

Una membrana se representa por medio del siguiente esquema (Figura 1).

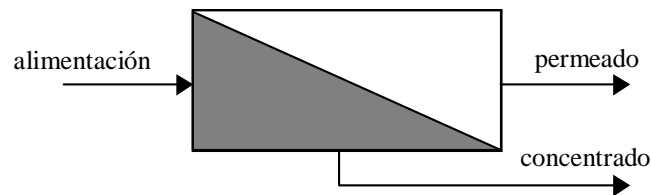


Figura 1. Esquema de separación por membrana.

## MODELO PREDICTIVO DEL FLUJO DE PERMEADO

Ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$J_p = \frac{d_p^2 \Delta P_T}{32 \delta \mu}$$

Ecuación de Hagen-Poiseuille para flujo a través de un medio poroso (membrana) constituido por poros cilíndricos y rectos:

$$J_p = \frac{\varepsilon d_p^2 \Delta P_T}{32 \delta \mu}$$

donde:

- $J_p$  : Densidad volumétrica de flujo a través del medio poroso (m/s)
- $d_p$  : Diámetro del canal (en este caso, diámetro del poro)
- $\Delta P_T$  : Diferencia de presión transmembrana, definida como  $P_c - P_p$
- $\mu$  : Viscosidad del fluido
- $\delta$  : Largo del canal (en este caso, espesor de la “capa activa” de la membrana)
- $\varepsilon$  : Porosidad de la membrana (superficie de poros/superficie total)

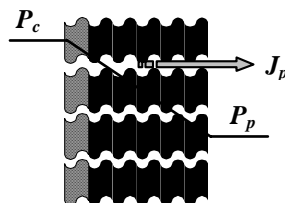
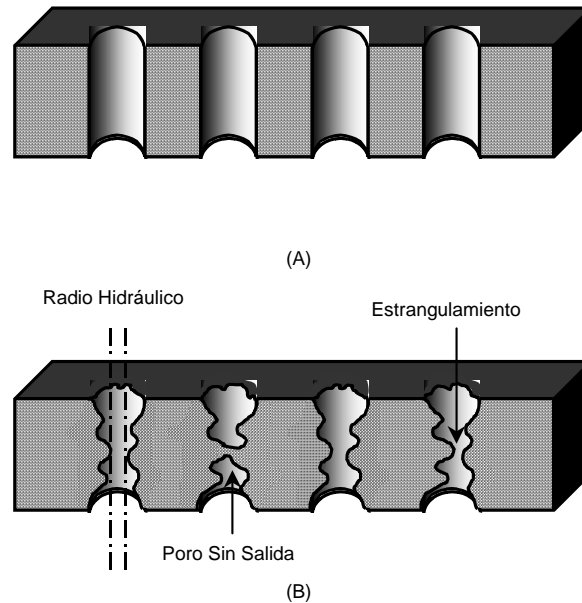


Figura 2. Definición de variables para  $\Delta P_T$ .

Las membranas de ultrafiltración reales no corresponden al modelo de un medio poroso constituido de poros rectos y de sección circular. Una membrana UF de cut-off definido tiene además un rango más amplio de poros. La asignación de un tamaño de poros determinado a una membrana es algo impreciso, debido a la diferencia entre un poro ideal (cilíndrico y recto) y un poro real (irregular y tortuoso), como se indica en la siguiente figura. Mediante técnicas de microscopía de barrido electrónico y microscopía de fuerza atómica es posible determinar un mapa superficial de dimensiones y distribución de poros.



**Figura 3.** Comparación entre una membrana ideal (A) y una membrana real (B).

Los parámetros morfológicos que caracterizan a una membrana porosa son:

$\varepsilon$  = porosidad.

$\delta$  = Longitud del poro (considerado como poro recto).

$\tau$  = Tortuosidad del medio poroso.

La tortuosidad es un parámetro que relaciona la longitud real del poro y la longitud geométrica, considerando el modelo de poros rectos. Su determinación se establece mediante medidas de velocidad de permeación y porosimetría de mercurio.

$$\tau = \frac{\text{Longitud del poro}}{\text{Longitud geométrica}} = \frac{L_R}{\delta}$$

Finalmente, la ecuación de Hagen-Poiseuille para flujo a través de una membrana real es:

$$J_p = \frac{\varepsilon d_p^2 \Delta P_T}{32 \tau \delta \mu}$$

## DEFINICIÓN DE PERMEABILIDAD HIDRÁULICA

Ley de Darcy para flujo unidireccional:

$$J_p = K_m \frac{\Delta P_T}{\mu}$$

En un proceso de membrana ideal, la fuerza impulsora,  $\Delta P_T$ , debería incluir el factor de la presión osmótica de la solución, quedando:  $(\Delta P_T - \Delta \pi)$ . Sin embargo, los solutos que se emplean en UF involucran moléculas de gran peso molecular, por ende el factor osmótico es despreciable.

Durante el proceso de filtración bajo la modalidad de flujo tangencial, la presión por el lado de la alimentación disminuye a causa de las pérdidas de carga a lo largo del ducto. Una magnitud representativa de la diferencia de presión transmembrana queda definida como:

$$\Delta P_T = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p$$

donde:

$\Delta P_T$	:	Diferencia de presión transmembrana
$P_a$	:	Presión de ingreso de la alimentación
$P_c$	:	Presión de salida del concentrado
$P_p$	:	Presión de salida del permeado

## MODELO DEL FILM

$$J = \left( \frac{D}{\sigma} \right) \ln \frac{C_w - C_p}{C_b - C_p}$$

$J$	:	Flujo de materia
$C_b$	:	Concentración en el seno del líquido
$C_w$	:	Concentración en la pared de la membrana
$C_p$	:	Concentración en el permeado
$\sigma$	:	Espesor de la capa polarizada o capa límite
$D$	:	Coefficiente de difusión del soluto

Puesto que el argumento del logaritmo:

$$\left( \frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} \right) \approx \left( \frac{C_w}{C_b} \right) = \beta$$

el factor  $(C_w/C_b)$  corresponde al factor de polarización por concentración,  $\beta$ . Este factor mide el aumento de concentración en la interfase fase líquida-membrana. Bajo tales condiciones,

$$\beta = e^{J/k}$$

El término  $D/\sigma$  corresponde al *coeficiente de transferencia de materia*,  $k_L$ , que puede ser estimado mediante correlaciones del tipo Sherwood.

Para el caso de flujo por el interior de un ducto rectangular de longitud  $L$  y espesor  $\lambda$  y con permeación por un lado se tiene:

$$Sh = \frac{k_L D_{EQ}}{D} = 4,86 + \frac{0,32 (4 X_M^*)^{-1,2}}{1 + 0,24 (4 X_M^*)^{-0,7} Sc^{0,17}}$$

donde:

$$X_M^* = \frac{L}{D_{EQ} Re Sc}$$

$$Re = \frac{D_{EQ} v \rho_L}{\mu_L}$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D}$$

donde:

- $D_{EQ}$  :  $2\lambda$
- $Sh$  : Número de Sherwood
- $Sc$  : Número de Schmidt
- $Re$  : Numero de Reynolds
- $v$  : Velocidad lineal del fluido
- $\rho_L$  : Densidad del fluido
- $\mu_L$  : Viscosidad del fluido

La difusividad del soluto,  $D$ , puede ser determinada mediante la siguiente ecuación, apropiada para la difusión de macromoléculas (entre 1 KDa y 1000 KDa) en agua a 25°C:

$$D = \frac{2,74 * 10^{-9}}{(PM)^{1/3}}$$

donde:

- $PM$  : Peso molecular del soluto [Daltons]
- $D$  : Difusión del soluto en la fase fluida [m<sup>2</sup>/s]

Otras ecuaciones disponibles son:

Para el caso de flujo confinado en condiciones laminares ( $Re < 2100$ ) se emplea:

$$Sh = 1.75 * (Re \cdot Sc \cdot \frac{D_{EQ}}{L})^{0.33}$$

Para régimen de flujo turbulento ( $Re > 4000$ ):

$$Sh = 0.023 Re^{0.80} Sc^{0.33}$$

Las correlaciones indicadas consideran canales o tubos vacíos, es decir sin relleno. La utilización de los denominados “promotores de turbulencia” o espaciadores de alimentación es común en membranas espirales de osmosis inversa y ultrafiltración. Su función es doble: por una parte separan las hojas de membranas entre sí, por el lado de la alimentación y simultáneamente aumentan el coeficiente de transferencia de masa. Esto determina una importante disminución del efecto de la polarización por concentración.

Una correlación disponible para representar el efecto de los promotores de turbulencia se encuentra en la ecuación siguiente, donde  $\Delta l$  representa la distancia entre corrugaciones sucesivas y  $e$  la altura del canal de flujo:

$$Sh = 1.9 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0.5} \cdot \left(\frac{e}{\Delta l}\right)^{0.5}$$

## RELACION ENTRE $K_m$ Y EL CUT-OFF DE LA MEMBRANA

Es posible obtener la relación entre el coeficiente  $K_m$  y el valor de corte nominal de la membrana (parámetro característico de comercialización de estos filtros), pues de la relación dada por Hagen-Poiseuille se deduce que:

$$\square \propto d_p^4$$

donde  $\square$   $V$ : Flujo de fluido que pasa a través de un conducto de radio  $r_c$ .

Para el caso en estudio,  $\square$   $V$  corresponde al flujo volumétrico de permeado, atravesando una membrana de "diámetro de poro efectivo"  $d_p$ .

Una correlación adecuada que permite tener una idea de la relación entre tamaño y peso molecular es la siguiente:

$$D_{molecula} = 3,5375 * 10^{-6} * (PM)^{0,844}$$

donde  $D_{molecula}$  ( $\mu m$ ) y  $PM$ (Daltons).

En términos prácticos, es posible relacionar aproximadamente el diámetro de la molécula con el diámetro de poro y a su vez el diámetro con el peso molecular. De esta manera:

$$PM = a * d^b, \quad b \cong 1,2$$

Por lo tanto, es posible decir que:

$$d_p \propto (PM)^{1/b}$$

Entonces:

$$V \propto (PM)^{4/b}$$

Basado en la definición del parámetro cut-off y en la Ley de Darcy , en general es posible obtener una relación de tipo potencial entre  $K_m$  y el valor de corte molecular nominal de la membrana (cut.off ó MWCO):

$$K_m \propto (MWCO)^n, \quad n > 1$$

### CURVA DEL CUT-OFF DE LA MEMBRANA

Se ha encontrado experimentalmente que la distribución presenta una forma sigmoideal con respecto al tamaño molecular. Ecuaciones empíricas:

a) 
$$\xi_i = \frac{ab + c * PM_i^d}{b + PM_i^d}$$

donde a,b,c,d corresponden a parámetros de la curva,  $PM_i$  es el peso molecular de la especie i-ésima.

b) 
$$\xi_i = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{PM_i - \beta}{\gamma}\right)}$$

donde  $\beta, \gamma$  corresponden a los parámetros de la curva del rechazo en función del peso molecular.

La ecuación anterior se emplea ajustando el conjunto de datos experimentales  $\xi_i = f(PM_i)$ . Para tal efecto es posible linealizar de la ecuación anterior. Reordenando se obtiene:

$$\frac{1}{1 - \xi_i} = \exp\left(\frac{PM_i - \beta}{\gamma}\right)$$

Definiendo  $y = \frac{1}{1 - \xi_i}$ ,  $x = PM_i$  y aplicando logaritmo natural:

$$\ln(y) = \ln\left[\frac{1}{1 - \xi_i}\right] = \left(\frac{x - \beta}{\gamma}\right)$$

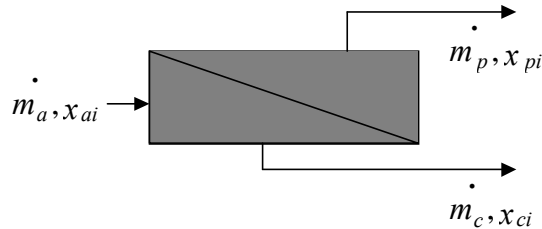
Si se hace  $y' = \ln(y)$  se obtiene:

$$y' = \frac{1}{\gamma}x - \frac{\beta}{\gamma}$$

Al graficar  $y'$  en función de  $x$  se pueden obtener los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$ .

### BALANCES DE MATERIA

La siguiente Figura describe el proceso de separación de una alimentación líquida con solutos de peso molecular "i" y concentración  $x_{ai}$ :



**Figura 4. Definición de corrientes en un proceso de filtración por membrana.**

Un balance global de materia permite obtener:

$$\dot{m}_a = \dot{m}_c + \dot{m}_p$$

El balance de materia para el soluto de peso molecular  $PM_i$  permite obtener:

$$x_{ai} \cdot \dot{m}_a = x_{ci} \cdot \dot{m}_c + x_{pi} \cdot \dot{m}_p$$

La recuperación másica  $R$  se define como:

$$R = \frac{\dot{m}_p}{\dot{m}_a}$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$x_{ci} = \frac{x_{ai} - R \cdot x_{pi}}{(1 - R)}$$

El rechazo fraccional  $\xi_{Mi}$  puede ser definido como:

$$\xi_i = 1 - \frac{c_{iP}}{c_{ia}}$$

donde:

- $c_{iP}$  : Concentración del elemento i-ésimo del permeado
- $c_{ia}$  : Concentración del elemento i-ésimo de la alimentación

La ecuación anterior indica que cada cadena polimérica con un determinado peso molecular tiene su propio valor de rechazo. Este valor puede ser obtenido desde las curvas

de distribución de peso molecular asociadas a las corrientes de alimentación y permeado y apropiadas curvas de calibración. No obstante, la presencia de polarización por concentración e incrustaciones (fouling) puede a menudo cambiar estos parámetros en forma importante; esto significaría que el valor entregado por la ecuación es un valor observado, pues si existiese alguno de estos efectos (o ambos) la concentración en la superficie de la membrana sería mucho mayor que en el seno del fluido (corriente alimentada), y tendrían que ser estos valores los tomados en cuenta para determinar la retención real. Por lo tanto, la ecuación anterior quedaría:

$$\xi_i = 1 - \frac{c_{iP}}{c_{iM}}$$

La concentración en la superficie de la membrana ( $c_{iM}$ ) no puede ser medida directamente, por lo que debe ser determinada mediante ecuaciones que incluyan el efecto de polarización.

(II Semestre 2003)