

16  
reje



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN



CARACTERIZACION HIDRODINAMICA DE UN  
SISTEMA DE ULTRAFILTRACION DE FIBRAS  
HUECAS DURANTE LA CONCENTRACION  
DE SUERO LACTICO

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA EN ALIMENTOS  
P R E S E N T A  
MARIA GUILLERMINA ARACELI PERALTA ROMERO

Asesor: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1994



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR

DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de  
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

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

Caracterización Hidrodinámica de un Sistema de Ultrafiltración de

Fibras Huecas durante la Concentración de Suero Láctico

que presenta la pasante: María Guillermina Araceli Peralta Romero  
con número de cuenta: 7908576 - 8 para obtener el TITULO de:  
Ingeniera en Alimentos

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

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

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 12 de julio de 1994.

PRESIDENTE	<u>I.B.Q. Fernando Beristain</u>
VOCAL	<u>Dr. Alberto Tecante Coronel</u>
SECRETARIO	<u>I.Q. Oscar German Ibarra</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>Dr. José Luis Arjona Román</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>M. en C. Ricardo P. Hernández García</u>

*Rafael Rodríguez Ceballos*  
*[Firma]*  
*[Firma]*  
*[Firma]*

**A mi papá Alberto Peralta Cortés por el gran apoyo y cariño que siempre he recibido de tí, gracias por creer en mí ya que con tu gran esfuerzo has hecho posible la realización de esta meta.**

**A mi mamá Josefina Romero de Peralta por tu gran cariño, comprensión y consejos que me has dado a lo largo de mi vida.**

**A todos mis hermanos Dulce, Alberto, Cristina, y Gerardo Peralta Romero por compartir mi formación como profesionista, especialmente a Rosalía.**

**Al Dr. Alberto Tecante Coronel con agradecimiento  
por haberme brindado su colaboración, conocimientos,  
tiempo y amistad que hicieron posible la realización  
de esta tesis.**

**A mis sinodales el Dr. José Luis Arjona Román, el I.B.Q. Fernando Berstein y al I.Q. Oscar Germán Ibarra gracias por haber colaborado de manera importante durante mi formación profesional.**

**Lugar donde se realizó esta tesis:**

**DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGIA  
DIVISION DE INGENIERIA - FACULTAD DE QUIMICA  
CONJUNTO "E" UNAM.**

**Bajo la Dirección del Dr. Alberto Tecante Coronel**

## INDICE

Indice .....	i
Lista de Figuras .....	iii
Lista de Tablas .....	v
Nomenclatura .....	vi
<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>1</b>

### **CAPITULO 1 ULTRAFILTRACION**

1.1. Definición .....	5
1.2. Principio de operación .....	5
1.3. Membranas .....	7
1.3.1. Factores críticos para la selección de membranas .....	9
1.4. Fundamentos de la separación .....	11
1.4.1. Capa límite de velocidad .....	11
1.4.2. Capa límite de concentración .....	12
1.5. Modelos para predecir el flux .....	16
1.6. Modelos para predecir el flux límite .....	20
1.6.1. Modelo de transferencia de masa (teoría de película) .....	23
1.6.1.1. Determinación del coeficiente de transferencia de masa .....	23
1.6.2. Modelo de resistencia .....	25
1.6.3. Modelo de la presión osmótica .....	28
1.7 Factores que afectan el flux .....	30
1.7.1 Concentración de la alimentación .....	30
1.7.2 Temperatura .....	31
1.7.3 Caudal y turbulencia .....	33
1.8 Propiedades físicas de la corriente líquida alimentada .....	33
1.8.1 Densidad .....	34
1.8.2 Viscosidad .....	34
1.8.3 Coeficientes de difusión .....	35
1.9 Ventajas de la ultrafiltración .....	35
1.10 Desventajas de la ultrafiltración .....	36
1.11 Aplicaciones de la ultrafiltración .....	37

### **CAPITULO 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

2.1. Metodología experimental .....	39
2.2. Materiales y métodos .....	43
2.2.1. Sistema de ultrafiltración .....	43
2.2.2. Concentración discontinua del suero .....	45
2.2.3. Estudio de recirculación de agua destilada .....	47
2.2.4. Estudio de recirculación de permeado a diferentes concentraciones de alimentación .....	47

2.2.5. Procedimiento de limpieza del sistema .....	48
--	----

### **CAPITULO 3 ANALISIS DE RESULTADOS**

3.1 Caracterización química del suero .....	51
3.2. Comportamiento de la membrana con agua destilada .....	53
3.3. Ultrafiltración de suero .....	59
3.4. Concentración de proteína en el permeado y en el concentrado .....	71
3.5. Regimen de flujo y coeficientes de transferencia de masa .....	88

<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>93</b>
---	-----------

<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>96</b>
---------------------------	-----------

### **APENDICES**

#### **APENDICE 1 TECNICAS ANALITICAS USADAS EN LA CARACTERIZACION DEL SUERO**

A.1 Acidez .....	A1
A.2 Azucaras totales por fenol sulfurico .....	A2
A.3 Cenizas .....	A6
A.4 Grasa .....	A7
A.5 Humedad .....	A8
A.6 Análisis de monosacáridos y disacáridos por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) .....	A9
A.7 Método de Lowry (Folin - Ciocalteu) .....	A13

<b>APENDICE 2 TABLAS DE RESULTADOS</b> .....	<b>A17</b>
--	------------

## LISTA DE FIGURAS

Fig	pág
1.1 Aplicación de diferentes tipos de filtración en función del tamaño de partícula (Belter et al., 1988).	6
1.2 Principio de operación de la ultrafiltración.	8
1.3 Perfiles de velocidad y concentración durante el desarrollo de la capa límite.	13
1.4 Polarización de concentración y perfil de concentración durante la ultrafiltración.	14
1.5 Sección transversal de una membrana de ultrafiltración, $P_p$ es cero si el permeado descarga a la atmósfera.	17
1.6 Relación entre los parámetros de operación y el flux.	19
1.7 Polarización de concentración durante la ultrafiltración de solutos macromoleculares.	21
2.1 Diagrama de objetivos	40
2.2 Secuencia de actividades del objetivo particular 1.	41
2.3 Secuencia de actividades del objetivo particular 2.	42
2.4 Equipo de UF por fibras huecas.	44
3.1 Flux de Permeado de agua destilada en la membrana lavada y no lavada.	54
3.2 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 20% de recuperación.	60
3.3 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 50% de recuperación.	61
3.4 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 75% de recuperación.	62
3.5 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 20%, 50% y 75% de recuperación.	66
3.6 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 10% de recuperación.	67
3.7 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 40% de recuperación.	68
3.8 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 70% de recuperación.	69
3.9 Flux de Permeado vs $\Delta P_{TM}$ para 10%, 40% y 70% de recuperación.	72
3.10 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.	74

<b>3.11 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.</b>	<b>75</b>
<b>3.12 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.</b>	<b>77</b>
<b>3.13 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.</b>	<b>78</b>
<b>3.14 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.</b>	<b>79</b>
<b>3.15 Concentración en el concentrado y el permeado vs recuperación.</b>	<b>82</b>
<b>3.16 Flux de permeado vs concentración en la alimentación.</b>	<b>91</b>
<b>3.17 Flux de permeado vs concentración en la alimentación.</b>	<b>92</b>
<b>A.1 Curva estándar de lactosa.</b>	<b>A5</b>
<b>A.2 Curva estándar de lactosa por HPLC.</b>	<b>A12</b>
<b>A.3 Curva estándar de albúmina por el método de Lowry.</b>	<b>A16</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla	pág
1.1 Membranas utilizadas en ultrafiltración industrial (Paulson et al., 1986).	10
1.2 Valores de $R_m/\mu$ de membranas seleccionadas (Cheryan, 1986).	27
1.3 Valores de $C_G$ de sistemas seleccionados (Cheryan, 1986).	32
3.1 Composición del suero usado en las pruebas de UF.	52
3.2 Parámetros de regresión lineal y coeficientes de membrana para agua destilada	55
3.3 Resistencias intrínsecas de la membrana con agua.	57
3.4 Resistencias $R_S$ de la curva J vs $\Delta P_{TM}$ del suero.	84
3.5 Factor de concentración de la membrana de UF	86
3.6 Coeficientes instantáneos durante la UF	87
3.7 Flujo paralelo a la membrana en función de $\Delta P$ .	89
3.8 Número de Reynolds en la membrana en función de $\Delta P$	89
A.1 Diluciones para la obtención de la curva estándar.	A4
A.2 Desarrollo en tiempo de la técnica de Fenol-Sulfúrico.	A4
A.3 Registro de absorbancias para la curva estándar de lactosa.	A6
A.4 Curva estándar de HPLC.	A11
A.5 Diluciones para la curva estándar de albúmina.	A15
A.6 Registro de datos.	A15

## NOMENCLATURA

a	Pendiente de la curva Flux vs $\Delta P_{TM}$ para agua destilada	$L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1}$
a	Pendiente de la curva Flux vs $\Delta P_{TM}$ para agua destilada	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
A	Area de la membrana	$\text{m}^2$
$A_m$	Permeabilidad de la membrana	m
B	Constante en la ecuación (1.1)	---
C	Concentración de soluto	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_B$	Concentración de soluto retenido en el seno de la alimentación	$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$
$C_C$	Concentración de proteína en el concentrado a un porcentaje de recuperación	$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$
$C_F$	Factor de concentración	---
$C_G$	Concentración de soluto en la capa de gel polarizada	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_m$	Concentración de soluto retenido sobre la superficie de la membrana	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_P$	Concentración de soluto en el permeado a un porcentaje de recuperación	$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$
$C_W$	Concentración de soluto sobre la superficie de la membrana	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
D	Coefficiente de difusión	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_f$	Diámetro interno de las fibras	m
$D_h$	Diámetro hidráulico	m
J	Flux volumétrico de permeado	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
$J_s$	Flux másico de permeado en la superficie de la membrana	$\text{kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
k	Coefficiente de transferencia de masa	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
L	Longitud del ducto en la Ecuación (1.10)	m
$L_c$	Longitud del perfil de concentración en la región de entrada	m
$L_v$	Longitud del ducto en la Ecuación (1.1)	m
M	Masa de permeado	kg
$M_A$	Masa de alimentación	kg
$M_{AC}$	Masa acumulada	kg
$M_C$	Masa de concentrado final	kg
$M_P$	Masa de permeado final	kg
m	Pendiente de la curva Flux vs $\Delta P_{TM}$ para suero	$L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1}$
N	Número de fibras huecas	---
$\Delta P$	Diferencia de presión en la Ecuación (1.5), $\Delta P = \Delta P_{TM} - \Delta \pi$	kPa
$P_a$	Presión manométrica de entrada	psig
$P_b$	Presión debida al flujo en el interior de la membrana	psig
$P_P$	Presión debida al flujo en el exterior de la membrana	psig
$P_s$	Presión manométrica de salida	psig
$\Delta P_{TM}$	Presión transmembranal	kPa
Q	Caudal volumétrico	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
r	Radio del poro de la membrana	m
R	Porcentaje de recuperación	---
$R_{CP}$	Resistencia debida a la polarización de concentración	$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
$R_G$	Resistencia de la capa polarizada de gel	$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
$R_m$	Resistencia intrínseca de la membrana	$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
$R_{pp}$	Resistencia debida a la oclusión de los poros	$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
$R_S$	Resistencia total debida a la presencia de soluto	$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$

$R_{SP}$	Resistencia debida a la adsorción de proteína sobre la superficie externa de la membrana	$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
$R_T$	Resistencia total al flujo de permeado	$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
$T$	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$V$	Velocidad del fluido	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$V_{av}$	Velocidad promedio en la Ecuación (1.2)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$V_A$	Volumen de alimentación	$\text{L}$
$V_C$	Volumen del concentrado	$\text{L}$
$V_{max}$	Velocidad máxima en la Ecuación (1.2)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$V_o$	Volumen inicial	$\text{L}$
$V_p$	Volumen de permeado	$\text{L}$
$\Delta x$	Espesor de la "piel" de la membrana	$\text{m}$

#### Letras griegas

$\alpha$	Exponente en la Ecuación (1.9)	---
$\beta$	Exponente en la Ecuación (1.9)	---
$\dot{\gamma}_w$	Rapidez de cizalla en la pared	$\text{s}^{-1}$
$\delta$	Espesor de la capa límite sobre la cual existe la diferencia de concentración $C_G - C_B$	$\text{m}$
$\epsilon$	Porosidad superficial de la membrana	
$\mu$	Viscosidad de cizalla	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\Delta \pi$	Diferencia de presión osmótica	$\text{kPa}$
$\rho$	Densidad	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\tau$	Coefficiente instantáneo de retención	---

#### Números adimensionales

$Re$	Número de Reynolds ( $= D_h V_p / \mu$ )
$Sc$	Número de Schmidt ( $= \mu / D\rho$ )
$Sh$	Número de Sherwood ( $= kL / D$ )

## **INTRODUCCION**

La ultrafiltración (UF) es una operación cuya aplicación para la separación y concentración de solutos está adquiriendo cada vez más importancia en diferentes industrias (Dytnerky et al., 1991). Como proceso de separación y concentración, la UF representa una alternativa sobre las técnicas convencionales como la centrifugación, la destilación, la filtración al vacío y la evaporación entre otras (Anónimo 1988; Anónimo, 1990). Otra aplicación en la que se usan los mismos principios es en los llamados reactores de membrana en los cuales es posible producir y separar al mismo tiempo un metabolito dado (Paulson et al., 1984; Elluard y Maurel, 1992). El proceso de separación por flujo a través de membranas no es nuevo. La UF tiene más de veinte años de haberse usado como técnica de separación a nivel laboratorio y más recientemente a nivel comercial en los países industrializados.

En los países no desarrollados industrialmente, como el nuestro, la operación no ha encontrado todavía aplicación generalizada a escala industrial. De hecho, hasta donde hemos podido investigar al parecer sólo se utiliza para la recuperación de enzimas pero no en aplicaciones directas en el procesamiento de alimentos. En los países industrializados la principal aplicación a escala comercial es el procesamiento de leche y productos lácteos (Zadow, 1992). Sin embargo, la concentración de jugos de frutas (Koseoglu, 1990) y la recuperación de solutos macromoleculares presentes en medio acuoso diluido (Vatai y Tekic, 1991) son también aplicaciones donde la UF ha mostrado ser de gran utilidad. En biotecnología su principal aplicación es en la separación de células y solutos macromoleculares como enzimas, proteínas (Grund, et al., 1992; Zadow, 1992) y polisacáridos microbianos aunque esta última aplicación apenas está en sus etapas de estudio experimental (Johns y Noor, 1991).

En la industria de productos lácteos, en especial en la elaboración de quesos, la UF tiene gran aplicación en la preconcentración de la leche entera para elaborar quesos suaves a partir del correspondiente concentrado y en el fraccionamiento del suero para obtener concentrados de proteína que sirven como base para la elaboración de una creciente variedad de productos alimenticios (Renner y Abd El-Salam, 1991). Como proceso de concentración la enorme ventaja de la UF es que la remoción de agua se efectúa sin cambio de fase. Por lo tanto, la UF no sólo tiene aplicación en el acondicionamiento de materias primas que se usarán como intermediarios en la fabricación de otros productos, sino también en el aprovechamiento de subproductos que servirán como base para otros usos.

Otra de las ventajas de la UF es su flexibilidad de operación ya que ésta puede ser continua o discontinua, en serie o en paralelo. Esto es enormemente atractivo porque ofrece la posibilidad de manejar grandes volúmenes sin un excesivo costo energético ni de operación. Por el contrario, el costo inicial de inversión y el de mantenimiento pueden ser altos (Koseoglu et al., 1990 ; Zadow, 1992). La UF es también ampliamente recomendable en productos lábiles al calor y en productos que pueden sufrir desnaturalización química.

En la separación y concentración de solutos característica de la UF entran en juego factores asociados a la transferencia de cantidad de movimiento y a la transferencia de masa. Podemos decir entonces que como operación, en la UF ocurren simultáneamente ambos fenómenos de transferencia. La temperatura también es una propiedad importante, pero la transferencia de calor no ocurre durante la separación porque lo deseable es que la operación sea isotérmica. Aunque el flujo de la fase líquida tiene impacto y efecto sobre la separación, la eficiencia global de los procesos de separación por membranas se ve principalmente afectada por factores propios de la transferencia de masa. Específicamente, la presencia de la polarización de la concentración (ver Capítulo 1), el cual es un fenómeno de naturaleza identificada pero aún poco comprendida, tiene un fuerte impacto sobre la eficiencia de separación (Nakao et al., 1979). También la permeabilidad de la membrana y el flujo de permeado a través de la misma (cross-flow) son factores de influencia.

La mayor parte de los estudios de UF de suero y de otros productos, se han concentrado en la determinación del efecto que ciertos factores como, pH, presencia de iones, pretratamientos físicos o químicos tienen sobre la eficiencia de la separación o sobre el efecto que la UF tiene sobre las propiedades físicoquímicas y funcionales del concentrado y permeado finales (Nakazawa et al., 1991; Zadow, 1992). Por ejemplo, en el caso de jugos de frutas se ha estudiado el efecto de la UF sobre la retención de compuestos volátiles responsables del aroma y sabor (Rao et al., 1987; Thomas et al., 1987; Hernandez et al., 1992a y 1992b). Este tipo de estudios tienen un enfoque más tecnológico que de ingeniería. En el caso particular de suero láctico, aparte de estos estudios tecnológicos, se han estudiado los fenómenos de oclusión (clogging) e incrustación (fouling) de la membrana por presencia de proteínas y se han propuesto algunos tratamientos preventivos e incluso de limpieza para alargar la vida útil de la membrana (Bohner y Bradley, Jr., 1992; Gésan et al., 1993).

Los estudios con un enfoque de ingeniería son más limitados y están restringidos a unas cuantas aplicaciones e incluyen diferentes sistemas de UF como tubos en espiral, membranas planas (sheets) y fibras huecas (Bayindirli et al., 1988; Bayindirli et al., 1989; Cheryan y Kuo, 1984; Colman y Murton, 1991 Field y Aimar, 1993; Grund et al., 1992; Nakao et al., 1979).

Específicamente para el suero, los estudios que abordan aspectos de ingeniería son más limitados. De hecho, el principal es el de Cheryan y Kuo (1984) publicado hace ya diez años. Los avances en la UF de leche y productos lácteos, principalmente suero, se discuten en trabajos recientemente publicados (Renner y Abd El-Salam, 1991; Zadow, 1992). A pesar de ello sigue existiendo una necesidad de profundizar en aquellos aspectos del flujo de la fase líquida y la transferencia de masa sobre todo para caracterizar el funcionamiento de un equipo particular y determinar las condiciones de operación más adecuadas para el procesamiento de este material.

El suero es un fluido líquido diluido obtenido después de la separación del cuajo de la leche entera. Esta constituido principalmente por lactosa, proteínas, minerales y trazas de grasa. Aproximadamente 6% de su composición total son sólidos de los cuales el 70% o más es lactosa, cerca de 0.7% son proteínas y el resto es agua. Hay dos tipos de suero; el dulce y el ácido. El suero dulce resulta de la fabricación de productos que principalmente usan enzimas tipo renina a pH 5.6. El suero ácido es el subproducto resultante de la elaboración de productos de quesería donde la coagulación es inducida por acidificación en un pH aproximado a 5.1 o menor.

En países industrializados se le utiliza como complemento nutricional o para la elaboración de productos alimenticios alternativos. En México la mayor cantidad de este subproducto está destinada a la elaboración de alimentos para animales. Hace falta una mayor explotación de las posibilidades de uso de este producto como ocurre en otras partes del mundo y en este sentido la UF podría jugar un parte importante en su acondicionamiento o tratamiento. La total utilización del suero con tecnología nueva, no ha sido aun alcanzada ni en los países desarrollados. En ellos la industria ha adoptado lentamente esquemas de procesamiento de suero a pesar de que como ya se mencionó la UF ha sido usada comercialmente por cerca de 20 años. Aunque el principal producto es el concentrado de proteína de suero (WPC), el uso

de tecnologías innovadoras ha permitido y permitirá producir nuevos productos en los que el suero es un ingrediente importante. Se han abierto áreas de investigación importantes no sólo de las nuevas tecnologías, sino de las propiedades químicas y físicas las proteínas del suero.

En nuestro país, existe no sólo un interés científico por la ultrafiltración de este material, sino buenas posibilidades de aplicación práctica de los resultados obtenidos. En este trabajo se utilizó suero láctico, proveniente de una industria productora de queso, como materia prima. La ultrafiltración se llevó a cabo en una unidad piloto dotada de un cartucho de fibras huecas.

El objetivo general es caracterizar la hidrodinámica y el funcionamiento de permeación de este sistema de UF durante la concentración de suero láctico. Los objetivos particulares del trabajo son: (1) Evaluar el funcionamiento de permeación de la membrana, (2) caracterizar el funcionamiento hidrodinámico del sistema de ultrafiltración en términos de la relación Flux de Permeado contra Presión Transmembranal.

Al interior de cada uno de estos objetivos se han determinado cantidades que complementan la información sobre el funcionamiento del sistema. Por ejemplo, el balance de masa, el régimen de flujo de operación del equipo, el factor de concentración y el coeficiente de transferencia de masa.

Para alcanzar estos objetivos se realizaron experimentos en los cuales se siguió el cambio con el tiempo de la concentración de proteína en el permeado y en el concentrado y se hizo un estudio de recirculación variando la presión transmembranal a diferentes porcentajes de recuperación. Los detalles se discuten ampliamente en el Capítulo 2.

# **CAPITULO 1**

## **ULTRAFILTRACION**

## 1.1. DEFINICION

La Ultrafiltración (UF) es una operación de separación basada en el tamaño o más propiamente dicho en el peso molecular de los componentes que desean separarse. La UF es un tipo particular de filtración, que junto con la Filtración convencional, la Microfiltración (MF) y la Osmosis Inversa (RO) forman los procesos de separación que cubren un amplio espectro de tamaños de partícula según se ilustra en la Figura 1.1. En este espectro, la UF ocupa el intervalo correspondiente a partículas coloidales y macromoléculas con un tamaño, en general, menor de  $0.5 \mu\text{m}$ . Cualquier separación de partículas mayores se considera en la categoría de la filtración simple (micro o convencional).

La separación se realiza por medio de una membrana semipermeable que separa las partículas o solutos del medio circundante y permite que el agua y pequeños solutos disueltos en ella pasen a través de la membrana formando una corriente llamada "el permeado" (permeate) sobre el lado de baja presión de la membrana y que sean totalmente retenidas todas las moléculas de mayor peso molecular produciendo una corriente llamada "el concentrado" (retentate) sobre la superficie de la membrana del lado donde existe una alta presión. La fuerza impulsora responsable de la separación es, entonces, una diferencia de presiones entre ambos lados de la membrana, mediante la cual es posible concentrar, purificar o fraccionar solutos de alto peso molecular en solución líquida sin que ocurra ningún cambio de fase (Cheryan, 1986).

## 1.2. PRINCIPIO DE OPERACION

Los principales elementos que integran un sistema de UF son: a) el medio filtrante o membrana, b) el dispositivo de bombeo, c) los controles e indicadores de flujo y presión, d) los recipientes de alimentación y recepción del producto y e) las tuberías y conexiones. De todos ellos el más importante es, sin duda, el medio filtrante. En la Sección 1.3 se discuten algunos aspectos de las membranas filtrantes.

Existen diferentes formas de arreglar los elementos de un sistema de UF. Uno de los arreglos es el llamado Ultrafiltración con Fibras Huecas. En esta Sección se discutirá el principio de

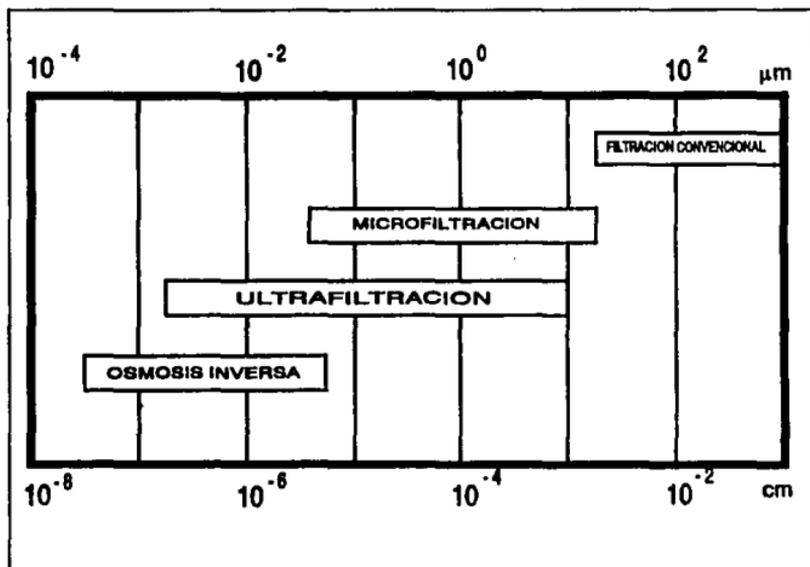


Figura 1.1 Aplicación de diferentes tipos de filtración en función del tamaño de partícula (Belter et al., 1988)

operación con referencia a este sistema teniendo en mente, sin embargo, que el principio de operación es el mismo independientemente del arreglo utilizado.

La Figura 1.2 ilustra el principio de operación de la UF. La alimentación líquida  $F$  formada por dos solutos de distinto peso molecular  $A$  y  $B$  se hace fluir por un ducto de sección transversal circular por medio de la aplicación de una diferencia de presiones  $P_1$  y  $P_2$ . La alimentación entra en contacto con la membrana,  $M$ , la cual retiene al componente de mayor peso molecular,  $A$ , mientras deja pasar al solvente y al componente de menor peso molecular,  $B$ . El flujo de la alimentación es paralelo a la membrana y la separación de los componentes  $A$  y  $B$  ocurre gracias al flujo de parte de la alimentación a través de los poros de la membrana, es decir, gracias a un flujo perpendicular a la dirección del flujo de la solución. Del lado de la alta presión,  $P_1$ , de la membrana se obtiene una solución concentrada,  $C$ , integrada por moléculas de alto peso molecular, mientras que del lado de la baja presión,  $P_2$ , se obtiene una solución o permeado,  $P$ , compuesto exclusivamente de solvente y de moléculas de menor peso molecular ( $B$ ).

### 1.3 MEMBRANAS

El uso de membranas en la tecnología de separación de solutos se divide en los tres métodos ya mencionados; RO, UF y MF. Cada técnica ofrece diferente nivel de separación basado en el tamaño del poro de la membrana en uso y de la presión aplicada. La separación de los componentes disueltos en un líquido depende de su peso molecular,  $M_w$ , y de su forma en relación al tamaño de poro de la membrana. Por ejemplo, la RO verdadera se usa para separar solutos en una solución cuyo peso molecular es menor que 150 Daltons.

La primera generación de membranas, aparecida en los años sesenta, la constituyeron membranas de Acetato de Celulosa las cuales son extremadamente sensibles a la temperatura con una temperatura máxima de operación de 40 °C y un pH de operación en un intervalo de 3 a 7. La segunda generación de membranas basada en Polisulfonas puede operar en un intervalo de temperatura más amplio hasta una temperatura máxima de 80 °C, un intervalo de pH de 1 a 13 y pueden resistir la limpieza cáustica y ácida. El intervalo de presión de ambos tipos de membranas es de 199 a 799 kPa. La tercera generación de membranas

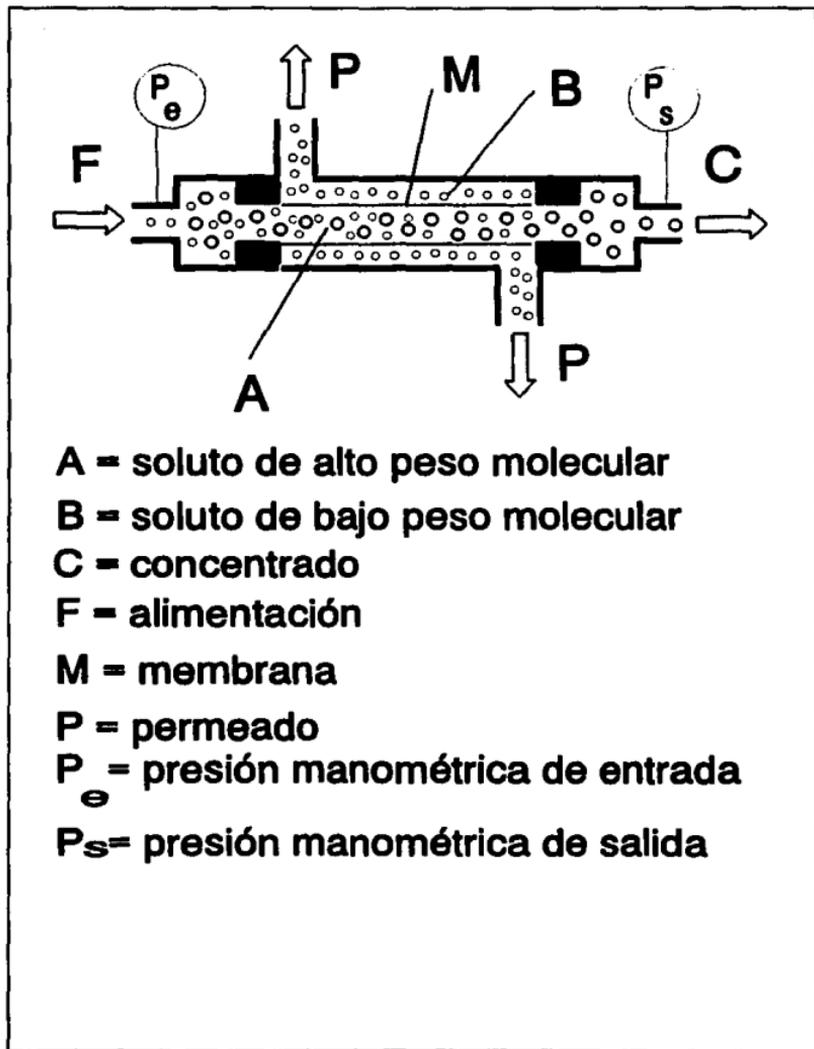


Figura 1.2 Principio de operación de la Ultrafiltración.

contruidas a base de cerámica las hace extremadamente resistentes aunque más caras; este es el tipo de membrana que forma la base de los procesos de MF (Amar et al., 1990).

En los últimos años han aparecido en el mercado diversos equipos de UF y diferentes materiales de membranas. Recientemente, se han fabricado membranas que tienen una capa selectiva muy delgada, que consiste en grandes poros con poca resistencia mecánica. Sin embargo, permiten mayores flujos de permeación y son menos susceptibles de bloquearse que las membranas formadas de películas simétricas de igual selectividad. También se han comenzado a fabricar membranas a partir de polímeros como Poliamidas, Polietilamidas y Polisulfuronas con muy buenos resultados; especialmente estas últimas permiten una temperatura de trabajo de 75 a 100 °C sin prácticamente limitaciones de pH, por lo que han desplazado a las membranas de Acetato de Celulosa casi por completo.

Las membranas pueden tener diferentes geometrías, según se ilustra en la Tabla 1.1, tales como Fibras Huecas tubulares, Láminas planas, Hojas Enrolladas en espiral y Tubos en espiral. Las membranas de lámina plana se usan con un montaje similar al de los medios filtrantes en filtros prensa de placas y marcos en los que la membrana se ensancha a través de una serie de pantallas perforadas, apoyadas sobre una ranura de la placa. El medio líquido fluye a una velocidad de 0.5 m / s a través de canales de 0.3 a 0.5 mm y sólo está en contacto con la membrana a una distancia aproximada de 150 mm. Este tipo de arreglos ha sido empleado en la Industria Láctea, por ejemplo, para la concentración de suero (Paulson et al., 1986).

### 1.3.1 FACTORES CRITICOS PARA LA SELECCION DE MEMBRANAS

Morfológicamente las membranas pueden clasificarse también como:

1) microporosas y 2) asimétricas.

Las membranas microporosas se clasifican a su vez en "isotrópicas" (aquellas cuyo tamaño de poro es uniforme en toda la membrana) y "anisotrópicas" (aquellas cuyo tamaño de poro no es uniforme en toda la membrana). Frecuentemente el término "asimétrico" se usa como sinónimo de "anisotrópico", sin embargo, esto puede causar confusión.

**Tabla 1.1 Membranas utilizadas en Ultrafiltración Industrial (Paulson et al., 1986).**

GEOMETRIA	MATERIAL DE LA MEMBRANA	LIMITE DE EXCLUSION MOLECULAR
Tubular	Acetato de celulosa Poliamida	10 000 7 000
Fibras Huecas	Poliamidas Polisulfona	2 000 5 000
Placas	Polisulfona Copolímeros acrílicos Polisulfona	20 000 15 000
Tubos en espiral	Polisulfona Acetato de celulosa	1 000 600

Las membranas asimétricas también llamadas membranas "con piel" (skined) se caracterizan por tener una delgada "piel" sobre la superficie de la membrana que realiza una separación selectiva y determina el Flux de permeación. La "piel" cubre un cuerpo de soporte mecánico de estructura similar a una esponja (Anónimo, 1990). Las membranas de UF y RO son anisotrópicas, y las membranas de MF son generalmente isotrópicas aunque algunas pueden tener una morfología anisotrópica.

Un campo de rápido crecimiento es el desarrollo de nuevos materiales de fabricación de membranas; más de 130 diferentes materiales se han citado en la literatura. En años previos el Acetato de Celulosa y una mezcla de polímeros como las Polisulfonas han dado origen a membranas de aplicación predominante en RO y UF, pero hoy en día las membranas pueden fabricarse de polímeros orgánicos, de cerámica o de depósitos minerales sobre cerámica o soporte inerte tal como el componente cristalino oscuro y muy duro de silicio y carbón, Oxido de Aluminio, Grafito o Acero Inoxidable, aunque estos materiales están siendo utilizados en membranas de UF.

La selección de la membrana apropiada requiere de la consideración de las condiciones de operación tales como Temperatura, Presión, pH del fluido alimentado y la compatibilidad química de la membrana con la corriente de alimentación y desde luego el tipo de separación deseada (Anónimo, 1990).

## **1.4 FUNDAMENTOS DE LA SEPARACION**

### **1.4.1 CAPA LIMITE DE VELOCIDAD**

Las capas límite se desarrollan siempre que un fluido fluye sobre una superficie sólida sea ésta porosa o no. La fricción entre la pared de la superficie sólida y el fluido inmediatamente adyacente a ella causa un retardo del flujo cerca de la pared, provocando al mismo tiempo una "aceleración" de las capas del fluido próximas al centro del ducto donde ocurre el flujo.

La línea que separa la región de velocidad más baja de la región de velocidad uniforme en el seno del fluido se conoce como la capa límite. El desarrollo de la capa límite para un fluido que

entra a un ducto cilíndrico se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3. En este caso, la forma del perfil de velocidad completamente desarrollado en flujo laminar está dada por la Ecuación de Hagen-Poiseuille (ver Sección 1.5).

El espesor de la capa límite de velocidad aumenta conforme el fluido avanza corriente abajo (lejos de la entrada) hasta alcanzar un valor constante. La longitud del ducto,  $L_v$ , requerida para alcanzar este valor constante, en flujo laminar está dada por (Cheryan, 1986):

$$L_v = B D_h Re \quad (1.1)$$

donde la constante B puede tomar valores en el intervalo 0.029 a 0.05.

La forma del perfil de velocidad en flujo turbulento es más difícil de representar con un modelo matemático. Sin embargo, en condiciones de flujo turbulento el espesor constante se alcanza más rápidamente y más cerca de la entrada al ducto. La relación entre la velocidad promedio en el seno del líquido,  $V_{av}$ , y la velocidad máxima localizada sobre el borde del perfil de velocidad creciente,  $V_{max}$ , está dada por:

Para FLUJO LAMINAR:

$$V_{max} = \frac{V_{av}}{0.5} \quad (1.2)$$

Para FLUJO TURBULENTO:

$$V_{max} = \frac{V_{av}}{0.662 + 0.0338 \log Re} \quad (1.3)$$

#### 1.4.2 CAPA LIMITE DE CONCENTRACION

Durante la UF, esto es, cuando la pared es porosa, el soluto es llevado hasta la superficie de la membrana por transporte convectivo, y una parte del solvente es separada del fluido. Esto da como resultado una concentración local de soluto más grande en la superficie de la membrana comparada con aquella en el seno del fluido, no importa si los solutos son rechazados parcial o totalmente por la membrana. La Figura 1.4 ilustra esta condición.

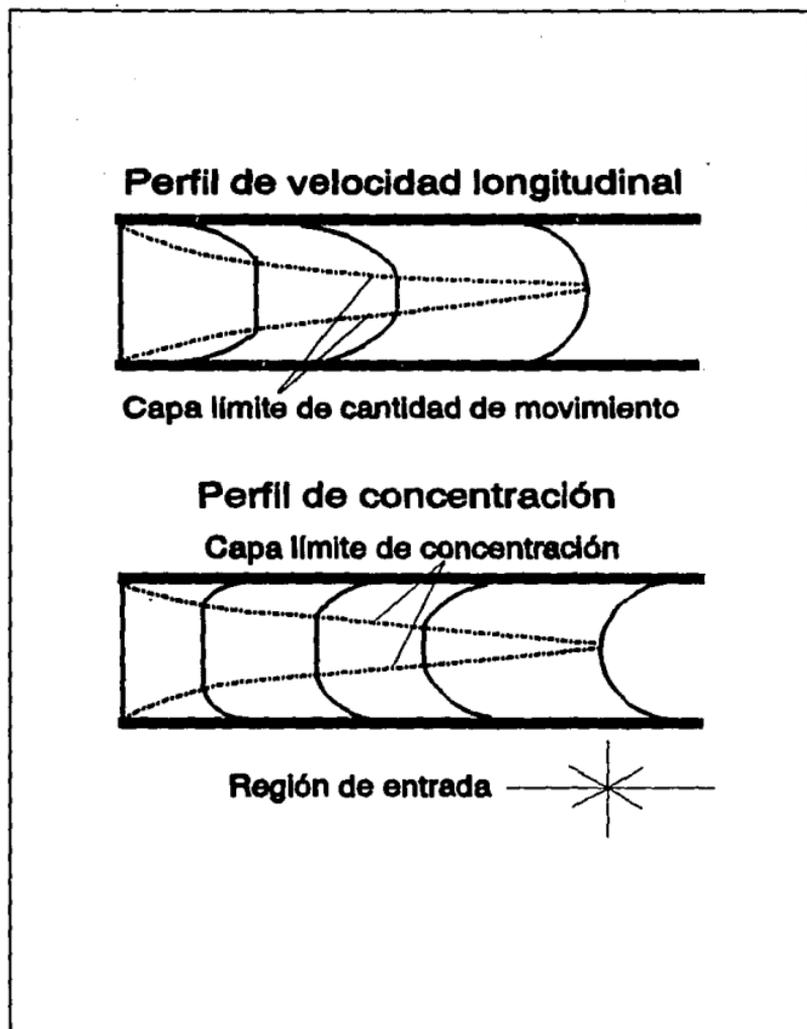


Figura 1.3 Perfiles de velocidad y de concentración durante el desarrollo de la capa límite.

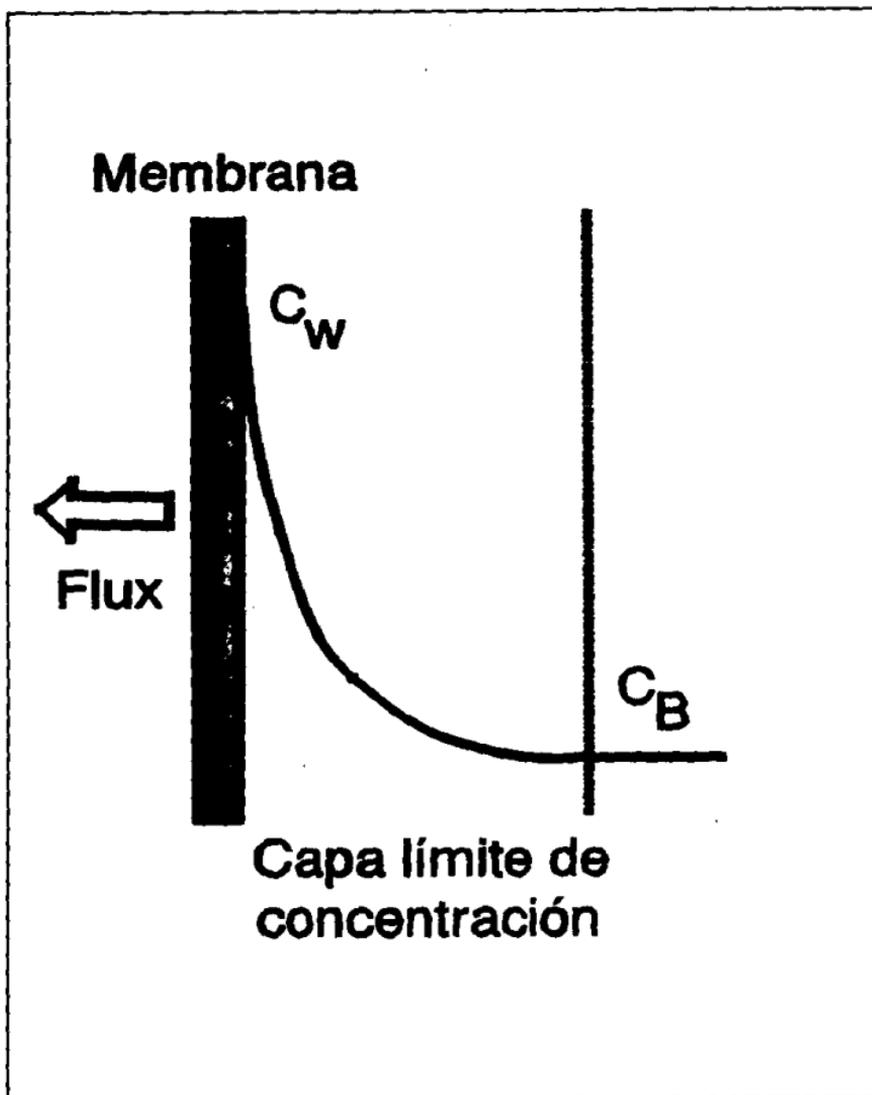


Figura 1.4 Polarización de concentración y perfil de concentración durante la ultrafiltración.

La acumulación de soluto hasta formar una capa adyacente a la membrana es conocida como "polarización de concentración" y es la causa principal de la notoria desviación en el Flux de permeado comparado con el Flux de agua pura (ver Sección 1.6). Análoga a la capa límite de velocidad, existe también una capa límite de concentración que separa la región de alta concentración cerca de la superficie de la membrana de la región de baja y más uniforme concentración en el seno del líquido. El espesor de la capa límite de concentración será más pequeño que el de la correspondiente capa límite de velocidad puesto que la transferencia de masa por difusión molecular es generalmente un proceso mucho más lento que la transferencia de cantidad de movimiento.

El perfil de concentración análogo al perfil de velocidad se muestra en la Figura 1.3. Adicionalmente, la longitud sobre la cual se desarrolla la capa límite de concentración será mucho mayor. La longitud del perfil de concentración en la región de entrada,  $L_c$ , puede calcularse a partir de:

$$L_c = \frac{0.1 \dot{\gamma}_w D_b^3}{D} \quad (1.4)$$

El gradiente de concentración a través de la capa límite es más pronunciado que el gradiente de velocidad. Generalmente se supone que en el seno de la solución fuera de la capa límite, el perfil de concentración es esencialmente uniforme en la dirección perpendicular a la superficie de la membrana. El flujo en el volumen del fluido tiene influencia sobre la retrotransferencia del soluto acumulado cerca de la membrana hacia dicho volumen.

Aunque la teoría de película es una buena aproximación cuando la capa límite es delgada y uniforme, como sucede en flujo turbulento, también puede aplicarse a sistemas en flujo laminar siempre y cuando las propiedades físicas y otras cantidades puedan promediarse adecuadamente (Cheryan, 1986). En la Sección 1.6 se discute el uso de la teoría de la capa límite para establecer modelos para predecir el Flux cuando la UF está controlada por la transferencia de masa.

## 1.5 MODELOS PARA PREDECIR EL FLUX

Han habido varios intentos para desarrollar modelos capaces de predecir la variación del Flux de UF como función de los parámetros de operación del sistema y de las propiedades físicas del medio líquido; ninguno de los modelos es totalmente satisfactorio. El mayor problema parece ser la incapacidad para describir de manera precisa con un modelo el fenómeno que ocurre cerca de la superficie de la membrana. Se han presentado distintas formas de abordar el problema que plantea el desarrollo de modelos matemáticos para describir el flujo del fluido y la distribución del soluto (Cheryan, 1986).

En general se cree que la ecuación de Hagen-Poiseuille, usada para describir el flujo laminar a través de ductos, proporciona una adecuada descripción del flujo del fluido a través de las membranas microporosas. Sin embargo, esta ecuación sólo es aplicable cuando el sistema opera bajo condiciones ideales, esto es, adicionalmente a la condición de flujo laminar; los poros de la membrana son del mismo tamaño y están distribuidos de manera uniforme, no hay incrustación (fouling) en la membrana, la polarización de concentración es despreciable, etc. Este modelo, que relaciona la caída de presión, la viscosidad, la densidad y las dimensiones del ducto (por ejemplo, diámetro del tubo) con la rapidez de flujo se obtiene haciendo un balance de cantidad de movimiento en coordenadas cilíndricas. Una forma del modelo útil en UF es:

$$J = \frac{e r^2 \Delta P}{8 \mu \Delta x} \quad (1.5)$$

La fuerza motriz neta en un proceso ideal, representada por  $\Delta P$  en la ecuación (1.5), debería ser  $\Delta P_{TM} - \Delta \pi$ , donde  $\Delta P_{TM} = P_f - P_p$  y  $\Delta \pi$  es  $(\pi_f - \pi_p)$  según se ilustra en la Figura 1.5. En la práctica, sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones de la UF las presiones osmóticas de los solutos retenidos son despreciables debido a sus altos pesos moleculares y el uso de  $\Delta P_{TM}$  en la ecuación (1.5) es bastante aceptable, excepto bajo ciertas circunstancias que se discutirán más adelante.

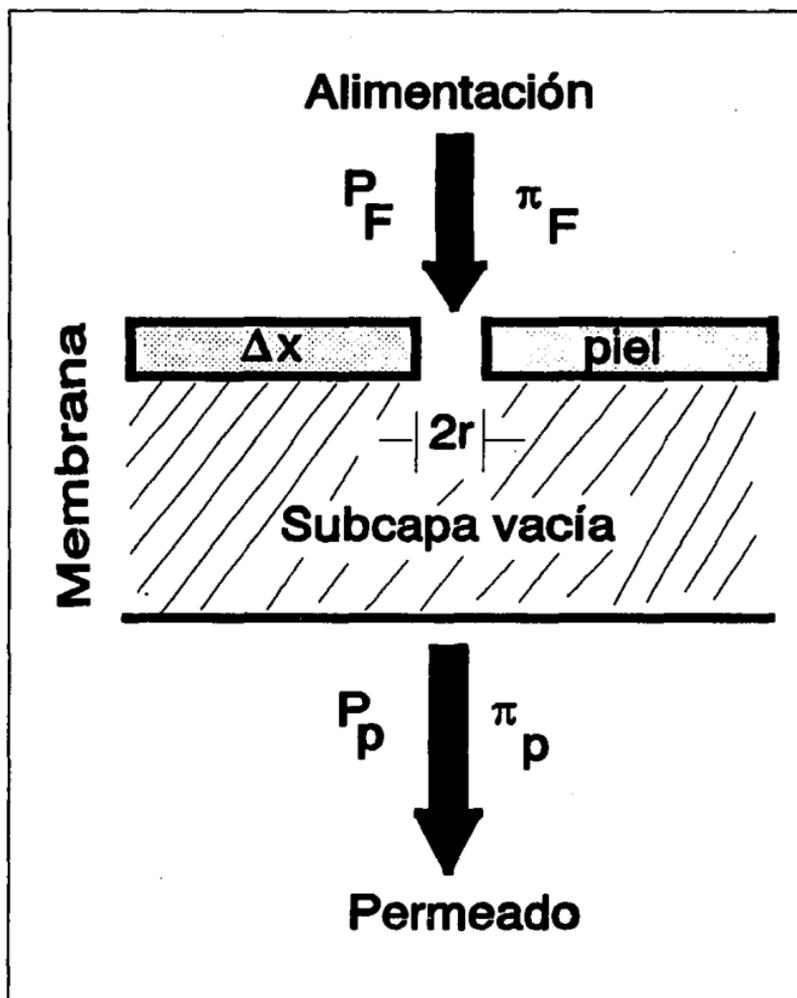


Figura 1.5 Sección transversal de una membrana de UF.  $P_p$  es cero si el permeado descarga a la atmósfera.

Las suposiciones inherentes a la Ecuación (1.5) son:

- El flujo es laminar ( $Re < 1800$ ) a través de los poros. Esta suposición es válida como lo muestran datos experimentales para varias membranas (Cheryan, 1986).
- La densidad del fluido es constante.
- El sistema opera en régimen estacionario.
- El fluido es Newtoniano.
- Los efectos de entrada son despreciables.

De acuerdo a este modelo, el Flux es directamente proporcional a la presión aplicada e inversamente proporcional a la viscosidad.

La viscosidad está controlada primordialmente por dos factores: la concentración de sólidos en la alimentación y la temperatura. En el caso de líquidos No Newtonianos la viscosidad está también afectada por la velocidad. De esta forma, un aumento de temperatura o de presión deberían incrementar el Flux. Esto es cierto pero sólo bajo ciertas condiciones restringidas:

- a) cuando la presión es baja,
- b) cuando las concentraciones de alimentación son bajas,
- c) cuando las velocidades de alimentación son altas.

Cuando el proceso se desvía substancialmente de cualesquiera de estas condiciones, el Flux se vuelve independiente de la presión, algunas veces a presiones realmente bajas. Este comportamiento se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.6.

El Flux de permeado tiende a hacerse asintótico conforme aumenta la presión transmembranal debido a los efectos provocados por la polarización de concentración. Con referencia a la Figura 1.6, el efecto de la presión transmembranal sobre el Flux de permeado puede resumirse como sigue: a bajas presiones, bajas concentraciones de alimentación y altas velocidades de alimentación, esto es, bajo condiciones donde los efectos de la polarización de concentración son mínimos, el Flux será afectado por la presión transmembranal. Las desviaciones en el

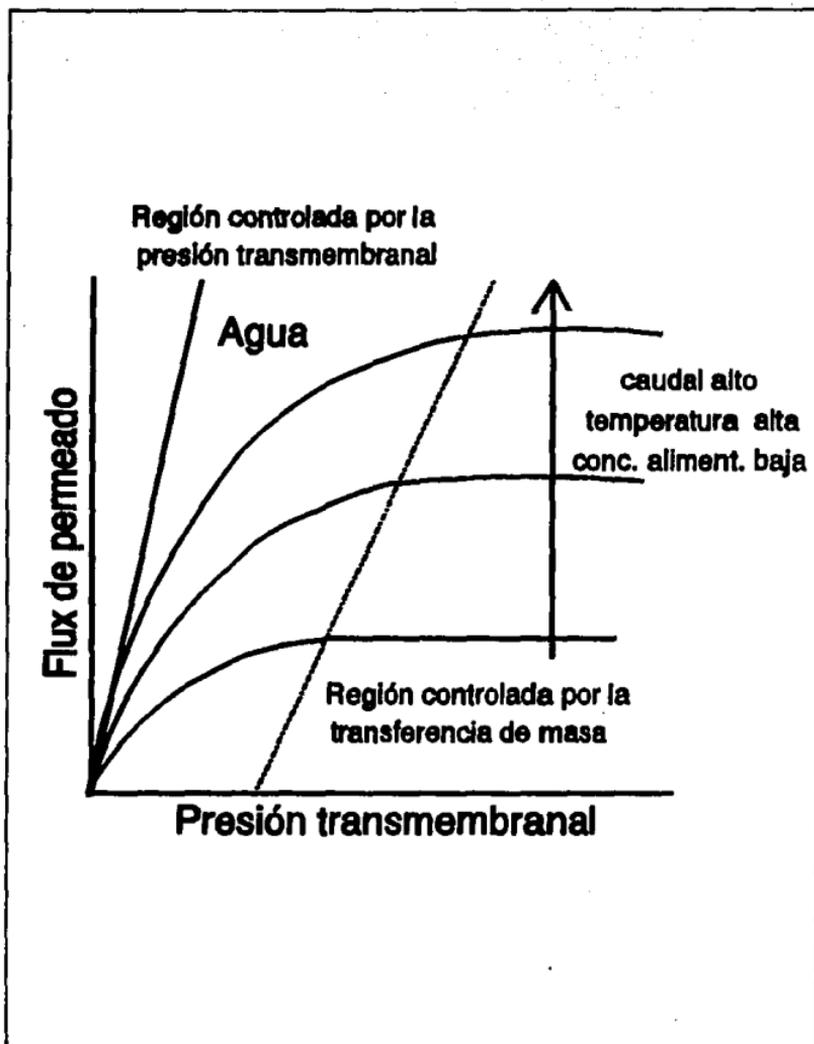


Figura 1.6 Relación entre los parámetros de operación y el flux.

comportamiento lineal entre el Flux y la presión predichas por la ecuación (1.5) se observarán a presiones altas, sin importar las otras condiciones de operación, debido a la consolidación de la capa de gel polarizada. El Flux es independiente de la presión cuando el caudal de alimentación es bajo o cuando la concentración de la alimentación es alta.

Cuando se compara el funcionamiento y la eficiencia de separación de diferentes arreglos, por ejemplo, Fibras Huecas versus Tubos en Espiral es importante considerar las escalas de presión transmembranal adecuadamente. Las Fibras Huecas parecen operar principalmente en la región controlada por la presión simplemente porque su límite máximo de presión de operación es de alrededor de 170 kPa. Esta es, sin embargo, una presión relativamente baja para el Tubo en Espiral cuya presión máxima de operación puede alcanzar los 600 kPa (Cheryan, 1986). En el caso de las Fibras Huecas algunos datos de la literatura muestran la región asintótica ilustrada en la Figura 1.6. No obstante, la inconsistencia en las unidades del caudal de alimentación, algunas veces se reporta en kg / min, otras en L / min o aun en m / s, hace difícil la comparación de los datos experimentales.

Se recomienda manejar unidades en el sistema Internacional, el Flux en L/min m<sup>2</sup>.

## 1.6 MODELOS PARA PREDECIR EL FLUX LIMITE

La "polarización de concentración" es una complicación adicional que se presenta cuando se ultrafiltran hidrocoloides tales como proteínas y otros solutos o partículas de gran peso molecular. Estos componentes ampliamente rechazados por la membrana tienden a formar capas gelatinosas y viscosas sobre la superficie de la misma. Entonces el flujo de permeado encuentra una resistencia adicional a la ofrecida por la membrana y por la capa límite según se puede ver en la Figura 1.7.

La polarización de concentración puede tener efectos drásticos sobre la acción o función de la UF. Por ejemplo, en la UF de leche descremada el Flux de permeado puede disminuir hasta un 5% con respecto al inicial tan sólo 25 segundos después de iniciada la operación (Cheryan, 1986). Se cree que la disminución del Flux se debe a la ocurrencia de uno de dos mecanismos: según uno de ellos, al aumentar la concentración de soluto sobre la membrana aumenta la presión osmótica de manera significativa, causando una disminución en la fuerza motriz ( $\Delta P_{TM} - \Delta \pi$ ) y por tanto en el Flux.

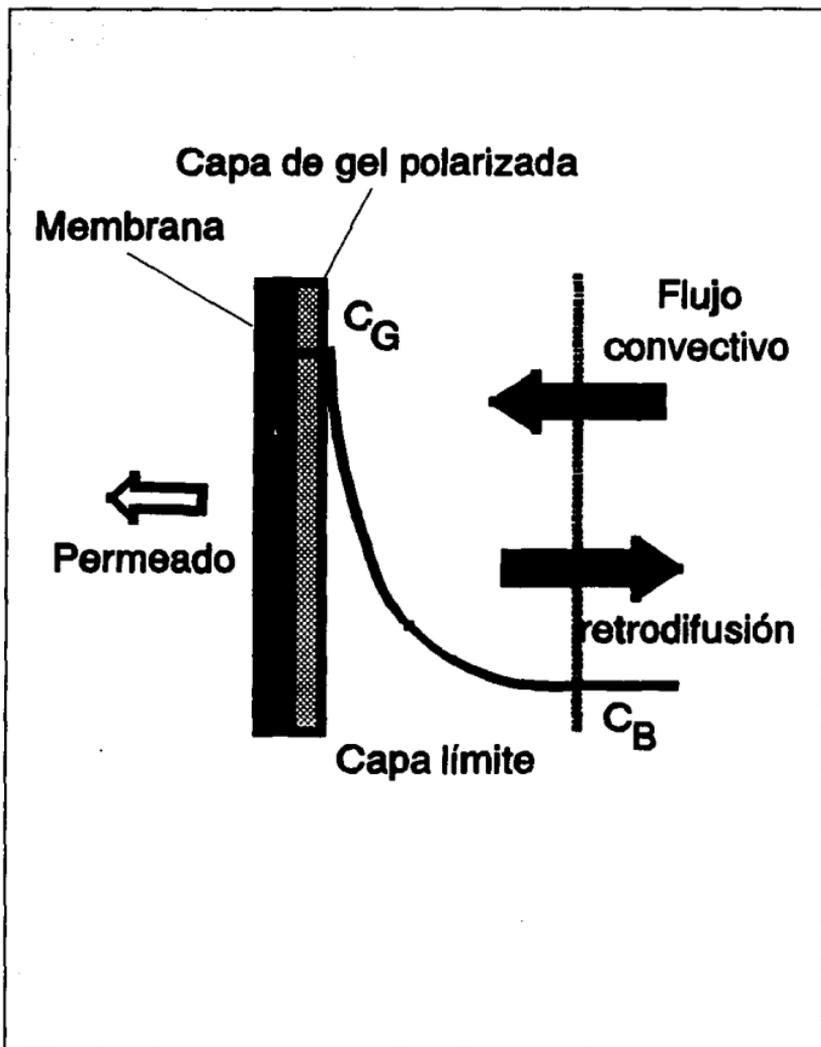


Figura 1.7 Polarización de concentración durante la UF de solutos macromoleculares.

Mientras que esto puede ser válido en la Osmosis Inversa de solutos de bajo peso molecular, las presiones osmóticas durante la UF son generalmente pequeñas debido al gran tamaño molecular de los solutos rechazados por la membrana y se necesitaría un aumento importante de la concentración local de soluto dentro de la capa polarizada para que el efecto de la presión osmótica fuera significativo.

El mecanismo alternativo, preferido por muchos investigadores, postula que la disminución del Flux en sistemas controlados por la polarización de concentración se debe a la resistencia hidrodinámica de la capa de gel y de la capa límite. Inicialmente, como resultado del transporte convectivo de soluto hacia la membrana, ocurre una acumulación progresiva de éste causando la aparición de un gradiente de concentración muy pronunciado dentro de la capa límite. Esto provoca una retrodifusión del soluto hacia el seno del líquido. Eventualmente se alcanza un "estado estacionario" que provoca un contrabalance de ambos fenómenos de transferencia. La concentración de soluto en la capa de gel alcanza un máximo, esto es, no más moléculas de soluto pueden acomodarse debido al arreglo de "empaquetamiento compacto" y la movilidad restringida de las moléculas de soluto. Esta concentración denotada como  $C_0$  en la Figura 1.7 si es suficientemente alta, podría provocar que el soluto se precipitara e incrustara la membrana.

Es debido a la consolidación sobre la membrana de esta capa de gel que se explica la independencia del Flux mostrada en la Figura 1.6. Un aumento de la presión transmembranal producirá simplemente una capa de soluto más gruesa o más densa. Después de un aumento momentáneo del Flux, éste volverá a disminuir hasta su valor previo. Entonces el Flux en la región de operación estará más controlado por la eficiencia que se tenga para minimizar el espesor de la capa límite y aumentar la rapidez de retrodifusión de las moléculas polarizadas.

La capa de gel polarizada se supone dinámica. Un cambio en las condiciones de operación, tal como la disminución de la presión o de la concentración de alimentación o el aumento de la velocidad de alimentación hará posible el regreso a la región controlada por la presión. Sin embargo, esto puede ser muy difícil de llevarse a cabo en la práctica.

### 1.6.1 MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA (TEORIA DE PELICULA)

Esta es una de las teorías más simples y ampliamente usada para desarrollar modelos de predicción del Flux cuando éste es independiente de la presión en sistemas controlados por la transferencia de masa. La representación esquemática se muestra en la Figura 1.7. Conforme la solución se ultrafiltra, el soluto es llevado hasta la superficie de la membrana por transporte convectivo con una rapidez,  $J_s$ , donde

$$J_s = JC \quad (1.6)$$

El gradiente de concentración que resulta provoca una retrodifusión del soluto. Si se desprecian los gradientes de concentración axiales, la retrodifusión del soluto estará dada por

$$J_s = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.7)$$

En el estado estacionario, los dos mecanismos estarán contrabalanceados, y las ecuaciones (1.6) y (1.7) pueden igualarse e integrarse sobre la capa límite para dar

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_a}{C_b} = k \ln \frac{C_a}{C_b} \quad (1.8)$$

Nótese que en este modelo no hay un término de presión por lo tanto es válido únicamente en la región de presión independiente. El Flux final de ultrafiltración será controlado por la rapidez con la cual el soluto es transferido de regreso desde la superficie de la membrana hacia el volumen del fluido. Puesto que los valores de  $C_a$  y  $C_b$  dependen exclusivamente de las propiedades fisicoquímicas de la alimentación, el Flux sólo puede incrementarse a expensas de  $k$ , por ejemplo, reduciendo el espesor de la capa límite. Es por ello que cualquier intento por aumentar el Flux (por ejemplo aumentando la presión) sin proporcionar un mecanismo que aumente la rapidez de retrodifusión será inútil (Cheryan, 1986; Vatai y Tekic, 1991).

#### 1.6.1.1 DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA

Usando el teorema  $\pi$  del Análisis Dimensional o por analogía con la transferencia de calor puede obtenerse una correlación general entre el coeficiente de transferencia de masa y las propiedades físicas y parámetros de operación del sistema. La correlación adimensional es de

la forma:

$$Sh = A(Re)^\alpha (Sc)^\beta \quad (1.9)$$

El número de Sherwood,  $Sh$ , es una medida de la contribución de la transferencia de masa convectiva sobre la transferencia de masa molecular. El número de Reynolds,  $Re$ , es una medida de la contribución de los efectos de inercia sobre los efectos viscosos y del estado de turbulencia de un sistema. El número de Schmidt,  $Sc$ , es una medida de la contribución de la transferencia de cantidad de movimiento sobre la transferencia de masa. Los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  se determinan experimentalmente examinando el estado de desarrollo del perfil de velocidad y el perfil de concentración a lo largo del tubo o canal.

Para sistemas que operan en flujo laminar los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  dependen de las condiciones hidrodinámicas y de transferencia de masa:

- a) Para perfiles de velocidad y de concentración completamente desarrollados:  $\alpha = 0$  y  $\beta = 0$ ,
- b) Para un perfil de velocidad desarrollado y un perfil de concentración en desarrollo a lo largo del ducto:  $\alpha = 1/3$  y  $\beta = 1/3$ ,
- c) Para perfiles de velocidad y de concentración en desarrollo a lo largo del ducto:  $\alpha = 1/2$  y  $\beta = 1/3$ .

El estado de desarrollo de ambos perfiles puede verificarse con las Ecuaciones (1.1) y (1.4).

En casi todos los casos de interés en UF, la longitud del perfil de concentración en la región de entrada,  $L_c$ , será mucho mayor que la longitud del ducto usado, indicando esto un valor de 0.33 para  $\beta$ . En flujo turbulento,  $\alpha = 0.8$  y  $\beta = 0.33$  (Cheryan, 1986).

En situaciones donde la capa límite de concentración se está desarrollando a lo largo de la longitud completa del ducto, el número de Sherwood también será una función de la longitud del ducto,  $L$ .

Por lo tanto, la Ecuación (1.9) usualmente es reescrita para modelos de flujo laminar como:

$$Sh = A'(Re)^{\omega} (Sc)^{\beta} (D_j/L)^{\alpha} \quad (1.10)$$

donde A' es 0.664 en la correlación de Grober y 1.86 en la solución de Leveque, y  $\omega$  es 0.33 en la capa límite en desarrollo y 0.5 para perfiles de velocidad totalmente desarrollados (Cheryan, 1986).

En suma, los siguientes modelos pueden usarse para predecir el Flux:

Para flujo turbulento, cuando  $Re > 4000$ ,

$$Sh = 0.023 (Re)^{0.8} (Sc)^{0.33} \quad (1.11)$$

Para flujo laminar, cuando  $Re < 1800$ ,  $L_v < L$  y  $L_c > L$ . (Ver nomenclatura)

$$Sh = 1.86 (Re)^{0.33} (Sc)^{0.33} (D_j/L)^{0.33} \quad (1.12)$$

Para flujo laminar, cuando  $L_v > L$  y  $L_c > L$ ,

$$Sh = 0.664 (Re)^{0.5} (Sc)^{0.33} (D_j/L)^{0.50} \quad (1.13)$$

### 1.6.2 MODELO DE RESISTENCIA

Ninguno de los modelos discutidos anteriormente describe enteramente el comportamiento de la relación Flux-presión observado durante el proceso de UF, por ejemplo, controlado por la presión a bajas presiones, independiente de la presión a altas presiones. Una aproximación es usar el concepto de "resistencias en serie" común en transferencia de calor. Para una membrana y una solución ideal la Ecuación 1.5 puede reescribirse como:

$$J = \frac{A_m \Delta P}{\mu} \quad (1.14)$$

donde  $A_m$  es la permeabilidad de la membrana definida como:

$$\frac{e r^2}{8 \Delta x} \quad (1.15)$$

e incluye las características propias de la misma como son. El término  $A_m / \mu$  se escribe también como  $1 / R_m$ , donde  $R_m$  es la resistencia intrínseca de la membrana determinada usando agua pura como alimentación, esto es,  $\Delta P = \Delta P_{TM}$

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m} \quad (1.16)$$

Algunos valores de  $R_m$  para varias diferentes membranas se dan en la Tabla 1.2. Los valores de  $A_m$  y  $R_m$  son útiles no sólo para propósitos de desarrollar modelos sino también para evaluar la efectividad de los procesos de limpieza de la membrana y controlar su estabilidad a largo plazo. Sin embargo, en presencia de solutos, no deben usarse como indicadores del funcionamiento de una membrana en particular bajo condiciones actuales de operación o para comparar el funcionamiento esperado de diferentes sistemas. Bajo condiciones actuales de operación la resistencia de la membrana por sí misma puede ser sólo una pequeña parte de la resistencia total que se produce por la presencia del fenómeno de polarización de concentración o cualquier otra serie de resistencias adicionales como se ilustra en la Figura 1.7.

La Ecuación (1.16) puede reescribirse para una alimentación macromolecular o coloidal como:

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m + R_s} \quad (1.17)$$

donde  $R_s = R_{CP} + R_{SP} + R_{FP}$ . Algunas veces el denominador de esta ecuación se escribe como  $R_T$ , siendo este término la suma de  $R_m$  y  $R_s$ . La resistencia  $R_s$  incluye los probables efectos asociados a la presencia del soluto macromolecular sobre la membrana. La presencia de la capa polarizada de gel, la adsorción de la proteína sobre la superficie de la membrana (interacción proteína-membrana) y la oclusión de los poros.

En algunos modelos para predecir el Flux límite,  $R_s$  es una función de la presión aplicada

Tabla 1.2 Valores de  $R_m/\mu$  de membranas seleccionadas (Cheryan, 1986).

Membrana	$R_m/\mu \times 10^7$ (s <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	Membrana	$R_m/\mu \times 10^7$ (s <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )
Fibras huecas Amicon		DDS placas y marcos	
P1-43	4.7	800	20
P2-43	4.7	600	12.5
P5-20	1.43	500	5.1
P5-43	2.83	GR 61 P	9.0
P10-8	1.09	GR 60 P	5.1
P10-20	1.28	FS 60 P	9.0
P10-43	1.41		
P30-43	1.41	Tubular Abcor	
X50-8	0.58		
X50-20	0.55	HFA-180	3.03
P50-43	0.94	HFD-180	1.89
P100-20	0.60		
P100-43	0.64	PCI Tubular	
		T5/A	9.45
		T6/B	8.42

$$R_s = \phi \Delta P_{TM} \quad (1.18)$$

de tal forma que el modelo de resistencia se transforma en

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m + \phi \Delta P_{TM}} \quad (1.19)$$

Este modelo se ajusta conceptualmente a datos típicos de Flux-presión. A baja presión,  $R_m < R_s$  y el Flux llegará a ser independiente de la presión aproximándose al valor límite  $1/\phi$ . El parámetro  $\phi$  será una función de las variables que afectan las propiedades de transferencia de masa del sistema (Cheryan, 1986).

### 1.6.3 MODELO DE LA PRESION OSMOTICA

En la expresión original del modelo de Hagen-Poiseuille para el Flux (Ecuación 1.5), el término de fuerza motriz "P" fue  $\Delta P_{TM} - \Delta \pi$ . Para un soluto completamente rechazado,  $\Delta \pi$  estará determinado sólo por  $\pi_r$ , el cual en realidad debería estarlo por la concentración de soluto retenido en la superficie de la membrana,  $C_m$ . El término  $\Delta \pi$  fue eliminado sobre la base de que en el caso de solutos macromoleculares la presión osmótica es despreciable comparada con la presión hidráulica aplicada. Hasta la fecha la falta de datos de presión osmótica de macromoléculas concentradas ha servido como soporte de esta suposición. Sin embargo, vale la pena discutir los errores potenciales que pueden cometerse al hacer dicha consideración.

El modelo de presión osmótica supone que la desviación del Flux observado en agua pura ocurre únicamente debido a la presión osmótica en la superficie de la membrana, esto es,

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{R_m} = \frac{\Delta P - \pi_m}{R_m} \quad (1.20)$$

La presión osmótica es una función de la concentración y para muchas macromoléculas es de la forma

$$\pi = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \quad (1.21)$$

o incluso

$$\pi = AC^n \quad (1.22)$$

siendo A una constante,  $C = C_m$  y  $n > 1$ .

En general se puede escribir

$$\pi_m = f(C_m) \quad (1.23)$$

y en el caso más simple  $C_m$  se determina a partir de la teoría de película. De la ecuación (1.8)

$$C_m = C_b \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (1.24)$$

o,

$$J = \frac{\Delta P_{TM} - f(C_b \exp [J/k])}{R_m} \quad (1.25)$$

La ecuación anterior concuerda conceptualmente con el comportamiento observado del Flux. Un aumento de la presión transmembranal, incrementará momentáneamente el Flux. Sin embargo, debido al aumento del transporte convectivo de soluto hacia la superficie de la membrana, el valor de  $C_m$  también aumentará (Ecuación 1.24) lo cual a su vez aumentará  $\pi_m$  contrarrestando parcialmente el aumento de la fuerza motriz ( $\Delta P_{TM} - \pi_m$ ). Debido a la naturaleza de la relación entre  $\pi$  y  $C$  puede existir un punto en el cual un pequeño aumento de  $C_m$  provoque un gran aumento de  $\pi_m$ , contrarrestando el efecto de la alta presión o reduciendo aun el Flux.

El modelo de presión osmótica ha sido puesto a prueba en muy pocos casos por diferentes autores. El mayor problema es la falta de datos de presión osmótica en la forma de la (Ecuación 1.23). El coeficiente de transferencia de masa,  $k$ , puede determinarse por la correlación (1.9). Por lo tanto, aquellas condiciones que incrementen  $k$  harán disminuir el valor de  $C_m$ , disminuyendo  $\pi_m$  e incrementando la fuerza motriz ( $\Delta P_{TM} - \pi_m$ ); esto incrementara así el Flux. Esta es una gran diferencia con respecto al modelo de polarización de gel. El modelo de presión osmótica supone que la concentración de soluto en la membrana es una función de todas las variables, incluyendo la presión aplicada, mientras que el modelo de polarización de gel supone que ésta es independiente de las condiciones de operación.

## 1.7 FACTORES QUE AFECTAN EL FLUX: CONDICIONES DE OPERACION.

Hay cuatro grandes parámetros de operación que afectan el Flux:

- 1) La presión.
- 2) La concentración de la alimentación.
- 3) La temperatura.
- 4) El caudal de fluido y la turbulencia de la alimentación en la tubería.

### 1.7.1 CONCENTRACION DE LA ALIMENTACION

El modelo de la teoría de película, Ecuación 1.8, indica que el Flux,  $J$ , disminuirá exponencialmente con el incremento de la concentración de alimentación,  $C_b$ . Los datos experimentales parecen confirmar esta tendencia independientemente del tipo de flujo o grado de turbulencia y de la temperatura. El modelo de película también implica que cuando  $J = 0$ ,  $C_b = C_0$ , esto es, que todos los datos para una alimentación particular deberán converger hacia un punto sobre la escala de concentración, que representa la concentración de "gel"  $C_0$ . Esto se ha encontrado experimentalmente y los valores de  $C_0$  para varios sistemas se muestran en la Tabla 1.3

La pendiente de la curva  $J$  vs  $\log$  de la concentración de la especie rechazada es el coeficiente de transferencia de masa,  $k$ , que tiene las mismas unidades que el Flux. Nótese también que cualquier cambio en la concentración de la alimentación afectará la viscosidad, la densidad y la difusividad de la solución alimentada y por lo tanto los grupos adimensionales de la Ecuación (1.9).

El significado físico del valor " $C_0$ " es discutible. De acuerdo con las suposiciones hechas para la deducción del modelo,  $C_0$  representa la concentración de soluto rechazado en la capa de gel, esto es, en el arreglo de "empaquetado compacto" de las macromoléculas rechazadas sobre la superficie de la membrana. Cuando la concentración de soluto en la alimentación se hace igual a  $C_0$  no existe más un gradiente de concentración en la capa límite y por lo tanto no hay

retrotransporte de soluto. Esto da como resultado un Flux de parmeado igual a cero.

Es importante señalar que la determinación precisa de  $C_G$  a partir de datos experimentales no es fácil. Para ello los datos experimentales de concentración deben ser lo más cercanos al valor  $C_G$ ; un valor que no se conoce *a priori*. La Tabla 1.3 muestra que los valores de  $C_G$  son del orden de 20 a 30 % de soluto. En la práctica rara vez la concentración de soluto alcanza ese orden de magnitud porque conforme la solución se concentra su viscosidad cambia y la agitación y bombeo de la alimentación se vuelven difíciles. De hecho se ha sugerido que en el caso de solutos macromoleculares el límite máximo de viscosidad para el concentrado es de 200 a 300 mPa · s (Cheryan, 1986).

Debido a ello todos los valores de  $C_G$  mostrados en la Tabla 1.3 fueron obtenidos por extrapolación a Flux cero de gráficas de Flux vs log de  $C_G$ .

### 1.7.2 TEMPERATURA

En general, temperaturas altas conducen a un Flux más alto tanto en la región controlada por la presión como en la región controlada por la transferencia de masa. Esto se cumple siempre y cuando no haya otros efectos extraños que ocurran simultáneamente, tal como la incrustación de la membrana debido a la precipitación de sales insolubles a altas temperaturas. En la región controlada por la presión el efecto de temperatura sobre el Flux es debido a su efecto sobre la densidad y la viscosidad del fluido. La energía de activación de energías para el Flux y la viscosidad es similar en la región de 20 - 50 °C; alrededor de 3400 cal / mol. En términos prácticos se necesitaría un aumento de temperatura de 30 a 45 °C para duplicar el Flux.

En la región controlada por la transferencia de masa,  $k$  es proporcional a  $D^{0.67}$  e inversamente proporcional a  $(\mu / \rho)^m$ , donde  $m = 0.47$  para flujo turbulento y 0 - 0.16 para flujo laminar. Por lo tanto se espera que la temperatura tenga un efecto significativo, puesto que la difusividad

Tabla 1.3 Valores de  $C_0$  de sistemas seleccionados (Cheryan, 1986).

Material alimentado	$C_0$ (% proteína)
Leche descremada	20 - 25
Leche entera (3.5% grasa)	9 - 11
Extracto acuoso de soya	10
Extracto de harina desgrasada de soya	20 - 25
Suero (queso cottage / ácido)	30
Suero (queso cheddar / dulce)	20 - 29
Gelatina	20 - 30
Clara de Huevo	40

aumenta con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein: (Perry y Chilton, 1983)

$$\frac{D \mu}{T} \quad (1.26)$$

Por ejemplo, la difusividad de proteínas aumenta a un promedio de 3 a 3.5% por cada aumento de 1 °C (Cheryan, 1986).

### 1.7.3 CAUDAL Y TURBULENCIA

La turbulencia ya sea producida por el bombeo del fluido o por la agitación, tiene un mayor efecto sobre el Flux en la región controlada por la transferencia de masa (Amar et al., 1990). La agitación y el mezclado del fluido cerca de la superficie de la membrana "barre" los solutos acumulados reduciendo el espesor de la capa límite. Este es uno de los métodos más simples y efectivos de controlar los efectos de la polarización de concentración.

La magnitud del efecto del caudal de alimentación sobre  $k$  o  $J$  depende de:

- a) el régimen de flujo; laminar o turbulento.
- b) las propiedades reológicas del fluido; Newtoniano o no Newtoniano.

Algunos estudios con fluidos Newtonianos muestran que un aumento del caudal provoca un aumento del Flux y que el Flux aumenta conforme las condiciones de operación van de flujo laminar a flujo turbulento. No hay estudios similares con fluidos no Newtonianos.

### 1.8 PROPIEDADES FISICAS DE LA CORRIENTE LIQUIDA ALIMENTADA

Las propiedades físicas más importantes son la densidad, la viscosidad y la difusividad. Las propiedades físicas del fluido pueden variar a lo largo de la trayectoria de transferencia puesto que la concentración y posiblemente el estado de turbulencia también cambian a lo largo de la misma trayectoria. Esto significa que todas estas propiedades deben promediarse

adecuadamente antes de introducirlas en algún modelo. No obstante, la cantidad de permeado producida en cada paso por el ducto de UF es muy pequeña y las variaciones de las propiedades físicas de la alimentación en la dirección axial pueden despreciarse en la mayoría de los casos.

Los efectos de la concentración en la dirección radial, esto es, perpendicular a la pared de la membrana, no son despreciables. Como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.7 y de los valores de  $C_0$  mostrados en la Tabla 1.3, el gradiente de concentración dentro de la capa límite es muy pronunciado, con módulos de polarización ( $C_0 / C_B$ ) frecuentemente en el intervalo de 5 a 20. A diferencia de la transferencia de calor, pocas correlaciones de transferencia de masa son corregidas por las diferencias en las propiedades físicas en la pared. Existen, sin embargo, algunas correlaciones usadas para predecir velocidades de transferencia de masa en las cuales se ha tomado en cuenta la variación de la viscosidad y la difusividad con la concentración (Cheryan, 1986).

### 1.8.1 DENSIDAD

Las densidades de los líquidos son muy fáciles de determinar usando picnómetros precalibrados. Puesto que las corrientes de UF son generalmente diluidas su densidad es muy cercana a la del agua.

### 1.8.2 VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad de un fluido que afecta su comportamiento al flujo. Se define en términos del esfuerzo de cizalla,  $\tau$ , y la velocidad de cizalla,  $\dot{\gamma}$ :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.27)$$

En los fluidos Newtonianos la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla o del esfuerzo de cizalla. En los no Newtonianos la viscosidad depende de estas dos cantidades.

El flujo de fluidos no Newtonianos en ductos circulares ha sido objeto de un estudio extensivo

y no será cubierto aquí. Lo único que vale la pena mencionar es que las ecuaciones que describen el flujo de estos materiales son también aplicables en UF. No existe, sin embargo, en nuestro conocimiento un estudio de UF con fluidos no Newtonianos.

### **1.8.3 COEFICIENTES DE DIFUSION**

A diferencia de la viscosidad y la densidad, las cuales son relativamente fáciles de determinar experimentalmente o de estimar con un grado razonable de precisión, la difusividad es mucho más difícil de determinar. Hay pocos datos en la literatura que relacionen la difusividad de macromoléculas e hidrocoloides con la temperatura y la concentración.

La fuerza iónica y el pH de la solución también afectan el coeficiente de difusión puesto que afectan el estado de hidratación y la conformación de las macromoléculas. Este tipo de datos, sin embargo, no existe en la literatura.

Las ecuaciones teóricas para estimar la difusividad son difíciles de desarrollar porque no hay una teoría completa de la estructura de líquidos que haya sido desarrollada. Existen un número de correlaciones semi-teóricas y empíricas que relacionan la difusividad con la temperatura, la concentración de soluto y la viscosidad del solvente (Cheryan, 1986). La incertidumbre en el valor de la difusividad es probablemente la mayor fuente de error en la predicción del Flux, especialmente en sistemas que operan en flujo laminar puesto que la dependencia del Flux sobre la difusividad es la más alta entre los parámetros considerados en las correlaciones adimensionales.

## **1.9 VENTAJAS DE LA ULTRAFILTRACION**

El empleo de la UF ofrece diversas ventajas con respecto a otras técnicas empleadas convencionalmente en el área de alimentos y productos biológicos:

- Es un proceso no térmico, con lo cual se previenen muchos de los efectos no deseables asociados a los cambios de fase, como son: la desnaturalización de proteínas, colapso de geles, rompimiento de emulsiones, así como daños no mecánicos.

- El riesgo de daño por calentamiento está eliminado al no ser necesario un aumento de temperatura, la pérdida de aroma debida a la eliminación de sustancias volátiles no ocurre.
- La capacidad de los equipos de UF puede variarse sin costosas modificaciones, ya que se diseñan en forma de módulos que se añaden fácilmente para aumentar el área de UF. Además por la fácil configuración de las unidades para formar grandes sistemas, se pueden llevar a cabo procesos continuos de producción.
- Los procesos de concentración tienen lugar sin cambio de fase, requiriendo de una cantidad menor de energía que operaciones como la evaporación, por lo que los costos se reducan.
- Mejor uso de subproductos así como mayores posibilidades para el desarrollo de nuevos productos y procesos (Cheryan, 1986; Koseoglu et al., 1990).

#### 1.10 DESVENTAJAS DE LA ULTRAFILTRACION

Entre las desventajas tenemos:

- La formación de incrustaciones sobre la membrana, lo que con el tiempo conduce a una reducción significativa del área de UF, haciendo necesario un reemplazo constante de las membranas, incrementando los costos de producción.
- En ocasiones los microorganismos presentes en el fluido al inicio del proceso, son retenidos por las membranas, ocasionando la descomposición del producto. Esto implica la necesidad de utilizar métodos para prevenir la presencia de aquellos. Esto se puede convertir en una ventaja en un proceso de fermentación, ya que la leche es concentrada y fermentada al mismo tiempo, logrando un proceso continuo (Cheryan, 1986; Koseoglu et al., 1990).
- Probable desnaturalización de proteínas por aumento de temperatura o por cizallamiento en el interior de los ductos de UF.

## 1.11 APLICACIONES DE LA ULTRAFILTRACION

La UF era considerada hasta hace poco como una técnica de laboratorio muy sofisticada sólo aplicable en la investigación y en medicina. Hoy en día tiene diversas aplicaciones industriales (Cheryan, 1986). Se ha utilizado en fluidos biológicos e inorgánicos en la Industria de Alimentos y la Química (Anónimo, 1988; Anónimo, 1990; Hernandez et al., 1992a; Hernandez et al., 1992b). Las aplicaciones de la ultrafiltración generalmente caen dentro de las siguientes categorías:

- **Concentración:** Es posible concentrar una solución muy diluida si se trata de solutos de alto peso molecular, con este fin se emplean membranas permeables exclusivamente al solvente, que en la mayoría de los alimentos es agua. Como ejemplos tenemos: concentración de leche, aceites esenciales, jugos de frutas, soluciones poliméricas como proteínas de la sangre, extractos de café, vacunas y enzimas, lactosa para alimentos infantiles, emulsiones de aceite y soluciones de pectina (Vatai y Tekic, 1991).

- **Clarificación:** La MF y la UF contribuyen a clarificar el color, sabor y estabilidad de los productos, en el caso de jugos estos son clarificados por medio de la eliminación de pectinas, además de que también las membranas contribuyen a eliminar microorganismos por lo tanto los jugos son empacados asépticamente (Amar, et al., 1990; Hernandez et al., 1992a; Hernandez et al., 1992b; Rao et al., 1987).

- **Estabilización:** La MF y la UF garantizan el mejoramiento de propiedades organolépticas y la estabilidad en vinos y cerveza, en la producción del vino se asegura la claridad y calidad del producto (Anónimo, 1990).

- **Extracción:** Se obtienen colorantes ricos en rojo de antocianinas las cuales son pigmentos de plantas, para producir el más alto color rojo de vinos que son en la actualidad muy populares. Hoy en día los procesos están buscando membranas más próximas a la separación por extracción de componentes naturales (por ejemplo, colorantes y sabores), ya que los métodos tradicionales son costosos y pueden producir productos de calidad inferior. La UF puede aumentar la concentración de colorantes por selectividad removiendo azúcares y otros

componentes de bajo peso molecular (Anónimo, 1990; Bayindirli et al., 1988; Bayindirli et al., 1989).

- Filtración: En la producción de cerveza el uso de membranas son permitidas en producción de filtrado frío, la cerveza no necesita pasteurización (Anónimo, 1990).

En la producción de jugo de frutas y vino son dos aplicaciones de ingeniería de alimentos que involucran filtración (Bayindirli et al., 1988).

- Purificación: En biotecnología se emplea para purificar enzimas de extractos de plantas y para separar y concentrar productos de fermentación y reacciones de enzimas; por ejemplo a nivel laboratorio se usa para concentrar goma xantana, la cual es un polisacárido producido durante la fermentación de carbohidratos por bacterias (Elluud y Maurel, 1992; Johns y Noor, 1991).

- Fraccionamiento: Separación de especies moleculares de tamaño y peso significativamente diferentes. Se emplea en fluidos que contienen en solución varias especies donde la recuperación de cada una de ellas por separado, incluyendo el solvente, resultaría complicada y costosa por los métodos tradicionales: por ejemplo, lactosuero de quesería (Bayindirli et al., 1988; Dytynsky et al., 1991).

**CAPITULO 2**  
**METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

## **2.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.**

La metodología experimental se resume en las figuras 2.1, 2.2 y 2.3. A continuación se describe en detalle el contenido de éstas.

**OBJETIVO PARTICULAR 1:** Evaluación del funcionamiento de permeación de la membrana. Para alcanzar este objetivo se desarrollaron tres actividades.

### **Actividad 1**

Se caracterizó la materia prima, suero láctico, determinando su contenido de azúcares totales, proteínas, cenizas, grasa, humedad, lactosa y suero láctico. Para la determinación de carbohidratos, y proteínas se hicieron curvas estandar. Esto solo se hizo en tres lotes del suero proporcionado, de los resultados obtenidos se obtuvo la media y desviación estandar. Las técnicas usadas para tal propósito (Mondragón Jaimes, 1987) se describen detalladamente en el Apéndice 1. Se usó únicamente el contenido de proteína como índice de concentración del suero, debido a que principalmente dichas macromoléculas son retenidas por la membrana.

### **Actividad 2**

Se realizó la concentración discontinua del suero en un sistema de Ultrafiltración por fibras huecas. Se determinó el cambio con el tiempo de la concentración de proteína soluble en la corriente de permeado y en la de concentrado. Las presiones usadas para esta actividad fueron 155.1, 137.8, 120.6, 110.2, y 103.4 Kpa. Se midieron tres flujos masicos obteniendo la media de estos para calcular el flux para posteriormente hacer graficas de flux contra presión transmembranal. El procedimiento y las condiciones se describen con detalle en la sección 2.2.2.

### **Actividad 3**

Para caracterizar el funcionamiento de la membrana en presencia de solutos se determinó la resistencia asociada ( $R_g$ ), calculada con la ecuación 1.16, también se calculó el factor de concentración ( $C_p$ ) con ecuación 3.16, y el coeficiente instantáneo de retención de la membrana ( $\tau$ ) con la ecuación 3.18, también se hizo el balance de masa en el sistema para determinar el volumen retenido de materia prima. No hay una sección específica para esta actividad pero que se desglosa a partir de la Actividad 2.

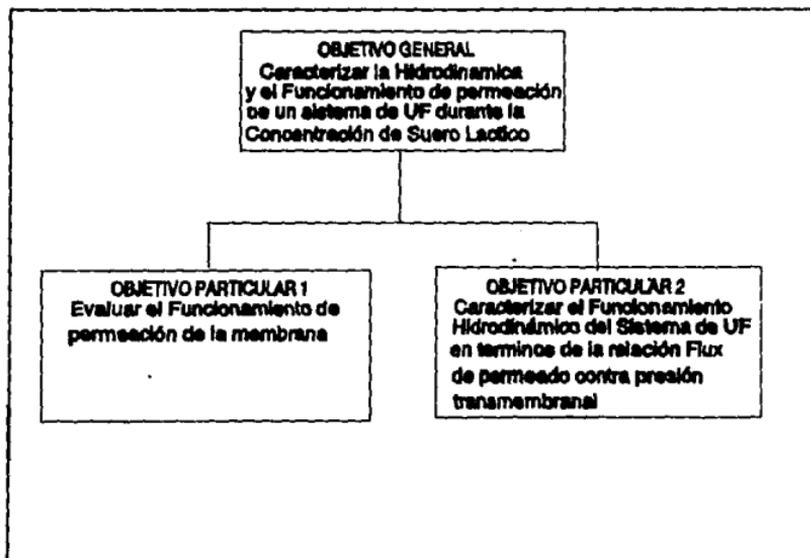


Figura 2.1 Diagrama de objetivos.

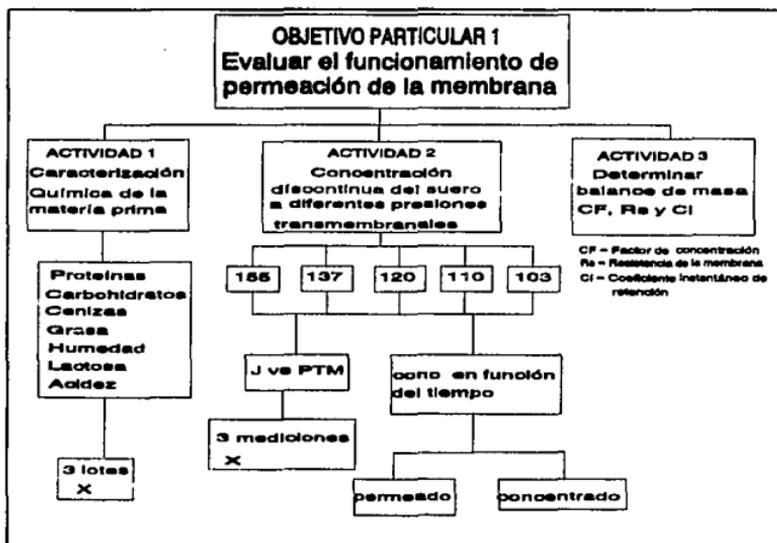


Figura 2.2 Secuencia de actividades del objetivo particular 1.

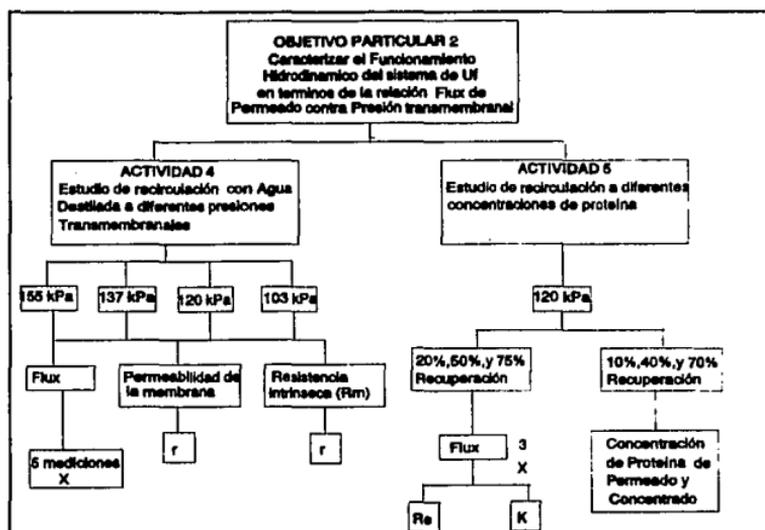


Figura 2.3 Secuencia de actividades del objetivo particular 2.

**OBJETIVO PARTICULAR 2:** Caracterizar el funcionamiento hidrodinámico del sistema de Ultrafiltración en términos de la relación Flux de Permeado contra Presión Transmembranal. Para alcanzar este objetivo se realizaron dos actividades.

#### Actividad 4

Se hizo un estudio de recirculación con agua destilada para caracterizar la resistencia intrínseca de la membrana ( $R_m$ ), en ausencia de solutos de alto peso molecular. Tanto en membrana lavada y no lavada. Las presiones usadas en esta actividad fueron 155.1, 137.8, 120.6, y 103.4 Kpa. El estudio se hizo según el procedimiento detallado en la sección 2.2.3.

#### Actividad 5

Se hizo un estudio de recirculación del suero láctico a diferentes concentraciones de proteína soluble en la alimentación. Para ver si había efecto de histeresis se midieron los flujos tanto ascendentes como descendentes. El procedimiento detallado para la realización de este estudio se describe en la sección 2.2.4. Adicionalmente se determinó el régimen de flujo, a través del cálculo del número de Reynolds, en el que operó el equipo y se trató de determinar el coeficiente de transferencia de masa ( $K$ ).

Cuando se ultrafiltran soluciones que contienen macromoléculas, sean éstas proteínas o polisacáridos, es necesario limpiar adecuadamente la membrana para evitar daños por incrustación, crecimiento de microorganismos y porque debe recuperarse, en lo posible, el Flux de permeado de agua destilada. Por tal motivo, el sistema de Ultrafiltración fue sometido a un ciclo de limpieza que se realizó como se describe en la sección 2.2.5.

## **2.2 MATERIALES Y METODOS**

### **2.2.1 SISTEMA DE ULTRAFILTRACION.**

El sistema de UF usado en este trabajo es del tipo Fibras huecas modelo Romicon HF-LAB-5 y se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.4. El sistema consta de los siguientes componentes:

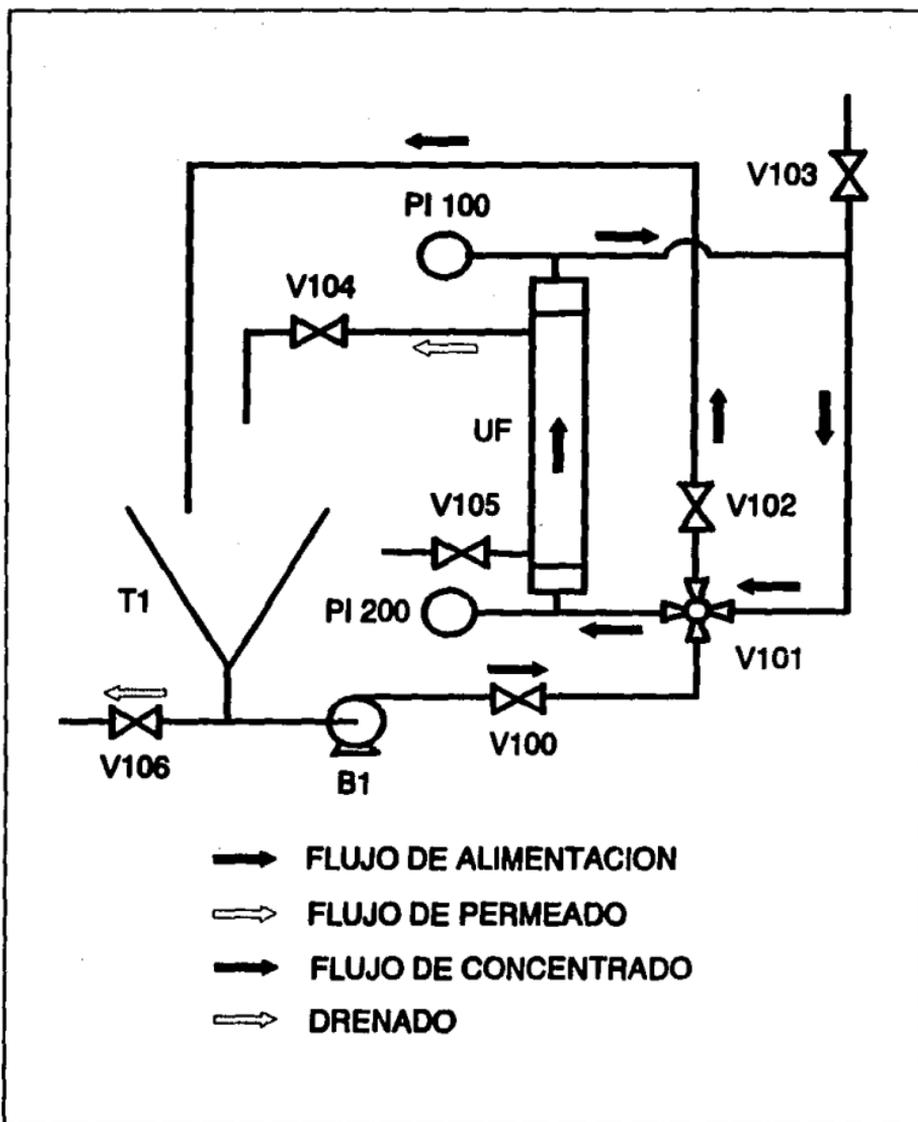


Figura 2.4 Equipo de UF por fibras huecas.

- Tanque cónico de alimentación de 20 L (T1).
- Bomba centrífuga (B1).
- Cartucho de ultrafiltración (UF).
- Válvula de bola para drenado del fluido (V106).
- Válvula de compuerta para regulación de la presión de entrada (V100).
- Válvula de compuerta para regulación de la presión de salida (V102).
- Válvula de cuatro vías (V101).
- Válvula de bola para descarga de permeado (V104).
- Válvula de bola para venteo (V103).
- Válvula de bola para limpieza del cartucho (V105).
- Manómetro de Bourdon para la presión de entrada (PI200).
- Manómetro de Bourdon para la presión de salida (PI100).
- Tubería de 1 pulgada de diámetro nominal.

El tanque de alimentación, la bomba, las válvulas y toda la tubería son de acero inoxidable 316 sanitario. El elemento principal del sistema es el cartucho el cual es similar a un intercambiador de calor de tubos y coraza. La coraza de policarbonato contiene 220 fibras huecas de polisulfona cuyo diámetro interior es 1.0922 mm y 580 mm de longitud. Las fibras están colocadas paralelamente a la dirección del flujo de alimentación. La alimentación fluye por el interior de las fibras y el permeado fluye a través de la superficie lateral de las mismas, recolectándose del lado de la coraza. El peso molecular promedio de corte es de 10 000 Daltons. Esto significa que todos los solutos con un peso molecular mayor serán retenidos, mientras que aquellos con un peso molecular menor cruzarán la membrana. En modo de operación normal, el fluido fluye en forma ascendente por el cartucho, mientras que en modo de retroflujo fluye en dirección contraria. La dirección de flujo puede modificarse con la válvula de cuatro vías (V101). El área de filtración es de 5 ft<sup>2</sup> (0.465 m<sup>2</sup>)

## **2.2.2 CONCENTRACION DISCONTINUA DEL SUERO**

Se usó suero pasteurizado proporcionado por la compañía Quesos Finos Chalco, S.A. de C.V. El suero se procesó tal como se recibió, sin darle ningún pretratamiento para ajustar el contenido inicial de proteína ni ajustar el pH. En general, el suero estuvo libre de partículas

gruesas, sin embargo, algunas veces fue necesario prefiltrarlo en una manta de cielo para eliminar partículas detectables a simple vista. La concentración se efectuó a 30 °C. Dado que el equipo no cuenta con un sistema de control de la temperatura del fluido alimentado, durante algunas corridas la temperatura aumentó hasta en diez grados centígrados. En algunas corridas se usaron 18 L y en otras 20 L dependiendo de la cantidad proporcionada por el fabricante.

Para la concentración del suero, el equipo se operó de acuerdo al procedimiento siguiente:

- 1.- Inicialmente tomar una muestra de alimentación para determinación de proteína.
- 2.- Verificar que las válvulas V100, V102, V103, V104, V105 y V106 estén totalmente cerradas. La válvula V101 está permanentemente abierta.
- 3.- Dirigir la descarga de concentrado y de permeado al tanque de alimentación.
- 4.- Abrir completamente la válvula V102.
- 5.- Encender la bomba pulsando el botón de arranque en el tablero de control.
- 6.- Abrir lentamente la válvula V100 para regular la presión de entrada.
- 7.- Regular la presión de entrada a 25 psig (172.3 kPa) y la de salida a la presión deseada. Se fijaron presiones de salida de 5, 7.5, 10, 15 y 20 psig, correspondientes a 34.5, 51.7, 68.9, 103.4 y 137.8 kPa, respectivamente.
- 8.- Dejar recircular el fluido durante un cierto tiempo para estabilizar las presiones.
- 9.- Una vez estabilizadas las presiones dirigir la descarga de permeado fuera del tanque de alimentación para empezar a concentrar el suero y registrar éste como tiempo cero del proceso. Muestrear a intervalos de tiempo fijos y determinar la concentración de proteína soluble en el concentrado y en el permeado.
- 10.- Al mismo tiempo que se toman las muestras se mide el flujo másico de permeado. Para ello se pesaron tres recipientes de plástico y se recolectó en cada uno de ellos un volumen de permeado durante 60 segundos. El Flux de permeado se calculó de la siguiente manera:

$$J = \left( \frac{M}{465 \rho} \right) \quad (2.1)$$

donde J tiene unidades de (L/minm<sup>2</sup>), M es el flujo másico de permeado (g/min) en cada recipiente y  $\rho$  es la densidad del permeado en (g/cm<sup>3</sup>). El factor 465 resulta de multiplicar al área de filtración (0.465 m<sup>2</sup>) por el factor de conversión de volumen 1000 cm<sup>3</sup>/L.

Debido a que el permeado es esencialmente una solución diluida de solutos de bajo peso molecular se consideró su densidad igual a la del agua a la temperatura del permeado. El Flux reportado es el promedio de tres determinaciones.

- 11.- Terminada la prueba, apagar la bomba y registrar el tiempo total de la corrida.
- 12.- Recuperar el volumen del concentrado por medio de la válvula V106.
- 13.- Pesar el volumen de concentrado y el de permeado recolectado.
- 14.- Lavar y retrolavar el equipo con agua destilada. Cambiar la dirección de flujo con la válvula V101.
- 15.- Realizar el ciclo de limpieza siguiendo el procedimiento detallado en la Sección 2.2.5.

### 2.2.3 ESTUDIO DE RECIRCULACION DE AGUA DESTILADA.

- 1.- Efectuar los pasos 2 a 8 de la sección anterior. Las presiones de descarga fueron 20, 15, 10, 5 psig.
- 2.- Una vez estabilizadas las presiones se midió el flujo másico de permeado para cada una de las presiones transmembranales. Para ello se pesaron cinco recipientes de plástico y se recolectó en cada uno de ellos un volumen de permeado durante 30 y 15 segundos. El Flux de permeado se calculó de acuerdo a la Ecuación 2.1. Considerando que el permeado descarga a la atmósfera, la Presión transmembranal se calculó con la ecuación

$$\Delta P_{TM} = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (2.2)$$

Las presiones transmembranales fueron 103.4, 120.6, 137.8 y 155.1 kPa.

Con la grafica de flux contra presión transmembranal se calculo la resistencia intrínseca y la permeabilidad de la membrana, calculadas con las ecuaciones (1.14 y 1.15).

### 2.2.4 ESTUDIO DE RECIRCULACION DE PERMEADO A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ALIMENTACION

- 1.- Inicialmente tomar una muestra de alimentación para determinación de proteína.
- 2.- Efectuar los pasos 2 a 8 de la sección 2.2.2. Las presiones de descarga fueron 5, 10, 15 y 20 psig, lo que corresponde a presiones transmembranales de 103.4, 120.6, 137.8 y

155.1 kPa.

- 3.- Una vez estabilizadas las presiones dirigir la descarga de permeado fuera del tanque de alimentación para empezar a concentrar el suero y registrar éste como tiempo cero del proceso. En una serie de 3 experimentos el suero se concentró hasta porcentajes de recuperación de 20%, 50% y 75%, mientras que en otra serie de 3 experimentos se concentró hasta porcentajes de 10%, 40% y 70%. Una vez alcanzado cada porcentaje de recuperación, se tomaron muestras de permeado y de concentrado para determinación de proteína y se hizo el estudio de recirculación de acuerdo a la siguiente etapa. Esto se hizo por triplicado.
- 4.- Para cada Presión transmembranal determinar los fluxes de permeado siguiendo el procedimiento descrito en el paso 10 de la sección 2.2.2. Durante el cambio de una Presión transmembranal a otra dirigir la descarga de permeado al tanque T1 para evitar que el suero se concentre. Los fluxes se determinaron en sentido ascendente y descendente de Presión transmembranal con objeto de evaluar la presencia de histéresis en el flux.
- 5.- Se recomienda cerrar la válvula V104 entre cada cambio de presión transmembranal y esperar a que se estabilice dicha presión. Una vez estabilizada abrir la válvula nuevamente y esperar de dos a tres minutos antes de medir el flujo másico de permeado.
- 6.- Calcular el número de Reynolds, y el coeficiente de transferencia de masa. Para llevarse a cabo esto se hizo una gráfica de flux contra log de la concentración.
- 7.- Una vez terminada la corrida seguir las etapas 11 a 15 de la sección 2.2.2.

## 2.2.5 PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA DEL SISTEMA

La limpieza del sistema consiste de tres ciclos cuyas características y modo de operación se describen a continuación (Romicon, 1985).

### CICLO ACIDO

- 1.- Preparar una solución de ácido fosfórico a pH 2 a 3 en agua de la llave y calentar a 40°C. Usar goggles para tal efecto.
- 2.- Cerrar todas las válvulas.
- 3.- Abrir la válvula V102 y cambiar a la posición superior la palanca de la válvula V101 para cambiar la dirección del flujo.

- 4.- Abrir la válvula V104 y dirigir la descarga de permeado al tanque T1.
- 5.- Encender la bomba pulsando el botón de arranque sobre el tablero de control.
- 6.- Abrir lentamente la válvula V100 hasta que la presión de entrada sea 20 psig.
- 7.- Cerrar lentamente la válvula V102 hasta que la presión de salida sea de 4 a 6 psig.
- 8.- Reajustar la válvula V100 hasta estabilizar la presión de entrada a 25 Psig y estabilizar la presión de salida a 5 Psig.
- 9.- Operar de este modo por 10 minutos y después cerrar la válvula V104. Operar así en modo de recirculación por 20 minutos. Cambiar la dirección del flujo manipulando la valvula V101 y operar así por 10 minutos más.
- 10.- Cerrar la valvula V100 hasta que la presión de entrada indique menos de 10 psig.
- 11.- Apagar la bomba pulsando el botón de paro en el tablero de control.

#### DRENADO Y ENJUAGUE DEL CICLO

- 1.- Drenar el tanque T1 y el sistema abriendo la válvula de desagüe V106 y la válvula V103 y girar alternadamente la palanca de la válvula V101 para asegurar el completo desagüe.
- 2.- Enjuagar el tanque T1 con agua de la llave, llenar y calentar a 40°C nuevamente usando el agua de la llave siempre y cuando ésta tenga menos de 60 ppm de  $\text{CaCO}_3$ .
- 3.- Cerrar las válvulas V106, V103 y V104.
- 4.- Cerrar la válvula V100 y abrir la válvula V102.
- 5.- Encender la bomba pulsando el botón de arranque sobre el tablero de control.
- 6.- Abrir lentamente la válvula V100 hasta que la presión de entrada sea 20 psig.
- 7.- Cerrar lentamente la válvula V102 hasta que la presión de salida sea de 8 a 10 psig.
- 8.- Reajustar la válvula V100 hasta estabilizar la presión de entrada a 25 Psig y estabilizar la presión de salida a 10 Psig.
- 9.- Enjuagar con aproximadamente 76 L de agua y cuando se hayan pasado 38 L reinvertir el flujo girando 90 grados la palanca de la válvula V101.
- 10.- Abrir completamente la válvula V102.
- 11.- Cerrar la válvula V100 hasta que la presión de entrada sea menor de 10 Psig.
- 12.- Apagar la bomba pulsando el botón de paro en el tablero de control.

#### CICLO CAUSTICO

- 1.- Preparar una solución de hidróxido de sodio al 1% en agua destilada y calentar a 40°C.

Usar goggles para tal efecto.

2.- Repetir los pasos 2 al 11 del CICLO ACIDO.

### DRENADO Y ENJUAGUE DEL CICLO

1.- Repetir los pasos 1 a 12 del correspondiente al CICLO ACIDO mismos pasos del ciclo anterior.

Se recomienda usar agua blanda a 40°C para enjuagar después del Ciclo cáustico. El agua dura podría ensuciar la membrana al combinarse con material cáustico.

### CICLO SANITIZANTE

1.- Preparar una solución de hipoclorito de sodio a 200 ppm en agua destilada a temperatura ambiente. Usar goggles para tal efecto. No mezclar ningún tipo de ácido con el hipoclorito de sodio ya que pueden producirse vapores tóxicos.

2.- Seguir los pasos 2 a 11 del CICLO ACIDO con las siguientes excepciones:

- En el paso 7 la presión de salida deberá ser entre 8 a 10 psig.
- En el paso 8 la presión de salida deberá ser de 10 psig.
- En el paso 9 dejar operar por 20 a 30 minutos y después cerrar la válvula V104.

### DRENADO Y ENJUAGUE DEL CICLO

Repetir los mismos pasos que para los ciclos anteriores.

**CAPITULO 3**  
**ANALISIS DE RESULTADOS**

### 3.1 CARACTERIZACION QUIMICA DEL SUERO

Como se mencionó en el Capítulo anterior, la caracterización química del suero se hizo usando las técnicas que se describen en el Apéndice 1. El objetivo fue conocer la composición del suero tal como fue proporcionado por la compañía Quesos Finos Chalco, S.A. de C.V. y saber si dicha composición es comparable con la reportada en la literatura.

De todos los componentes analizados se seleccionó la proteína puesto que este soluto es el que principalmente se retiene durante la UF. Cabe aclarar que el análisis proximal completo del suero se realizó sólo en tres de los lotes proporcionados por la empresa, es decir, no se hicieron análisis proximales a cada lote. Como se discute a continuación la composición del suero utilizado en este trabajo fue comparable a la reportada en la literatura.

La Tabla 3.1 resume los resultados de las determinaciones analíticas; cada determinación se hizo por triplicado y se muestra el promedio. Se observa que los resultados experimentales son, en términos generales, comparables con los reportados en la bibliografía (Zadow, 1992).

El suero está compuesto en su mayor parte por agua la cual representa un 92% y el resto son sólidos. De acuerdo con la humedad experimental, el contenido de sólidos totales del suero utilizado fue de aproximadamente 6% el cual es cercano al intervalo reportado de 7 a 8 %. La mayor cantidad de sólidos totales la representan los carbohidratos con 4.9%. Dentro de esta cifra está incluida la lactosa, cuyo porcentaje determinado por HPLC fue de 4.04%. El componente que sigue en orden decreciente de porcentaje está representado por la concentración de proteína cuyo valor experimental fue 0.91%. Las proteínas presentes en el suero son principalmente la  $\beta$  lactoglobulina (peso molecular promedio = 18 400 Daltons), la  $\alpha$  lactoalbumina (peso molecular promedio = 14 200 Daltons) y otras globulinas (Zadow, 1992). El contenido de grasa también estuvo dentro del límite reportado en la bibliografía. El porcentaje de lactosa de nuestro suero fue ligeramente menor que el reportado, mientras que el pH fue ligeramente superior.

Debido a la consistencia de los datos entre la composición del suero y la reportada no se consideró necesario analizar cada uno de los lotes que se usaron en las pruebas de UF.

Tabla 3.1. Composición del suero usado en las pruebas de UF

COMPONENTE	REPORTADO	EXPERIMENTAL
AGUA (%)	92.5 - 93.6	94.3 ± 0.13
LACTOSA (%)	4.2 - 4.7	4.04 ± 2.69
PROTEINA (%)	1.0 - 0.7	0.91 ± 0.14
GRASA (%)	< 0.05	0.031 ± 0.05
CENIZAS (%)	0.6 - 0.8	0.68 ± 0.0
CARBOHIDR. (%)	---	4.89 ± 0.0
AC. LACTICO (%)	0.2 - 0.5	0.014 ± 0.002
pH	6 - 6.5	6.68

Nota el tiempo de residencia para HPLC esta dado en 3.36 para la galactosa, y 3.57 para la glucosa.

### 3.2 COMPORTAMIENTO DE LA MEMBRANA CON AGUA DESTILADA

Como se mencionó en el Capítulo 1, la relación entre  $J$  y  $\Delta P_{TM}$ , está dada por la Ecuación de Hagen-Poiseuille. De la Ecuación (1.5) tenemos que

$$J = A_m \frac{\Delta P_{TM}}{\mu} \quad (3.1)$$

donde  $A_m$  es el Coeficiente de Permeabilidad de la Membrana dado por

$$A_m = \frac{er^2}{8\Delta x} \quad (3.2)$$

Algunas veces se acostumbra expresar el comportamiento de ultrafiltración a través de la Resistencia intrínseca de la Membrana,  $R_m$ . La relación entre  $A_m$  y  $R_m$  es

$$R_m = \frac{\mu}{A_m} \quad (3.3)$$

lo que significa que la Ecuación (1.5) puede escribirse también como

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m} \quad (3.4)$$

Esta ecuación predice una relación lineal entre  $J$  y  $\Delta P_{TM}$  con una pendiente igual al inverso de la Resistencia de la membrana. Conocida esta última es fácil calcular el Coeficiente de membrana.

La Figura 3.1 muestra la relación entre  $J$  y  $\Delta P_{TM}$  para el agua destilada con la membrana lavada y no lavada. Cada uno de los valores de Flux en la gráfica es el promedio de cinco mediciones. Según se observa, la relación entre las variables es lineal independientemente de que la membrana esté o no lavada. Sin embargo, los parámetros de la membrana son diferentes. En la Tabla 3.2 se muestran los valores de  $A_m$  y  $R_m$ , así como los parámetros de regresión lineal.

Para poder comparar nuestros valores de resistencias intrínsecas obtenidas con agua, Tabla 3.2, con los de la bibliografía, Tabla 1.2, fue necesario transformar las unidades de estos

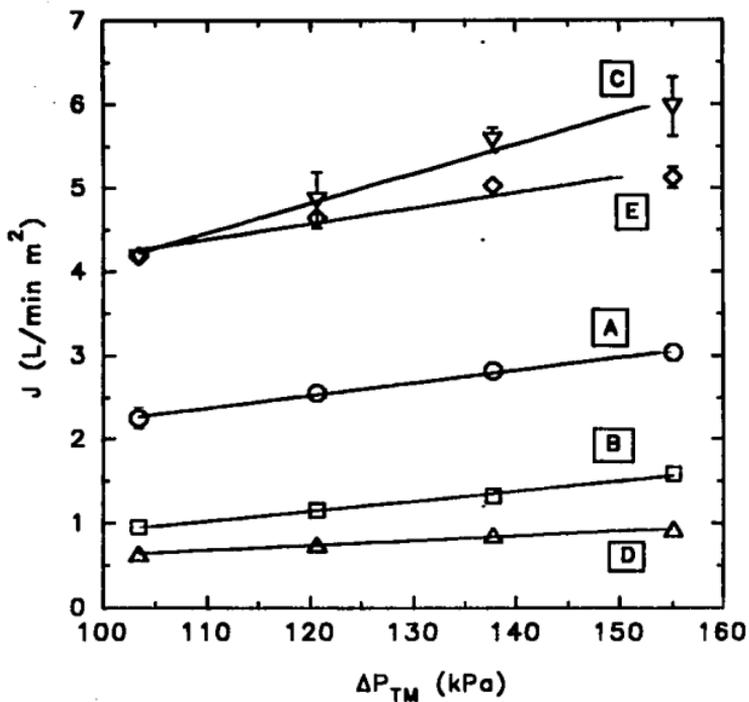


Figura 3.1 Flux de Permeado de agua destilada en la membrana lavada y no lavada  
 La letra A, representa a la membrana antes de iniciar experimentos, B y D corridas con suero,  
 C y E ciclo de lavado.

Tabla 3.2 Parámetros de regresión lineal y coeficientes de membrana para agua destilada

Curva	a (L/min · m <sup>2</sup> · kPa)	r	A <sub>m</sub> × 10 <sup>13</sup> (m)	R <sub>m</sub> × 10 <sup>9</sup> (Pas/m)
A	0.01530	0.9976	2.17	3.92
B	0.01210	0.9926	1.71	4.96
C	0.03560	0.9959	5.03	1.69
D	0.00576	0.9957	0.82	10.4
E	0.01860	0.9690	2.63	3.23

r es la correlación de recta

El valor de R<sub>m</sub> se calculó sabiendo que

$$R_m = \frac{1}{a'} \quad \text{donde} \quad a' = \frac{a}{6 \times 10^7 \text{ Pas}} \quad (3.5)$$

El valor de A<sub>m</sub> se calculó con la ecuación siguiente

$$A_m = \frac{\mu}{R_m} \quad (3.6)$$

con  $\mu = 8.5 \times 10^{-4}$  Pas a 30 °C (Perry y Chilton, 1983).

últimos ya que están referidos a viscosidad en g/cm.s,  $\Delta P_{TM}$  en g/cm<sup>2</sup> y J en cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>.s. Los valores de las pendientes,  $a$ , en la Tabla 3.1 están en L/minm<sup>2</sup>kPa y se transformaron a cm<sup>3</sup>/g.s. Para ello se usó la siguiente ecuación:

$$a' = a \left( \frac{L}{\text{min m}^2 \text{ kPa}} \right) \left( \frac{1 \text{ kPa}}{10^3 \text{ Pa}} \right) \left( \frac{98.0665 \text{ Pa cm}^2}{1 \text{ g}} \right) \left( \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ g}} \right) \left( \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) \left( \frac{1 \text{ m}^2}{10^4 \text{ cm}^2} \right) \quad (3.7)$$

donde  $a'$  es la pendiente en cm<sup>3</sup>/g.s. Una vez transformadas las unidades de las pendientes, la resistencia se calculó con la ecuación

$$R_m = \frac{1}{a'} \quad (3.8)$$

donde  $R_m$  está en g.s/cm<sup>3</sup>. Considerando que  $\mu = 0.85 \text{ mPas} = 8.5 \times 10^{-3} \text{ g/cm.s}$ , entonces

$$\frac{R_m}{\mu} = \frac{1}{\mu a'} \quad (3.9)$$

Es importante señalar que en la Tabla 1.2 tomada de la bibliografía (Cheryan, 1986) los valores de  $R_m$  son en realidad de valores de  $R_m/\mu$  ya que  $R_m$  no tiene las unidades s<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> como erróneamente se reporta en dicha tabla. La Tabla 3.3 muestra los valores de  $R_m/\mu$  correspondientes a las Curvas A a E de la Figura 3.1.

En la Tabla 1.2 el valor de P10-43, la cual es una membrana similar a la nuestra, es de  $1.41 \times 10^7 \text{ s}^2/\text{cm}^2$ . Nuestro valor obtenido con la membrana lavada, Curva C de la Figura 3.1, es de  $2.0 \times 10^7 \text{ s}^2/\text{cm}^2$ . La diferencia entre ambos valores es de alrededor de 30 %, la cual puede considerarse satisfactoria considerando el hecho de que los valores de la Tabla 1.2 no dan más detalles sobre el tipo de material de la membrana, diámetro del poro, área de la membrana, intervalo de presión transmembranal etc. Solo dan el tipo de sistema de ultrafiltración usado, fibras huecas, espiral, tubos enrollados.

La Curva A fue obtenida con la membrana tal como se encontró antes de iniciar los experimentos con el suero. Apparently, el equipo no había sido utilizado durante largo tiempo y por tanto la membrana no había sido sometida a ningún ciclo de limpieza. De hecho, la Curva A representa el comportamiento de la membrana durante el primer "engusado" con

Tabla 3.3 Resistencias intrínsecas de la membrana con agua destilada

CURVAS	$(R_m/\mu) \times 10^7 \text{ (s}^2/\text{cm}^2)$
A	4.71
B	5.95
C	2.02
D	12.5
E	3.87

agua destilada. La relación es lineal ( $r = 0.9976$ ) y la resistencia fue  $3.92 \times 10^{-9}$  Pas/m. La Curva B fue obtenida después de hacer una corrida con suero habiendo sólo enjuagado con agua previamente la membrana. El Flux disminuyó notablemente con respecto al de la Curva A aunque la relación  $J-\Delta P_{TM}$  siguió siendo lineal. Entre 103 y 155 kPa el Flux disminuyó 48% pero la resistencia aumentó 26% con respecto a la Curva A.

El efecto del ciclo de lavado sobre J se observa en la Curva C. El Flux aumentó aproximadamente al doble con respecto al de la Curva A, y más del doble con respecto al de la Curva B sobre todo el intervalo de Presión Transmembranal. El incremento del Flux entre 103 y 155 kPa fue 43% pero la resistencia de la membrana disminuyó 66% y 57% con respecto a B y A, respectivamente.

La Curva D muestra el comportamiento después de dos corridas consecutivas con suero. El aumento de la Resistencia de la membrana es notable. Con respecto a la membrana sometida al ciclo de lavado, Curva C, la resistencia de D fue casi seis veces superior, lo que representa un aumento de la resistencia de más de 500%.

La Curva E muestra la recuperación del Flux después de un nuevo ciclo de lavado. Aunque los Fluxes de C y E son muy similares para 103 y 120 kPa, hay una diferencia de alrededor de 1 L/minm<sup>2</sup> para 155 kPa. De hecho, en la Curva E se observa una tendencia del Flux a permanecer constante por arriba de 137 kPa. Esto significa que el paso de permeado a través de la membrana está controlado por la transferencia de masa y no por la Presión Transmembranal. El coeficiente de regresión,  $r$ , es de 0.9690 lo que confirma que la relación entre J y  $\Delta P_{TM}$  ya no es tan lineal. La desviación del comportamiento lineal a altas presiones transmembranales en agua destilada libre de solutos puede atribuirse a la presencia de solutos macromoleculares depositados sobre la membrana provenientes de experimentos previos con suero. En otras palabras, puede decirse que el segundo ciclo de lavado no fue tan eficiente como el primero y por lo tanto no se recuperó el Flux completamente.

La conclusión es que las proteínas del suero son altamente incrustantes en la membrana y por lo tanto no basta enjuagar la misma o invertir el flujo de agua para eliminar el material que incrusta o taponan los poros. Hay que realizar el ciclo completo de limpieza para poder

recuperar el Flux en agua destilada. En el presente trabajo se realizaron ciclos de limpieza de la membrana para evitar la incrustación de los solutos provenientes del suero, principalmente proteínas.

### 3.3 ULTRAFILTRACION DE SUERO.

Tal como se mencionó en el Capítulo anterior, el estudio de recirculación se efectuó sobre el mismo lote de suero una vez alcanzado el porcentaje de recuperación deseado. El porcentaje de recuperación se calculó con la ecuación

$$\%R = \left[ \frac{V_p}{V_A} \right] 100 \quad (3.10)$$

donde  $V_p$  es el volumen de permeado y  $V_A$  es el volumen de alimentación inicial. En algunas corridas este volumen fue 20 L y en otras 18 L, dependiendo de la cantidad de suero disponible. No obstante, no se observó ningún efecto del volumen de alimentación inicial sobre el comportamiento de ultrafiltración de la membrana.

La operación consistió en etapas no estacionarias de concentración del suero durante la cual el permeado no se recirculó al tanque de alimentación, sino que se recolectó por separado hasta alcanzar el porcentaje de recuperación deseado. Más adelante, se comenta el aumento de la concentración de proteína en el concentrado con respecto al porcentaje de recuperación.

Una vez alcanzado el porcentaje de recuperación deseado, se hizo el estudio de recirculación bajo condiciones estacionarias. Es decir, el permeado se recirculó al tanque de alimentación para impedir la concentración del suero, manteniendo así constante la concentración de proteína en la alimentación. Cabe señalar que con objeto de detectar la presencia de histéresis en la variación del Flux, el estudio de recirculación se hizo en ambos sentidos, es decir, aumentando y disminuyendo la Presión transmembranal.

Las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 muestran la variación de  $J$  con  $\Delta P_{TM}$  del suero pasteurizado para porcentajes de recuperación de 20%, 50% y 75%. Estos porcentajes corresponden a volúmenes de permeado de 4 L, 10 L y 15 L, respectivamente. A menos que se indique lo

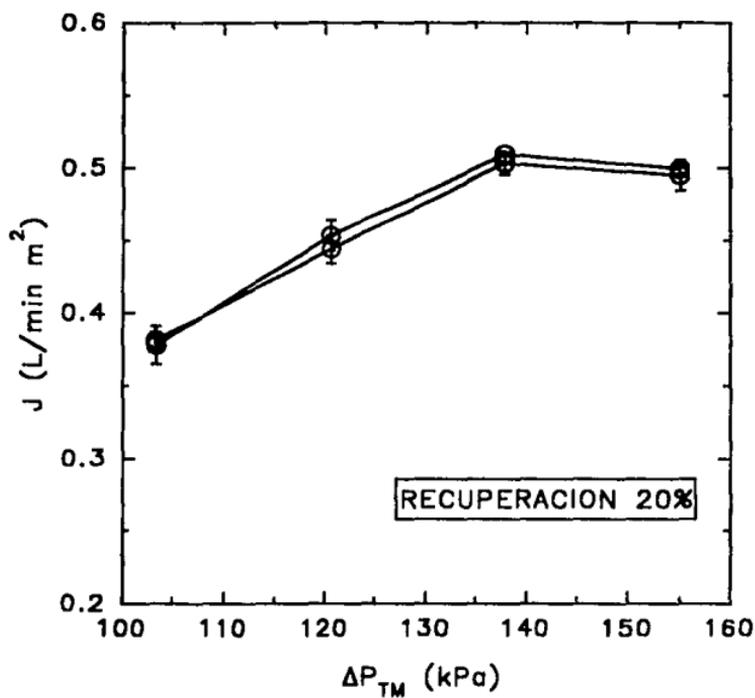


Figura 3.2 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 20% de recuperación.

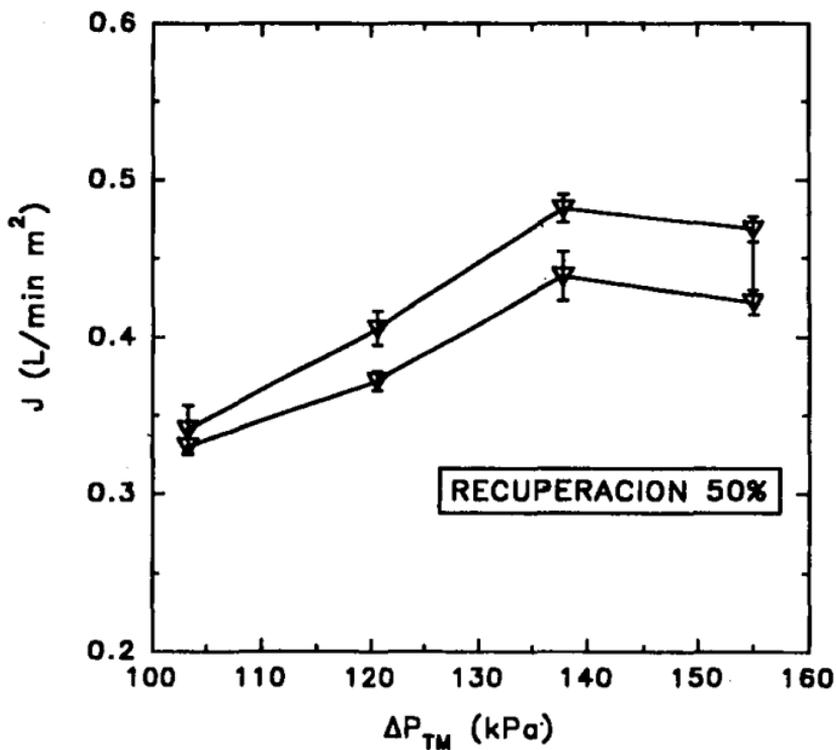


Figura 3.3 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 50% de recuperación.

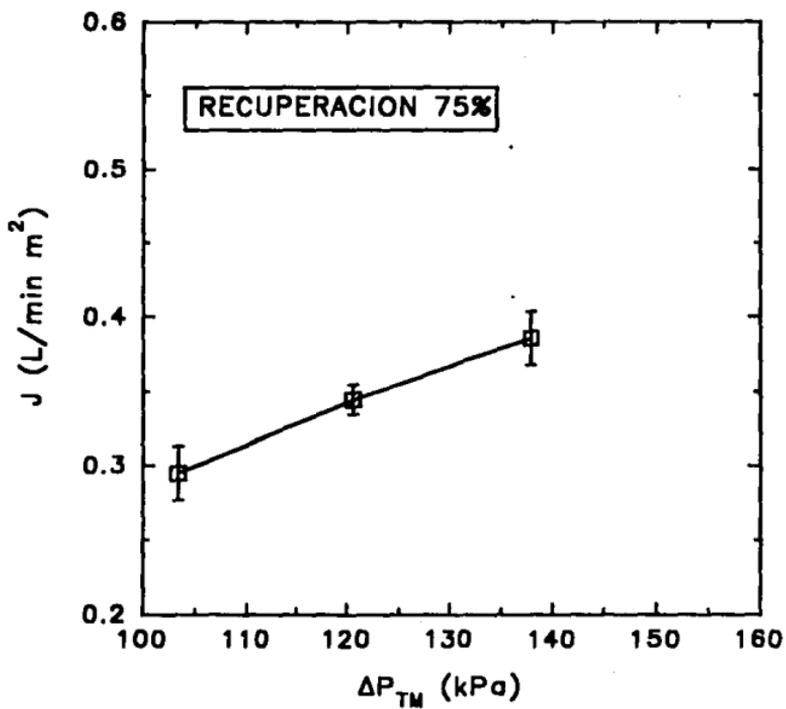


Figura 3.4 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 75% de recuperación.

contrario, los Fluxes graficados son el promedio de tres valores. A 20% de recuperación, esencialmente no se observó histéresis ya que la diferencia entre los valores del Flux a lo largo del intervalo de Presión transmembranal no fue superior a 3%. Para este porcentaje de recuperación, los valores de Flux sobre todo el intervalo de Presión transmembranal, fueron entre diez y doce veces mas pequeños que los correspondientes del agua destilada (Curva C, Fig. 3.1).

Entre 103 kPa y 137 kPa la relación fue lineal con un coeficiente de correlación de 0.9982. En este intervalo de Presión transmembranal la ultrafiltración estuvo controlada por la presión. Por arriba de 137 kPa el Flux permaneció constante, es decir, se alcanzó un flux límite de alrededor de 0.5 L/min·m<sup>2</sup>. En esta zona la ultrafiltración estuvo controlada por la transferencia de masa. Estos datos muestran que después de haber recuperado 4 L de permeado, sobre la superficie de la membrana empezaron a depositarse solutos principalmente proteínas presentes en el suero.

Después de haber alcanzado el 20% de recuperación, se continuó concentrando hasta 50% de recuperación. La Figura 3.3 muestra la variación del Flux para este porcentaje. Los valores de Flux fueron alrededor de doce veces más pequeños que los de agua destilada (Curva C, Fig. 3.1). Entre 103 kPa y 137 kPa la relación fue lineal con un coeficiente de correlación de 0.99892 al iniciar el porcentaje de recirculación y con un coefeciente de correlación de 0.99077 al finalizar el porcentaje de recirculación del 50%. En este intervalo la ultrafiltración estuvo controlada por la presión transmembranal. A diferencia de 20% de recuperación, por arriba de 137 kPa el Flux mostró una tendencia a disminuir.

Recientemente, Field y Aimar (1993) han sugerido que esta disminución se debe a cambios de viscosidad del fluido que está concentrándose sobre la superficie de la membrana. Al aumentar la concentración de las especies retenidas la viscosidad del concentrado cambia y esto provoca una variación local de la viscosidad que a su vez hace disminuir el coeficiente de transferencia de masa. Se ha sugerido que en presencia de solutos el coeficiente de transferencia de masa actual está dado por la ecuación

$$k = k_0 \left( \frac{\mu_c}{\mu_w} \right) \quad (3.11)$$

donde  $k_0$  es el coeficiente de transferencia de masa evaluado bajo condiciones de igual viscosidad (seno del fluido),  $\mu_c$  es la viscosidad del concentrado y  $\mu_w$  es la viscosidad en la interfase fluido-membrana. De hecho, se supone que conforme aumenta la presión transmembranal ( $> 160$  kPa) el Flux continuará disminuyendo hasta alcanzar un valor asintótico. En nuestros experimentos no fue posible obtener presiones transmembranales mayores debido a que el diseño del equipo no lo permite.

A 50% de recuperación se observó una histéresis notable comparada con la de 20%. Los valores del Flux fueron en promedio 8.5% menores cuando la ultrafiltración se hizo "de regreso" que al iniciar el estudio de recirculación. Esta notable histéresis se atribuye a la incrustación (fouling) de la membrana provocada por los solutos retenidos, los cuales en su mayoría son proteínas.

Para la recuperación del 75% se observa que el comportamiento del Flux sigue siendo lineal, con un coeficiente de correlación de 0.99870, en el intervalo de 103 kPa a 137 kPa. La caída del Flux en este caso fue mucho más notable comparada con la observada para 20% y 50% de recuperación. Los valores del Flux son en promedio 22% menores comparados con los del 20% de recuperación para una presión transmembranal de 103 kPa. Esto indica que la concentración de soluto sobre la superficie de la membrana es más grande que en el seno del fluido de acuerdo con lo establecido por la teoría de polarización de la concentración.

Cabe aclarar que para 75% de recuperación ya no fue posible efectuar el estudio de recirculación para detectar la presencia de histéresis como en el caso de 20% y 50%. Esto se debió a que ya no hubo suficiente volumen de alimentación.

Con respecto a los fluxes con agua, hubo una disminución del 93% para este porcentaje de recirculación. Esto significa que la resistencia al paso de permeado a través de la membrana fue muy grande. Una consecuencia de esta situación es que al alcanzar 75% de recuperación,

el bombeado y el control de la presión fueron más difíciles. En la Figura 3.5 se observa el comportamiento del Flux para los tres porcentajes de recuperación.

Las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8 muestran la variación del Flux contra la Presión transmembranal para porcentajes de recuperación de 10%, 40% y 70%. El volumen alimentado fue 18 L, por lo que dichos porcentajes corresponden a volúmenes recolectados de permeado de 1.8, 7.2 y 12.6 L, respectivamente.

Estos porcentajes de recuperación se seleccionaron porque son intermedios con los anteriores de 20% 50% y 75%. Originalmente se consideró que una recuperación de 70% permitiría hacer el estudio de recirculación para detectar la histéresis. Sin embargo, tampoco fue posible completarla por falta de volumen suficiente de alimentación. No se determinó el máximo porcentaje de recuperación que permite detectar la presencia de histéresis.

A 10% de recuperación, Figura 3.6, se observó un ligero efecto de histéresis en el Flux. Los Fluxes "de regreso" a lo largo del intervalo de presión de 103 kPa a 155 kPa muestran un porcentaje promedio de disminución del 7% comparado con respecto a los Fluxes "de ida". Los valores del flux en el intervalo controlado por la presión fueron de 13 a 16 veces más pequeños que los correspondientes al agua destilada (Curva C. Fig 3.1).

Entre 103 kPa y 137 kPa la relación de  $J$  vs  $\Delta P_{TM}$  el coeficiente de correlación es 0.99612 para la parte ascendente del bucle de histéresis y 0.99922 para la parte descendente. Puede entonces considerarse que en este intervalo el comportamiento del Flux fue esencialmente lineal y por lo tanto la ultrafiltración se efectuó en la zona controlada por la presión.

Por arriba de 137 kPa hubo una ligera caída del Flux obteniéndose  $0.4 \text{ L} / \text{minm}^2$ . En esta zona la acumulación sobre la membrana de moléculas de mayor peso molecular provoca una resistencia adicional al flujo transversal del permeado. Como consecuencia, al variar la Presión transmembranal de 155 kPa a 103 kPa se obtuvieron Fluxes 11% menores con respecto a los iniciales de dicho experimento.

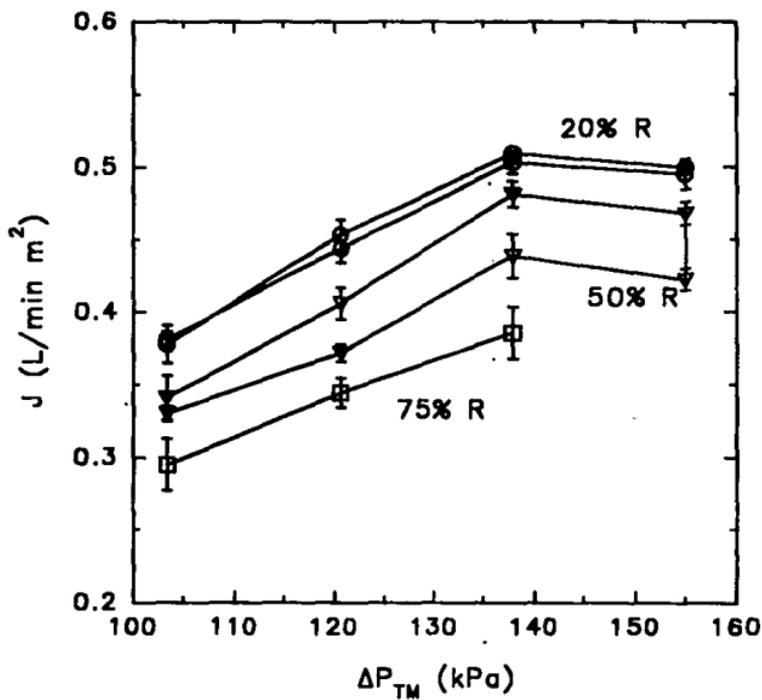


Figura 3.5 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 20%, 50% y 75% de recuperación.

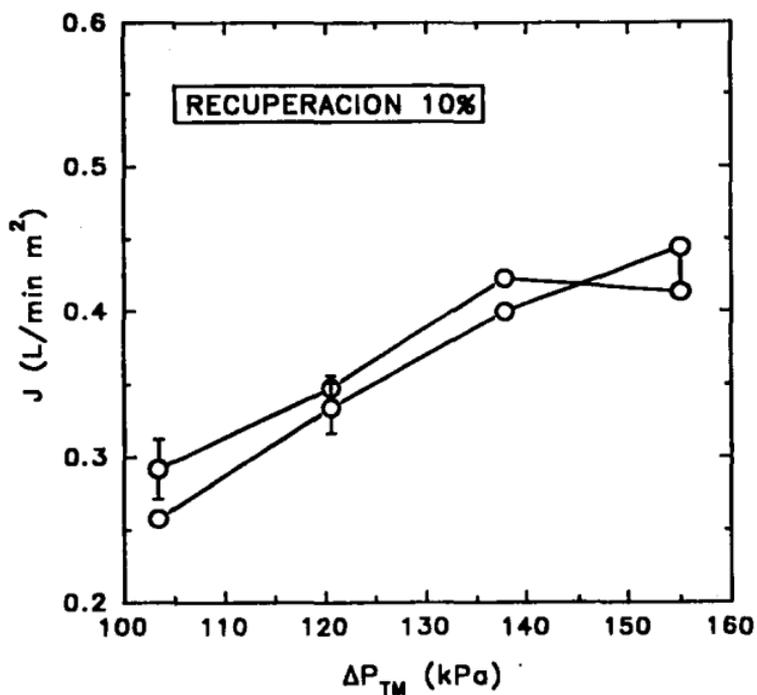


Figura 3.6 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 10% de recuperación.

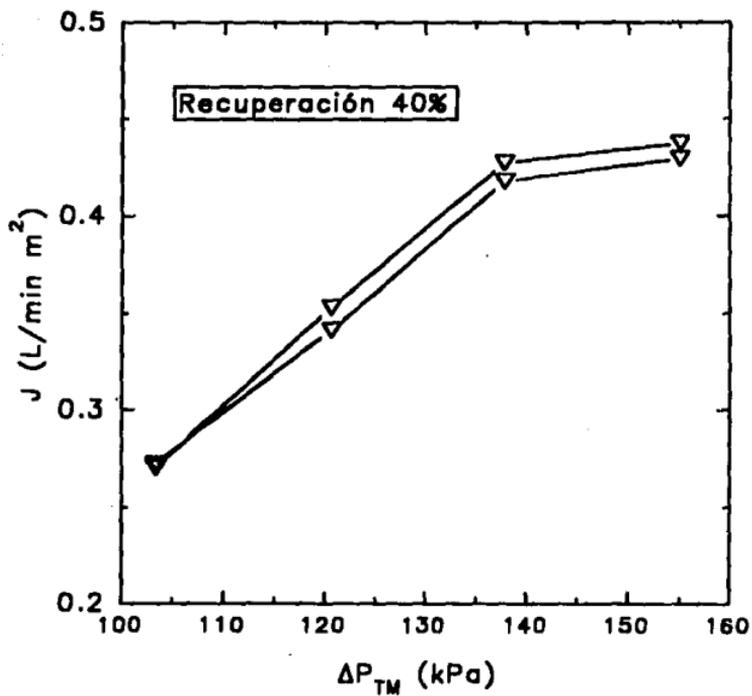


Figura 3.7 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 40% de recuperación.

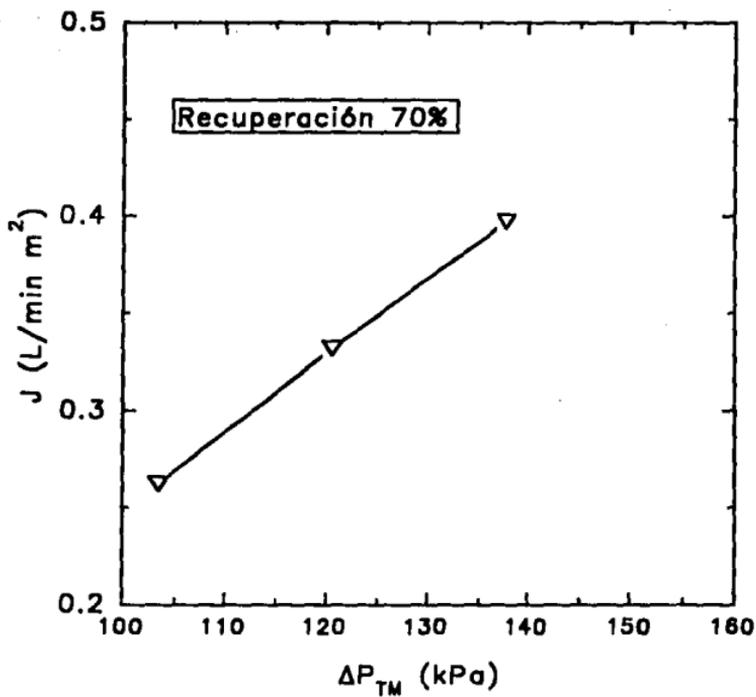


Figura 3.8 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 70% de recuperación.

Segun Grund et al. (1992), la no linealidad en el comportamiento del Flux se debe probablemente a un incremento progresivo de la resistencia asociada al soluto (proteína),  $R_s$ , con  $\Delta P_{TM}$ . Dicha resistencia está definida por la ecuación

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m + R_s} \quad (3.12)$$

donde

$$R_s = R_{CP} + R_{SP} + R_{PP} \quad (3.13)$$

siendo

$R_{CP}$  = resistencia debida a la polarización de la concentración,

$R_{SP}$  = resistencia debida a la adsorción de la proteína sobre la superficie externa de la membrana

$R_{PP}$  = resistencia debida al taponamiento de los poros de la membrana por la proteína.

También sugieren que la existencia de histéresis es debida a la presencia de sales depositadas que tienen una resistencia inherente más alta que las proteínas y una dependencia de permeabilidad más irreversible sobre  $\Delta P_{TM}$ .

Después de haber alcanzado el 10% de recuperación, se continuó concentrando hasta 40% de recuperación. La Figura 3.7 muestra la variación del Flux para este porcentaje. Los valores del Flux fueron alrededor de 15 veces más pequeños que los del agua destilada (Curva C. Fig 3.1).

Entre 103 kPa y 137 kPa la dependencia del Flux fue lineal con un coeficiente de correlación de 0.99945 para la parte ascendente y 0.99954 para la descendente. La histéresis fue menor comparada con la observada para 10% de recuperación; los valores del Flux fueron en promedio 2.5% menores cuando la UF se hizo de regreso.

Puede afirmarse que en la región controlada por la presión, la poca histéresis observada se explica en base a que el cambio de Presión transmembranal en esta zona provoca que haya retrodifusión de soluto hacia el seno del fluido que circula por el interior de las fibras lo que

evita que los solutos se incrusten sobre la membrana y también que no haya taponamiento de los poros de la misma.

También se puede observar la presencia de la zona donde la UF está controlada por la transferencia de masa; entre una presión de 137 kPa a 155 kPa. En esta zona, los valores difieren entre sí en 1.8% y además tienden a permanecer constantes.

En la Figura 3.8 se muestra el comportamiento para 70% de recuperación. El coeficiente de correlación fue en este caso 0.99980 lo que indica que el comportamiento lineal del Flux se mantuvo. La caída del Flux fue más notable comparada con la observada para 10% y 40% de recuperación. Los valores del Flux en promedio presentan una disminución del 12% con respecto a los Fluxes al inicio del experimento.

Comparados con los del agua, los fluxes a 70% fueron 95% más bajos, lo que indica que la resistencia al permeado es más grande comparada con la resistencia a recuperaciones más bajas. Como en el caso de 75%, sólo se trabajó hasta una  $\Delta P_{TM}$  de 137 kPa y no pudo lograrse determinar el bucle de histéresis debido a que el volumen de alimentación permanente ya no era suficiente.

En la Figura 3.9 se muestran los tres porcentajes de recuperación de 10%, 40% y 70%. Según se observa en la Figura 3.5 y 3.9 el 20% y 40% presentan un comportamiento muy similar.

### **3.4 CONCENTRACION DE PROTEINA EN EL PERMEADO Y EN EL CONCENTRADO**

Como se mencionó en el Capítulo 1, la concentración de solutos en la alimentación tiene gran influencia sobre el funcionamiento de la UF. Las ecuaciones que toman en cuenta la resistencia asociada a la proteína han sido discutidas en la sección precedente. De ellas se desprende que aunque la resistencia  $R_s$  es la que determina no sólo la caída del Flux sino probablemente la existencia de histéresis, es difícil evaluar por separado cada una de las resistencias que la constituyen.

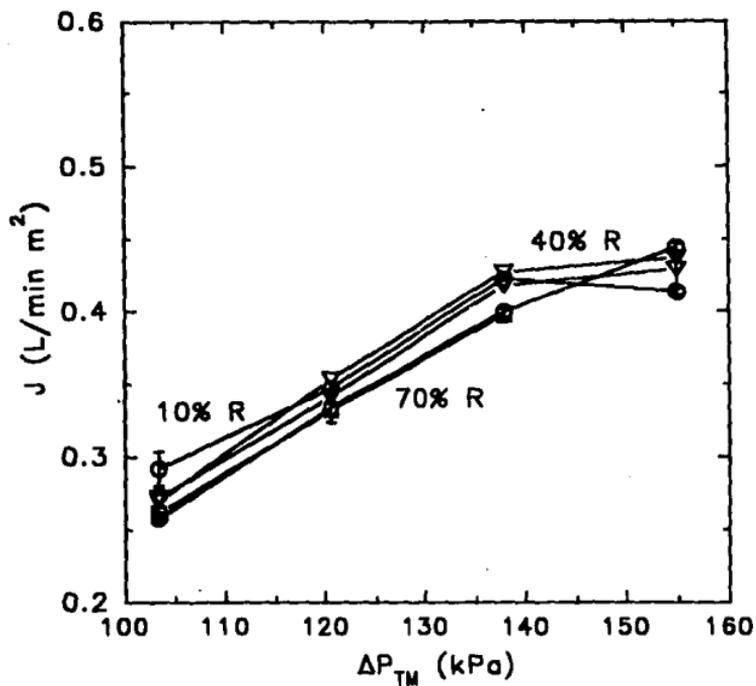


Figura 3.9 Flux de Permeado vs  $\Delta P_{TM}$  para 10%, 40% y 70% de recuperación. El círculo muestra el comportamiento para 10%, el triángulo invertido para 40% y el cuadrado 70%.

Para caracterizar el funcionamiento del equipo a la permeación de solutos proteínicos se determinó el cambio de la concentración de proteína soluble con el tiempo tanto en la corriente de concentrado como de permeado a presiones transmembranales de 103 kPa, 112 kPa, 120 kPa, 137 kPa y 155 kPa lo que corresponde a presiones de salida de (5, 7.5, 10, 15 y 20 psig, respectivamente).

Debido a que el contenido de proteína del suero tal como lo proporcionó el fabricante varió de un lote a otro, la concentración se normalizó con respecto a la concentración inicial. A menos que se indique lo contrario, el eje de las ordenadas de las gráficas de concentración es el cociente  $C/C_0$ , siendo  $C$  la concentración al tiempo  $t$  y  $C_0$  la concentración inicial del lote correspondiente.

En la Figura 3.10 se muestra la variación con el tiempo de la concentración de concentrado y permeado a una Presión transmembranal de 155 kPa. Cada uno de los valores de  $C/C_0$  en las gráficas es el promedio de tres determinaciones de proteína.

Según se observa, durante los primeros 40 minutos del proceso la concentración de proteína en el concentrado permaneció esencialmente constante y después se incrementó de manera casi lineal. La concentración de proteína soluble en el concentrado al final del proceso fue 39% mayor que la inicial.

En el permeado la concentración disminuyó de manera asintótica. Este comportamiento es el esperado debido a que la membrana está separando componentes de mayor peso molecular y por lo tanto la concentración final fue más pequeña que la inicial. En esta corriente la disminución fue de 52% comparada con la concentración del permeado a los diez minutos de iniciada la ultrafiltración.

La Figura 3.11 muestra la variación de la concentración con el tiempo para una  $\Delta P_{TM}$  de 137 kPa. Se observa un comportamiento similar al de la Figura 3.10. La concentración de proteína en el concentrado al final es 200% mayor que la concentración inicial, mientras que la del permeado disminuyó 29%. La concentración de proteína en el permeado presenta una ligera tendencia a permanecer constante. La concentración final del concentrado a 155 kPa, Figura

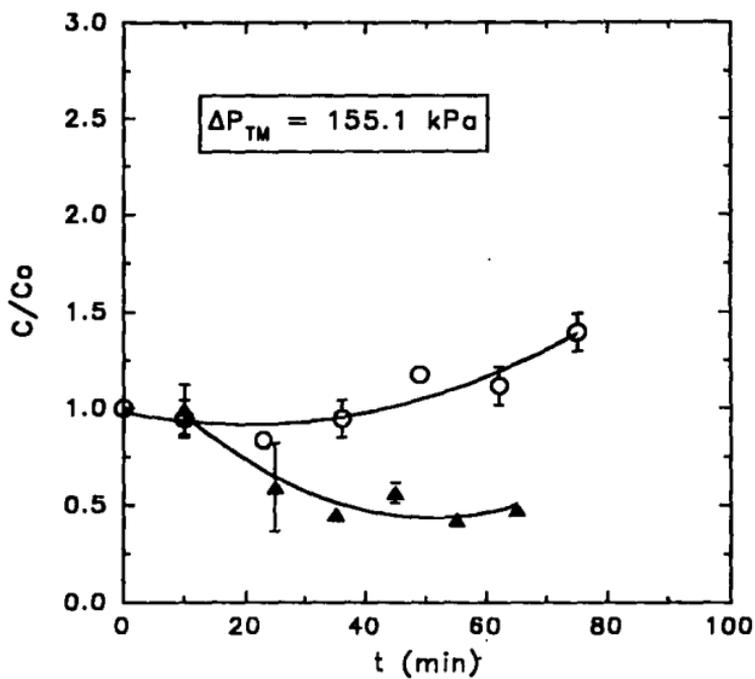


Figura 3.10 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.  
Los círculos representan el concentrado y los triángulos rellenos al permeado

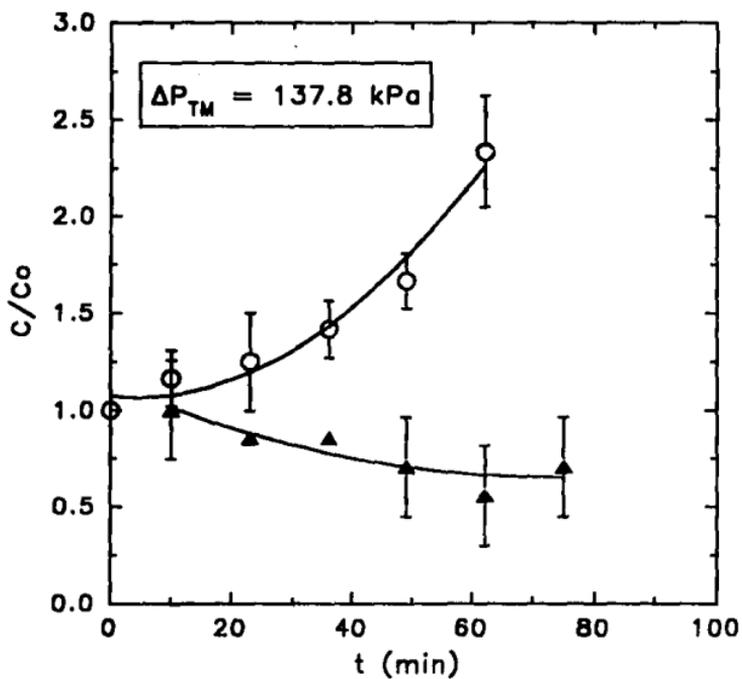


Figura 3.11 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.

3.10, es 45% menor que la del concentrado a 137 kPa, Figura 3.11. La Figura 3.12 muestra la variación de la concentración con el tiempo para una  $\Delta P_{TM}$  de 120 kPa. Aunque la concentración de proteína en el concentrado tuvo un comportamiento muy similar al mostrado en las Figuras 3.10 y 3.11; una zona constante seguida de un aumento casi lineal, el perfil de concentración para el permeado fue diferente. A 155 kPa la concentración disminuyó asintóticamente, a 137 kPa tendió a ser constante y a 120 kPa se mantuvo casi constante pero aumento ligeramente después de 60 minutos, es decir, casi al final del experimento. Hay un incremento del 122% de concentración en el concentrado y un incremento del 49% en el permeado

Esta tendencia a aumentar al final del tiempo de proceso se observa de manera más evidente en los perfiles de concentración del permeado a 110 kPa (Figura 3.13) y a 103 kPa (Figura 3.14). Es evidente como a estas presiones la concentración se mantuvo constante hasta alrededor de 80 minutos para 110 kPa y 50 minutos para 103 kPa. Sin embargo, para tiempos mayores la concentración de proteína soluble en el permeado fue aumentando casi paralelamente con la del concentrado.

La Figura 3.13 muestra que a  $\Delta P_{TM}$  de 110 kPa la concentración final en el concentrado fue 92% mayor que la inicial, mientras que para el permeado el aumento fue de aproximadamente 21%.

La Figura 3.14 muestra la relación a  $\Delta P_{TM}$  de 103 kPa. Como ya se señaló hubo un incremento con el tiempo de la concentración de proteína en el permeado. La concentración final en el concentrado fue 148% superior a la inicial y en el permeado el incremento fue de 85%.

Es notorio como hay una mayor concentración de proteína soluble en el permeado conforme disminuye la Presión transmembranal. A la máxima Presión transmembranal, 155 kPa, la concentración en el permeado disminuye y va gradualmente haciendose constante conforme disminuye la presión transmembranal hasta que finalmente para las presiones más bajas no sólo permanece constante sino que aumenta al final del proceso. La zona donde la concentración de proteína en el permeado es constante se hace más corta conforme disminuye la Presión transmembranal.

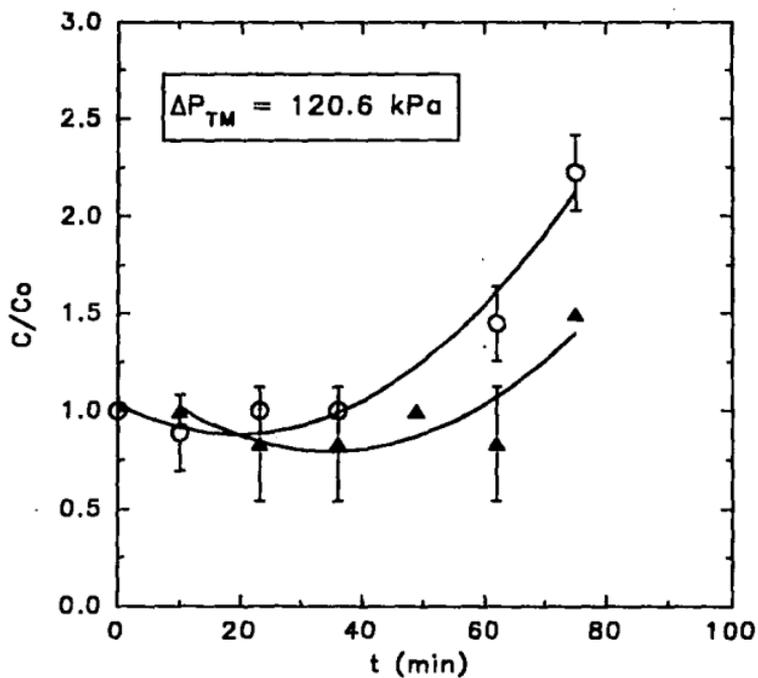


Figura 3.12 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.

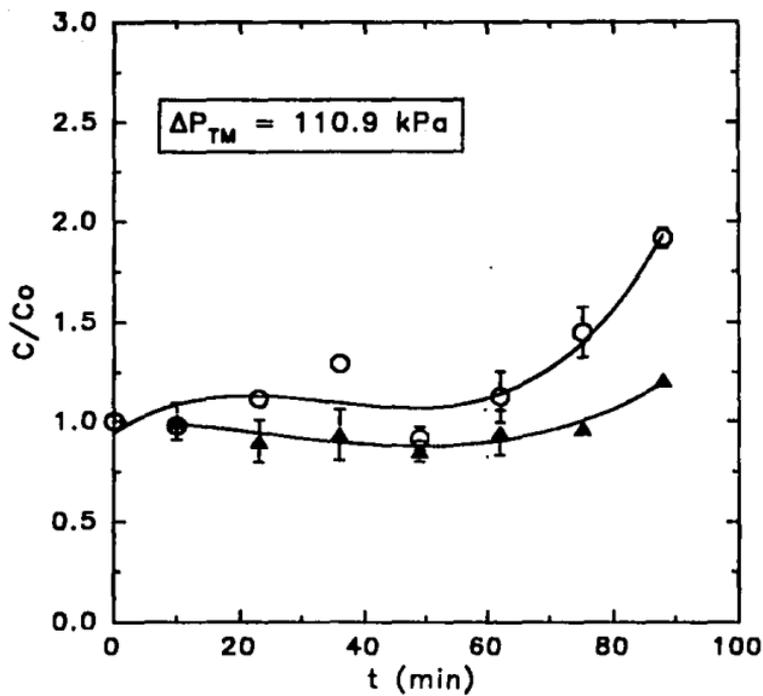


Figura 3.13 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.

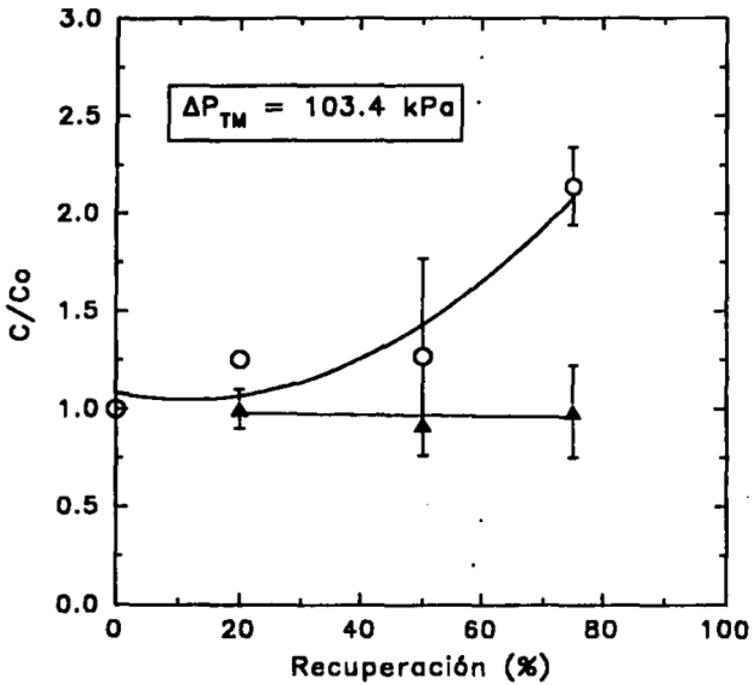


Figura 3.14 Concentración en el concentrado y el permeado vs tiempo.

Es evidente que si la concentración de proteína soluble en el permeado aumenta, eso sólo significa que la membrana está dejando pasar más proteína. El corte de peso molecular de la membrana usada en este trabajo es de 10 000 Daltons. Sin embargo, este es sólo un valor nominal ya que en realidad el corte de la membrana es en un intervalo alrededor de este valor. Esto significa que todo aquel soluto con un peso molecular mayor a esta cifra será retenido por la membrana y se encontrará en el concentrado. Por el contrario, los solutos con un peso molecular menor a esta cifra pasarán a través de la membrana y se encontrarán en el permeado.

Ahora bien, es necesario distinguir entre la presión transmembranal,  $\Delta P_{TM}$ , y la caída de presión,  $\Delta P$ . Mientras que la primera es la fuerza motriz responsable de la filtración, la segunda es la fuerza motriz responsable del flujo o caudal que se establece a lo largo y al interior de las fibras huecas. La relación entre ambas es inversa, es decir, conforme aumenta la caída de presión, disminuye la Presión transmembranal. Por ejemplo en nuestro caso, la máxima Presión transmembranal alcanzada en el equipo fue 155 kPa la cual corresponde a una caída de presión de 34.5 kPa (5 psig) y la mínima Presión transmembranal fue 103 kPa que corresponde a una caída de presión de 137.8 (20 psig). Puesto que el caudal es directamente proporcional a la caída de presión, entonces eso significa que el caudal fue mayor a 103 kPa que a 155 kPa de Presión transmembranal.

El hecho de que la concentración de proteína en el permeado fuera aumentando al disminuir la Presión transmembranal, es decir, al aumentar la caída de presión y en consecuencia el caudal, podría deberse a una desnaturalización parcial de las proteínas presentes en el suero debida al cizallamiento asociado al flujo. El hecho de que tanto la concentración de proteína en el concentrado como en el permeado hayan aumentado significa que hay una distribución de pesos moleculares.

Suponiendo un comportamiento newtoniano, la rapidez de cizalla en la pared de las fibras,  $\dot{\gamma}_w$ , es

$$\gamma_w = \frac{8V}{D} = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (3.14)$$

A  $\Delta P_{TM} = 103$  kPa el caudal, Q, determinado experimentalmente fue 1.85 L/min y a  $\Delta P_{TM} = 155$  kPa,  $Q = 0.91$  L/min. Considerando que el cartucho contiene 220 fibras huecas, entonces los caudales en cada fibra son  $Q = 8.41 \times 10^{-3}$  L/min a 103 kPa y  $Q = 4.14 \times 10^{-3}$  L/min a 155 kPa. Por lo tanto substituyendo en la ecuación anterior y usando los factores de conversión de unidades apropiados, tenemos que  $\gamma_w = 1096$  s<sup>-1</sup> a 103 kPa y  $\gamma_w = 539$  s<sup>-1</sup> a 155 kPa. Aunque el orden de magnitud de los valores de rapidez de cizalla es el normalmente encontrado en el flujo laminar de fluidos en tubos capilares, la deformación (strain) a la que está sometido el fluido es  $\gamma_w t$ . Es decir, al final de 60 minutos, el fluido ha estado sometido a una deformación total de  $1096(3600) = 3\,945\,600$  a 103 kPa y de  $539(3600) = 1\,940\,400$ . Se sabe que deformaciones de esta magnitud son capaces de inactivar enzimas presumiblemente por desnaturalización parcial (Lencki et al., 1993).

Según se observa en las Figuras 3.10 a 3.14, el comportamiento de la concentración de proteína en el concentrado fue similar y menos sensible a la Presión transmembranal. El del permeado, sin embargo, fue más sensible a esta última y mostró variaciones significativas en la concentración de proteína.

La Figura 3.15 muestra el cambio de concentración de proteína en el concentrado y en el permeado con respecto a porcentajes de recuperación de 20%, 50%, y 75% y una  $\Delta P_{TM} = 103$  kPa. Los valores graficados son el promedio de dos determinaciones.

En el concentrado hubo un 122% de incremento en la concentración de proteína con respecto a la inicial, mientras que en el permeado el incremento fue de 6% aunque en la figura da la impresión de haber permanecido constante. Este comportamiento podría deberse al incremento de temperatura registrado durante los experimentos. En promedio el aumento de temperatura entre el inicio y el final de los experimentos fue de alrededor de 8 °C. Por ejemplo, se inició a 32 °C y finalizó a 40 °C. Al aumentar la temperatura la permeabilidad de la membrana aumenta.

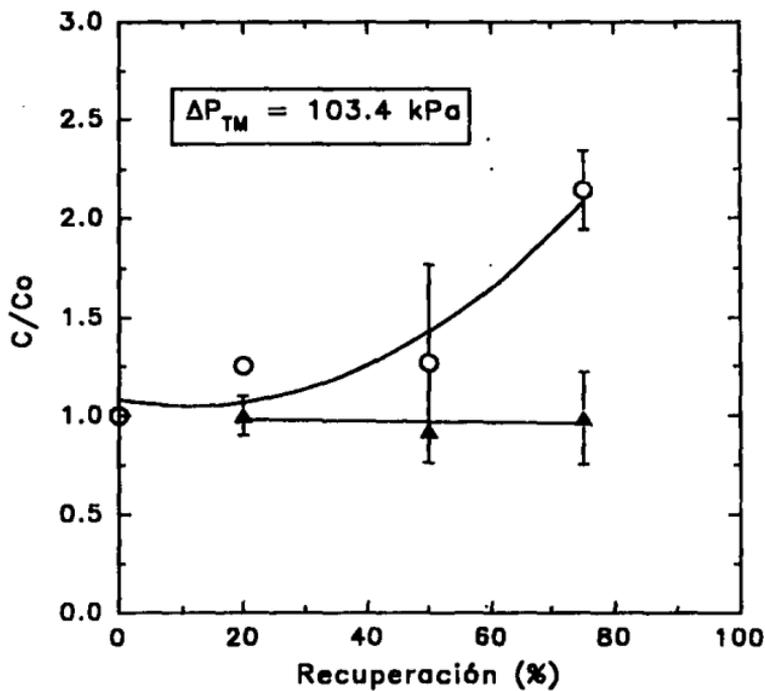


Figura 3.15 Concentración en el concentrado y el permeado vs recuperación.

En un intento por caracterizar el funcionamiento de la membrana en presencia del soluto macromolecular, se determinó el efecto de éste a través del cálculo de la resistencia  $R_s$ . Para ello se usó la siguiente ecuación

$$R_s = \frac{1}{m} - R_m \quad (3.15)$$

donde  $m$  es la pendiente de la sección lineal de la gráfica  $J$  vs  $\Delta P_{TM}$  en las corridas con suero y  $R_m$  es la resistencia intrínseca de la membrana en ausencia de soluto. En los casos en que hubo histéresis, se calculó la pendiente para las secciones ascendente y descendente. En el cálculo de  $R_s$  se tomó en cuenta la resistencia intrínseca de la membrana de la curva C de la Figura 3.1, es decir,  $R_m = 1.69 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Las pendientes para los diferentes porcentajes de recuperación para las partes ascendente,  $m_{asc}$ , y descendente,  $m_{desc}$ , así como las correspondientes resistencias, se muestran en la Tabla 3.4. Para la parte ascendente la resistencia  $R_s$  se mantuvo más o menos constante con excepción de 40% y 75% de recuperación. De hecho, el promedio de los valores de  $R_s$  para 10%, 20%, 50% y 70% es  $256 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$  con una desviación estándar de  $8.6 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ . Esto muestra que para estos porcentajes  $R_s$  tiende a permanecer constante. Los valores a 40% y 75% se alejan de esta tendencia. La parte descendente, sin embargo, no muestra el mismo comportamiento, es decir, los valores de  $R_s$  no muestran una tendencia definida sino que tienen un carácter más aleatorio. Una probable explicación sería que al cambiar la Presión transmembranal las resistencias incluidas en  $R_s$  cambian, es decir, se ven afectadas por  $\Delta P_{TM}$ . Al parecer, este cambio es menos aleatorio cuando se va en sentido ascendente que cuando se va en sentido descendente. Sin embargo, una explicación precisa de este comportamiento no se tiene en este momento.

Otro parámetro que sirve para caracterizar el funcionamiento de la UF es el factor de concentración de la membrana,  $C_f$ . Este factor se calculó por medio de la siguiente ecuación

$$C_f = \frac{V_o}{V_c} = \frac{1}{1 - R} \quad (3.16)$$

donde

Tabla 3.4 Resistencias  $R_s$  de la curva J vs  $\Delta P_{TM}$  del suero.

R (%)	$m_{acc}$ (L/min · m <sup>2</sup> · kPa)	$R_s$ (Pa · s/m)	$m_{decc}$ (L/min · m <sup>2</sup> · kPa)	$R_s$ (Pa · s/m)
10	0.00380	263.2	0.00412	242.7
20	0.00382	261.8	0.00355	281.7
40	0.00456	219.3	0.00423	236.4
50	0.00409	244.5	0.00315	317.5
70	0.00393	254.4	---	---
75	0.00264	378.8	---	---

$$R = \frac{V_p}{V_o} \quad (3.17)$$

El factor  $C_F$  caracteriza el comportamiento de la membrana a lo largo de los experimentos realizados. Este factor es dependiente de los solutos macromoleculares rechazados o retenidos sobre la membrana. Como se puede observar en la Tabla 3.5 el factor de concentración estuvo entre 2.6 y 5.3 el cual puede considerarse bajo, lo que indica aparentemente que el grado de concentración del suero fue relativamente bajo. La tabla muestra también el balance de masa que incluye la masa de alimentación,  $M_A$ , la masa de concentrado,  $M_C$ , la masa de permeado,  $M_p$  y la masa de suero acumulada en el sistema. Esta última varió de una corrida a otra ya que es difícil que siempre se quede la misma cantidad de suero tanto en el tanque como en la tubería. Según el fabricante, el volumen acumulado en la bomba y el cartucho es de 1020 mL. Esto sin considerar lo que queda en la tubería y en el tanque de alimentación. En la Tabla 3.5  $M_C$  representa la masa de concentrado que quedó en el tanque al final de la operación. Por lo tanto,  $M_{AC}$  representa la masa "perdida" o acumulada en el sistema.

También se calculó el coeficiente instantáneo de retención de la membrana usando la ecuación siguiente

$$\tau = 1 - \frac{C_p}{C_c} \quad (3.18)$$

donde  $C_p$  es la concentración de proteína en el permeado para un porcentaje de recuperación específico y  $C_c$  es la concentración de proteína en el permeado para un porcentaje de recuperación específico.

Este parámetro indica la cantidad retenida de solutos conforme aumenta el porcentaje de recuperación de permeado. De acuerdo a los resultados obtenidos, mostrados en la Tabla 3.6, al aumentar el porcentaje de recuperación el coeficiente instantáneo tendió a incrementarse. Aunque el aumento fue de 0.88 a 0.95 para porcentajes de recuperación de 10% a 75%, respectivamente, es posible afirmar que la retención de solutos se incrementó con el porcentaje de recuperación.

Tabla 3.5 Factor de concentración de la membrana de UF

$C_F$	R	$M_A$ (kg)	$M_C$ (kg)	$M_P$ (kg)	$M_{AC}$ (kg)
4.6	0.78	18.324	0.870	14.313	3.141
2.9	0.66	18.324	1.829	12.048	4.447
2.6	0.61	18.324	2.891	11.181	4.252
2.8	0.64	18.324	2.766	11.812	3.747
5.3	0.81	20.360	2.974	16.517	0.869
4.0	0.75	18.324	3.088	13.690	1.546

Tabla 3.6 Coeficientes instantáneos durante la UF.

$r$	% R	$C_p$ (mg/mL)	$C_c$ (mg/mL)
0.88	10	0.92	8.11
0.88	20	0.75	6.37
0.87	40	1.23	9.27
0.89	50	0.68	6.43
0.91	70	1.37	15.90
0.95	75	0.59	11.30

### 3.5 REGIMEN DE FLUJO Y COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

El flujo o caudal paralelo a las fibras huecas es el que controla la presencia o ausencia de turbulencia en el sistema. En los sistemas de fibras huecas el flujo paralelo a la membrana es mucho mayor que el flujo a través de la misma. Por lo tanto, el flujo paralelo puede medirse ya sea en la línea de salida de concentrado o en la de alimentación a la membrana sin que esto represente un gran error.

Los valores experimentales de Q en función de  $\Delta P$  para porcentajes de recuperación de 10%, 20% y 40% se muestran en la Tabla 3.7. El máximo caudal fue de 2.26 L/min y el mínimo de 0.74 L/min para 10% de recuperación. Por otro lado, el Flux máximo de permeado observado fue alrededor de 0.5 L/minm<sup>2</sup> sobre un área de filtración de 0.465 m<sup>2</sup>, lo que corresponde, entonces, a un flujo de 0.232 L/min. Para reafirmar la validez de lo establecido en el párrafo anterior, el cociente entre el flujo paralelo y el flujo transversal a la membrana es 9.7 y 3.2 para flujos paralelos de 2.26 L/min y 0.74 L/min, respectivamente. Esto significa que en el más drástico de los casos, el flujo paralelo es 3.2 veces mayor al transversal. Por lo tanto, el flujo paralelo medido en la línea de descarga del concentrado puede usarse para calcular el régimen de flujo.

En la determinación de las condiciones de flujo imperantes en las fibras se supuso que la viscosidad del concentrado es constante y se tomó de la literatura un valor de 100 mPas considerando la concentración de solutos en el concentrado (Renner y Abd-El Salam, 1991).

El número de Reynolds se calculó sabiendo que

$$Re = \frac{DV\rho}{\mu} = \frac{4Q\rho}{\pi \mu DN} \quad (3.9)$$

La Tabla 3.8 muestra los Reynolds correspondientes. Según se observa, el flujo paralelo a la membrana es laminar. Aunque la viscosidad del concentrado no fue determinada experimentalmente, su efecto sobre el Reynolds es marginal. Por ejemplo, a 10% de recuperación,  $Re = 2.03$ . Si la viscosidad es ahora diez veces menor a la tomada de la literatura y el caudal permaneciera constante el nuevo Reynolds sería 19.9.

Tabla 3.7. Flujo paralelo a la membrana en función de  $\Delta P$ 

$\Delta P$ (kPa)	$Q_{10}$ (L/min)	$Q_{20}$ (L/min)	$Q_{40}$ (L/min)
137.8	2.26	1.85	1.92
103.4	1.51	1.39	1.44
68.9	1.72	1.72	1.69
34.5	0.74	0.91	0.85

Tabla 3.8 Reynolds en la membrana en función de  $\Delta P$ 

$\Delta P$ (kPa)	$Re_{10}$	$Re_{20}$	$Re_{40}$
137.8	2.03	1.66	1.73
103.4	1.35	1.25	1.29
68.9	1.55	1.55	1.52
34.5	0.66	0.82	0.76

Es desde luego muy importante considerar los posibles cambios de temperatura que provocan una disminución de la viscosidad y que pueden afectar el régimen de flujo en las fibras. También es altamente recomendable determinar experimentalmente la viscosidad y su variación con el contenido de proteína del concentrado. En este sentido, los datos existentes en la literatura son limitados.

Con respecto a la determinación del coeficiente de transferencia de masa, se usaron los datos de Flux y concentración de proteína en la alimentación. Según la teoría de película (Capítulo 1, Ecuación 1.8), la gráfica  $J$  vs  $\ln(C_b/C_p)$  debe ser una línea recta cuya pendiente es  $K$ , el coeficiente de transferencia de masa. Las Figuras 3.16 y 3.17 muestran la relación entre el Flux y el logaritmo de la concentración de proteína en la alimentación para Presiones transmembranales de 137 kPa y 155 kPa y diferentes concentraciones de proteína en la alimentación.

Para construir estas gráficas se tomaron los valores de Flux a estas Presiones transmembranales por ser ésta la zona controlada por la transferencia de masa. Los valores de concentración de proteína en la alimentación se determinaron experimentalmente y corresponden a porcentajes de recuperación de 20%, 50% y 75% (Figura 3.16) y 10%, 40% y 70% (Figura 3.17).

Según se observa en la Figura 3.16 la relación es lineal cuando  $C_b > 7$ . Sin embargo, por arriba de este valor sólo hay dos puntos, por lo que inevitablemente la relación tiene que ser lineal. Por abajo de este valor el Flux es casi constante para 137 kPa y más bajo para 155 kPa. Una probable causa de este comportamiento es que para bajos porcentajes de recuperación, 20% en el caso de la Figura 3.16, la membrana no está filtrando en la zona controlada por la transferencia de masa. Eso significa que sólo para porcentajes de recuperación de 50% y 75% aparece esta zona. Esto es lógico si consideramos que después de haber filtrado una buena parte del suero, la membrana estará probablemente más incrustada y concuerda con los resultados observados en el estudio de recirculación. En la Figura 3.17 se observa un comportamiento similar para la presión de 137 kPa.

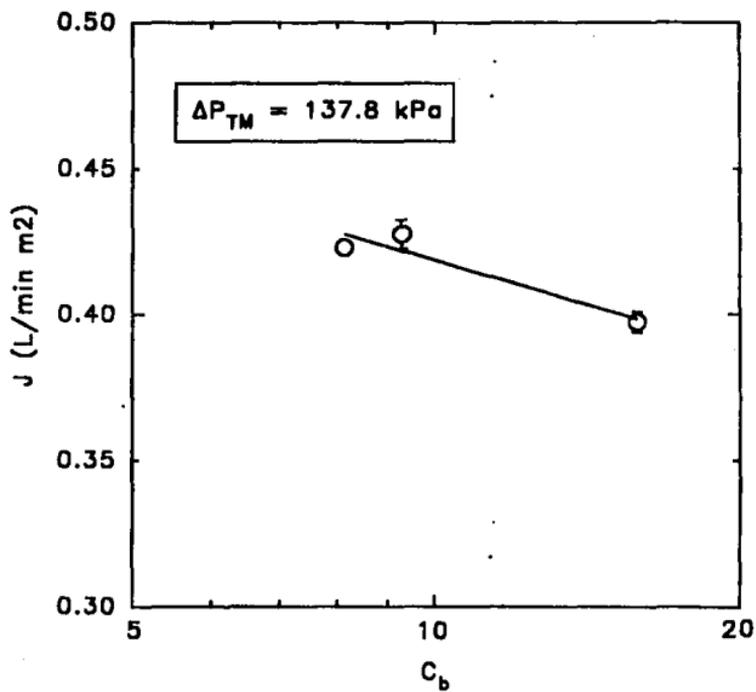


Figura 3.16 Flux de permeado vs concentración en la alimentación.

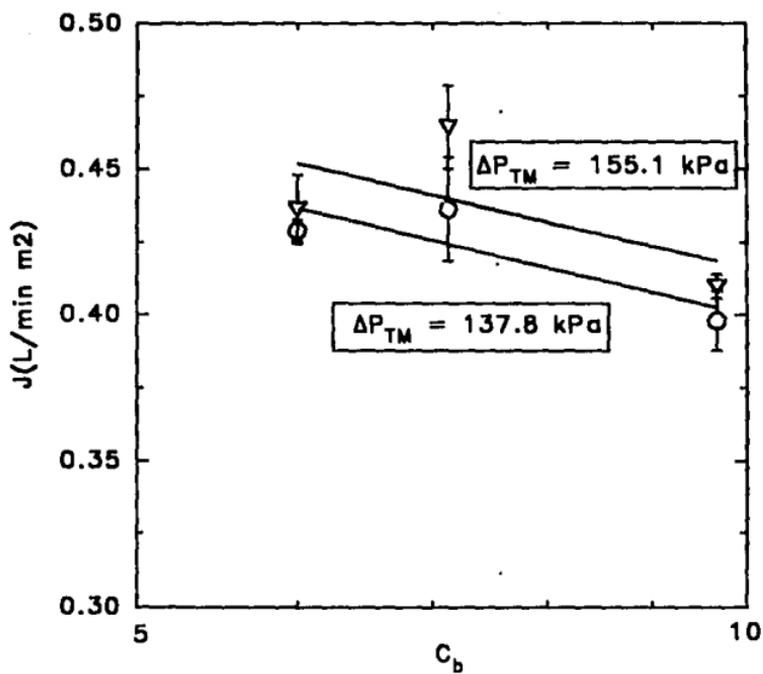


Figura 3.17 Flux de permeado vs concentración en la alimentación.

Aunque no es probablemente muy válido estimar el coeficiente de transferencia de masa en la zona donde sólo hay dos puntos, lo hemos hecho con el objeto de estimar el orden de magnitud del coeficiente y tratar de obtener un parámetro asociado a la transferencia de masa. Reconocemos, sin embargo, la poca representatividad de tal valor.

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

El suero usado en este estudio tuvo una composición similar a la reportada en la literatura. Dado que esta composición fue determinada en tres lotes aleatoriamente seleccionados podemos concluir que las características examinadas no varían apreciablemente de un lote a otro.

El coeficiente de permeabilidad depende de las condiciones en que se encuentre la membrana; es mayor cuando la membrana está completamente limpia y es menor cuando hay material sobre la membrana que impide el paso a través de ella. Es extremadamente importante someter la membrana a un ciclo de lavado y sanitizado no sólo para alargar su vida útil, sino para recuperar el Flux de permeado y operar en condiciones lo más consistentes posible.

En ausencia de solutos, la relación entre el Flux y la Presión transmembranal fue lineal independientemente de las condiciones de limpieza de la membrana. No obstante, los valores de los fluxes dependen de la eficiencia del ciclo de limpieza llevado a cabo en la membrana. Así mismo, al aumentar la Presión transmembranal se incrementó el flux en la región controlada por la presión y tendió a ser constante en la región controlada por la transferencia de masa.

Hubo mayor presencia de histéresis cuando la concentración de solutos sobre la membrana fue mayor. La caída del Flux fue dependiente del incremento de sólidos que se depositan sobre la membrana independientemente de la Presión transmembranal aplicada. El comportamiento lineal se mantuvo en la región controlada por la presión independientemente de la presencia de solutos macromoleculares. El comportamiento no lineal del Flux se debe muy probablemente al incremento de la resistencia asociada,  $R_s$ , sobre la membrana. La resistencia al permeado en presencia de solutos fue casi 20 veces mayor que aquella en ausencia de solutos (agua).

La concentración de proteína soluble en el permeado aumentó al disminuir la Presión transmembranal probablemente debido a una desnaturalización de las proteínas provocada por el prolongado tiempo de exposición a esfuerzos mecánicos al que estuvo sometido el fluido. La concentración de proteína es menos sensible a la Presión transmembranal en el concentrado y más sensible en el permeado.

El comportamiento de la concentración de proteína en el concentrado fue similar para todas las Presiones transmembranales, la variación fue parabólica con una zona de concentración de poco incremento en los primeros 40 a 50 minutos. Para tiempos mayores el incremento en la concentración de proteína fue más pronunciado.

La mayor concentración de proteína final en el concentrado se obtuvo a Presiones transmembranales de 137 kPa y 120 kPa. A estas presiones, la concentración de proteína en el permeado no exhibió cambios tan drásticos como a otras presiones. De hecho a 137 kPa tuvo una tendencia a disminuir ligeramente con el tiempo, mientras que a 120 kPa se mantuvo casi constante hasta 60 minutos.

Cuando el sistema se operó con recuperaciones de 20%, 50% y 75% con una Presión transmembranal de 103 kPa se obtuvo una mayor concentración de proteína en el concentrado que cuando se operó con recuperaciones de 10%, 40% y 70%. El factor de concentración fue de 5.5 y la recuperación de 0.81.

El sistema operó siempre en régimen laminar. Es difícil determinar el coeficiente de transferencia de masa porque éste está definido en la región donde el Flux alcanza su valor constante, es decir, en la región controlada por la transferencia de masa. En nuestro caso esta zona se presentó para Presiones transmembranales superiores a 137 kPa y fue muy corta. La determinación del coeficiente es por lo tanto poco exacta ya que sólo hay dos puntos para determinarlo y entre dos puntos invariablemente siempre pasa una línea recta.

Las recomendaciones que se desprenden del presente trabajo incluyen el realizar el ciclo de limpieza completo como se indica en la sección correspondiente después de cada experimento ya que es muy importante recuperar el Flux en ausencia de solutos. Esto se hace con el fin de que la membrana opere en las mejores condiciones y además asegurarse de que no presenta resistencia al paso del flujo de agua. Esto garantiza que los próximos resultados del experimento con solutos sean no sólo más confiables sino más reproducibles.

El equipo con el que se trabajó no cuenta con ningún sistema de control de temperatura del fluido. Esto es un problema no sólo porque el cambio de temperatura puede afectar la

permeabilidad de la membrana, sino porque no se tienen condiciones de operación isotérmicas. Se recomienda fuertemente implementar un mecanismo de control de temperatura en el equipo para poder controlar ésta ya que también influye en la viscosidad del fluido provocando que el régimen de flujo en las fibras pueda cambiar.

Otra recomendación es determinar experimentalmente la viscosidad del concentrado para poder utilizar este dato en el cálculo del número de Reynolds y para estar seguros del comportamiento reológico del fluido. Cuando se realizaron los experimentos no se disponía del equipo necesario para hacer determinaciones reológicas confiables. Por esta razón se tuvo que recurrir a datos de viscosidad reportados en la literatura con todos los inconvenientes que esto representa.

## **BIBLIOGRAFIA**

- Amar, R.B., Gupta, B.B. y Jaffrin, M.Y. Apple Juice Clarification using Mineral Membranes: Fouling Control by Backwashing and Pulsating Flow. *J. Food Sci.* **55**(6), 1620-1625, (1990).
- Anónimo. High Tech comes to Filtration. *Food Manuf.*, **63**(6), June (1988).
- Anónimo. Membrane Separation Technology Offers Processors Unlimited Potential. *Food Technol.* **44**(9), 108-113, (1990).
- Bayindirli, A., Yildiz, F. y Ozilgen, M. Modeling of Sequential Batch Ultrafiltration of Red Beet Extract. *J. Food Sci.* **53**(5), 1418-1422, (1988).
- Bayindirli, A., Ozilgen, M. y Urgan, S. Modeling of Apple Juice Filtrations. *J. Food Sci.* **54**(4), 1003-1006, (1989).
- Belter, P., Cussler, E.L. y Hu, W.S. *Bioseparations*. John Wiley & Sons, New York, (1988).
- Bohner, H.F., y Bradley, Jr., R.L. Effective Cleaning and Sanitizing of Polysulfone Ultrafiltration Membrane Systems. *J. Dairy Sci.*, **75**, 718-724, (1992).
- Cheryan, M. y Kuo, K.P. Hollow Fibers and Spiral Wound Modules for Ultrafiltration of Whey: Energy Consumption and Performance. *J. Dairy Sci.*, **67**, 1406-1413, (1984).
- Cheryan, M. *Ultrafiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster, PA, USA, (1986).
- Colman, D.A. y Murton, C. D. Enhanced Mass Transfer with Ultrafiltration and Microfiltration Membranes. Elsevier Science Publishers Ltd, England. pp. 33-47, (1991).
- Dytynsky, Y.I., Volcheck, K.A. y Polyanskaya, N.B. Separation of Multicomponent Solutions Using Reagent Ultrafiltration. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **1**, 273-279, (1991).
- Elluud, M.P. y Maurel, A. Membrane Reactor with Double Mass Transfer: Membrane Requirements, Fouling Analysis and Flux Prediction during Ultrafiltration of Cell Culture Medium. *J. Membrane Sci.*, **69**, 259-272, (1992).
- Field, R.W. y Aimar, P. Ideal Limiting Fluxes in Ultrafiltration: Comparison of Various Theoretical Relationships. *J. Membrane Sci.*, **80**, 107-115, (1993).
- Gésan, G., Daufin, G., Merin, U., Labbé, J.P., y Quémerais, A. Fouling During Constant Flux Crossflow Microfiltration of Pretreated Whey. Influence of Transmembrane Pressure Gradient. *J. Membrane Sci.*, **80**, 131-145, (1993).
- Grund, G., Robinson, C.W., y Glick, B.R. Protein type effects on Steady-State Crossflow Membrane Ultrafiltration Fluxes and Protein Transmission. *J. Membrane Sci.*, **70**, 177-192, (1992).

- Hernandez, E., Chen, C.S., Shaw, P.E., Carter, R.D. y Barros, S. Ultrafiltration of Orange Juice: Effect on Soluble Solids, Suspended Solids, and Aroma. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 986-988, (1992a).
- Hernandez, E., Couture, R., Rouseff, R., Chen, C.S., y Barros, S. Evaluation of Ultrafiltration and Adsorption to Debitter Grapefruit Juice and Grapefruit Pulp Wash. *J. Food Sci.* **57**(3), 664-666, 670, (1992b).
- Johns, M.R., y Noor, E. Recovery and Purification of Polysaccharide from Microbial Broth. *Australian J. Biotechnol.*, **5**(2), 73-74, 76-77, (1991).
- Koseoglu, S.S., Lawhon, J.T., y Lusas, E.W. Use of Membranes in Citrus Juice Processing. *Food Technol.* **44**(12), 90-97, (1990).
- Lencki, R.W., Tecante, A., y Choplin, L. Effect of Shear on the Inactivation Kinetics of the Enzyme Dextranase. *Biotechnol. Bioeng.*, **42**, 1061-1067, (1993).
- Mondragón Jaimes, L. Evaluación y Aplicación de Técnicas Analíticas en el Área de Alimentos. Tesis Químico Farmacéutico Biólogo. Facultad de Química-UNAM, (1987).
- Nakazawa, Y., Furusawa, M., Hohno, H., y Shida, T. Manufacture and Proteolytic Properties of Yogurt From Milk Concentrated by Ultrafiltration. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, **24**, 491-494, (1991).
- Nakao, S.I., Nomura, T., y Kimura, S. Characteristics of Macromolecular Gel Layer Formed on Ultrafiltration Tubular Membrane. *A.I.Ch.E. J.*, **25**(4), 615-622, (1979).
- Paulson, D.J., Wilson, R.L. y Spatz, D. Crossflow Membrane Technology and its Applications. *Food Technol.* **38**, 77-87, (1984).
- Perry, R.H. y Chilton, C.H. Manual del Ingeniero Químico. Vol. 1, 5a. ed., Mc.Graw Hill (1983).
- Rao, M.A., Acree, T.E., Cooley, H.J., y Ennis, R.W. Clarification of Apple Juice by Hollow Fiber Ultrafiltration: Fluxes and Retention of Odor-Active Volatiles. *J. Food Sci.* **52**(2), 375-377, (1987).
- Renner, E., y Abd El-Salam, M.H. Application of Ultrafiltration in the Dairy Industry. Elsevier Applied Science, New York, (1991).
- Romicon, Inc., Operating Instructions Romicon Model HF-LAB-5 Ultrafiltration System with Reverse Flow. Rhom and Haas Company & Amicon Corporation, MA, (1985).
- Thomas, R.L., Gaddis, J.L., Westfall, P.H., Titus, T.C., y Ellis, N.D. Optimization of Apple Juice Production by Single Pass Metallic Membrane Ultrafiltration. *J. Food Sci.* **52**(5), 1263-1266, (1987).

Vatal, G., y Tekic, M.N. Ultrafiltration of Pectin Solutions in Hollow-fibre Modules. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, **24**(6), 566-568, (1991).

Zadow, J.C. *Whey and Lactose Processing*. Elsevier Applied Science, New York, (1992).

## **APENDICE 1**

### **TECNICAS ANALITICAS USADAS EN LA CARACTERIZACION DEL SUERO**

### A.1 ACIDEZ

Es una de las determinaciones más importantes en la aplicación práctica, forma parte de las pruebas de orden. Se determinó por titulación directa con Hidróxido de Sodio 0.1 N hasta alcanzar el punto de viraje de color del indicador Fenolftaleína el cual vira del incoloro al rosa pálido al alcanzar un pH de 8.3.

#### MATERIALES

- Pipeta volumétrica de 9 ml.
- Matraz erlenmeyer de 50 ml.

#### REACTIVOS

- Hidróxido de Sodio 0.1 N.
- Bureta graduada en 0.1 ml.

#### PREPARACION DE REACTIVOS

- Hidróxido de Sodio 0.1 N.

Pesar 4 g de NaOH y aforar a un litro.

- Indicador de Fenolftaleína

Se prepara disolviendo 5 g de Fenolftaleína en 375 ml de Alcohol Etilico al 95 % y diluyendo con agua destilada hasta 500 ml.

#### PROCEDIMIENTO

- 1.- Medir 9 ml de suero con la pipeta y colocar en el erlenmeyer.
- 2.- Diluir con una cantidad igual de agua hervida y fría.
- 3.- Añadir de 4 a 5 gotas de indicador de Fenolftaleína.
- 4.- Titular con NaOH 0.1 N hasta que aparezca un color ligeramente rosado el cual deberá persistir durante 10 a 15 segundos.

El volumen, en mililitros, de NaOH usado representa directamente el porcentaje de Acido Láctico. Si el volumen de muestra no es 9 ml aplicar la siguiente ecuación.

$$C_{AL} = \left[ \frac{(V_{NaOH}) (0.1N) (0.009)}{V_m} \right] 100 \quad (A.1)$$

donde

$C_{AL}$  = concentración de ácido láctico (%)

$V_{NaOH}$  = volumen de sosa gastado en la titulación, ml

$N$  = normalidad de la sosa, eq/L

$V_m$  = volumen inicial de muestra, ml.

NOTA: 1 ml de NaOH 0.1 N equivale a 0.0090 g de Acido Láctico.

## A.2 AZUCARES TOTALES POR FENOL SULFURICO

### FUNDAMENTO

Es un método espectrofotométrico para cuantificar monosacáridos. Se basa en la oxidación de los azúcares en presencia de sustancias ácidas como la mezcla de Acido Sulfúrico-Fenol, formando anillos furánicos coloridos cuantificables en el espectrofotómetro.

### VENTAJAS

- Es útil para la determinación de hexosas a 490 nm y pentosas a 480 nm.
- Es un método simple, rápido con resultados reproducibles.
- No requiere de especial atención en el control de las condiciones de reacción.
- Puede ser utilizado para microdeterminación de azúcares, de metilderivados, de oligosacáridos y de polisacáridos.
- La intensidad del color desarrollado es función de la cantidad de fenol añadido, la cual debe ser constante, lo que nos indica menor o mayor concentración de azúcar.
- El color producido es estable por varias horas.

### DESVENTAJAS

- Si se varía la concentración de fenol entre una y otra determinación, afecta la intensidad del color desarrollado.

### MATERIALES

- Tubos de ensaye.
- Pipetas.
- Cronómetro.
- Matríz aforado.
- Algodón.
- Goggles de acrílico.

### REACTIVOS

- Reactivo de Fenol.
- Acido Sulfúrico.

### PREPARACION DEL REACTIVO DE FENOL

- Fenol sólido:

En un matríz de 100 ml se ponen cristales de Fenol, se tapa la boca del matríz con algodón y se disuelve en baño María. Al enfriarse la solución, el fenol cristaliza muy rápido.

**- Fenol líquido:**

En un vaso de vidrio de 50 ml se pesan 5 g de Fenol líquido y se transfiere el contenido a un matraz de 100 ml el cual se afora con agua destilada.

El Fenol es tóxico y desprende vapores tener mucho cuidado en su manipulación.

**PROCEDIMIENTO**

- 1.- Mezclar en tubos de ensaye 1 ml de solución problema que contenga de 10 a 100  $\mu\text{g/ml}$  de azúcares con 1 ml de Fenol y 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 2.- Agitar con cuidado y uniformemente, dejar reposar 10 min.
- 3.- Agitar nuevamente y calentar en un baño de agua de 25 a 30 °C por 20 min.
- 4.- Enfriar y leer en el espectrofotómetro a 490 nm, si se trata de hexosas y hexosas metiladas, y a 480 nm si se trata de pentosas, ácidos úricos y derivados metilados.
- 5.- Determinar la concentración a partir de la curva estándar.

**CURVA ESTANDAR DE LACTOSA**

- 1.- Se preparó 50 ml de solución de Lactosa a una concentración de 100  $\mu\text{g/ml}$  y se hicieron las diluciones mostradas en la Tabla A.1
- 2.- Se procedió tubo por tubo: se agitó, se dejó reposar 10 min y se agitó nuevamente. Se metió al baño de agua por el tiempo requerido, se dejó enfriar y se tomó la lectura.

Como son varios tubos hay que tener mucho cuidado con el tiempo ya que es muy importante en el desarrollo de la reacción. La Tabla A.2 muestra un ejemplo típico de desarrollo de la técnica. La Tabla A.3 muestra el registro de absorbancias usado en la construcción de la curva estándar de lactosa.

Tabla A.1 Diluciones para la obtención de la curva estándar.

Tubo	muestra de lactosa (mL)	Agua destilada (mL)	Dilución ( $\mu\text{g/ml}$ )
1	0.1	0.9	10
2	0.2	0.8	20
3	0.3	0.7	30
4	0.4	0.6	40
5	0.5	0.5	50
6	0.6	0.4	60
7	0.7	0.3	70
8	0.8	0.2	80
9	0.9	0.1	90
10	1.0	0	100

Tabla A.2 Desarrollo en tiempo de la técnica de Fenol-Sulfúrico.

TABLA DE REGISTRO DE TIEMPOS SEGUN LA TECNICA					
CONCENTRACION ( $\mu\text{g/ml}$ )	$\theta_i$	+ 10 min		+ 20 min	$\theta_f$
Blanco = 0.0	12:14	10	12:24	20	12:44
1.0 = 100	12:16	10	12:26	20	12:46
0.9 = 90	12:18	10	12:28	20	12:48
0.8 = 80	12:20	10	12:30	20	12:50
0.7 = 70	12:22	10	12:32	20	12:52
0.6 = 60	12:24	10	12:34	20	12:54
0.5 = 50	12:26	10	12:36	20	12:56
0.4 = 40	12:28	10	12:38	20	12:58
0.3 = 30	12:30	10	12:40	20	13:00
0.2 = 20	12:32	10	12:42	20	13:02
0.1 = 10	12:34	10	12:44	20	13:04

$\theta_i$  = Tiempo de inicio de la reacción.

$\theta_f$  = Tiempo final de la reacción, lista para ser leída la absorbancia.

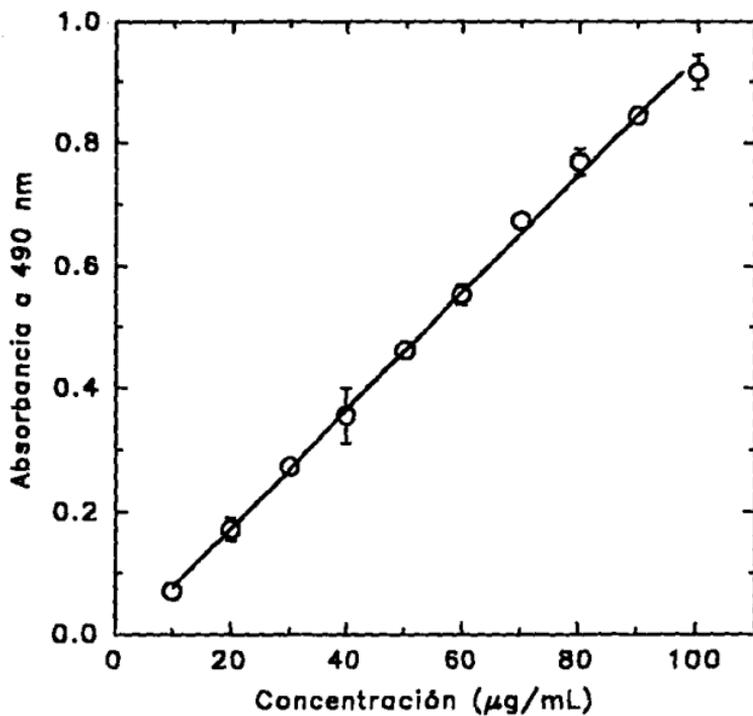


Figura A.1 Curva estándar de lactosa.

Tabla A.3 Registro de absorbancias para la curva estándar de lactosa.

$\mu\text{g/ml}$	Absorbancias a 490 nm		Media
10	0.079	0.061	0.070
20	0.185	0.159	0.172
30	0.276	0.271	0.273
40	0.387	0.324	0.355
50	0.460	0.462	0.461
60	0.564	0.541	0.552
70	0.671	0.677	0.674
80	0.784	0.754	0.769
90	0.843	0.846	0.844
100	0.896	0.936	0.916

### A.3 CENIZAS

Las cenizas incluyen todos los compuestos inorgánicos fijos de la muestra tanto los originales como los de contaminación.

#### PROCEDIMIENTO

- 1.- Pesar 5 g de suero en una cápsula o crisol de porcelana previamente pesada y puesta a peso constante.
- 2.- Calcinar 2 h a 500 °C. Para ello carbonizar la muestra primero con mechero y después meterla a la mufla cuidando que la temperatura no pase de 550 °C para evitar que los cloruros se volatilicen.
- 3.- Suspender el calentamiento cuando las cenizas estén blancas o grises. Si se observan puntos negros, se humedece con unas gotas de agua destilada, se seca en la estufa a 130°C y se vuelve a calcinar.
- 4.- Enfriar en el desecador y pesar.

#### CALCULOS

El contenido de cenizas se calcula con la ecuación:

$$C = \left[ \frac{m_c - m_v}{m_M} \right] 100 \quad (\text{A.2})$$

donde,

C = contenido de cenizas, %

$m_c$  = masa del crisol con la muestra calcinada, g

$m_v$  = masa del crisol vacío, g

$m_M$  = masa inicial de muestra, g.

#### A.4 GRASA

##### FUNDAMENTO

Se basa en la extracción del material lipídico soluble en Eter etílico o Hexano obteniéndose un extracto etéreo.

##### VENTAJAS

- Método Oficial A.O.A.C.
- Reproducible.

##### DESVENTAJAS

- Tener especial atención a la temperatura y al tiempo de calentamiento, ya que tiempos prolongados causan oxidaciones en la grasa que está extrayéndose.

##### MATERIALES

- Equipo de Goldfish.
- Cartuchos.
- Algodón.
- Pinzas.
- Balanza analítica.

##### REACTIVOS

- Hexano o Eter.

##### PROCEDIMIENTO

- 1.- Lavar los vasos con Hexano o Eter y secarlos en la estufa a 100 °C, después ponerlos a peso constante.
- 2.- Encender el equipo Goldfish, abrir las llaves del agua; primero la de abajo y después la de arriba.
- 3.- Colocar una muestra de 2 a 5 g en el cartucho, taparlo con algodón libre de grasa, ponerlo en el porta cartucho y colocarlo en el aparato.

- 4.- En el vaso poner de 40 a 60 ml de Hexano, el porta cartucho y el Hexano no deben tocarse. Subir los tubos del equipo para que se caliente el vaso que contiene el Hexano, aumentar al máximo la temperatura cuando se obtenga un goteo constante regular y tomar el tiempo. El tiempo aproximado es de 3 h dependiendo del contenido de extracto etéreo de la muestra.
- 5.- Hacer la prueba con un vidrio de reloj o papel filtro. Si el Eter que cae del extractor presenta grasa, dejar refluendo hasta la desaparición total de ésta.
- 6.- Cuando ya no tenga grasa, quitar el portacartucho y colocar aparte el vaso de menor diámetro para recuperar el Hexano.
- 7.- Sacar el cartucho del portacartucho y secar en la estufa durante 1 h a 100 °C.
- 8.- Enfriar en desecador y pesar inmediatamente.

#### CALCULOS

El contenido de grasa se calcula con la siguiente ecuación:

$$C_G = \left[ \frac{m_{cm} - m_{cd}}{m_m} \right] 100 \quad (\text{A.3})$$

donde

- $C_G$  = contenido de grasa, %  
 $m_{cm}$  = masa del cartucho con muestra, g  
 $m_{cd}$  = masa del cartucho desengrasado, g  
 $m_m$  = masa inicial de muestra, g.

#### A.5 HUMEDAD

Es indispensable conocer la humedad de la muestra para determinar la composición completa. Por otro lado la humedad puede reflejar la edad o el estado de conservación de la muestra. La humedad del suero se determinó por evaporación a 100 - 105 °C hasta obtener un peso constante. La pérdida de peso es agua y la cantidad de material residual constituye la materia seca.

#### MATERIALES

- Cajas Petri.
- Estufa con corriente forzada de aire.
- Espátula de acero inoxidable.
- Pinzas para crisol.
- Desecador con gel de Sílice o Cloruro de Calcio.
- Balanza analítica.

## PROCEDIMIENTO

- 1.- Lavar perfectamente las cajas Petri con agua y detergente.
- 2.- Enjuagarlas con agua destilada y posteriormente con Eter.
- 3.- Secarlas en la estufa a 100 - 105 °C hasta peso constante (1 - 2 h). Las cajas deben estar abiertas.
- 4.- Enfriarlas en el desecador para evitar su hidratación.
- 5.- Pesar en las cajas 1 a 2 g de suero.
- 6.- Secar en la estufa a 100 - 105 °C hasta peso constante (4 h aproximadamente). Las cajas deben estar abiertas.
- 7.- Sacar las cajas con las pinzas, taparlas y colocarlas en el desecador para enfriar.
- 8.- Pesarlas rápidamente en la balanza. Usar pinzas.

## CALCULOS

El porcentaje de humedad se calcula con la siguiente ecuación

$$\% h = \left[ \frac{m_h}{m_m} \right] 100 \quad (\text{A.4})$$

donde

$m_h$  = masa de agua evaporada, g

$m_m$  = masa inicial de muestra, g.

## A.6 ANALISIS DE MONOSACARIDOS Y DISACARIDOS POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA PRESION (HPLC).

### FUNDAMENTO DE LA HPLC

La cromatografía es esencialmente un método físico de separación en el que los componentes se separan y distribuyen entre dos fases. Una de ellas está inmóvil y la otra fluye a través de la estacionaria. El proceso de cromatografía ocurre como resultado de la adsorción y desorción en la fase estacionaria de los componentes de la muestra durante su flujo. La separación se debe a los diferentes coeficientes de distribución.

En la cromatografía líquida de alta presión (HPLC) la fase móvil fluye a través del soporte de la columna. Esta es de diámetro muy reducido, aproximadamente 2 mm. Este tipo de columnas son muy eficaces pero ofrecen una gran resistencia al flujo de la fase móvil, es

decir, existe una gran caída de presión a lo largo de las columnas. Por otra parte, es necesario emplear sistemas de bombeo de alta presión, hasta 5 880 psi (40 520 kPa) para poder hacer fluir la fase móvil a una velocidad razonable a través de la columna.

La identificación de compuestos se lleva a cabo mediante la comparación entre el tiempo de retención de la sustancia problema con el de estándares conocidos. Al coincidir éstos, se conoce de qué compuesto se trata. La cuantificación del compuesto se obtiene por la elaboración de curvas que involucran la relación entre la concentración del estándar y la altura o porcentaje de área de pico correspondiente. En la curva estándar se interpolan las alturas o porcentaje de área de los picos de la sustancia problema, lográndose cuantificarlo.

#### REACTIVOS PARA LA FASE NORMAL

- 1.- Filtrar y desgasificar agua desionizada.
- 2.- Preparar una solución eluyente de Acetonitrilo grado HPLC con el agua tratada en una relación 75:25 según el volumen que se requiera.
- 3.- Hacer una curva estándar de Glucosa, Fructosa, Maltosa y Sacarosa anhidras Reactivo analítico en concentraciones de 0 - 5 % en la solución eluyente.

#### CONDICIONES DEL CROMATOGRAFO EN FASE NORMAL

- Columna de lichrosorb (aminada  $\text{NH}_2$ ).
- Detector de índice de refracción (I.R.).
- Flujo de 0.6 ml/min.
- Velocidad de la carta de 5 mm/min.
- Atenuación y rango optimizados.
- Referencia Acetonitrilo:Agua (75:25).
- Inyección de la muestra según la capacidad del loop; 10 - 20 microlitros.

#### REACTIVOS PARA LA FASE INVERSA

- 1.- Filtrar y desgasificar agua desionizada.
- 2.- Hacer una curva estándar de Glucosa, Fructosa, Maltosa y Sacarosa anhidras Reactivo analítico en concentraciones de 0 - 5 % en la solución eluyente.

#### CONDICIONES DEL CROMATOGRAFO EN FASE INVERSA

- Columna de  $\text{C}_{18}$ .
- Detector de índice de refracción (I.R.).
- Flujo de 0.1 ml/min.
- Velocidad de la carta 5 mm/min.
- Atenuación y rango optimizados
- Referencia agua (el eluyente).
- Inyección de la muestra según la capacidad del loop: 10 - 20 microlitros.

## CURVA ESTANDAR PARA LA DETERMINACION DE LACTOSA

- Detector Perkin Elmer LC-30.
- Columna C18 Beckman; Rango 0.20 X 10 / RI.
- Integrador SP4270 Pectra-Physics

Tabla A.4 Curva estándar de HPLC.

CONCENTRACION (mg/ml)	AREA DE PICO	AREAS PROMEDIO
100	848652 848467 847833	848317
75	623017 595687 586210	601638
50	444043 443630 443824	443832
25	218895 219707 219103	219235

## CONDICIONES

- Flujo = 0.800 ml/min
- Presión = 530 psig
- Temperatura ambiente
- inyección = 20  $\mu$ l
- Eluyente: agua destilada, desionizada, filtrada y desgasificada.

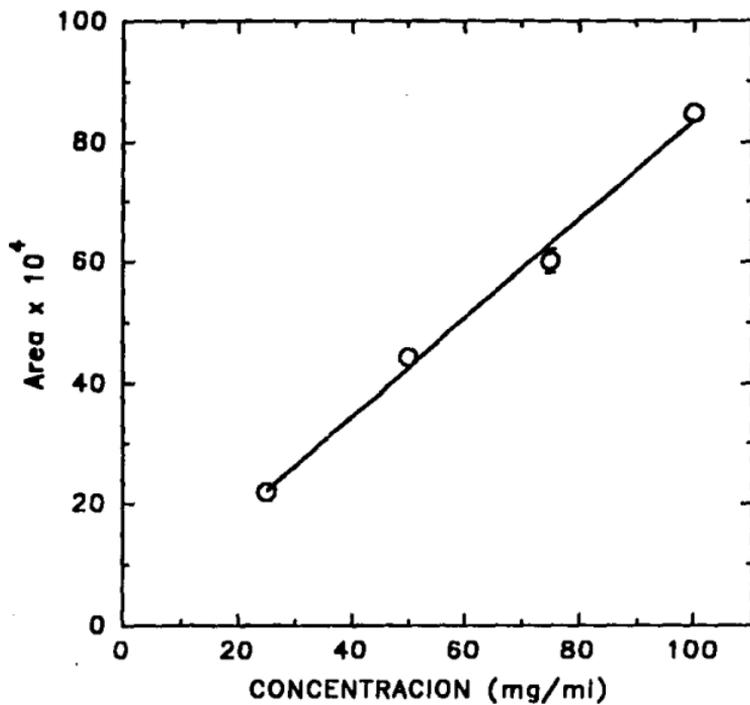


Figura A.2 Curva estándar de lactosa por HPLC.

## A.7 METODO DE LOWRY (FOLIN - CIOCALTEU)

### FUNDAMENTO

Cuantificación de proteínas a partir de dos reacciones:

- a).- Reacción de Biuret; interacción de proteínas con el reactivo cúprico en medio alcalino.
- b).- Reducción del reactivo Fosfomolibdico-Fosfotúngstico por la Tirosina y el Triptofano presentes en el complejo proteína-cobre donador de electrones.

### VENTAJAS

- Más sensible que la reacción de Ninhidrina.
- Es de 10 a 20 veces más sensible que la reacción de absorción en el U.V.
- Es 100 veces más sensible que la reacción del método de Biuret.
- Aplicable tanto en productos secos como en proteínas en solución.

### DESVENTAJAS

- El color desarrollado no es estrictamente proporcional a la concentración en diferentes proteínas.
- El color de la proteína continua desarrollándose conforme transcurre el tiempo. Es menos constante en el desarrollo del color e intensidad con respecto al método de Biuret.
- Presenta las siguientes interferencias: los iones  $K^+$ ,  $PO_4^{2-}$  y  $Cl^{-1}$  a 12 mM o concentraciones mayores, forman un precipitado que puede separarse por centrifugación después del desarrollo del color.
- Algunas bases nitrogenadas deben eliminarse ya que reaccionan con el reactivo de Folin - Cioalteau aumentando hasta un 50% la absorción. El  $(NH_4)_2SO_4$  disminuye hasta un 0.2% la absorbancia. Se pueden aproximar las interferencias con blancos que contengan estos reactivos
- No presenta interferencia para las siguientes sustancias: Urea, Guanidina, Sulfato de Sodio, Eter y Acetona.

### REACTIVOS

REACTIVO A: Solución de  $Na_2CO_3$  al 2% en NaOH 0.1 N.

- Hidróxido de Sodio 0.1 N

Pesar 4 g de NaOH y aforar a un litro.

- Solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 2%

Agregar 2 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 98 g de NaOH a 0.1N.

REACTIVO B: Solución de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  al 0.5% en Tartrato doble de Sodio y Potasio al 1%.

- Tartrato al 1%

Agregar 1 g de Tartrato doble a 99 g de agua destilada. El Tartrato al 1% bien tapado se puede guardar en el refrigerador.

-  $\text{C}_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  al 0.5 %

Agregar 0.5 g de  $\text{C}_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a 99.5 g de solución de Tartrato doble al 1%.

REACTIVO C: Solución alcalina de Cobre.

Mezclar 50 ml de REACTIVO A con 1 ml de REACTIVO B, preparar cada 24 h.

REACTIVO D: Reactivo de Folin diluido 1 a 1.

Agregar 1ml de reactivo comercial de Folin-Ciocalteau a 1 ml de agua destilada.

#### METODOLOGIA

- 1.- Preparar una solución problema con una concentración de proteína entre 5 a 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .
- 2.- Tomar 1 ml de la solución problema y mezclar con 3 ml de REACTIVO C y dejar reposar a temperatura ambiente por 10 min.
- 3.- Agregar 0.3 ml de REACTIVO D, mezclar y dejar reposar a temperatura ambiente por 30 min.
- 4.- Leer en el espectrofotómetro a 750 nm.
- 5.- Determinar la concentración de proteína por referencia a la curva estándar previamente obtenida

#### OBTENCION DE LA CURVA ESTANDAR CON ALBUMINA BOVINA SERICA

Para obtener la curva estándar de Albúmina se preparó una solución madre en el intervalo de 0 a 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

- Preparación de la solución madre.

Se pesó 0.0025 g de Albumina y se aforó en un matríz de 25 ml.

- Preparación de diluciones.

Se hicieron las diluciones mostradas en la Tabla A.5.

La curva se hizo con 1 ml de muestra y por duplicado. También se preparó un blanco con agua destilada y se siguió la técnica descrita. Los resultados se registran en la Tabla A.6.

Tabla A.5 Diluciones

Tubo	ml de solución madre	ml de agua	$\mu\text{g/ml}$
1	0.1	0.9	10
2	0.2	0.8	20
3	0.3	0.7	30
4	0.4	0.6	40
5	0.5	0.5	50
6	0.6	0.4	60
7	0.7	0.3	70
8	0.8	0.2	80
9	0.9	0.1	90
10	1.0	0	100

Tabla A.6 Registro de datos

Tubo ( $\mu\text{g/ml}$ )	Abs. a 750 nm		Media
1 = 10	0.072	0.072	0.072
2 = 20	0.085	0.099	0.092
3 = 30	0.148	0.143	0.145
4 = 40	0.177	0.189	0.183
5 = 50	0.228	0.222	0.225
6 = 60	0.265	0.262	0.263
7 = 70	0.302	0.315	0.308
8 = 80	0.350	0.341	0.345
9 = 90	0.377	0.385	0.381
10 = 100	0.397	0.402	0.399

De la curva estándar se obtuvieron los siguientes parámetros de regresión lineal:

$$b = 0.0286, m = 0.00386, r = 0.9974.$$

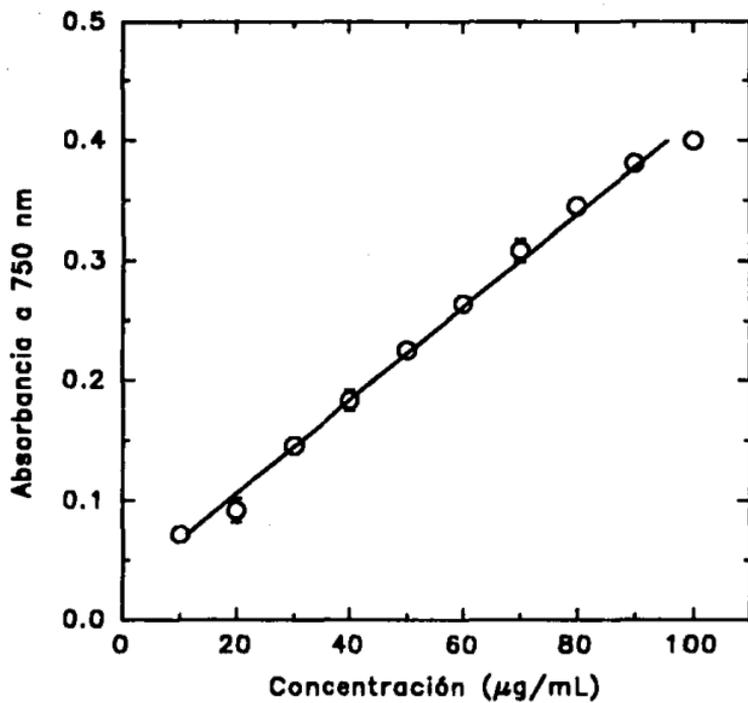


Figura A.3 Curva estándar de albúmina por el método de Lowry.

**APENDICE 2**  
**TABLAS DE RESULTADOS**

Flux vs  $\Delta P_{TM}$  para agua destilada: Curva A

$\Delta P_{TM}$ (kPa)	J (L/min · m <sup>2</sup> )				
155.1	3.073	3.051	3.067	2.992	3.012
137.8	2.781	2.820	2.823	2.818	2.854
120.6	2.548	2.548	2.567	2.551	2.553
103.4	2.172	2.219	2.259	2.289	2.329

Flux vs  $\Delta P_{TM}$  para agua destilada: Curva B

$\Delta P_{TM}$ (kPa)	J (L/min · m <sup>2</sup> )				
155.1	1.637	1.607	1.588	1.554	1.542
137.8	1.317	1.350	1.324	1.311	1.306
120.6	1.205	1.122	1.152	1.147	1.131
103.4	0.945	0.949	0.956	0.962	0.941

Flux vs  $\Delta P_{TM}$  para agua destilada: Curva C

$\Delta P_{TM}$ (kPa)	J (L/min · m <sup>2</sup> )				
155.1	5.898	6.207	5.995	5.536	6.223
137.8	5.439	5.753	5.592	5.588	5.518
120.6	4.938	5.221	4.934	4.589	4.594
103.4	4.123	4.106	4.172	4.222	4.216

Flux vs  $\Delta P_{TM}$  para agua destilada: Curva D

$\Delta P_{TM}$ (kPa)	J (L/min · m <sup>2</sup> )				
155.1	0.895	0.942	0.934	0.935	0.929
137.8	0.763	0.880	0.875	0.877	0.878
120.6	0.753	0.763	0.756	0.717	0.723
103.4	0.601	0.647	0.627	0.637	0.656

Flux vs  $\Delta P_{TM}$  para agua destilada: Curva E

$\Delta P_{TM}$ (kPa)	J (L/min · m <sup>2</sup> )				
155.1	5.018	5.032	5.184	5.132	5.248
137.8	4.938	4.972	5.112	5.010	5.082
120.6	4.568	4.681	4.624	4.621	4.691
103.4	4.208	4.121	4.189	4.178	4.233

Datos de la Figura 3.5

$\Delta P_{TM}$ (kPa)	J (L/min · m <sup>2</sup> )								
	20%			50%			75%		
103.4	.363	.386	.385	.324	.353	.346	.277	.295	.310
120.6	.463	.455	.442	.398	.418	.401	.334	.345	.350
137.8	.510	.509	.509	.473	.481	.491	.366	.401	.390
155.1	.496	.500	.502	.465	.477	.462			
155.1	.484	.504	.497	.414	.423	.429			
137.8	.499	.512	.499	.421	.449	.446			
120.6	.446	.433	.452	.366	.378	.371			
103.4	.376	.387	.381	.327	.336	.328			

Datos de la Figura 3.9

$\Delta P_{TM}$ (kPa)	J (L/min · m <sup>2</sup> )								
	10%			40%			70%		
103.4	.315	.284	.277	.267	.275	.269	.264	.260	.270
120.6	.338	.350	.354	.357	.354	.349	.335	.329	.330
137.8	.425	.421	.422	.428	.432	.422	.397	.401	.400
155.1	.415	.416	.409	.437	.441	.434			
155.1	.445	.449	.439	.433	.432	.423			
137.8	.394	.406	.399	.418	.416	.420			
120.6	.314	.347	.340	.337	.343	.344			

Datos de la Figura 3.10

TIEMPO (min)	PERMEADO (mg/mL)			CONCENTRADO (mg/mL)		
0				1.04	1.04	1.04
10	1.12	1.03	0.86	0.87	1.04	1.04
23				0.87	0.87	0.87
25	0.86	0.43	0.51			
35	0.43	0.51	0.43			
36				0.87	1.04	1.04
45	0.60	0.51	0.60			
49				1.22	1.22	1.22
55	0.43	0.43	0.43			
62				1.22	1.22	1.04
65	0.51	0.51	0.43			
75				1.39	1.56	1.39

Datos de la Figura 3.11

TIEMPO (min)	PERMEADO (mg/mL)			CONCENTRADO (mg/mL)		
0				0.701	0.701	0.701
10	0.851	0.851	1.292	0.874	0.701	0.874
23	0.851	0.851	0.851	0.701	0.874	1.052
36	0.851	0.851	0.851	1.052	0.874	1.052
49	0.406	0.851	0.851	1.224	1.052	1.224
62	0.406	0.851	0.406	1.403	1.754	1.754
75	0.851	0.851	0.406	1.754	2.456	2.105

Datos de la Figura 3.12

TIEMPO (min)	PERMEADO (mg/mL)			CONCENTRADO (mg/mL)		
0				0.263	0.263	0.263
10	0.175	0.175	0.175	0.263	0.175	0.263
23	0.175	0.087	0.175	0.263	0.263	0.263
36	0.087	0.175	0.175	0.263	0.263	0.263
49	0.175	0.175	0.175	0.614	0.438	0.438
62	0.175	0.087	0.175	0.438	0.351	0.351
75	0.262	0.262	0.262	0.614	0.614	0.526

Datos de la Figura 3.13

TIEMPO (min)	PERMEADO (mg/mL)			CONCENTRADO (mg/mL)		
0				6.465	6.465	6.465
10	0.879	0.885	0.749	6.240	6.160	6.560
23	0.672	0.847	0.749	7.145	7.000	7.440
36	0.665	0.872	0.808	8.025	8.410	8.630
49	0.671	0.756	0.710	6.320	5.820	5.585
62	0.866	0.684	0.821	7.605	7.875	6.320
75	0.814	0.782	0.827	9.315	8.580	10.170
88	0.982	1.041	1.015			

Datos de la Figura 3.14

TIEMPO (min)	PERMEADO (mg/mL)			CONCENTRADO (mg/mL)		
0				6.820	6.820	6.820
10	1.470	1.270	1.275	6.920	7.110	6.840
23	1.360	1.635	1.365	7.970	7.505	7.825
36	1.515	1.300	1.465	8.855	9.410	9.085
49	1.700	1.565	1.610	9.275	9.240	10.715
62	1.815	1.770	1.920	15.015	15.120	13.720
75	2.475	2.325	2.615	17.010	17.315	16.505

Datos de la Figura 3.15

RECUPERACION (%)	PERMEADO (mg/mL)			CONCENTRADO (mg/mL)		
0				5.07	5.11	
20	.696	.800		6.35	6.39	
50	.675	.711	.660	9.38	4.84	5.08
75	.886	.890	.613	11.0	10.9	12.1