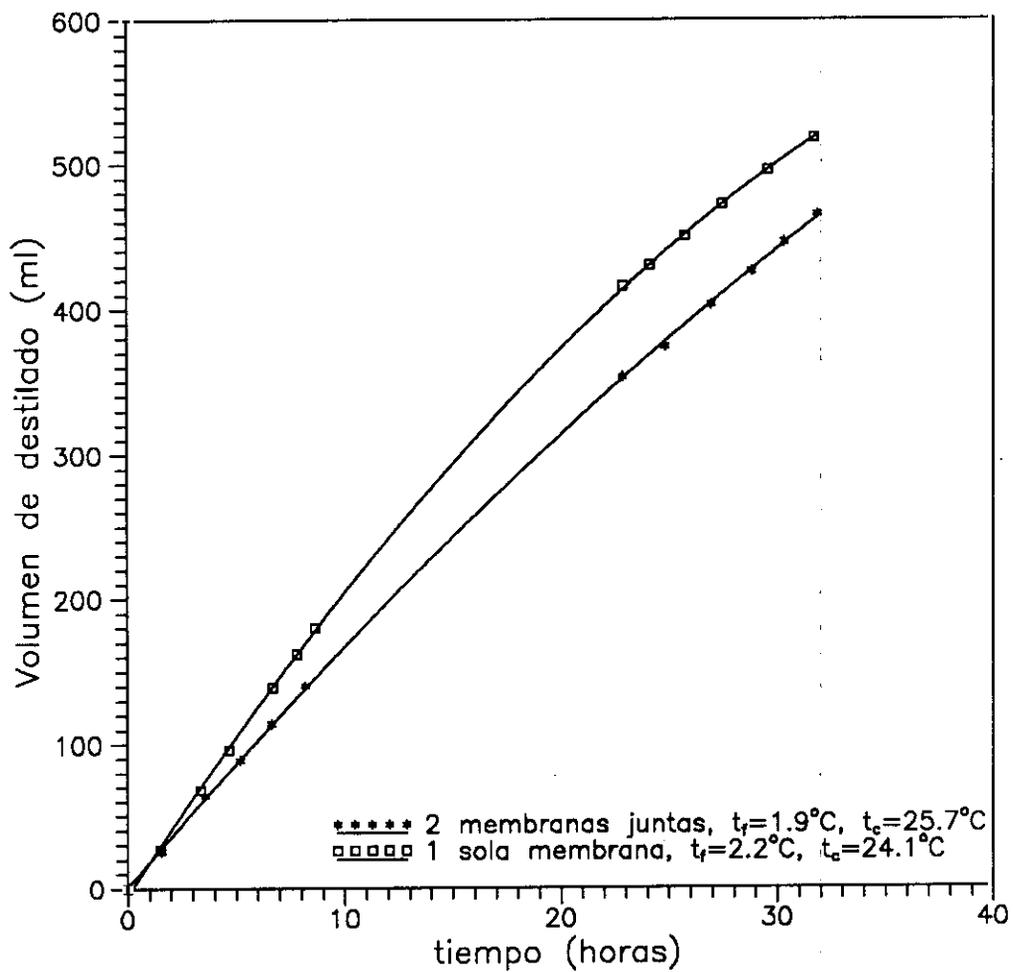


Figura 4.17: Evolución del volumen de destilado con el tiempo para diferentes longitudes de poro (colocando una sola membrana o dos juntas), disoluciones de sacarosa con $C_0=300$ g/l, membranas PV22, caudal de paso por la célula 54 l/h, n° de juntas=2, $V_c=1$ l.

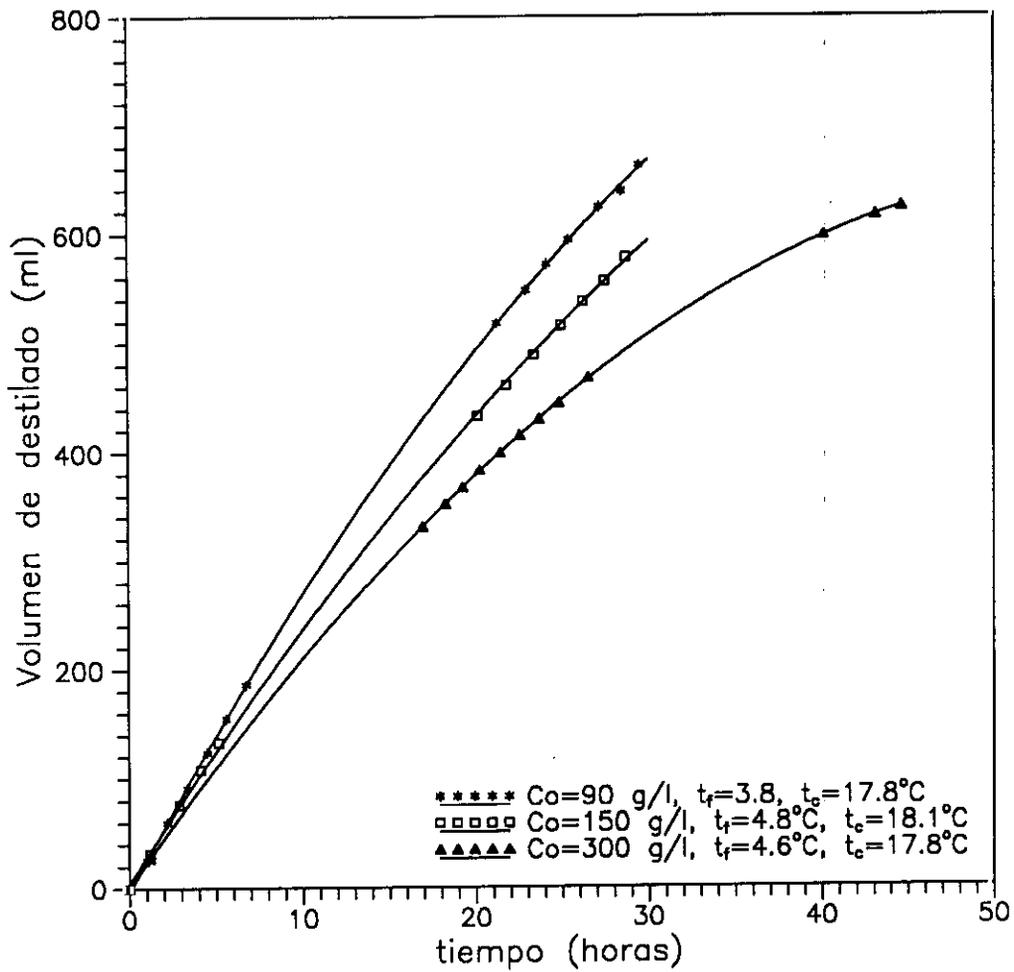


Figura 4.18: Evolución del volumen de destilado con el tiempo, para diferentes concentraciones iniciales de sacarosa y con dos células colocadas en serie. Membranas PV45, caudal de paso por las células 54 l/h, n^o de juntas = 2, $V_c=2$ l. Célula de la izquierda en la figura 2.4.

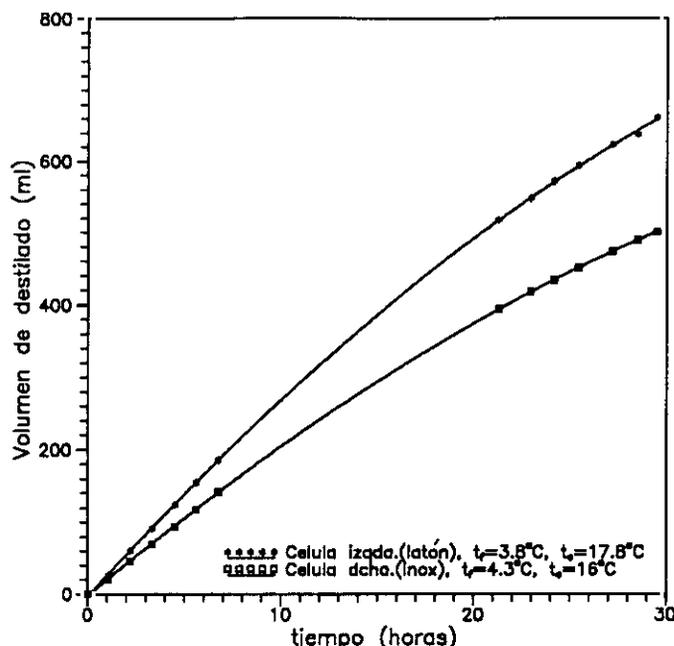


Figura 4.19: Evolución del volumen de destilado con el tiempo para cada una de las células, cuando se colocaban en serie. Disoluciones de sacarosa, $C_0=90$ g/l. Membranas PV45, caudal de paso por las células 54 l/h, n° de juntas = 2, $V_c=2$ l.

inoxidable. El mismo comportamiento se observó al trabajar con las otras concentraciones iniciales. La razón debe residir en el diseño y la naturaleza de la célula y en los, ligeramente diferentes, valores de Δt . Por ese motivo, se trabajó siempre con la célula de latón en las medidas con “gap” de aire, pues era más eficaz en el proceso.

4.2.6 Efecto del espesor del “gap”

Otro de los parámetros estudiados fue el espesor del “gap” ([Izqu 95]). Para ello se realizó una serie de experimentos en los cuales la temperatura del alimento se mantuvo en 25.8°C , la temperatura de la placa de condensación se fijó a 3.2°C , el flujo de paso del alimento en este caso fue constante e igual a 47 l/h y el n° de juntas de teflón empleadas se varió entre 1 y 4, en pasos de 1, cada junta tenía un espesor de 1 mm. En estos experimentos el volumen del destilado en función del tiempo presentaba un comportamiento lineal durante las ocho primeras horas de experimentación, lo que indicó que el flujo de volumen del destilado era constante en dicho intervalo temporal. En las horas

siguientes el flujo de volumen del destilado disminuía ligeramente, aun cuando se mantenían aproximadamente constantes los demás parámetros. Esto implicó que el flujo era menor a medida que aumentaba la concentración del alimento, al disminuir la presión de vapor. Se hizo una estimación de dicha disminución para el caso en que sólo una junta constituía el "gap", y resultó que se producía una disminución aproximada del flujo a través de la membrana del 13% cuando la concentración del alimento pasaba del 14 al 35% en peso. Los flujos de volumen del destilado, considerando sólo las ocho primeras horas, se muestran en la tabla 4.8, en ella aparecen también los errores estándares obtenidos de los ajustes. Los coeficientes de correlación fueron siempre superiores a 0.99 para un número mínimo de nueve puntos.

Tabla 4.8: Valores del flujo de volumen de destilado para diferente nº de juntas constituyendo el "gap".

nº de juntas que forman el "gap" (mm)	$N(\text{ml/h})(\pm SE)$
1	24.36(± 0.04)
2	21.16(± 0.05)
3	15.87(± 0.13)
4	11.50(± 0.18)

En la figura 4.20 se ha representado el flujo de volumen de destilado frente al número de juntas. El ajuste del flujo de volumen del destilado frente al número de juntas empleado para formar el "gap" daba una dependencia de tipo lineal, con pendiente negativa y coeficiente de correlación de 0.99.

4.2.7 Influencia de la temperatura media y de la diferencia de temperaturas

En una serie de experimentos se mantuvieron constantes el flujo de paso del alimento ($v = 4.72$ cm/s) y la temperatura de la placa fría (20°C), variándose la temperatura del alimento (desde 25 a 50°C, en pasos de 5°C). Estudios de este tipo los realizaron otros autores tales como Drioli et al. ([Driopre]). En todos los casos estudiados, el volumen del destilado en función del tiempo presentó un comportamiento lineal durante el tiempo de experimentación, que fue de aproximadamente ocho horas, lo que nos indicó que el flujo de volumen del

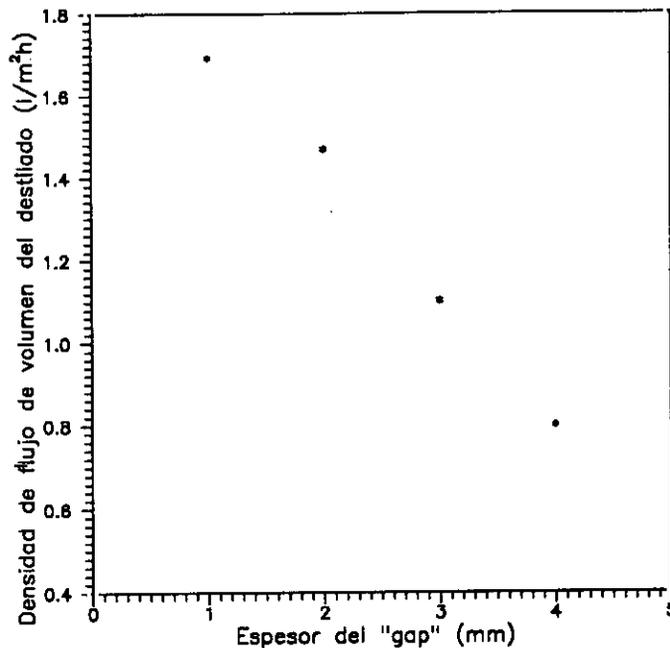


Figura 4.20: Influencia del n^o de juntas que constituyen el "gap" en la densidad de flujo de volumen de destilado. Disolución de sacarosa en agua, $C_0=150$ g/l. Membranas PV22, flujo de paso por la célula 47 l/h, $t_c = 25.8^\circ\text{C}$, $t_f = 3.2^\circ\text{C}$.

destilado era constante. La figura 4.21 muestra el flujo de volumen del destilado en función de la temperatura del alimento. El ajuste de los datos a una función cuadrática, tanto para el alimento de concentración 90 g/l de sacarosa como para el agua destilada, da valores para el coeficiente de correlación, R^2 , superiores a 0.999 para seis observaciones.

En otra serie de experimentos se repitieron los anteriores, pero con un flujo de paso mayor ($v = 10.12$ cm/s), en este caso sólo se midió para tres valores diferentes de la temperatura del alimento. También en estos experimentos la dependencia del volumen de destilado con el tiempo era lineal durante el periodo de experimentación, que fue de aproximadamente ocho horas. Los valores de R^2 de los ajustes realizados fueron superiores a 0.999 en todos los casos, para al menos nueve puntos.

En la tabla 4.9 aparecen los valores del flujo de volumen del destilado obtenidos para cada uno de los experimentos de estas dos últimas series. Los valores que se muestran entre paréntesis son los errores estándares obtenidos de los ajustes. N es el flujo de volumen de destilado y v la velocidad de paso.

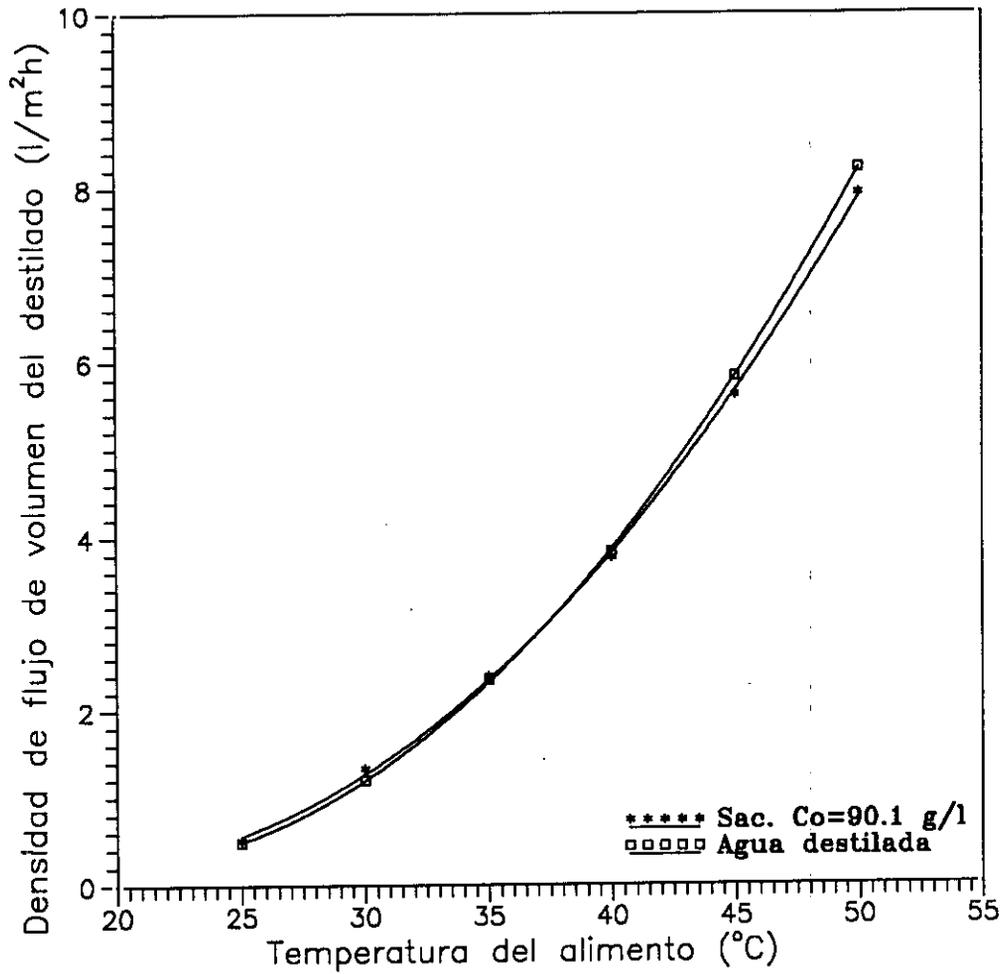


Figura 4.21: Efecto de la temperatura del alimento en la densidad de flujo de volumen de destilado, para diferentes disoluciones alimento. Membranas PV22, velocidad de paso por la célula 4.72 cm/s, n^o de juntas = 2, t_f = 20°C.

En la tabla se ve que los flujos de volumen del destilado obtenidos con mayor flujo de paso fueron superiores a los encontrados con menor flujo de paso, para la misma temperatura. Análogos resultados se observaron para las diferentes temperaturas estudiadas.

Tabla 4.9: Valores del flujo de volumen de destilado para diferentes temperaturas del alimento.

Disolución alimento	$t_{alimento}$ (°C)	t_{fria} (°C)	v (cm/s)	N (ml/h) ($\pm SE$)
Agua destilada	25	20	4.72	7.02(± 0.03)
Agua destilada	30	20	4.72	17.17(± 0.06)
Agua destilada	35	20	4.72	33.81(± 0.06)
Agua destilada	40	20	4.72	55.26(± 0.07)
Agua destilada	45	20	4.72	83.92(± 0.07)
Agua destilada	50	20	4.72	118.3(± 0.3)
Sacarosa Co=90 g/l	25	20	4.72	7.381(± 0.015)
Sacarosa Co=90 g/l	30	20	4.72	19.2(± 0.04)
Sacarosa Co=90 g/l	35	20	4.72	34.49(± 0.06)
Sacarosa Co=90 g/l	40	20	4.72	54.2(± 0.5)
Sacarosa Co=90 g/l	45	20	4.72	80.86(± 0.17)
Sacarosa Co=90 g/l	50	20	4.72	114.2(± 0.4)
Agua destilada	30	20	10.12	23.53(± 0.04)
Agua destilada	40	20	10.12	67.9(± 0.3)
Agua destilada	50	20	10.12	157.02(± 0.16)
Sacarosa Co=90 g/l	30	20	10.12	23.04(± 0.04)
Sacarosa Co=90 g/l	40	20	10.12	68.88(± 0.09)
Sacarosa Co=90 g/l	50	20	10.12	140.3(± 0.3)

Se hizo también un estudio sistemático de la influencia de la diferencia de temperaturas y de la temperatura media. Para cada temperatura media se variaba Δt . Este estudio se realizó para las membranas de PTFE: PTS20, PT20 y PT45. Los flujos obtenidos permanecieron constantes en el tiempo que duraron los experimentos, que fue de ocho horas aproximadamente. Los coeficientes de correlación obtenidos fueron siempre superiores a 0.99 para un mínimo de nueve puntos. Los valores de los flujos para cada uno de los tipos de membrana se han representado en las figuras: 4.22, 4.23 y 4.24. Para cada temperatura media se observó que el comportamiento era lineal con la diferencia de temperaturas.

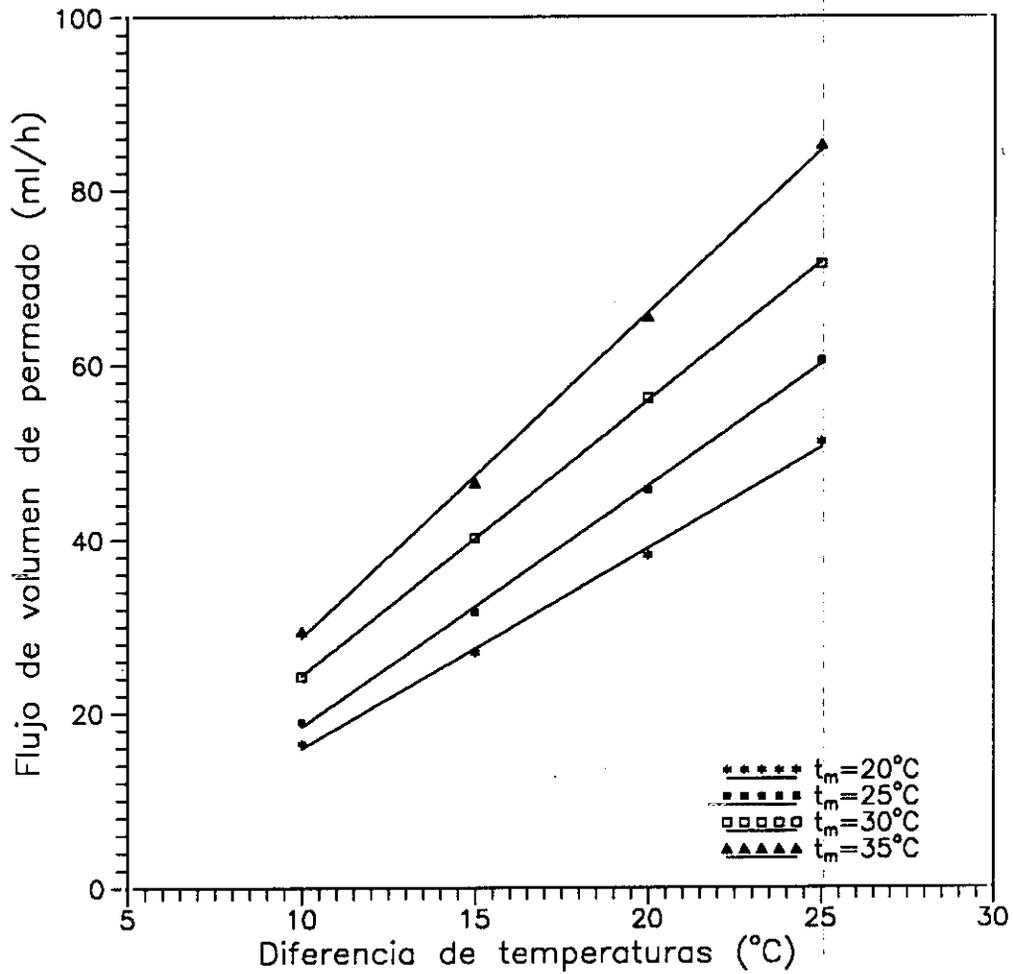


Figura 4.22: Influencia de la diferencia de temperaturas impuesta en el flujo de volumen de permeado para diferentes temperaturas medias. Sacarosa en agua de $C_0=150$ g/l. Membranas PTS20. Flujo de paso 43.3 l/h, n^o de juntas=2.

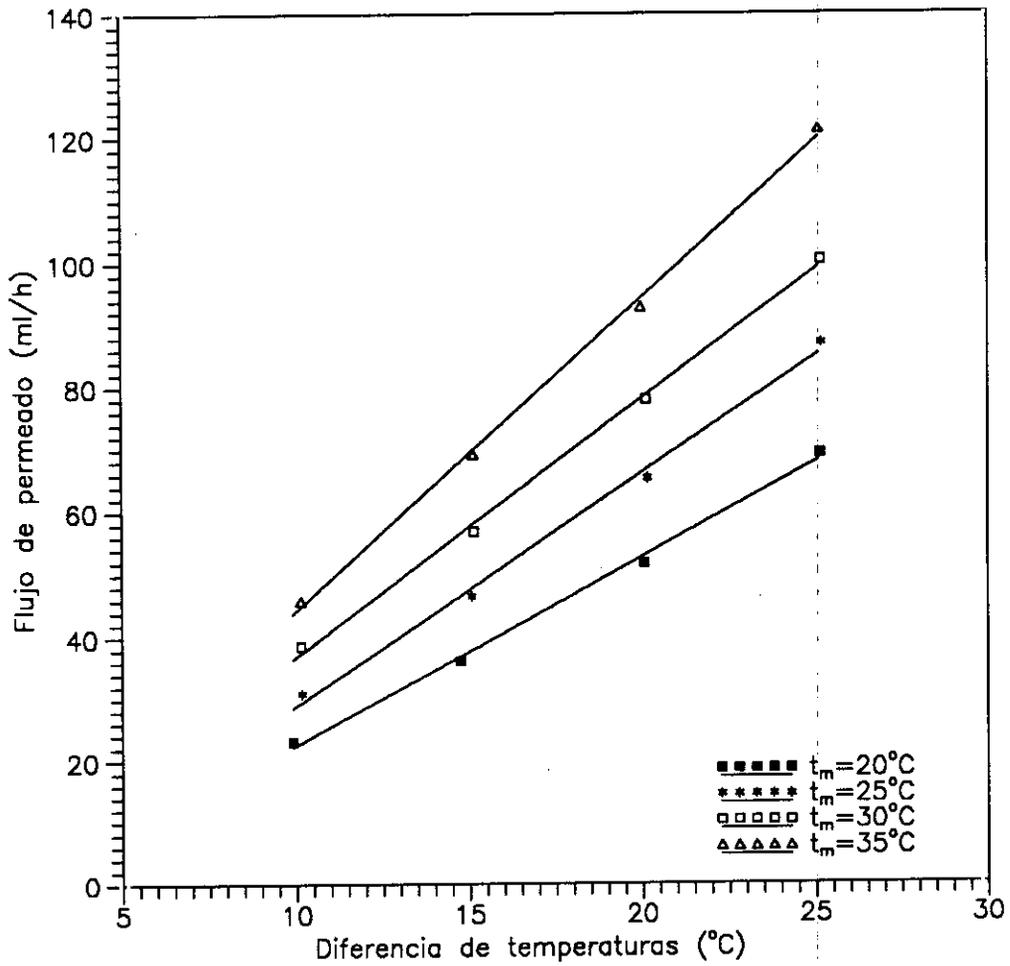


Figura 4.23: Influencia de la diferencia de temperaturas impuesta en el flujo de volumen de permeado para diferentes temperaturas medias. Disoluciones de sacarosa de $C_0=150$ g/l. Membranas PT20. Flujo de paso por la célula de 45.8 l/h, n° de juntas=2.

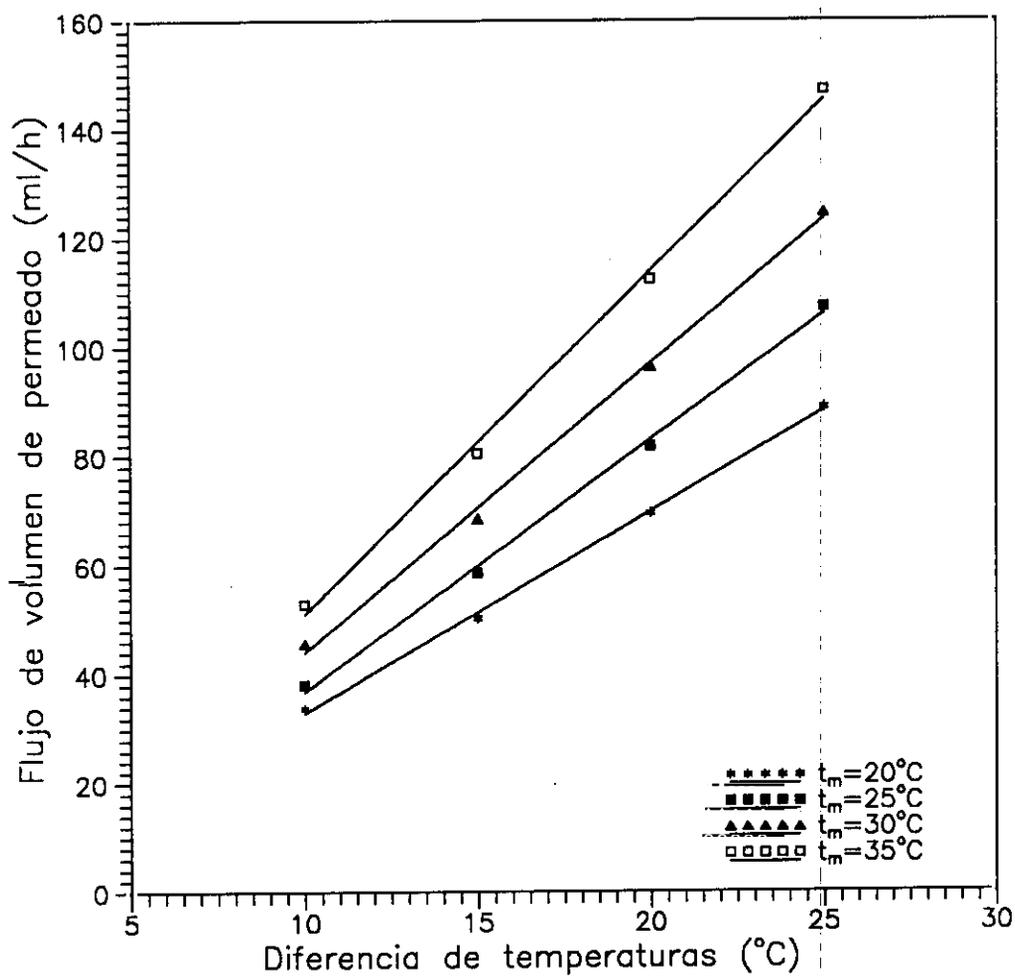


Figura 4.24: Influencia de la diferencia de temperaturas impuesta en el flujo de volumen de permeado para diferentes temperaturas medias. Sacarosa en agua de $C_0=150\text{g/l}$. Membranas PT45. Flujo de paso 42.9 l/h , nº de juntas que forman el "gap" = 2.

4.2.8 Influencia de la apertura o cierre a la atmósfera de los tubos superiores de la región de "gap"

También se realizó un estudio de la influencia de la apertura o cierre a la atmósfera de los tubos superiores en la zona de la placa fría. Los resultados se muestran en la figura 4.25. En ella se aprecia que con los tubos abiertos a la atmósfera disminuye muy ligeramente el flujo de volumen del destilado, resultado que cabría esperar, ya que la mayor presencia de aire produce un aumento de la resistencia al transporte.

4.2.9 Estudio del envejecimiento

Finalmente se hizo un estudio para ver la influencia del envejecimiento de la membrana en los flujos obtenidos. Se realizaron medidas durante un tiempo aproximado de un mes. Cada día se tomaban varias medidas del volumen de destilado que, durante el tiempo de experimentación, aproximadamente ocho horas, variaba de forma lineal. A partir de la pendiente de esa recta se obtenía el valor del flujo correspondiente a cada día.

En la figura 4.26 se muestra el flujo de volumen de destilado obtenido en función de los días transcurridos. Aparentemente no se aprecia una disminución en el flujo. Entre los días 15 y 20 se observa un salto durante el cual no se realizaron medidas debido a un desafortunado accidente en el laboratorio, hecho que pudo influir en las posteriores medidas.

Para realizar un estudio un poco más exhaustivo, se procedió a dividir los experimentos en dos tandas, antes y después del accidente, y estudiar cada tramo por separado. Cada uno de ellos se ajustó a una recta y en cualquiera de ellos se obtuvo que estadísticamente la pendiente no era diferente de cero, lo mismo se encontró cuando se trataban juntos todos los experimentos. A continuación se procedió a comparar las ordenadas en el origen para cada tramo como indican Bhattacharyya y Johnson ([Bhat 77], pag. 364), y también se obtuvo que no eran significativamente diferentes. Por todo ello, puede concluirse que, en el transcurso de aproximadamente un mes, no se observan cambios que puedan deberse a un envejecimiento de la membrana, ésta mantiene sus propiedades íntegramente, al menos dentro de los errores experimentales de nuestros resultados. Sin embargo, en las fotografías 2.7 y 2.8, capítulo 2 (Dis-

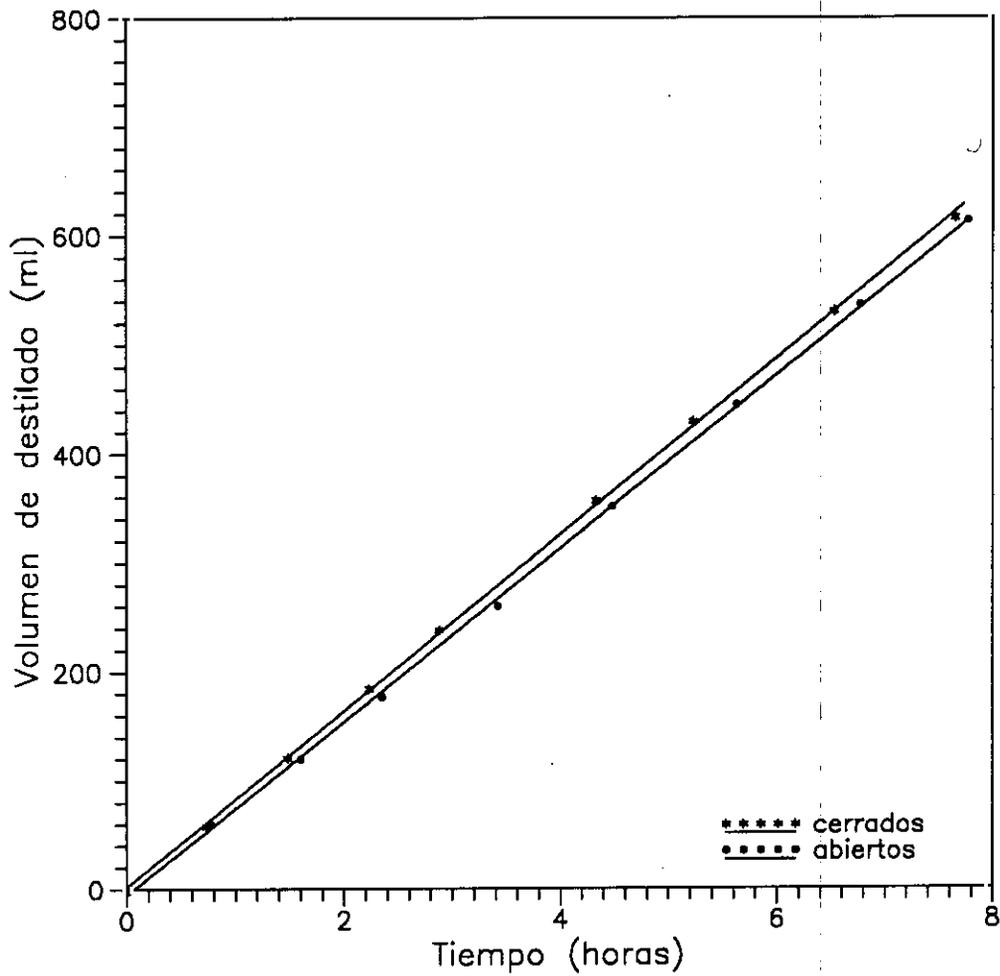


Figura 4.25: Evolución temporal del volumen de destilado, con los tubos superiores de la zona de "gap" abiertos o cerrados a la atmósfera. Caudal de paso por la célula 47 l/h. 2 membranas PTS20. Célula de latón. $t_f = 17.5^\circ\text{C}$, $t_c = 42.5^\circ\text{C}$. Sacarosa en agua de $C_0 = 150 \text{ g/l}$. $V_c = 1 \text{ l}$, n° de juntas que forman el "gap" = 2.

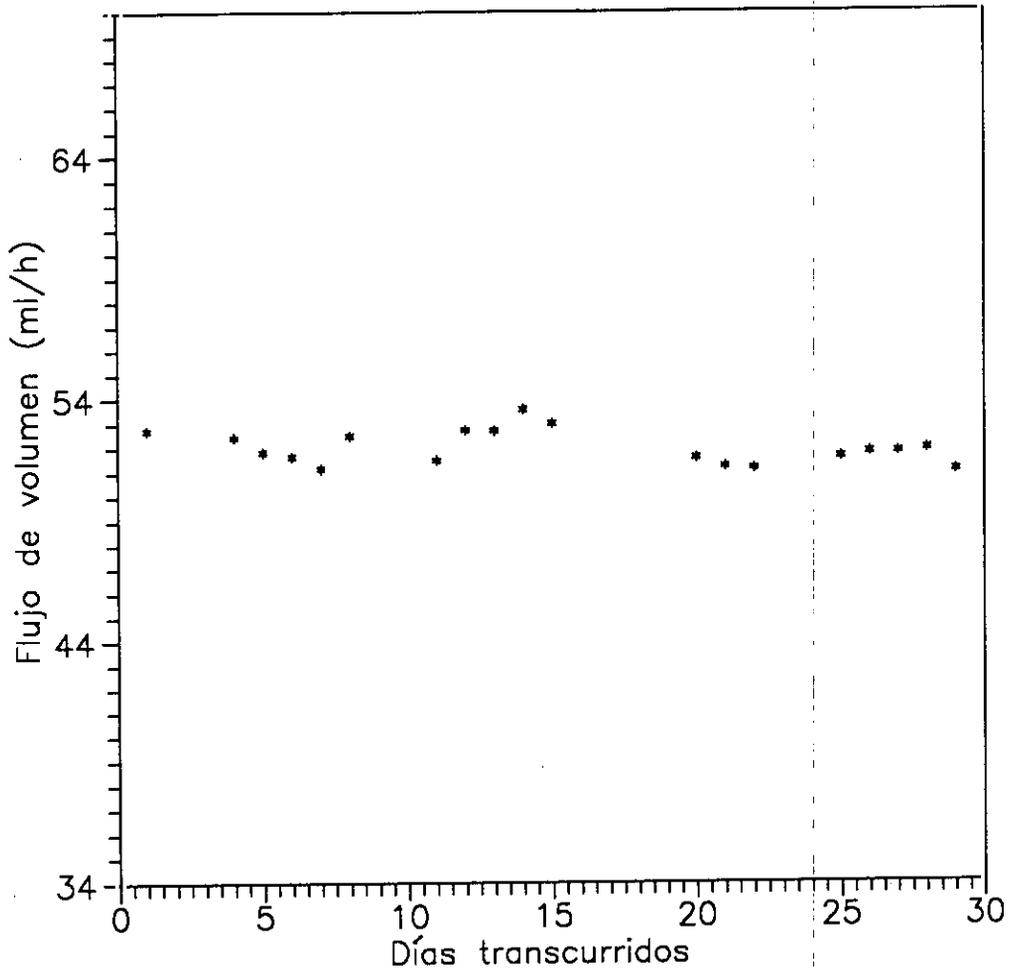


Figura 4.26: Evolución del flujo de volumen de destilado con los días transcurridos. Caudal de paso por la célula 47 l/h. Sacarosa en agua, $C_0=150$ g/l, $t_c = 40^\circ\text{C}$, $t_f = 20^\circ\text{C}$, dos membranas PTS20, n° de juntas = 2.

positivo experimental y métodos de medida), se observa que la estructura de la membrana ha sido cubierta por la sacarosa, este depósito debió tener lugar posteriormente cuando se secó.

4.3 Medidas realizadas con zumo de naranja

Se realizaron medidas con zumo de naranja natural, partiendo de un concentrado de zumo suministrado por Zumos Vital (Gandía), manteniendo fija la diferencia de temperaturas y variando la temperatura media. Las mismas medidas se realizaron con "gap" de aire, colocando dos juntas de teflón, y con el sistema en contacto directo. Los flujos obtenidos con contacto directo fueron mayores, como cabía esperar, pues el gradiente efectivo fue mayor.

Todas las medidas se realizaron con $\Delta t = 20^\circ\text{C}$ y las membranas empleadas fueron del tipo PT20. Los valores de los flujos de volumen de destilado obtenidos, junto con sus errores estándares entre paréntesis, aparecen recogidos en la tabla 4.10. Se comprobó que durante el tiempo que duró cada medida, unas ocho horas, el flujo permanecía aproximadamente constante. A partir de la variación temporal del volumen en los depósitos se obtuvo el flujo de volumen de destilado. Los coeficientes de correlación del ajuste fueron siempre superiores a 0.99 para al menos nueve puntos. En las figuras 4.27 y 4.28 aparece la evolución del flujo de volumen de destilado con el tiempo para cada una de las medidas realizadas.

Tabla 4.10: Valores del flujo de volumen de destilado en ml/h para diferentes temperaturas medias. (*) Son los valores obtenidos con concentrados de zumos diluidos con agua del grifo. Los otros valores se refieren a alimentos obtenidos diluyendo el zumo con agua destilada.

Modalidad	$t_m = 25^\circ\text{C}$	$t_m = 30^\circ\text{C}$	$t_m = 35^\circ\text{C}$
Contacto directo	127.1(± 1.5)	176(± 3)	(*)148(± 3)
"gap" con dos juntas	64.58(± 0.13)	100.8(± 0.8)	(*)90.17(± 0.16)

Se obtuvieron flujos mayores al aumentar la temperatura media cuando se usó agua destilada para diluir el concentrado de zumo de naranja en ambos

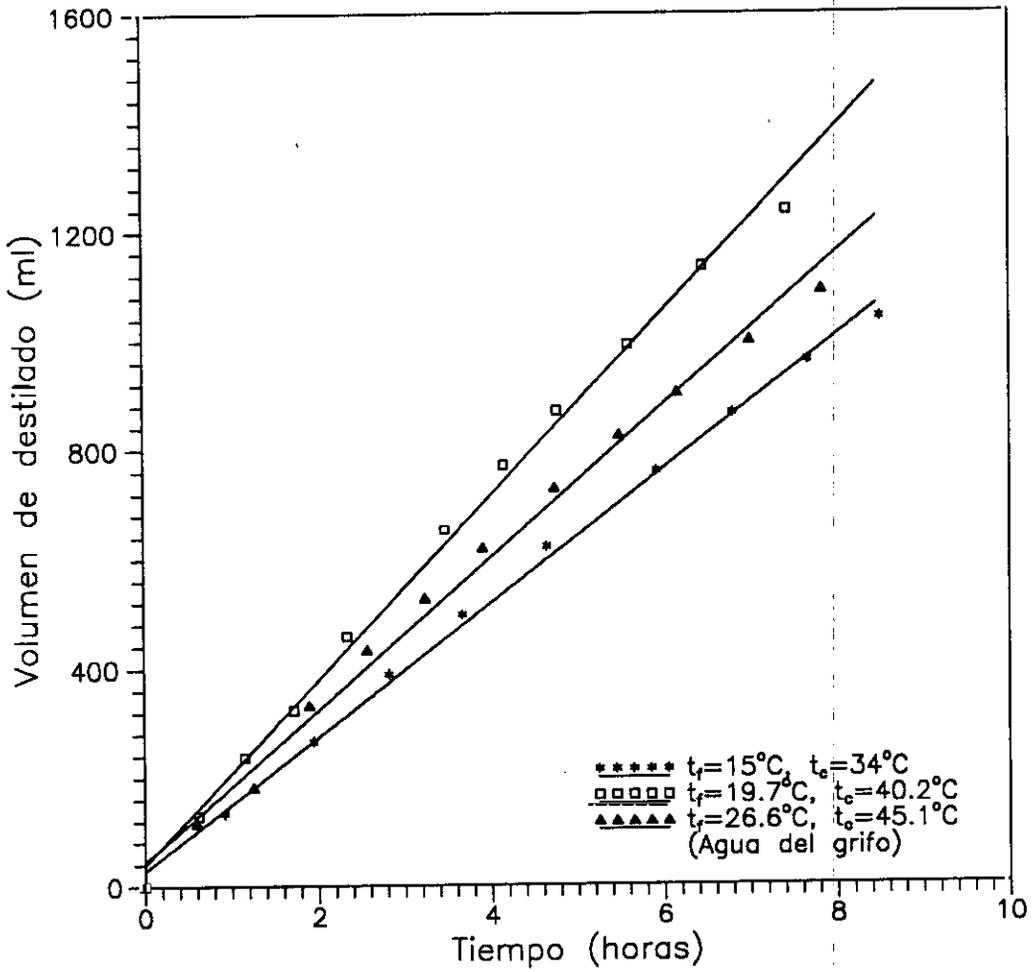


Figura 4.27: Evolución del volumen de destilado con el tiempo para experimentos realizados con zumo de naranja de $C_o=10^\circ\text{Brix}$. Membranas PT20. Flujo de paso 1 l/min. Contacto directo. $V_c=1.6$ l, $V_f=1.2$ l.

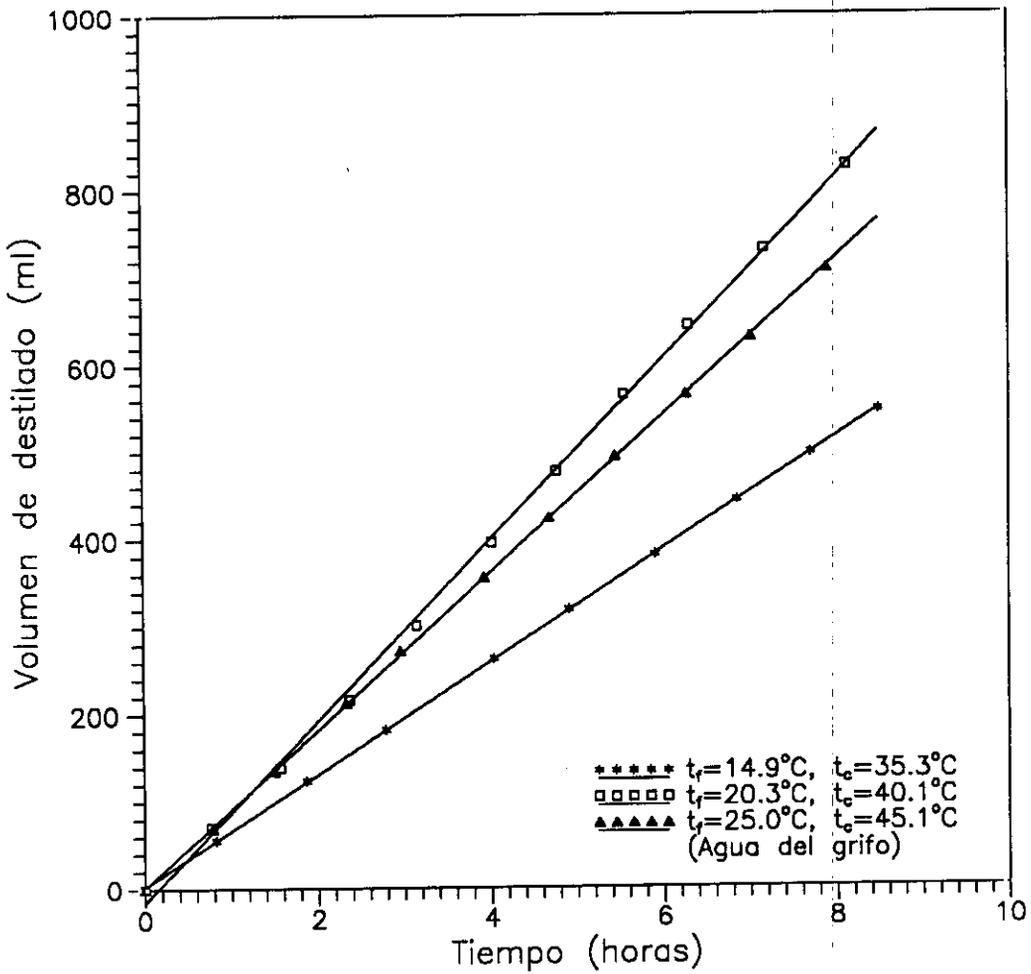


Figura 4.28: Evolución del volumen de destilado con el tiempo para experimentos con zumo de naranja de $C_o=10^\circ\text{Brix}$. Membranas PT20. Flujo de paso 1 l/min, n° de juntas que constituyen el "gap" = 2. $V_c=1.6$ l.

casos. Sin embargo, para ambos casos, las medidas realizadas a la temperatura media de 35°C dieron flujos menores que los obtenidos a la temperatura media de 30°C; y ello tiene su explicación en el hecho de que el agua empleada para diluir el zumo en ese caso no era destilada, sino agua del grifo, que contenía mayor concentración de sales disueltas, etc., y este hecho, influyó en la disminución de flujo, debida a una reducción de las presiones de vapor producida por la mayor concentración de sales.

Capítulo 5

Aplicación de modelos a resultados experimentales

Algunos de los resultados obtenidos se han interpretado empleando diferentes modelos, que pueden explicar el mecanismo de transporte que tiene lugar a través de la membrana o del "gap" de aire. Para poder aplicar los diferentes modelos es preciso conocer las temperaturas en las interfases líquido-vapor, por ello ha sido preciso previamente estudiar la polarización de temperaturas, y para esto fue necesario determinar los coeficientes de transmisión de calor desde el seno de la disolución a la superficie de la membrana y en la película de condensación en su caso. Estos coeficientes de película han sido estimados por diferentes métodos y correlaciones que se indican a continuación con detalle.

5.1 Tratamiento de los datos con contacto directo

5.1.1 Ajustes

Como ya se vio en el capítulo anterior, en el apartado dedicado a las medidas con contacto directo, se realizaron varias series de medidas con la membrana PTS20 variando la temperatura media y la diferencia de temperaturas de un modo sistemático. En primer lugar con la célula de latón y posteriormente con la célula de acero inoxidable.

Los valores de los flujos obtenidos con contacto directo, para cada una de las células, fueron ajustados a una recta, como se indicó en el capítulo 3 (Fundamento teórico), ecuación 3.32, obteniéndose para cada una de ellas valores del coeficiente de correlación superiores a 0.95 para 16 puntos, indicando que el ajuste era satisfactorio. Los valores de los coeficientes obtenidos de dichos ajustes, así como el coeficiente de transferencia de masa C y el de transmisión de calor h , con sus errores estándares correspondientes, se recogen en la tabla 5.1. En las figuras 5.1 y 5.2 aparece la representación gráfica de los ajustes realizados.

Tabla 5.1: Coeficientes de los ajustes a la ecuación 3.32 obtenidos con la membrana PTS20, junto con sus errores estándares, para una concentración inicial de sacarosa de 150 g/l y sistema con contacto directo.

Célula	$1/h$ (m^2K/W)	$(1 + k_m/\delta \cdot h)/C$ (m^2sPa/kg)	C ($kg / m^2 s$)	h ($W / m^2 K$)
Latón	$1.38(\pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$9.6(\pm 0.9) \cdot 10^5$	$13.8(\pm 1.5) \cdot 10^{-7}$	$72(\pm 8) \cdot 10$
Acero inoxidable	$1.98(\pm 0.23) \cdot 10^{-3}$	$16.3(\pm 1.1) \cdot 10^5$	$9.0 (\pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$51(\pm 6) \cdot 10$

En la otra serie de medidas (con la temperatura media constante) en contacto directo, con la célula de latón y las membranas PV45, fue imposible realizar los ajustes a la ecuación 3.32, dado que en ellos la variable independiente era una constante al serlo la temperatura media, lo que impidió obtener el coeficiente h .

Se han realizado diferentes tentativas de separar las contribuciones correspondientes a los distintos mecanismos de transporte que pueden tener lugar a través de la membrana (difusión Knudsen, difusión en película estancada y flujo de Poiseuille) mediante diferentes programas de ajuste. Sin embargo, ha sido imposible separar de manera concisa y clara cada uno de ellos, pues los valores obtenidos de los parámetros no eran estadísticamente significativos y si lo eran, no eran aceptables físicamente; por ejemplo, se obtenían valores negativos de las permeabilidades.

Uno de los programas de ajuste empleados consistió en aplicar la ecuación 3.50, en la que se tomaban como parámetros de ajuste a, b, h y D_{ef} . Para establecer los rangos en que se debían variar estos parámetros, se estimaron unas

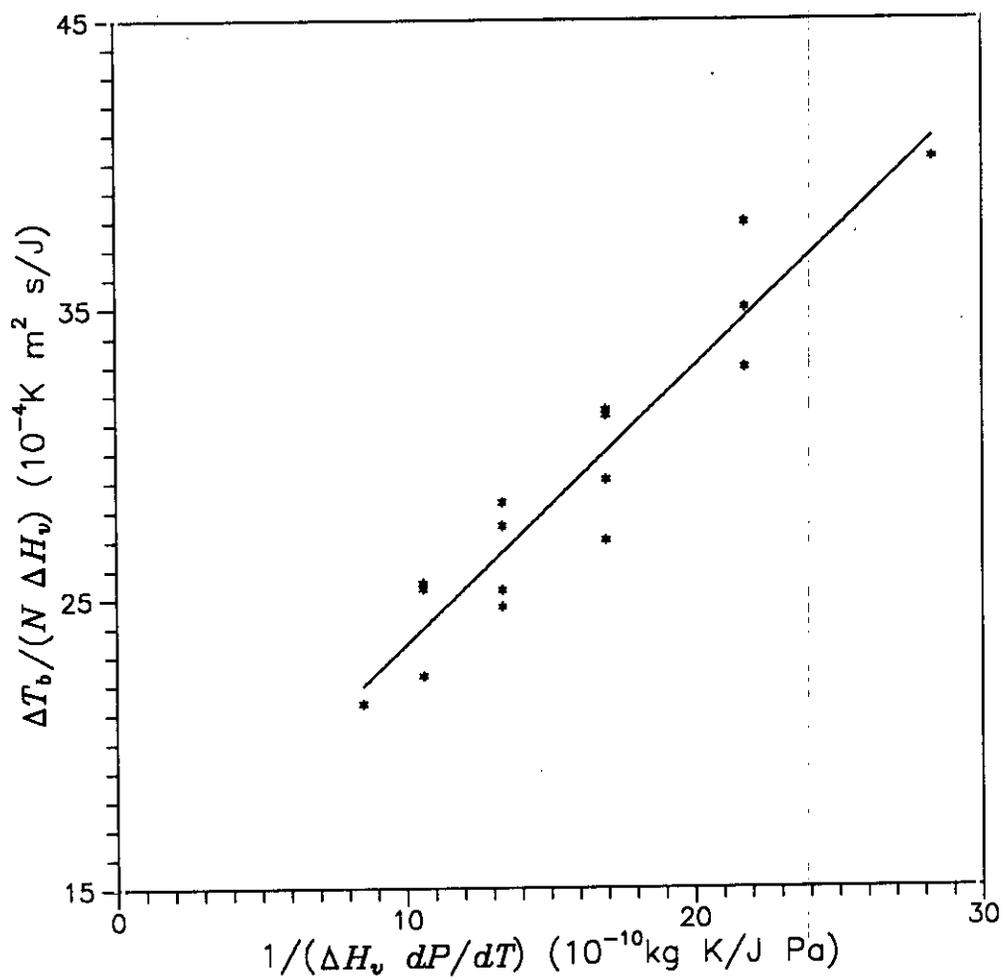


Figura 5.1: Ajuste de los datos con contacto directo a la ecuación 3.32. Célula de latón. Sacarosa en agua. $C_0=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 44 l/h.

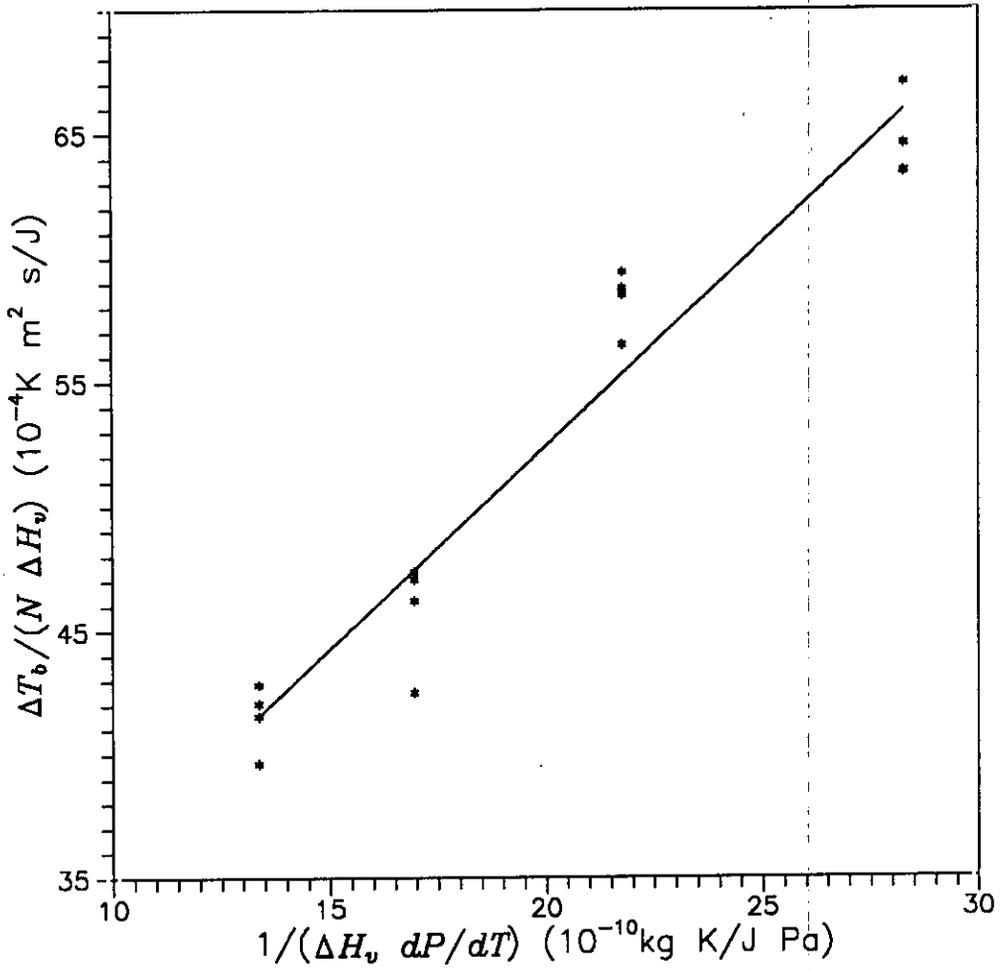


Figura 5.2: Ajuste de los datos con contacto directo a la ecuación 3.32. Célula de acero inoxidable. Sacarosa en agua. $C_o=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 47 l/h.

cotas inferiores para a y D_{ef} , que se obtenían de suponer que sólo se tenía la combinación de Knudsen y Poiseuille, o bien, de suponer que se tenía difusión en película estancada solamente. El parámetro b ha de estar comprendido entre 0 y 1. El rango de h podía venir determinado por el valor obtenido del ajuste a la ecuación 3.32. Una vez establecidos los rangos en que se debían variar los parámetros, había dos formas de proceder, obtener los valores de dichos parámetros de forma aleatoria, mediante la función "randomize", o bien de forma sistemática, imponiendo un determinado salto. Para cada valor de esos parámetros se estimaba el flujo teórico y se comparaba con el experimental por medio de una función χ definida de la siguiente manera:

$$\chi = \sum_i^n \left(\frac{f(i) - j(i)}{f(i)} \right)^2, \quad (5.1)$$

donde n es el número de pares de datos a ajustar, $f(i)$ el flujo medido experimentalmente y $j(i)$ el flujo determinado por el modelo teórico.

Se buscaron los valores de los parámetros que hacían que χ tomara el valor más bajo posible. Pero los resultados no fueron satisfactorios, b tendía a tomar siempre valores próximos a cero, lo cual implicaría que no existe flujo de Poiseuille, a variaba mucho, no pudiéndose determinar de forma unívoca y D_{ef} tendía a tomar valores más altos de los esperados. El único parámetro que parecía estar determinado era h , que siempre alcanzaba valores próximos al obtenido del ajuste a la ecuación 3.32, por mucho que se cambiara su rango de variación.

Cuando se aplicaba solamente el modelo de difusión en película estancada los resultados fueron satisfactorios como se verá más adelante. Estos últimos resultados son congruentes con los alcanzados por otros autores, tales como Udriot ([Udrites]), quien comparó los valores del coeficiente C obtenidos para membranas del mismo material pero con diferente tamaño de poro y obtuvo valores muy similares para todas las membranas. En concreto para dos membranas idénticas (Durapore PVDF) pero con tamaños de poro de 0.22 y 0.45 μm el coeficiente C no le varió de forma significativa. Esto lleva a pensar que el transporte de vapores a través de la membrana se efectúa por un mecanismo de difusión ordinaria o continua, ya que es el único en el que, según la teoría, en la expresión de C no aparecen las dimensiones del poro (todos los demás mecanismos dependen del tamaño de poro).

Otra variante de este programa consistió en ajustar los datos a la ecuación 3.50, calculando la diferencia de temperaturas en la interfase líquido-vapor con nuestro modelo de polarización, en lugar de con el de Schofield et al. ([Scho90b]), es decir, sustituyendo el flujo por el valor experimental en lugar de por la expresión que da el flujo según su modelo teórico como hacen ellos (lo que introduce más errores), *h* lo suponíamos conocido del ajuste, sin embargo, los resultados obtenidos fueron similares.

Se hizo un intento final de separar las diferentes contribuciones que consistía en restar al flujo experimental el flujo debido a la difusión en película estancada, suponiendo que el resto era difusión Knudsen, y así por ajuste se podía determinar el parámetro geométrico correspondiente a la difusión Knudsen. Esto se hizo para diferentes valores de D_{ef} comprendidos entre sus límites inferior y superior. El mejor ajuste se obtuvo para el valor máximo de D_{ef} . Con este valor y el obtenido para la constante de proporcionalidad de difusión Knudsen, al flujo total se le restaba el de difusión en película estancada y el de Knudsen, con lo cual lo que se obtenía debía ser flujo de Poiseuille, y podía ajustarse para obtener el parámetro geométrico correspondiente. No se obtuvieron, sin embargo, resultados satisfactorios, pues la suma de las contribuciones de difusión en película estancada y de Knudsen ya superaba al flujo experimental.

Finalmente, como el modelo de "dusty-gas" predice que el flujo total debe ser de la forma ([Fern 97]):

$$N = C_1 \cdot \frac{\Delta P_w}{T_m}, \quad (5.2)$$

donde C_1 es un coeficiente muy complicado, que engloba parámetros correspondientes a los diferentes mecanismos, y P_w la presión de vapor de agua, se probó este tipo de dependencia obteniéndose resultados satisfactorios. Se obtuvo que C_1 era constante en nuestras condiciones de trabajo, y un valor de R^2 muy elevado, superior a 0.99 para 16 puntos. Cuando se ajustaba a la ecuación 3.29, es decir, suponiendo que el coeficiente de transferencia de masa C era constante, se tenía un ajuste muy bueno, con un $R^2=0.9967$ para 16 puntos, lo cual tiene su explicación ya que en nuestras condiciones de trabajo T_m no varía mucho, con ello se justifica el hecho de que el coeficiente C sea aproximadamente constante.

5.1.2 Obtención de los parámetros derivados. Membrana PTS20

-Para las medidas realizadas con la célula de acero inoxidable

Para las medidas realizadas con la célula de acero inoxidable (con un mayor espesor de agua en el lado frío) se estimó el coeficiente de transferencia de masa C , (en el apartado anterior ver tabla 5.1), obteniéndose un valor de $9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sPa}}$, muy próximo al obtenido por Schofield et al. ([Scho 87]) $8.5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sPa}}$ para los datos de Hanbury y Hodgkiess ([Hanb 85]) de una membrana de Gore de PTFE. Para la obtención de los coeficientes de transferencia de calor h_1 y h_2 a ambos lados de la membrana, se empleó la correlación dada por Chapman ([Chap 74], pag. 338), expresión empírica para la convección forzada en el interior de tubos cortos desarrollada por Sieder y Tate:

$$N_{NU_D} = 1.86(N_{RE_D})^{1/3}(N_{PR})^{1/3} \left(\frac{D_e}{L}\right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_s}\right)^{1/3}, \quad (5.3)$$

donde $N_{RE} = \frac{vD_{se}}{\mu}$, $N_{PR} = \frac{c_p \mu}{k}$, L la longitud de la tubería, v la velocidad de paso lineal y D_e el diámetro equivalente, que para una tubería rectangular, según Costa et al. ([Cost 85], vol. 3, pag. 86), viene dado por:

$$D_e = \frac{4S}{p}, \quad (5.4)$$

donde S es el área, p el perímetro mojado, μ , k , c_p y ρ la viscosidad, la conductividad térmica, el calor específico y la densidad del fluido. El subíndice s indica que la viscosidad hay que evaluarla a la temperatura de la superficie interior de la tubería. Todas las propiedades del fluido deben evaluarse a la temperatura del mismo en el seno de la disolución. En todo momento las propiedades del agua destilada fueron tomadas del "Handbook of Chemistry and Physics" ([Hand 74]) y las de las disoluciones de sacarosa de Honig ([Honi 53]). Sin embargo, la constante de proporcionalidad empleada fue distinta, era característica de nuestro sistema, determinada a partir del valor del coeficiente de película global h obtenido del ajuste a la ecuación 3.32, ya que las células del dispositivo experimental no eran simétricas, la velocidad de paso lineal en el lado frío y en el caliente eran distintas, con lo cual no se puede hacer la simplificación de suponer que h_1 y h_2 son iguales. Por ello hubo que encontrar un método que permitiera determinar ambos. Se sabe que el coeficiente h se definía como:

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}$$

se puede sacar factor común a $\frac{1}{h_1}$ obteniéndose,

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} \left(1 + \frac{h_1}{h_2} \right)$$

y en esta expresión conocido h y si se estima el cociente $\frac{h_1}{h_2}$, suponiendo que ambos responden a una correlación del tipo de la ecuación 5.3, se puede determinar h_1 y por consiguiente h_2 . Una vez conocidos los coeficientes se sustituían en la correlación de Chapman y se obtenía el valor de la constante de proporcionalidad. En la tabla 5.2 se encuentran recogidos los valores de la constante de proporcionalidad y de los coeficientes h_1 y h_2 . Conocidos estos coeficientes, se aplicó el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas para contacto directo, obteniéndose así las temperaturas en las interfases líquido-vapor en la membrana. Se estimó el coeficiente de polarización de temperatura, τ , ya definido en el capítulo 3 (Fundamento teórico). En la figura 5.3 aparece representado dicho coeficiente en función de la temperatura media, y se observa que disminuye de forma lineal con ella.

Los resultados se interpretaron mediante el modelo de difusión en película estancada, como se indicó en el capítulo 3 (Fundamento teórico), e introduciendo la temperatura media como variable, "modelo 2", con resultados satisfactorios. Para el coeficiente D_{ef} , ya definido también en dicho capítulo, se obtuvo un valor de $0.176 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ y con un $R^2=0.9944$ para 16 puntos. A partir de ese valor de D_{ef} se estimaron los flujos teóricos dados por ese modelo y en la figura 5.4 aparece representada la densidad de flujo experimental frente a la densidad de flujo teórica. Como puede verse los resultados son satisfactorios. Además, los residuos estaban aleatoriamente distribuidos.

Los coeficientes de transmisión de calor se obtuvieron también por otro método, la correlación dada por McAdams, ([McAd 64], pag 242), una expresión válida para tubos con pared a temperatura uniforme,

$$\frac{h \cdot D}{k} = 1.75 \left(\frac{W c_p}{kL} \right)^{1/3}, \quad (5.5)$$

donde W es el flujo de masa, D el diámetro de la tubería, k la conductividad térmica del fluido, c_p el calor específico a presión constante y L la longitud

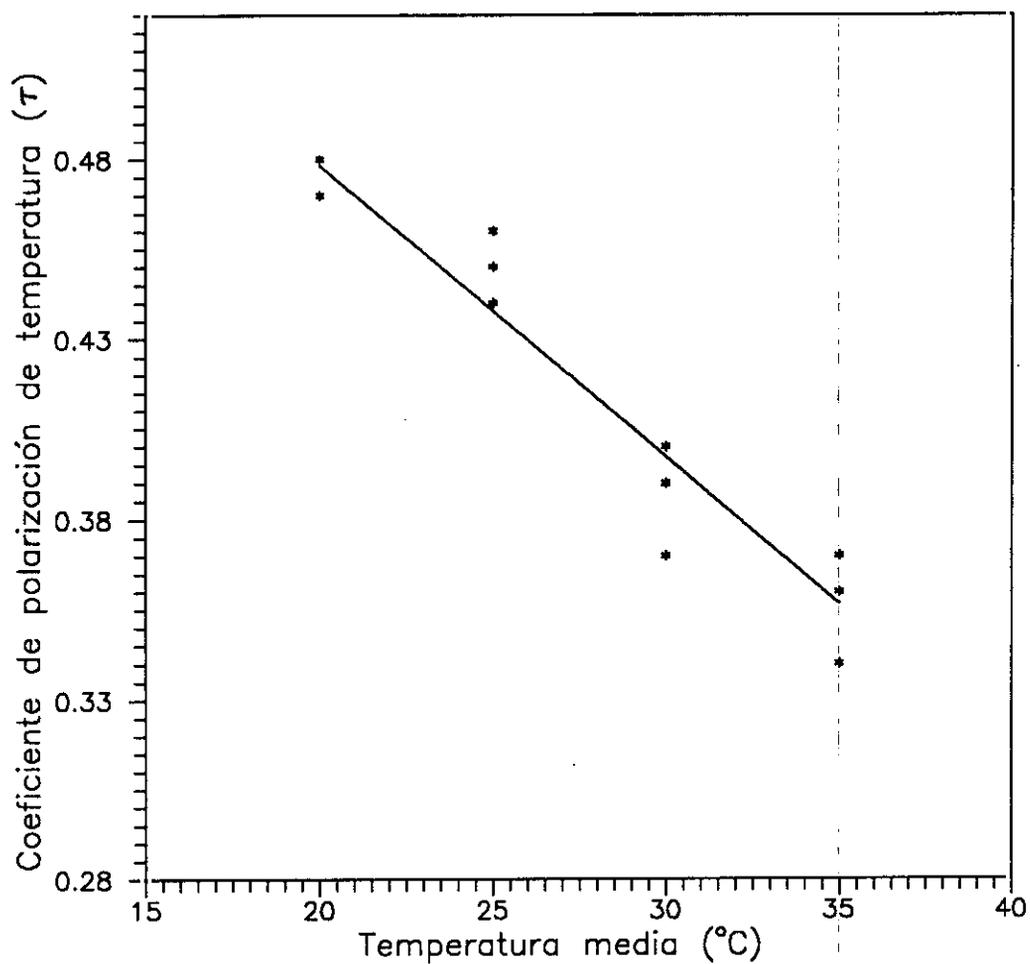


Figura 5.3: Influencia de la temperatura media en el coeficiente de polarización de temperaturas τ , para las medidas de contacto directo realizadas con la célula de acero inoxidable.

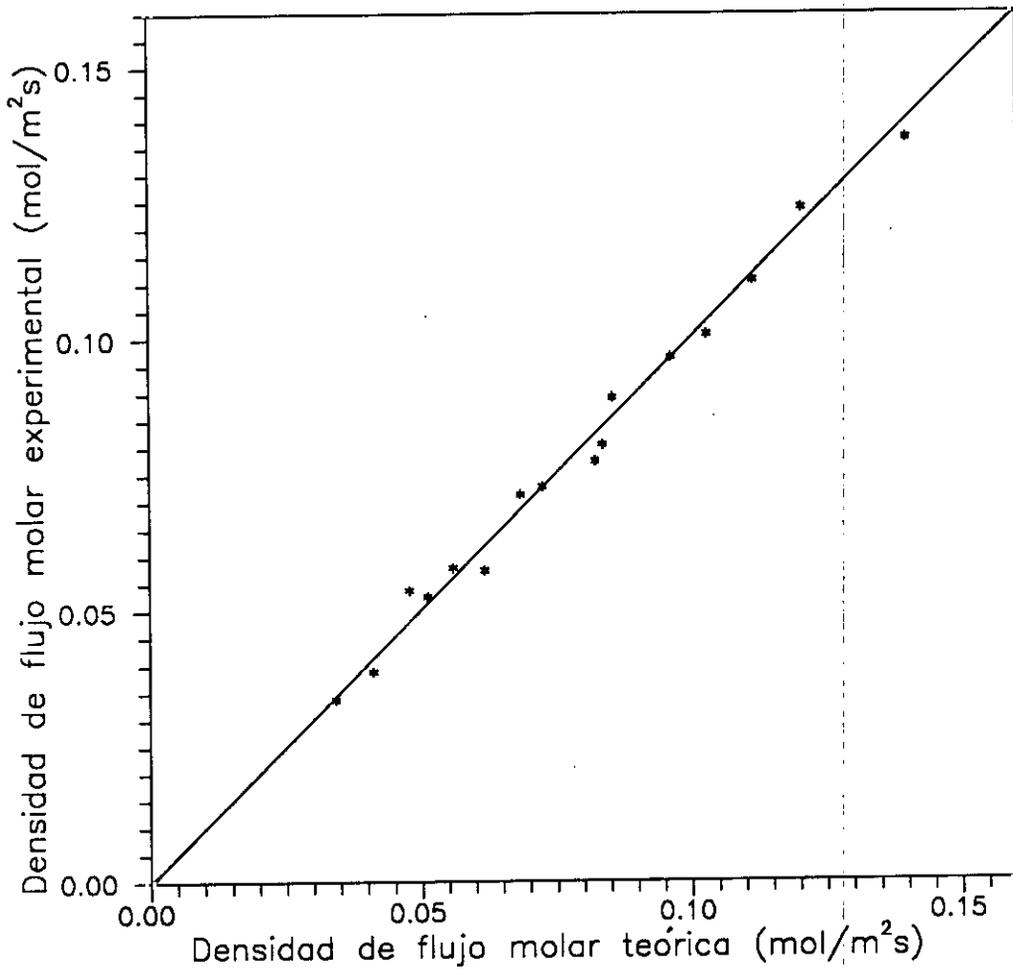


Figura 5.4: Densidad de flujo experimental frente a la densidad de flujo teórica obtenida con el "modelo 2". Membrana PTS20. Contacto directo. Célula de acero inoxidable. La línea de trazo continuo es la bisectriz del primer cuadrante.

de la tubería, pero con la constante de proporcionalidad obtenida para nuestro sistema análogamente a como se indicó anteriormente. En nuestro caso D se substituyó por el diámetro equivalente D_e . Los valores de la constante de proporcionalidad así como de h_1 y h_2 se recogen en la tabla 5.2. Se calculó el perfil de temperaturas con estos nuevos valores de los coeficientes de transmisión de calor. Los resultados se interpretaron con el modelo de difusión en película estancada, "modelo 2", y se obtuvo un valor del coeficiente de difusión $D_{ef} = 0.172 \cdot 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ con $R^2=0.9940$ para 16 puntos, resultado prácticamente idéntico al obtenido en el caso anterior.

Tabla 5.2: Constante de proporcionalidad obtenida usando las dos correlaciones indicadas, junto con los coeficientes de transmisión de calor obtenidos con ellas y el coeficiente de difusión estimado por el ajuste al "modelo 2". Membrana PTS20. Célula de acero inoxidable.

Correlación	Constante de proporcionalidad	h_1 (W/m ² K)	h_2 (W/m ² K)	D_{ef} (m ² /s)
Chapman	4.4	1300	830	$0.176(\pm 0.010) \cdot 10^{-4}$
McAdams	3.4	1400	800	$0.172(\pm 0.010) \cdot 10^{-4}$

-Para las medidas realizadas con la célula de latón

Con estas medidas se realizó un tratamiento completamente análogo al de las medidas realizadas con la célula de acero inoxidable. Anteriormente se ha obtenido el coeficiente de transferencia de masa, $C=13.8 \cdot 10^{-7} \text{kg/m}^2\text{sPa}$, y el coeficiente de película global $h=720 \text{W/m}^2\text{K}$ (ver tabla 5.1), ambos eran superiores a los obtenidos en el caso anterior. Se estimaron los coeficientes de transmisión de calor, h_1 y h_2 , empleando las correlaciones de Chapman y de McAdams, cada una de ellas con la constante de proporcionalidad característica obtenida para nuestro sistema a partir del coeficiente global h estimado del ajuste a la ecuación 3.32. Se calcularon las temperaturas en las interfaces líquido-vapor en ambos casos y se interpretaron los resultados mediante el modelo de difusión en película estancada, "modelo 2". Los resultados obtenidos en ambos casos, así como el coeficiente de difusión D_{ef} se recogen en la tabla 5.3. Como puede comprobarse, los resultados obtenidos empleando ambas correlaciones son muy similares, con valores de $R^2=0.9779$ con 16 pares de datos para la correlación de Chapman y $R^2=0.9744$ con 16 pares de datos para la de McAdams.

Tabla 5.3: Constantes de proporcionalidad obtenidas para las correlaciones indicadas, junto con los coeficientes de transmisión de calor obtenidos a partir de ellas y el coeficiente de difusión estimado por el ajuste al "modelo 2". Membrana PTS20. Célula de latón.

Correlación	Constante de proporcionalidad	h_1 (W/m ² K)	h_2 (W/m ² K)	D_{ef} (m ² /s)
Chapman	3	860	4501	$0.34(\pm 0.03) \cdot 10^{-4}$
McAdams	2	780	9400	$0.36(\pm 0.03) \cdot 10^{-4}$

5.1.3 Obtención de los parámetros derivados. Membrana PV45

-Para las medidas realizadas con la célula de latón

Empleando la célula de latón, se realizó una serie de medidas en las cuales se mantenía constante la temperatura media. En este caso no se pudo estimar el coeficiente h global del ajuste a la ecuación 3.32, como se ha indicado en el apartado 5.1.1. Por ello se recurrió a la correlación dada por McAdams, manteniendo su constante de proporcionalidad, 1.75, para estimar h_1 y h_2 , y se calcularon las temperaturas en las interfases líquido-vapor. Los resultados se interpretaron mediante el modelo de difusión en película estancada, "modelo 2", obteniéndose un $R^2=0.8607$ para 5 puntos. Los parámetros obtenidos se recogen en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Constantes de proporcionalidad empleadas con las diferentes correlaciones, junto con los coeficientes de transmisión de calor obtenidos a partir de ellas y el coeficiente de difusión estimado por el ajuste al "modelo 2". Membrana PV45. Célula de latón.

Correlación	Constante de proporcionalidad	h_1 (W/m ² K)	h_2 (W/m ² K)	D_{ef} (m ² /s)
McAdams	1.75	740	10900	$0.27(\pm 0.06) \cdot 10^{-4}$
	2	840	12300	$0.22(\pm 0.05) \cdot 10^{-4}$
Chapman	3	890	4300	$0.22(\pm 0.05) \cdot 10^{-4}$

También se estimaron los coeficientes de transferencia de calor h_1 y h_2 , mediante las correlaciones de McAdams y Chapman, pero con la constante de proporcionalidad característica que había sido calculada para la célula de latón

a partir de las medidas anteriores, en las que sí se variaba la temperatura media. Se estimaron las temperaturas en las interfases líquido-vapor y, a partir de ellas, se interpretaron los resultados mediante el modelo de difusión en película estancada, "modelo 2". Los resultados obtenidos fueron similares en todos los casos, con $R^2=0.8787$ en el primer caso y $R^2=0.8774$ en el segundo, los dos coeficientes están en el límite de significación de R para un ajuste con cinco puntos y con una probabilidad del 95%. Todos los resultados obtenidos para esta membrana se recogen en la tabla 5.4.

5.2 Tratamiento de los datos con "gap" de aire

5.2.1 Análisis de los resultados obtenidos con las membranas de PTFE

Cálculo del perfil de temperaturas

En el capítulo 4 (Resultados experimentales) ya se expusieron las series de experimentos realizados variando la temperatura media y la diferencia de temperaturas para las membranas PTS20, PT20 y PT45. Para cada temperatura media se variaba sistemáticamente la diferencia de temperaturas. Durante las ocho horas aproximadas que duraron los experimentos el flujo permanecía constante. También se observó, en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24, que el valor de los flujos obtenidos frente a la diferencia de temperaturas se ajustaba a una línea recta, para cada temperatura media. Como un ejemplo, en la figura 5.5 se han representado los datos de flujo de masa frente a la diferencia de presiones, correspondientes a la membrana PT20, teniendo en cuenta la relación entre la presión de vapor y la temperatura. Los valores de la presión de vapor en función de la temperatura se obtuvieron de los datos de Sonntag ([Sonn 91], pag. 627), éstos se ajustaron a una ecuación del tipo de la de Antoine ([Reid 87]), obteniéndose la siguiente dependencia:

$$P = \exp(23.231 - 3843/(T - 45)), \quad (5.6)$$

que ha sido la empleada en todo momento.

Para el cálculo de las temperaturas se necesitaron los coeficientes de transmisión de calor h_3 y h_1 . El primero, h_3 , fue estimado, para cada experimento,

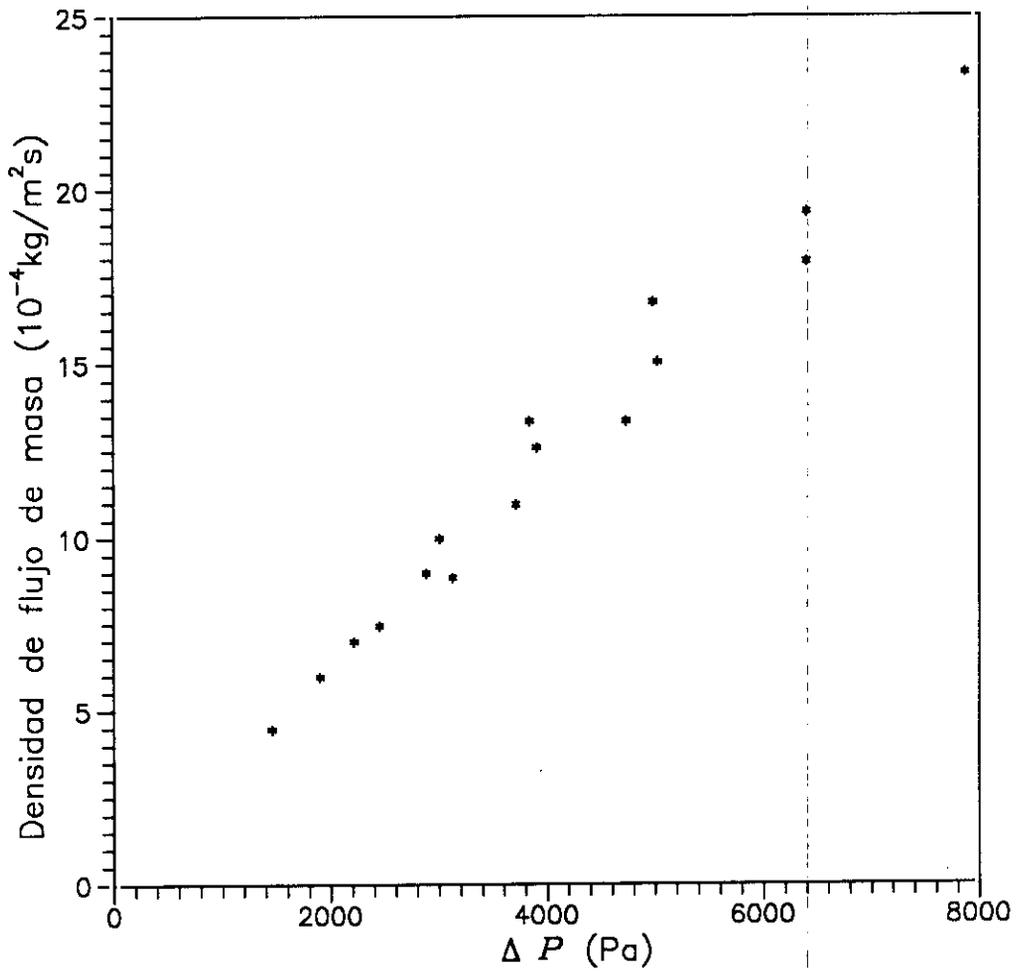


Figura 5.5: Densidad de flujo de masa frente a la diferencia de presiones de vapor impuesta externamente. Sacarosa en agua. $C_0=150$ g/l. Flujo de paso por la célula 45.8 l/h, n° de juntas = 2. Membranas PT20.

por la teoría de condensación de Nusselt ([Bird 64], pag. 13-29 a 13-32) para una película condensante sobre una superficie plana vertical. El coeficiente h_1 fue estimado también para cada experimento a partir de h_{eq} , obtenido del ajuste correspondiente a la ecuación 3.53, y de h_3 . En la tabla 5.5 aparecen los valores de h_{eq} y de C obtenidos para cada tipo de membrana. En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se han representado las rectas de ajuste usando los datos de la tabla 5.5.

Tabla 5.5: Parámetro, h_{eq} , y coeficiente de transferencia de masa, C , junto con sus errores estándares, obtenidos del ajuste a la ecuación 3.53.

Membrana	PTS20	PT20	PT45
$h_{eq} \left(\frac{W}{m^2K} \right)$	39(± 12) · 10	90(± 30) · 10	53(± 5) · 10
$C \cdot (10^{-7} \frac{kg}{m^2sPa})$	3.3(± 0.4)	4.1(± 0.3)	7.0(± 0.4)

También se necesitaron los valores de la conductividad térmica en la zona de "gap", que fueron aproximados por los del aire, dado que la conductividad térmica para una mezcla gaseosa se puede estimar en primera aproximación, como indica Kennard ([Kenn 38], pag.183, capítulo IV), por la siguiente expresión:

$$k_g = x_{air} \cdot k_{air} + x_{vap} \cdot k_{vap}, \quad (5.7)$$

donde x_{air} y x_{vap} son las fracciones molares del aire y vapor de agua respectivamente, y k_{air} y k_{vap} las conductividades térmicas del aire y vapor de agua. Para nuestras condiciones de trabajo, con los valores de las fracciones molares del aire y vapor del agua presentes en la región, se comprobó que la conductividad térmica de la mezcla era muy similar a la del aire. Por ello se tomó la decisión de trabajar con ese valor.

A partir de los datos ya obtenidos y de los relativos a los fluidos y a la célula se obtuvo el perfil de temperaturas para las membranas: PTS20, PT20 y PT45, y para cada uno de los modelos de polarización ya definidos en el capítulo 3 (Fundamento teórico), "completo", "sencillo" y "simplificado". En las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 aparecen representadas las temperaturas t_1 , t_2 , t_3 , t_4 y t_5 en función de la distancia, para cada uno de los modelos, y para un experimento concreto de la serie (el de mayor temperatura media y mayor diferencia de temperaturas). En ellas se aprecia que las temperaturas obtenidas con el modelo

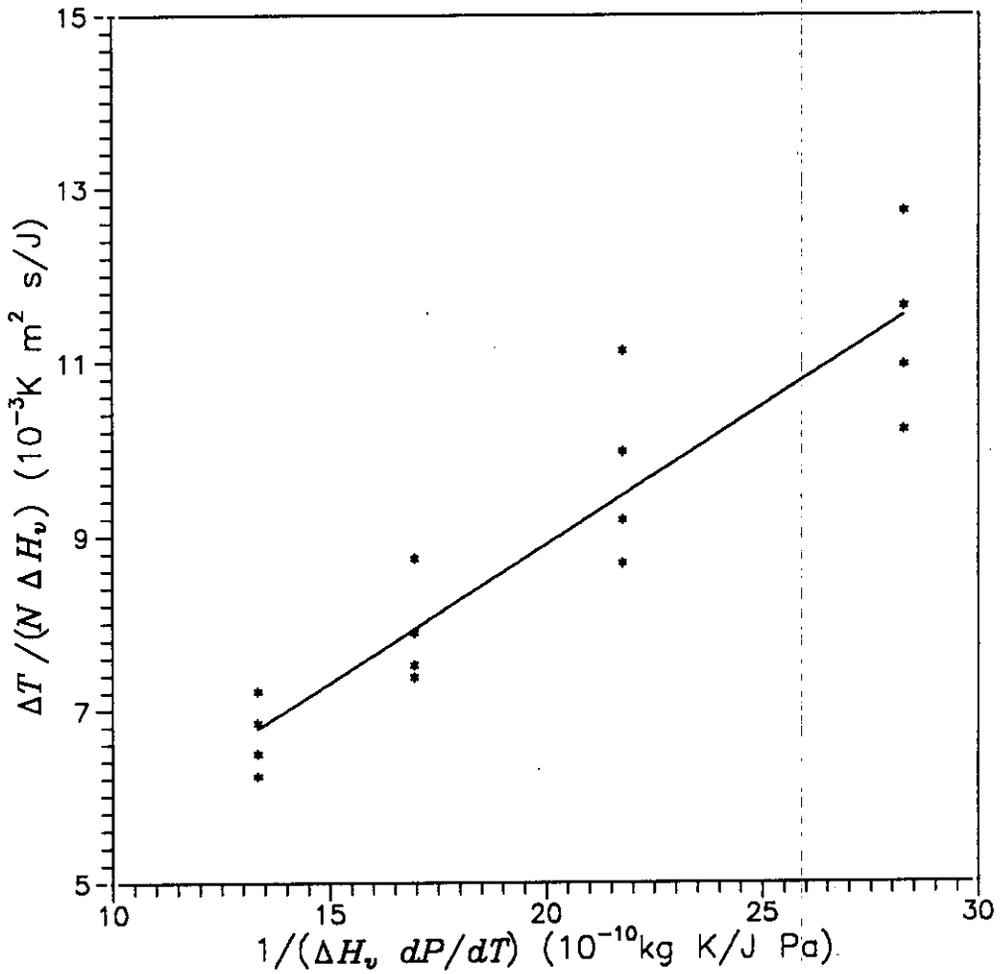


Figura 5.6: Medidas con "gap" de aire. Ajuste a la ecuación 3.53. Célula de latón. Sacarosa en agua. $C_0=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 43.3 l/h. Membranas PTS20.

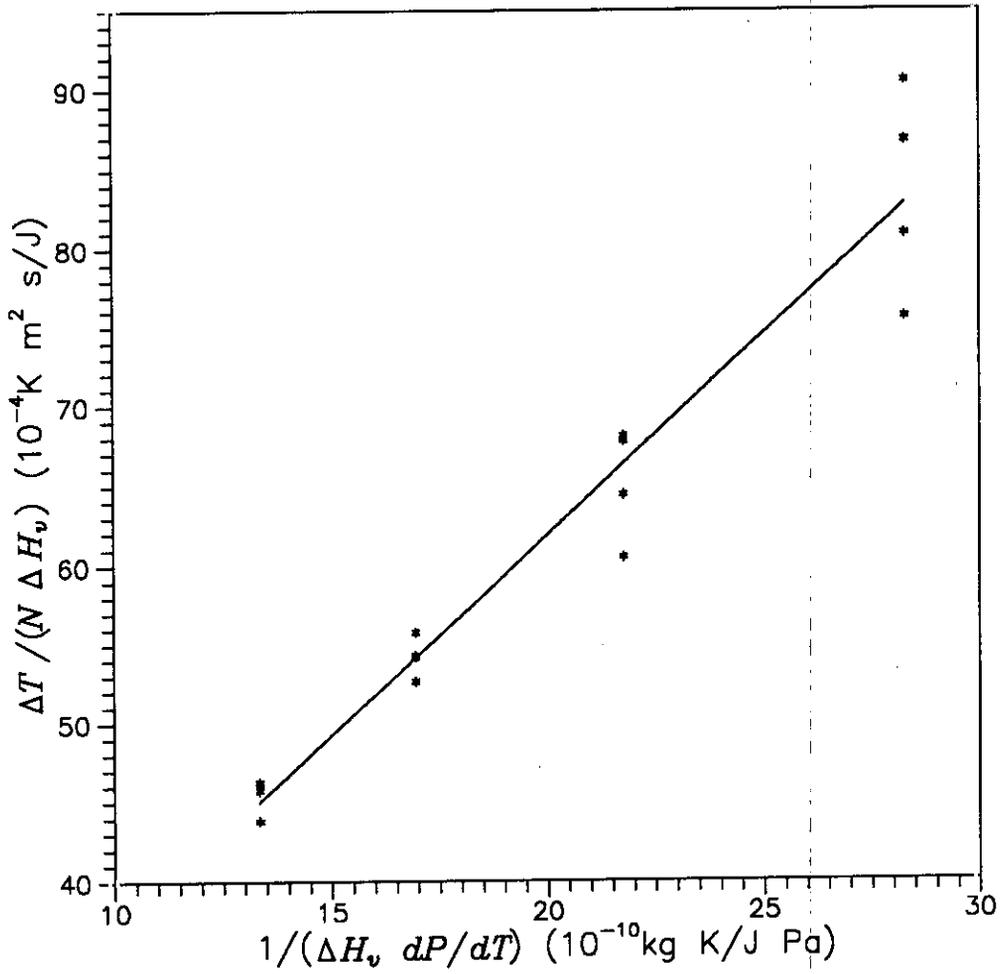


Figura 5.7: Medidas con "gap" de aire. Ajuste a la ecuacion 3.53. Célula de latón. Sacarosa en agua. $C_o=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 45.8 l/h. Membranas PT20.

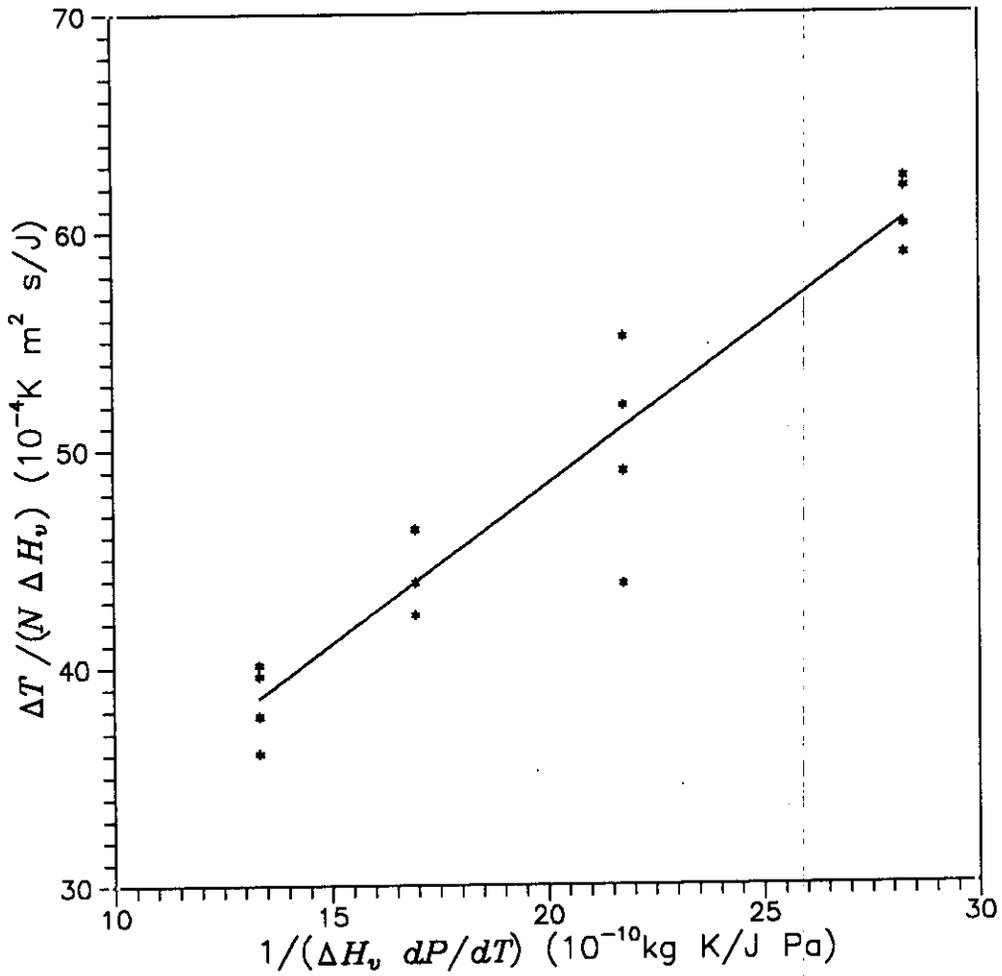


Figura 5.8: Medidas con "gap" de aire. Ajuste a la ecuación 3.53. Célula de latón. Sacarosa en agua. $C_0=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 42.9 l/h. Membranas PT45.

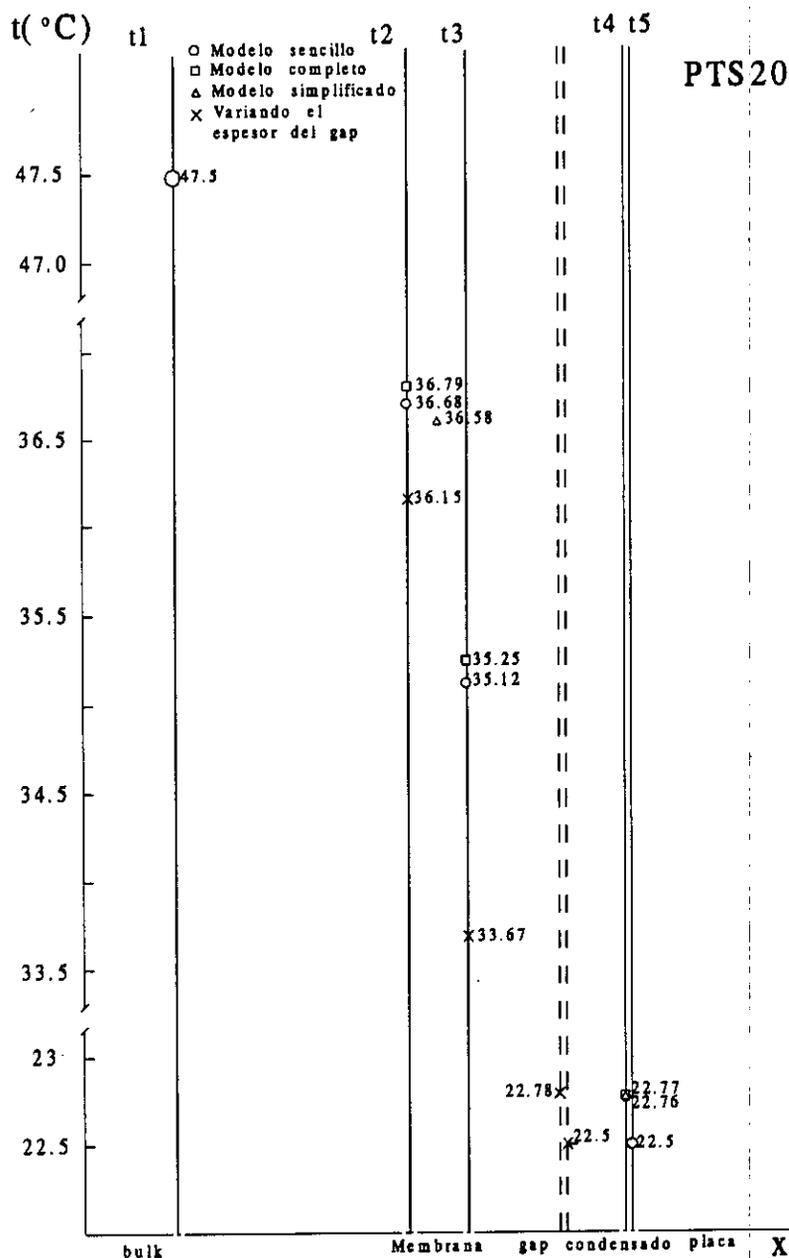


Figura 5.9: Temperaturas t_1 , t_2 , t_3 , t_4 y t_5 en función de la distancia, obtenidas con los diferentes modelos de polarización de temperaturas. Medidas con "gap" de aire. Célula de latón. Sacarosa en agua. $C_0=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 43.3 l/h. Membranas PTS20.

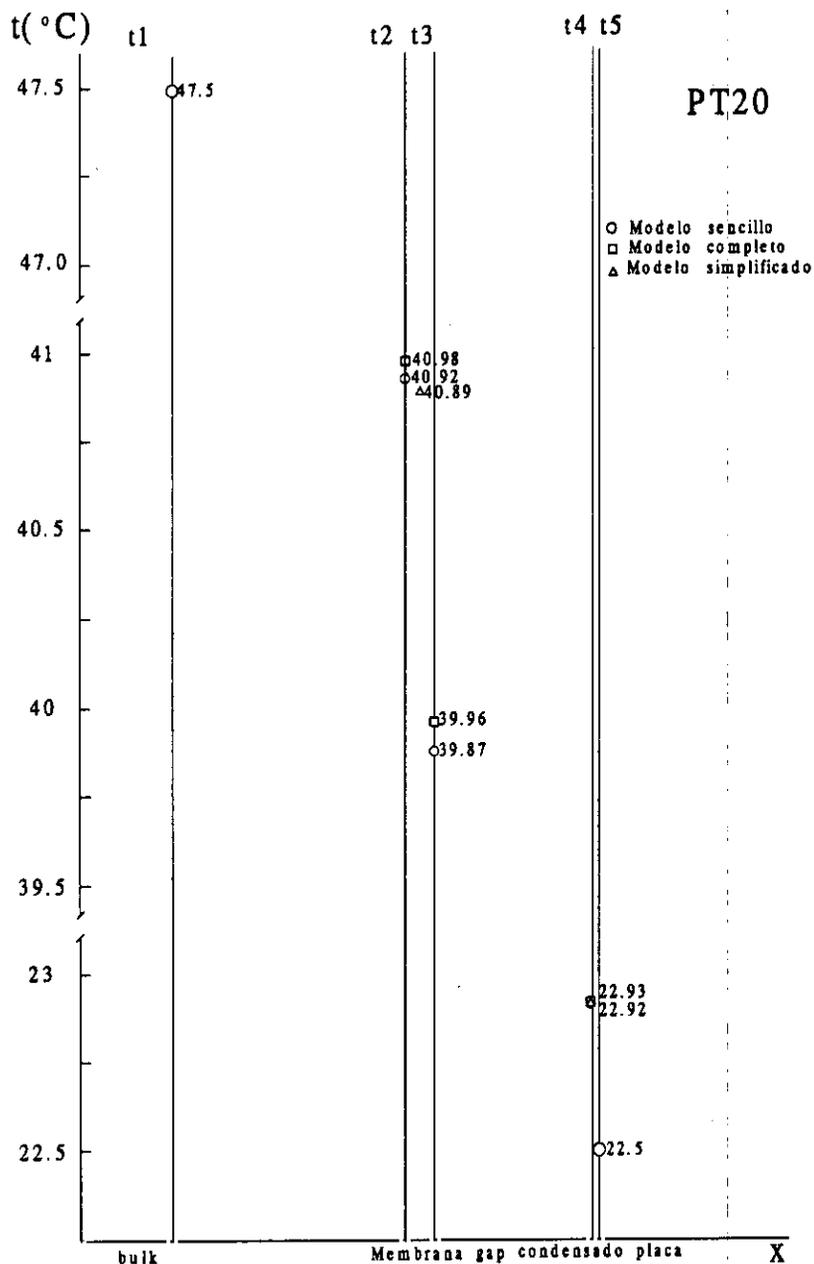


Figura 5.10: Temperaturas t_1 , t_2 , t_3 , t_4 y t_5 en función de la distancia, obtenidas con los diferentes modelos de polarización de temperaturas. Medidas con "gap" de aire. Célula de latón. Sacarosa en agua. $C_0=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 45.8 l/h. Membranas PT20.

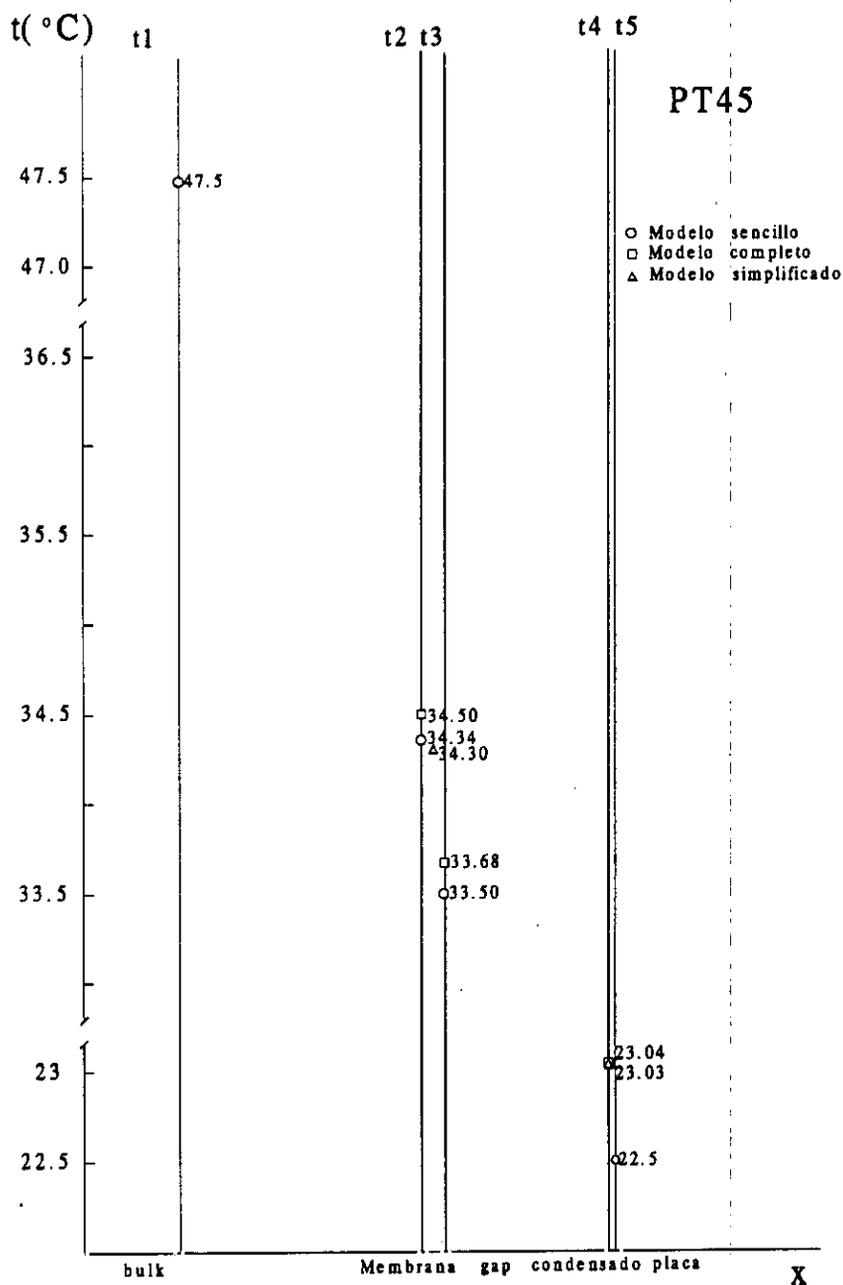


Figura 5.11: Temperaturas t_1 , t_2 , t_3 , t_4 y t_5 en función de la distancia, obtenidas con los diferentes modelos de polarización de temperaturas. Medidas con "gap" de aire. Célula de latón. Sacarosa en agua. $C_0=150$ g/l. Caudal de paso por la célula 42.9 l/h. Membranas PT45.

“completo” se encuentran ligeramente por encima de las otras. La temperatura t_4 resulta ser prácticamente invariante y, para el modelo “simplificado”, el valor de t_{mem} , como cabía esperar, se encuentra comprendido entre t_2 y t_3 . Para el caso de la membrana PTS20 se han añadido en la figura los valores obtenidos con el modelo “sencillo”, si se supone que el espesor del “gap” es inferior al medido y toma un valor de $0.5 \cdot 10^{-3}$ m. En la gráfica se observa que las temperaturas t_2 y t_3 se encuentran bastante por debajo de las obtenidas para el otro valor del espesor del “gap”. Esta comprobación se realizó para ver el efecto del espesor de “gap”, puesto que el espesor del “gap”, medido experimentalmente, es el correspondiente a condiciones estáticas, que no coinciden con las de trabajo, por ello se espera que en condiciones de funcionamiento, cuando la disolución es impulsada por la bomba, el valor del espesor sea inferior al medido.

Análogamente al caso de las medidas con contacto directo, se definió un coeficiente de polarización de temperaturas:

$$\tau = \frac{T_2 - T_4}{T_1 - T_5},$$

que para el caso de la membrana PTS20 empleando el modelo “sencillo” de polarización de temperaturas, variaba entre 0.75 para la temperatura media más baja y 0.56 para la más alta; para la membrana PT20, el coeficiente variaba entre 0.85 para la temperatura más baja y 0.72 para la más alta; y para la membrana PT45, τ variaba entre 0.66 para la temperatura más baja y 0.45 para la más alta. Para una misma temperatura media con diferentes Δt se obtiene prácticamente un valor invariante de τ . Pero con una Δt constante, se ve claramente que τ disminuye según aumenta la temperatura media. Se puede, por tanto, afirmar que el coeficiente de polarización de temperaturas disminuye a medida que aumenta la temperatura media.

Aplicación del modelo de difusión en película estancada

Una vez conocidas las temperaturas intermedias se procedió a aplicar el modelo de difusión en una película estancada de gas, ya descrito en el capítulo 3 (Fundamento teórico), como indican Izquierdo et al. ([Izqu 97]). Los valores del coeficiente de difusión obtenidos para las diferentes membranas cuando se ajustan los datos a ese modelo se indican a continuación.

-Membrana PTS20

Se utilizó como primera aproximación el modelo de difusión en película estancada inicial, que llamaremos "modelo 1", ecuación 3.55, y con él, para el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas, se obtuvo un valor del coeficiente de difusión $D_{AB} = 0.591 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, con un $R^2=0.9821$ para 16 puntos. A continuación se introdujo la pequeña corrección de incluir T_m como variable, donde T_m es la temperatura media entre T_3 y T_4 , es decir, en la región del "gap". A este nuevo modelo se le denominará 2, y se observó que mejoraba ligeramente el ajuste, $R^2=0.9823$, por ello se aplicó este modelo para cada uno de los de polarización de temperaturas, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla 5.6, junto con el R^2 correspondiente a cada ajuste. En la figura 5.12 se ha representado la densidad de flujo experimental frente a la densidad de flujo predicha por el "modelo 2", cuando se emplea el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas, observándose que los resultados son satisfactorios. El modelo puede considerarse válido para explicar el proceso de transporte que tiene lugar, al menos en nuestras condiciones de trabajo.

Tabla 5.6: Coeficientes de difusión, D_{AB} , obtenidos del ajuste con el "modelo 2", de difusión en película estancada, para la membrana PTS20, empleando los diferentes modelos de polarización de temperaturas. Número de puntos ajustados: 16.

Modelo	Completo	Sencillo	Simplificado
$D_{AB} \cdot (10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}})$	0.574(± 0.025)	0.586(± 0.025)	0.509(± 0.020)
R^2	0.9804	0.9823	0.9858

A la vista de los resultados se puede afirmar que con los modelos "sencillo" y "completo" los resultados obtenidos para D_{AB} son prácticamente los mismos; sin embargo es ligeramente más pequeño el valor de R^2 obtenido para el modelo "completo". Finalmente, el valor de D_{AB} obtenido para el modelo "simplificado" es ligeramente inferior a los otros. En general, salen valores de D_{AB} inferiores al obtenido con el modelo de difusión en película estancada, que hemos llamado 1, y con el "sencillo" de cálculo de temperaturas.

A continuación se empleó el modelo "sencillo" para el cálculo de temperaturas y se aplicó el modelo de difusión introduciendo las dos últimas correcciones vistas en el capítulo 3 (Fundamento teórico) (modelo que llamaremos 3)

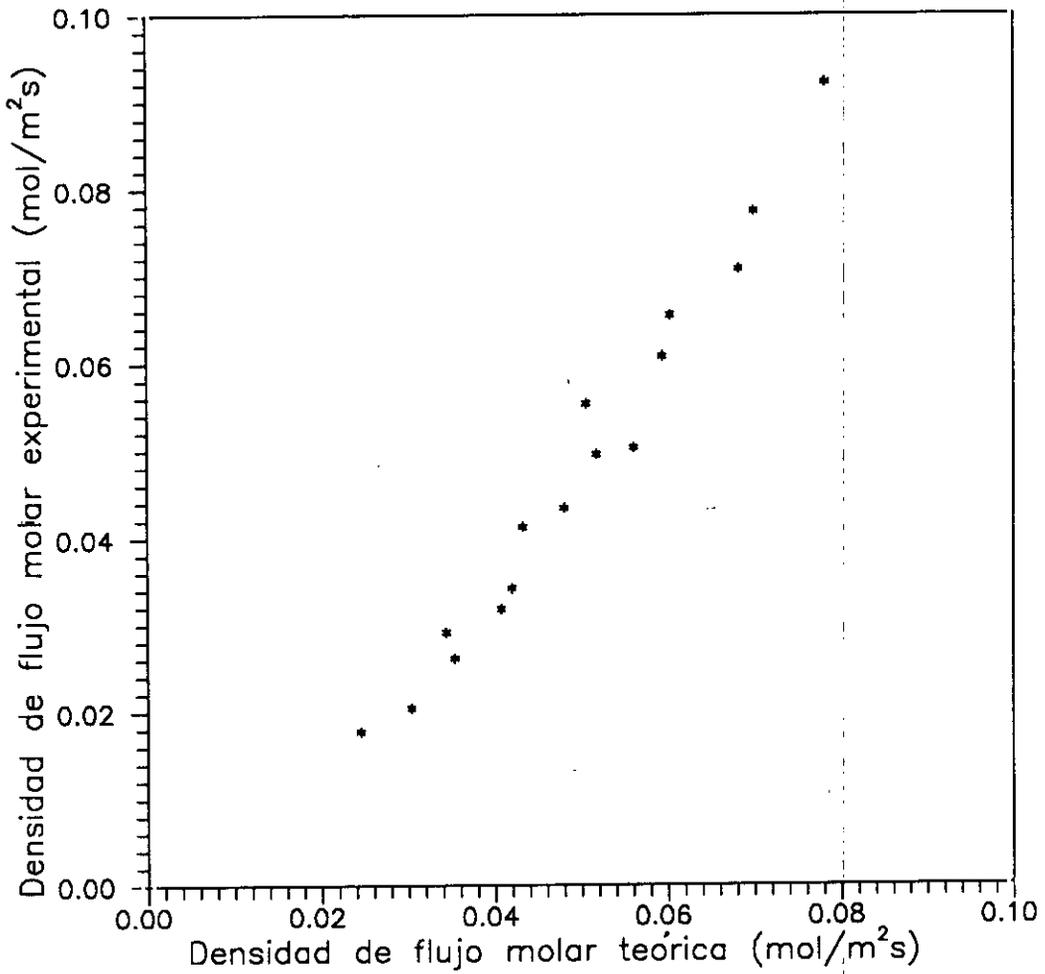


Figura 5.12: Densidad de flujo experimental frente a la densidad de flujo predicha por el “modelo 2”, de difusión en película estancada, cuando se emplea el modelo “sencillo” de polarización de temperaturas, para la membrana PTS20.

ecuación 3.58, pero no se apreció mejoría. El valor del coeficiente de difusión obtenido fue $D_r = 0.593 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (tomando $T_r = 300 \text{ K}$) con un $R^2=0.9808$. El resultado fue muy similar a los obtenidos por la aplicación de los otros modelos más sencillos. Únicamente cabe destacar el hecho de que los residuos aparecían distribuidos más aleatoriamente.

Cuando se aplicó el modelo "sencillo" de temperaturas y el "modelo 2" de difusión en película estancada, para el caso en que se suponía un valor del espesor del "gap" más pequeño e igual a $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, se obtuvo un D_{AB} de $0.375 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ con $R^2=0.9752$. Dicho valor es bastante más próximo al tabulado, motivo por el cual se pueden justificar las discrepancias existentes entre los resultados obtenidos y los tabulados, debido a que el valor del espesor eficaz del "gap" ha sido sobreestimado.

Posteriormente, se introdujo el término que tenía en cuenta el fenómeno de termodifusión, mediante el uso de la ecuación 3.7, vista en el capítulo 3 (Fundamento teórico). La termodifusión ha sido tenida en cuenta también por otros autores, tales como Honda et al. ([Hond 86]), Banat y Simandl ([Fawz 94]), etc. Se ajustaron los datos a la ecuación mencionada anteriormente, sin incluir T_m como variable, modelo que llamaremos "modelo 4", pero los resultados no fueron satisfactorios. El segundo coeficiente de la ecuación, el correspondiente al término de difusión térmica, no era significativo estadísticamente. El coeficiente R^2 del ajuste salía bastante más bajo. Se representaron los residuos del ajuste al "modelo 2" frente a la variable correspondiente al término de difusión térmica y no se apreció que dicha variable estuviera omitida en ese modelo.

También se probó a forzar el término de difusión en película estancada, partiendo del valor tabulado de D_{AB} para la mezcla gaseosa vapor de agua-aire, $0.27 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Al flujo total se le restaba el término debido a la difusión en película estancada conocido el coeficiente D_{AB} tabulado y se obtenía el término correspondiente a la termodifusión que podía ajustarse para obtener K_T , modelo que llamaremos 5, y se obtuvo un valor para el coeficiente $K_T=0.6408$, pero un ajuste bastante peor, $R^2=0.8761$. Aunque el coeficiente correspondiente a la termodifusión resultó ser estadísticamente significativo, al menos al 95%.

Los dos casos examinados, donde se incluye el término de termodifusión, dan valores de K_T positivos, lo que implica que el vapor de agua, componente

más ligero, se mueve hacia la región más fría. Este resultado va en contra del comportamiento usual de los gases en termodifusión, donde el componente más ligero debe ir de la región más fría a la región más caliente. Independientemente de lo anterior en cuanto a la significación estadística del coeficiente K_T ya hemos dicho y repetimos aquí que para el "modelo 4" el coeficiente K_T no es significativo estadísticamente mientras que para el "modelo 5" sí es significativo. Estos aspectos nos llevan a considerar que la inclusión del término de termodifusión en este caso, ni mejora los ajustes ni tiene influencia significativa sobre el fenómeno.

A continuación se aplicó el modelo de difusión en película estancada, con la aproximación de Findley et al. ([Find 69]), partiendo de la ecuación general:

$$N_A = \frac{PD_E(P_1 - P_2)}{RTlP_{B_{lm}}}, \quad (5.8)$$

donde P es la presión total, T la temperatura termodinámica, $P_{B_{lm}}$ la media logarítmica de la presión del aire a los dos lados del "gap", l el espesor del camino de difusión, R la constante de los gases, y P_1 y P_2 las presiones de vapor de agua a ambos lados. D_E es proporcional a D_{AB} , que según Fuller et al. ([Full 69]), Perry ([Perr 87], pag. 3-285), Reid ([Reid 87], pag. 587) y Sherwood et al. ([Sher 75], pag. 18) tiene la siguiente dependencia con la temperatura y la presión,

$$D_{AB} = \frac{1 \cdot 10^{-3} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \left[(\sum_A \nu_i)^{\frac{1}{3}} + (\sum_B \nu_i)^{\frac{1}{3}} \right]^2}, \quad (5.9)$$

donde M_A y M_B son las masas molares de los componentes A y B de la mezcla respectivamente, y $\sum_A \nu_i$ y $\sum_B \nu_i$ son los volúmenes de difusión de las moléculas A y B que componen la mezcla.

De la forma de la ecuación 5.9, se infiere que D_E puede escribirse de la siguiente manera:

$$D_E = \frac{k_1 T^{1.75}}{P}, \quad (5.10)$$

donde k_1 es una constante. Teniendo en cuenta esa dependencia, el flujo puede expresarse como:

$$N_A = \frac{k_2 (\bar{T}^{3/4}) (P_1 - P_2)}{l P_{B_{lm}}}, \quad (5.11)$$

donde k_2 es una constante que se determinará del ajuste, \bar{T} es la temperatura media de las disoluciones caliente y fría, P_{Blm} como ya se vio, es la media logarítmica de la presión del aire a los dos lados del "gap", que se puede aproximar si no son muy diferentes entre sí, por la siguiente expresión:

$$P_{Blm} \simeq P_m = P - \frac{P_s + P_w}{2}, \quad (5.12)$$

donde P_s y P_w son las presiones de vapor de agua en el lado de la disolución y en el lado del agua destilada, respectivamente.

Los flujos experimentales se ajustaron a la ecuación 5.11, sustituyendo la media logarítmica de la presión de aire, por su aproximación, modelo que denominaremos 6, y empleando el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas. Se obtuvo un valor de $D_{AB} = 0.579 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$, para una temperatura de 300 K, con $R^2=0.9834$. A pesar de las aproximaciones realizadas los resultados fueron prácticamente los mismos. Este modelo tendría la ventaja de su sencillez matemática.

Por último, se procedió de forma diferente en la determinación del coeficiente h_1 , en lugar de obtenerlo a partir de h_{eq} , se obtuvo empleando la correlación dada por McAdams, ([McAd 64], pag. 242), ya expuesta (ecuación 5.5). Conocido h_1 se obtuvo el perfil de temperaturas con el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas y se aplicó el "modelo 1" de difusión en película estancada, obteniéndose $D_{AB} = 0.445 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ con $R^2=0.9897$. Cuando se empleaba el "modelo 2" se obtenía $D_{AB} = 0.444 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ con $R^2=0.9910$. Finalmente, se introdujo el término que tenía en cuenta la termodifusión, "modelo 4", obteniéndose $D_{AB} = 0.379 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ y $K_T=0.116$ (éste no era significativo estadísticamente) con $R^2=0.9911$.

-Membrana PT20

De nuevo se utilizó como primera aproximación el "modelo 1" de difusión en película estancada, ecuación 3.55. Con él, para el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas, se obtuvo un valor del coeficiente de difusión $D_{AB} = 0.583 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ con $R^2=0.9956$. A continuación se utilizó el "modelo 2", y se observó que mejoraba ligeramente el ajuste, por lo cual se aplicó conjuntamente con cada uno de los modelos de polarización de temperaturas, obteniéndose los resultados que se indican en la tabla 5.7.

Tabla 5.7: Coeficientes de difusión, D_{AB} , obtenidos del ajuste con el “modelo 2” de difusión en película estancada, para la membrana PT20, empleando los diferentes modelos de polarización de temperaturas. Número de pares de datos ajustados: 16.

Modelo	Completo	Sencillo	Simplificado
$D_{AB} \cdot (10^{-4} \frac{m^2}{s})$	0.577(± 0.017)	0.582(± 0.017)	0.536(± 0.016)
R^2	0.9964	0.9961	0.9967

A la vista de los resultados, se puede afirmar que con los modelos “sencillo” y “completo” de polarización de temperaturas los resultados obtenidos para D_{AB} son muy parecidos. Finalmente, el valor obtenido de D_{AB} con el modelo “simplificado” es ligeramente inferior a los valores obtenidos con los otros modelos de polarización de temperaturas. En general, salen valores más bajos que el obtenido con el “modelo 1” de difusión en película estancada.

Aplicando el “modelo 3” de difusión en película estancada y empleando el modelo “sencillo” no se apreció mejora. El coeficiente de difusión obtenido fue $D_r = 0.580 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ (tomando $T_r = 300$ K) con $R^2=0.9941$, resultado muy parecido a los anteriores.

-Membrana PT45

De nuevo se utilizó como primera aproximación el “modelo 1” de difusión en película estancada, considerando T_m constante, ecuación 3.55, y con él, para el modelo “sencillo” polarización de temperaturas, se obtuvo un coeficiente de difusión $D_{AB} = 1.239 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ con $R^2=0.9825$. A continuación, se introdujo la pequeña corrección de incluir T_m como variable, “modelo 2”, y se observó que mejoraba ligeramente el ajuste. Por ello se aplicó conjuntamente con cada uno de los modelos de polarización de temperaturas, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8: Coeficientes de difusión, D_{AB} , obtenidos del ajuste con el “modelo 2” de difusión en película estancada, para la membrana PT45, empleando los diferentes modelos de polarización de temperaturas.

Modelo	Completo	Sencillo	Simplificado
$D_{AB} \cdot (10^{-4} \frac{m^2}{s})$	1.21(± 0.03)	1.23(± 0.05)	1.12(± 0.05)
R^2	0.9840	0.9823	0.9832

A la vista de los resultados se puede afirmar que con los modelos "sencillo" y "completo" de polarización de temperaturas los resultados obtenidos para D_{AB} son prácticamente los mismos, siendo ligeramente más bajo el obtenido con el modelo "completo". Finalmente, el valor obtenido de D_{AB} con el modelo "simplificado" es más pequeño que los obtenidos con los otros modelos de polarización de temperaturas. En general, se obtienen valores menores que el obtenido con el "modelo 1" de película estancada.

Para el modelo "sencillo" de cálculo de temperaturas, se completó el modelo de difusión, introduciendo las dos últimas correcciones (suponer que T depende linealmente de la fracción molar y que D_{AB} depende de la temperatura) vistas en el capítulo 3 (Fundamento teórico), ecuación 3.58, "modelo 3", pero no se apreció mejoría. El coeficiente de difusión obtenido fue $D_r = 1.248 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (para $T_r = 300 \text{ K}$) con $R^2=0.9820$, resultado muy parecido a los anteriores aunque más alto.

En la tabla 5.9 se recogen a modo de resumen, los coeficientes de difusión y los correspondientes coeficientes de correlación, R^2 , obtenidos con el ajuste a los diferentes modelos de difusión, para cada una de las membranas y usando el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas.

Tabla 5.9: Coeficientes de difusión D_{AB} , expresados en $10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ y coeficientes de correlación R^2 obtenidos con los diferentes modelos de ajuste, para cada tipo de membrana, empleando el modelo "sencillo" de polarización de temperaturas.

Membrana	modelo 1		modelo 2		modelo 3	
	D_{AB}	R^2	D_{AB}	R^2	D_{AB}	R^2
PTS20	0.591	0.9821	0.586	0.9823	0.593	0.9808
PT20	0.583	0.9956	0.582	0.9961	0.580	0.9941
PT45	1.239	0.9825	1.23	0.9823	1.248	0.9820
Membrana	modelo 4		modelo 5		modelo 6	
	D_{AB}	R^2	D_{AB}	R^2	D_{AB}	R^2
PTS20	0.564	0.9810	0.27	0.8761	0.579	0.9834
PT20						
PT45						

Finalmente, del análisis realizado vemos que para la membrana PTS20, con cualquiera de los tres modelos de polarización de temperaturas y con cualquiera de los modelos usados en los ajustes se obtienen valores del coeficiente de difusión, D_{AB} , muy parecidos y de R^2 también muy similares. Señalamos, además, que con el modelo "simplificado" de polarización de temperaturas se obtienen valores de D_{AB} ligeramente más bajos. Los resultados para las membranas PT20 y PT45 son completamente análogos.

Comparación de los valores de los coeficientes de difusión obtenidos con los valores tabulados

En general, se observó que los valores obtenidos para D_{AB} eran superiores a los encontrados en la literatura (Bird et al. ([Bird 64], pag. 16-14), Sherwood et al. ([Sher 75], pag. 23), Fuller et al. ([Full 66], [Full 69])). Éstos son próximos a $0.27 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Las diferencias son especialmente significativas en el caso de la membrana PT45. En nuestra opinión, tiene su explicación en el hecho, ya mencionado, de que el valor real del espesor del "gap" es inferior al medido experimentalmente, y esa disminución repercute en el valor del coeficiente de difusión, como se ha comprobado para la membrana PTS20. La membrana PT45 es la que tiene mayor tendencia a abombarse, por ser la de menor resistencia mecánica, de ahí que para ella los resultados obtenidos sean los que más difieren de lo esperado. Finalmente, al comparar nuestros valores con los obtenidos por otros autores, en experimentos análogos, vemos que, por ejemplo, Fawzi et al. ([Fawz 94]) obtienen un D_{AB} de $1.825 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, que se aleja considerablemente de nuestros valores y de los tabulados.

5.2.2 Análisis de los resultados obtenidos con la membrana PV22

Con este tipo de membranas se realizaron dos series de medidas, manteniendo constante la temperatura de la placa fría y variando la temperatura del alimento, como ya se vio en el capítulo 4 (Resultados experimentales), figura 4.21. En una serie se emplearon disoluciones de sacarosa como alimento y en la otra agua destilada. El tratamiento de dichas medidas fue diferente al de los casos anteriores, debido a que la ecuación 3.53 no era aplicable por las condiciones

de medida, ya que cuando se ajustaban los datos experimentales se obtenía un valor del coeficiente h_{eq} negativo. Por todo ello, en el lado del condensado se estimó el coeficiente de la película condensante, del mismo modo que se había hecho en los casos anteriores, pero el coeficiente de transmisión de calor desde la disolución alimento a la membrana, h_1 , se obtuvo empleando las correlaciones que dan Chapman ([Chap 74], pag. 338, ec. 5.3) y McAdams ([McAd 64], pag. 242, ec. 5.5). A continuación discutimos los resultados obtenidos:

- Para las medidas realizadas con agua destilada (seis puntos)

En este caso, el coeficiente de transmisión de calor h_1 se determinó mediante la correlación dada por Chapman. Las propiedades del agua destilada fueron tomadas del "Handbook of Chemistry and Physics" ([Hand 74]). Los valores obtenidos para el coeficiente h_1 fueron del orden de $675 \text{ W/m}^2\text{K}$. Conocidos h_1 y h_3 se calculó el perfil de temperaturas empleando el modelo "sencillo" de polarización. A partir de las temperaturas en los límites del camino de difusión, se aplicó el modelo de difusión en película estancada, ecuación 3.55, introduciendo la temperatura media como variable. El valor obtenido para el coeficiente D_{AB} fue de $0.482 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, con un coeficiente de correlación de $R^2=0.9720$. A continuación, se amplió el modelo introduciendo el término correspondiente a la termodifusión, ecuación 3.7, obteniéndose un valor de $R^2=0.9972$, y valores menores de los residuos. El valor de D_{AB} salió alto, $1.17 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, y el coeficiente de difusión térmica, relación de difusividad térmica definida por Bird et al. ([Bird 64], pag. 18-16), $K_T=-0.429$. El valor negativo obtenido implicaría que el vapor de agua se movería del lado frío al caliente debido a la termodifusión (ya que según la misma referencia, cuando K_T es positivo el componente A, que es para el que se plantea la ecuación de la difusión, en nuestro caso el vapor de agua, se mueve hacia la región más fría). Por ello el flujo debido a la difusión en película estancada debe elevar su valor para dar el flujo observado experimentalmente, de ahí que salgan valores tan altos de D_{AB} . El valor obtenido de K_T es más elevado que los que se recogen en la literatura, por ejemplo en Hirschfelder et al. ([Hirs 54], pag. 584-585), que varían desde 0.01 a 0.11 para otras parejas de gases, dependiendo de la temperatura y de la composición de la mezcla.

Posteriormente, se calculó el perfil de temperaturas, mediante el modelo

“simplificado” para “gap”, suponiendo que no había caída de temperatura en la membrana. A partir de ahí se aplicó el modelo de difusión en película estancada, considerando T_m como variable. El valor de R^2 obtenido fue de 0.9749, ligeramente más alto que el anterior, y un $D_{AB} = 0.425 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Para este modelo se probó también a introducir la termodifusión, con lo que mejoró considerablemente el ajuste, $R^2=0.9974$, pero con un valor de $D_{AB} = 0.949 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, de nuevo bastante alto, aunque un poco menos que en el caso anterior, y $K_T = -0.423$, también negativo.

En los dos casos anteriores en que se ha incluido la termodifusión, se obtienen valores de R^2 más altos que en los casos en que únicamente se considera la difusión en película estancada, los coeficientes K_T obtenidos son estadísticamente significativos, y negativos, por lo que el movimiento de vapor de agua predicho teóricamente coincide con el comportamiento usual experimental. Sin embargo, los valores que se obtienen del coeficiente de difusión del vapor de agua en aire son mucho más grandes (cuatro o cinco veces) que los valores tabulados, aún incluso considerando las posibles correcciones a introducir para el valor “dinámico” del espesor del “gap”.

A continuación se hizo una estimación diferente de h_1 , utilizando la expresión 5.3 ([Chap 74]), pero con una constante de proporcionalidad diferente, la obtenida por nosotros para la misma célula, en los cálculos para las medidas con contacto directo, a partir del valor del coeficiente $h_{eq} = \frac{h_1 \cdot h_s}{h_1 + h_s}$ estimado por el ajuste. Esa constante para dicha célula resultó ser 3. Los valores del coeficiente h_1 obtenidos fueron del orden de $1090 \text{ W/m}^2\text{K}$. Se realizaron los cálculos del perfil de temperaturas empleando el modelo “sencillo” con esos valores, y a continuación se aplicó el modelo de difusión en película estancada, introduciendo la temperatura media como variable. El valor del coeficiente de difusión obtenido fue ligeramente más pequeño, $D_{AB} = 0.400 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ y con un $R^2 = 0.9858$.

Finalmente, en lugar de estimar h_1 con la ecuación 5.3 se hizo con la expresión 5.5 ([McAd 64]), con su constante de proporcionalidad. Los valores obtenidos de h_1 fueron del orden de $900 \text{ W/m}^2\text{K}$. Se calculó el perfil de temperaturas con el modelo “sencillo” y se aplicó el modelo de difusión en película estancada, con T_m como variable, obteniéndose $D_{AB} = 0.425 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ con $R^2=0.9825$, mejorándose ligeramente el ajuste con respecto al realizado cuando

se empleaba la correlación de Chapman con su constante. Se comprobó, así, que un aumento en h_1 del 33%, producía un descenso aproximado del 12% en el coeficiente de difusión.

A modo de síntesis se recogen en la tabla 5.10 todos los resultados de los diferentes tratamientos numéricos realizados con los datos correspondientes a la membrana PV22 cuando se empleaba agua destilada como alimento.

Tabla 5.10 Coeficientes h_1 , D_{AB} , K_T y R^2 obtenidos para la membrana PV22 y con agua destilada como alimento, cuando se ajustan los datos a distintos modelos de transporte y empleando diferentes modelos de polarización; calculando h_1 con distintas correlaciones y diferentes constantes de proporcionalidad. Cor. indica la correlación empleada, Cte.=la constante de proporcionalidad, M.P. el modelo de polarización y M.A. el modelo de ajuste.

Cor.	Cte.	h_1	M.P.	M.A.	$D_{AB}(\frac{m^2}{s})$	K_T	R^2
Chapman	1.86	675	"sencillo"	2	$0.482 \cdot 10^{-4}$		0.9720
Chapman	1.86	675	"sencillo"	4	$1.17 \cdot 10^{-4}$	-0.429	0.9972
Chapman	1.86	675	"simplificado"	2	$0.425 \cdot 10^{-4}$		0.9749
Chapman	3	1090	"sencillo"	2	$0.400 \cdot 10^{-4}$		0.9858
McAdams	1.75	900	"sencillo"	2	$0.425 \cdot 10^{-4}$		0.9825

Resumiendo lo anterior observamos que los valores del coeficiente h_1 obtenidos con la expresión 5.5 ([McAd 64]) son mayores que los obtenidos con la expresión 5.3 ([Chap 74]) (ambos con sus constantes). Los valores de D_{AB} obtenidos son todos próximos a $0.45 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$, siendo más bajos los obtenidos cuando se emplea la correlación de McAdams, y se obtiene un valor mucho más alto cuando se emplea el "modelo 4", que considera la termodifusión. Los R^2 son todos parecidos.

- Para las medidas realizadas con disoluciones de sacarosa (seis puntos)

El tratamiento de datos fue completamente análogo al realizado con las medidas para agua destilada, y los resultados obtenidos muy similares, pues la disolución alimento empleada fue de muy baja concentración inicial. Se estimó el coeficiente h_1 por la expresión 5.3 ([Chap 74]), pero sin introducir la corrección debida a la viscosidad, por no disponerse de datos en el rango de interés, aunque

se hicieron algunas estimaciones y se comprobó que dicha corrección (el factor por el que había que multiplicar la viscosidad) era del orden de 0.97 a 0.99, con lo cual apenas influía. El resto de las propiedades de las disoluciones de sacarosa fueron tomadas de Honig ([Honi 53]). El valor obtenido de h_1 fue del orden de $655 \text{ W/m}^2\text{K}$. Se calculó el perfil de temperaturas con el modelo "sencillo" y se interpretaron los datos mediante el modelo de difusión en película estancada, tratando T_m como variable y se obtuvo $D_{AB} = 0.473 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, con $R^2=0.9799$.

A continuación se introdujo la termodifusión obteniéndose un ajuste mejor con $R^2=0.9989$, $D_{AB} = 1.039 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, de nuevo muy alto y $K_T=-0.398$, implicando que el vapor de agua se movía del lado frío al caliente. Se estimó el coeficiente D_A^T a partir de la definición de K_T dada por Bird ([Bird 64], pag. 18-16):

$$K_T = \frac{\rho}{c^2 M_A M_B} \frac{D_A^T}{D_{AB}}$$

El valor obtenido fue de $28 \cdot 10^{-6} \text{ Kg/m s}$, siendo del mismo orden que el obtenido por Fawzi et al. ([Fawz 94]) para el coeficiente equivalente L_{lq} , aunque la comparación no puede extenderse más allá, pues su ecuación está referida al S.R. del centro de masas, como la de Katchalsky y Curran ([Kac 65]), y la nuestra al sistema de referencia del laboratorio, por ello el primer término de la ecuación no es el mismo.

Se probó también a forzar el término de difusión, imponiendo que D_{AB} tuviera el valor tabulado en las referencias, y al ajustar se obtuvo un valor de $K_T=0.523$. Este valor es superior al que se obtenía antes, pero positivo. El ajuste fue peor, $R^2=0.8333$.

Se aplicó también el modelo "simplificado" para el cálculo del perfil de temperaturas, $T_2 = T_3$, y con el modelo de difusión en película estancada, tomando T_m como variable, se obtuvo $D_{AB} = 0.417 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ con $R^2=0.9828$, mejor que el que se obtiene en las mismas condiciones pero con el modelo "sencillo". Este modelo se amplió considerando el término de termodifusión con lo que el ajuste mejoró, obteniéndose $R^2=0.9989$. En este caso se obtuvo $D_{AB} = 0.837 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, también alto y $K_T=-0.385$.

En los casos en que se ha incluido el término de termodifusión ("modelo 4") se obtienen valores de R^2 más elevados que los obtenidos en el caso de difusión en película estancada ("modelo 2"), los coeficientes K_T obtenidos son estadísticamente significativos, y negativos, por lo que el movimiento de vapor de agua predicho teóricamente coincide con el comportamiento usual experimental. Sin embargo, los valores que se obtienen de D_{AB} de vapor de agua en aire son mayores (cuatro o cinco veces) que los valores tabulados, aún incluso considerando las posibles correcciones a introducir para el valor "dinámico" del espesor del "gap". Finalmente, cuando se fuerza el término de difusión, se obtiene un R^2 más bajo, el coeficiente K_T significativo y positivo, lo cual implica que el movimiento de vapor de agua predicho teóricamente no coincide con el comportamiento usual de los gases en termodifusión.

Posteriormente, se hizo una estimación diferente de h_1 , utilizando la ecuación 5.3 ([Chap 74]), sin considerar la corrección por viscosidad, pero con una constante de proporcionalidad diferente, la obtenida por nosotros para la misma célula, en los cálculos para las medidas con contacto directo. Esa constante para dicha célula resultó ser 3. Los valores del coeficiente h_1 obtenidos fueron del orden de $1060 \text{ W/m}^2\text{K}$. Se realizaron los cálculos del perfil de temperaturas empleando el modelo "sencillo" con esos valores. A continuación se aplicó el modelo de difusión en película estancada, introduciendo la temperatura media como variable, y se obtuvo un valor del coeficiente de difusión ligeramente más pequeño, $D_{AB} = 0.392 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ con un $R^2 = 0.9907$.

Por último, se estimó h_1 por la ecuación 5.5 ([McAd 64]). Se obtuvieron valores del coeficiente de transmisión de calor del orden de $855 \text{ W/m}^2\text{K}$, valor superior al obtenido con la otra correlación, por ello la caída de temperaturas desde el seno de la disolución a la superficie de la membrana era menor. Se calculó el perfil de temperaturas con el modelo "sencillo" y se trataron los datos mediante el modelo de difusión en película estancada, considerando T_m como variable, y se obtuvo $D_{AB} = 0.421 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (valor inferior al obtenido cuando se aplicaba la ecuación 5.3, [Chap 74]) con $R^2=0.9873$, más alto que en aquel caso. Se comprobó, por tanto, que un aumento de un 30% en h_1 implicaba un descenso en D_{AB} de aproximadamente un 11%, es decir, variaba poco.

Con este mismo método se hizo una prueba tomando T_m , no como la media aritmética de T_3 y T_4 , sino como una media que definen en procesos de

termodifusión Bird ([Bird 64], pag. 18-24) y Hirschfelder ([Hirs 54], pag 585) de la siguiente manera:

$$T_m = \frac{T_4 T_3}{T_4 - T_3} \ln \frac{T_4}{T_3}$$

Pero los resultados no se alteraron dentro de los rangos de nuestras condiciones de trabajo. Se hizo una nueva comprobación empleando una T_m definida para procesos no-isotermos por Mason y Malinauskas ([Maso 83], pag. 102):

$$T_m = \frac{[T_3 + (T_3 \cdot T_4)^{\frac{1}{2}}]}{2}$$

donde $T_3 > T_4$. Esta temperatura media así definida difiere bastante de la media aritmética siendo próxima a la temperatura más alta. El coeficiente de difusión que se obtiene es ligeramente más elevado, aunque esa diferencia está dentro de los errores, su valor es $D_{AB} = 0.427 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, con un coeficiente $R^2 = 0.9867$ más bajo.

A modo de síntesis se recogen en la tabla 5.11 todos los resultados obtenidos, para la membrana PV22, con disoluciones acuosas de sacarosa.

Tabla 5.11: Coeficientes h_1 , D_{AB} , K_T y R^2 obtenidos para la membrana PV22 y disoluciones acuosas de sacarosa, cuando se ajustan los datos a los distintos modelos, empleando diferentes modelos de polarización, y calculando h_1 con distintas correlaciones y diferentes constantes de proporcionalidad. Cor. indica la correlación empleada, Cte. la constante de proporcionalidad, M.P. el modelo de polarización y M.A. el modelo de ajuste.

Cor.	Cte.	h_1	M.P.	M.A.	$D_{AB} (\frac{\text{m}^2}{\text{s}})$	K_T	R^2
Chapman	1.86	655	"sencillo"	2	$0.473 \cdot 10^{-4}$		0.9799
Chapman	1.86	655	"sencillo"	4	$1.039 \cdot 10^{-4}$	-0.398	0.9989
Chapman	1.86	655	"sencillo"	5	$0.27 \cdot 10^{-4}$	0.523	0.8333
Chapman	1.86	655	"simplificado"	2	$0.417 \cdot 10^{-4}$		0.9828
Chapman	1.86	655	"simplificado"	4	$0.837 \cdot 10^{-4}$	-0.385	0.9989
Chapman	3	1060	"sencillo"	2	$0.392 \cdot 10^{-4}$		0.9907
McAdams	1.75	855	"sencillo"	2	$0.421 \cdot 10^{-4}$		0.9873

Resumiendo, debe notarse que el valor del coeficiente h_1 obtenido con la correlación de McAdams es más alto que el obtenido con la de Chapman (ambos

con sus constantes). Los valores de D_{AB} son todos parecidos, salvo en los casos en que se introducía el término de termodifusión donde se obtenían valores anormalmente altos. Señalamos que cuando h_1 es más alto (con la correlación de McAdams) el valor de D_{AB} es ligeramente más bajo. Los R^2 obtenidos en todos los ajustes fueron muy similares.

Conclusiones

Las conclusiones del trabajo se pueden clasificar en dos grandes grupos: las deducidas directamente de las medidas experimentales y las que se obtienen a partir de la interpretación de los resultados de acuerdo con los diferentes modelos propuestos.

A) Conclusiones de la experimentación

1. Se han diseñado, construido y puesto a punto dos tipos de dispositivos experimentales, que nos permiten, ambos, medir los flujos de destilación en membranas con las modalidades de contacto directo y de "gap" de aire.
2. Se ha realizado un estudio de la influencia de la concentración inicial de la disolución "alimento" en el flujo de permeado, con contacto directo y con "gap" de aire, observándose que al aumentar la concentración inicial disminuye el flujo de volumen de destilado. Esta disminución es lineal para el caso de las medidas en contacto directo con las membranas PTS20. Sin embargo, en el caso de "gap" de aire con las membranas PT20 la disminución es no lineal.
3. Ha sido analizada la dependencia con la velocidad de paso a través de la célula, con contacto directo y con "gap" de aire, comprobándose que cuanto mayor es la velocidad de paso mayor es el flujo de permeado que tiene lugar a través de la membrana. Para el caso de las medidas en contacto directo con la membrana PTS20 se obtiene una dependencia de tipo lineal, mientras que con "gap" de aire para los tres tipos de membranas de PTFE la dependencia es de tipo cuadrático.

4. Se ha analizado como influyen en el proceso de destilación la temperatura media y la diferencia de temperaturas, con contacto directo y con "gap" de aire, observándose que a una temperatura media fija el flujo de permeado varía linealmente con la diferencia de temperaturas. Además, en el caso de contacto directo la dependencia con la temperatura media es de tipo exponencial.
5. Ha sido investigada la influencia de la longitud del poro, en el caso de "gap" de aire, colocando dos membranas juntas. El flujo de destilado obtenido es menor conforme aumenta la longitud del poro.
6. Se ha hecho un estudio del envejecimiento de la membrana por su uso continuado durante un tiempo aproximado de un mes. Durante ese periodo no se producen cambios significativos en el flujo de permeado obtenido.
7. Se ha analizado el comportamiento de los diferentes tipos de membrana en el proceso de destilación con "gap" de aire, deduciéndose que las membranas de PTFE dan mayores flujos de permeado que las de PVDF. Dentro de cada tipo se observan flujos más altos con las de mayor tamaño de poro. Dentro de las de PTFE, del mismo tamaño de poro, dan menores flujos las membranas que tienen soporte de polipropileno.
8. Para las medidas con "gap" de aire, se ha investigado la influencia del espesor del mismo en el flujo de destilado, observándose que éste es menor cuanto mayor es aquél, con una dependencia de tipo lineal.
9. También, para las medidas con "gap", se ha realizado un estudio de la apertura o cierre a la atmósfera de los tubos superiores en la zona de la placa fría. Con los tubos abiertos el flujo de permeado obtenido es ligeramente menor que en el caso contrario.

B) Conclusiones del análisis teórico y de la aplicación de modelos a los resultados experimentales

10. Se han propuesto diferentes modelos, que generalizan los que aparecen en la literatura, para el cálculo de la polarización de temperaturas, tanto para el sistema con contacto directo como para el sistema con "gap" de aire. En este último caso se ha propuesto por vez primera una ecuación que permite, por ajuste lineal de los datos experimentales, determinar el coeficiente de transferencia de masa, C , y el de transmisión de calor global, h_{eq} .
11. Para estimar los perfiles de temperatura, ha sido necesaria la determinación previa de los coeficientes de transmisión de calor, h . Estos últimos se han obtenido a partir de ajustes lineales de los datos experimentales y/o usando correlaciones semiempíricas para el número de Nusselt.
12. Por ajuste lineal de datos experimentales se ha obtenido, además de h , el coeficiente de transferencia de masa, C . Observándose que ambos coeficientes son mayores para las medidas con contacto directo que para las medidas con "gap" de aire.
13. Para las medidas con contacto directo se han realizado diferentes tentativas de separar los distintos mecanismos de transporte que pueden tener lugar a través de la membrana, difusión Knudsen, flujo de Poiseuille y difusión en película estancada, pero con los datos correspondientes a nuestras medidas ha sido imposible separar tales contribuciones.
14. Se han interpretado algunos resultados experimentales, para el caso de contacto directo, de manera aceptable mediante el modelo de difusión en película estancada: Igualmente se ha verificado la bondad de la dependencia prevista por el modelo de "dusty-gas".
15. Algunos resultados experimentales, para el caso de "gap" de aire, se han analizado con diferentes modelos y se ha comprobado que el modelo de difusión de película estancada ajusta los datos con el mismo o parecido

grado de bondad que lo hacen otros modelos más complicados.

Bibliografía

- [Bell 80] F. Bellucci, E. Drioli, F.S. Mita, N. Pagliuca y D. Tomadacis; "Temperature gradient affecting mass transport in synthetic membranes"; *J. Membrane Sci.*, **7** (1980) 169.
- [Bhat 77] G.K. Bhattacharyya, R.A. Johnson; "Statistical Concepts and Methods"; Chapter 10. John Wiley & Sons. N.Y., 1977.
- [Bird 64] R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot; "Fenómenos de transporte"; Reverté S.A., 1964.
- [Chap 74] A.J. Chapman; "Heat Transfer"; Third Edition, Macmillan Publishing Co., Inc. New York, 1974.
- [Colb 37] A.P. Colburn and T.B. Drew; "The condensation of mixed vapors"; *Trans. AIChE*, **33**, (1937) 197.
- [Cost 85] E. Costa Novella; "Ingeniería Química: 3. Flujo de fluidos"; Alhambra Universidad (1985) 84-88.
- [Dari 71] M.S. Dariel, D. Kedem; "Thermoosmosis in semipermeable membranes"; *J. Phys. Chem.*, **79** (1971) 1773.
- [Drio 85] E. Drioli y Y. Wu, "Membrane distillation: An experimental study"; *Desalination* **53** (1985) 339.
- [Drio 87] E. Drioli, Y. Wu, V. Calabro; "Membrane distillation in the treatment of aqueous solutions"; *J. Membrane Sci.* **33** (1987) 277-284.
- [Driopre] V. Calabro, E. Drioli, B.L. Jiao; "Concentration of orange juice by membrane distillation in integrated membrane systems" (preprint).
- [Drio 97] E. Drioli and L. Peña; "Membrane Distillation"; *Encyclopedia of Desalination and Water Resources*; Dr. Darwish M.K. Al. Gobaisi, Eolss Publishers, UK, pendiente de publicación.

- [Fawz 94] Fawzi A. Banat and Jana Simandl; "Theoretical and experimental study in membrane distillation"; *Desalination*. **95** (1994) 39-52.
- [Fern 95] C. Fernández Pineda. Comunicación privada.
- [Fern 97] C. Fernández Pineda. Comunicación privada.
- [Find 69] M.E. Findley, V.V. Tanna, Y.B. Rao, C.L. Yeh; "Mass and heat transfer relations in evaporation through porous membranes"; *AIChE Journal* **15**(4) (1969) 483-489.
- [Full 66] E.N. Fuller, P.D. Schettler and J.C. Giddings; "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients"; *Ind. Eng. Chem.* **58** (1966) 19-27.
- [Full 69] E.N. Fuller, K. Ensley and J.C. Giddings; "Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium. The Effect of Structure on Collision Cross Sections"; *J. Physical Chemistry*, **73** (1969) 3679-3685.
- [Gaet 78] F.S. Gaeta y D.G. Mita; "Non-isothermal mass transport in porous media"; *J. Membrane Sci.*, **3** (1978) 191.
- [Gpay 95] M.C. García Payo, M.A. Izquierdo Gil y C. Fernández Pineda; "Influencia de la temperatura y de la concentración de disoluciones acuosas de alcoholes en la presión de entrada del líquido en membranas hidrófobas"; *XXV Reunión Bienal de la R.S.E.F.*, Santiago de Compostela (1995).
- [Gpay 97] M.C. García Payo; Tesis Doctoral en preparación. Universidad Complutense de Madrid.
- [Glas 90] M.L. Mc Glasshan; "The International Temperature Scale" (ITS90); *J. Chem. Thermod.*, **22** (1990) 653.
- [Hand 74] "Handbook of Chemistry and Physics"; 55th, CRC Press, 1974-1975.
- [Hanb 85] W.T. Hanbury, T. Hodgkiess; "Membrane distillation - An assessment"; *Desalination* **56** (1985) 287-297.
- [Hirs 54] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird; "Molecular theory of gases and liquids"; John Wiley and Sons, Inc., 1954 y 1964.

- [Hond 85] Z. Honda, H. Komada, K. Okamoto y M. Kai; "Nonisothermal mass transport of organic solution in hydrophobic membrane"; *Desalination*, **53** (1985) 347.
- [Hond 86] Z. Honda, H. Komada, K. Okamoto, M. Kay; "Nonisothermal mass transport of organic aqueous solution in hydrophobic porous membrane"; in *Membrane and Membrane Processes*, edited by E. Drioli and M. Nakagaki, ed. Plenum Press (N.Y.)(1986) 587-594.
- [Honi 53] Honig P.; "Principles of Sugar Technology"; Vol. 1. Elsevier New York (1953) 18-74.
- [Izqu 93] M.A. Izquierdo Gil, M.C. García Payo y C. Fernández Pineda; "Membrane Distillation of Sugar Aqueous Solutions"; ESMST X Summer School on Membranes, Valladolid (1993).
- [Izqu 95] M.A. Izquierdo Gil, M.C. García Payo y C. Fernández Pineda; "Concentración de disoluciones acuosas de azúcares empleando destilación, con "GAP" de aire, a través de membranas"; XXV Reunión Bienal de la R.S.E.F., Santiago de Compostela (1995).
- [Izqu 97] M.A. Izquierdo Gil, M.C. García Payo y C. Fernández Pineda; "Separación de disoluciones acuosas de azúcares empleando membranas hidrófobas y gradientes de temperatura"; XXVI Reunión Bienal de la R.S.E.F., Las Palmas de Gran Canaria (1997).
- [Jons 85] A.-S. Jönsson, A. Wimmerstedt, A.-C. Harrysson; "Membrane distillation - A theoretical study of evaporation through microporous membranes"; *Desalination* **56** (1985) 237-249.
- [Kats 65] A. Katchalsky and P. Curran; "Non-equilibrium Thermodynamics in Biophysics"; Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [Kenn 38] E.H. Kennard; "Kinetic Theory of Gases"; McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London 1938.
- [Kimu 87] S. Kimura, S.I. Nakao; "Transport phenomena in membrane distillation"; *J. Membrane Sci.* **33** (1987) 285-298.
- [Koop 95] Geert-Henk Koops; "Nomenclature and Symbols in Membrane Science and Technology"; On behalf of the European Society of Membrane Science and Technology 1995.

- [Maso 83] E.A. Mason and A.P. Malinauskas; "Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model"; Elsevier Amsterdam (1983).
- [McAd 64] H. McAdams; "Transmisión de calor"; Ediciones del Castillo, 3ª ed, 1964.
- [Meng 93] J.I. Mengual, J.M. Ortiz de Zárate, L. Peña, A. Velazquez; "Osmotic distillation through porous hydrophobic membranes"; *J. membrane Sci.* **82** (1993) 129-140.
- [Muld 91] M. Mulder; "Basic Principles of Membrane Technology"; Kluwer Academic Publishers, The Netherlands 1991.
- [Orti 90] J.M. Ortiz de Zárate, F. García-López, J.I. Mengual; "Temperature Polarisation in non-isothermal mass transport through membranes"; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**(16) (1990) 2891-2896.
- [Orti91a] J.M. Ortiz de Zárate, F. García-López, J.I. Mengual; "Non-isothermal water transport through membranes"; *J. Membrane Sci.* **56** (1991) 181-194.
- [Orti91b] J.M. Ortiz de Zárate, F. García López y J.I. Mengual; "Temperature polarization in non-isothermal transport through membranes"; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (16) (1991) 2891.
- [Pagl 83] N. Pagliuca, D.G. Mita, F.S. Gaeta; "Isothermal and non-isothermal water transport in porous membranes. I. The power balance"; *J. Membrane Sci.* **14** (1983) 31-37.
- [Pagl 87] N. Pagliuca, U. Bencivenga, D.G. Mita, G. Perna y F.S. Gaeta; "Isothermal and non-isothermal water transport in porous membranes. II. The steady state"; *J. Membrane Sci.*, **33** (1987) 1.
- [Perr 87] "Perry's Chemical Engineer's Handbook"; Sixth Edition, Robert H. Perry, Don Green, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [Rast 66] R.P. Rastogi y K. Singh; "Cross-phenomenological coefficients. Part 5-Thermoosmosis of liquids through cellophane membranes"; *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 1754.
- [Reid 87] R.C. Reid, John Prausnitz y Bruce E. Poling; "The properties of gases & Liquids"; Fourth Edition. McGraw Hill, New York, 1987.

- [Sart 85] G.C. Sarti, C. Gostoli, S. Matulli; "Low energy cost desalination processes using hydrophobic membranes"; *Desalination*, **56** (1985) 277-286.
- [Sart 86] G.C. Sarti, C. Gostoli; "Use of Hydrophobic in thermal separation of liquid mixtures: Theory and experiments"; *Memb. & Memb. Processes* (Ed. E. Drioli) (1986) 349-360.
- [Scho 85] R.J. Schofield, A.G. Fane, J.D. Fell; "Membrane distillation - a novel evaporative process"; *Chemeca* **85**, Paper C3A (1985).
- [Scho 87] R.W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell; "Heat and mass transfer in membrane distillation"; *J. Membrane Sci.* **33** (1987) 299-313.
- [Scho 90] R. W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell, R. Macoun, "Factors affecting flux in membrane distillation". *Desalination*, **77** (1990) 279-297.
- [Scho90a] R.W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell; "Gas and vapour transport through microporous membranes. I. Knudsen- Poiseuille transition"; *J. Membrane Sci.* **53** (1990) 159-172.
- [Scho90b] R.W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell; "Gas and vapour transport through microporous membranes. II. Membrane distillation"; *J. Membrane Sci.* **53** (1990) 173-185.
- [Sher 75] T.K. Sherwood, R.L. Pigford and C.R. Wilke; "Mass Transfer"; McGraw-Hill, New York, 1975.
- [Smol 90] K. Smolder, A.D.M. Franken, "Terminology for membrane Distillation", *Desalination*, **72** (1989)249-262.
- [Sonn 91] Sonntag, Van Wylen; "Introduction to thermodynamics Classical and Statistical"; John Wiley & Sons, Inc., N.Y. 1991.
- [Spir 73] V.P. Spiridonov y A.A. Lopatkin; "Tratamiento de datos físico-químicos"; Mir, Moscú 1973.
- [Tasa 90] M. Tasaka, T. Mizuta y O. Sekiguchi; "Mass transfer through polymer membranes due to a temperature gradient"; *J. Membrane Sci.*, **54** (1990) 191.
- [Udrites] H. Udriot; "Distillation transmembranaire - Etude d'un procédé de séparation a membrane et développement de nouveaux champs

d'application"; Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (1990).