

**TRANSPORTE DE MATERIA EN FASE LIQUIDA:  
APLICACIÓN A PROCESOS DE MEMBRANAS  
(DOCUMENTO 3)**

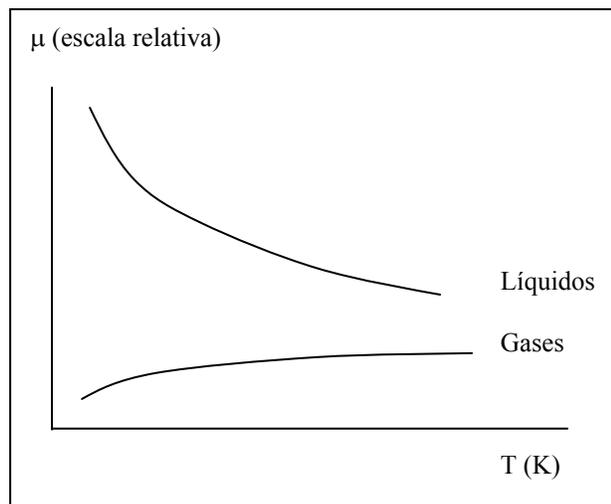
Prof. Aldo Saavedra – Prof. Julio Romero

**1. RESUMEN DE ASPECTOS BÁSICOS DE ESCURRIMIENTO DE FLUIDOS****1.1. Viscosidad de líquidos**

A diferencia de los gases, en líquidos no existe una teoría que permita predecir con relativa exactitud la viscosidad. Sin embargo, es posible obtener ecuaciones empíricas para ajustar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de una determinada sustancia. Este comportamiento es del tipo ley de Arrhenius (exponencial) es decir:

$$\mu = \alpha * e^{\beta / T} \quad (1)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  son parámetros de ajuste y T temperatura absoluta (K). En líquidos, la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura como se muestra en la figura 1.



**Figura 1: Diagrama esquemático de la evolución de viscosidad en función de la temperatura en gases y líquidos**

## 1.2. Tipos de flujo: Flujo confinado, flujo libre y flujo no confinado

Cuando un fluido se mueve dentro de un conducto se pueden presentar tres circunstancias diferentes:

- Cuando el fluido llena totalmente el conducto, y se dice que el flujo es confinado.
- Cuando el fluido sólo llena parcialmente el conducto se dice que es flujo a superficie libre o flujo libre.
- Cuando el fluido no está en contacto con superficies sólidas se tiene flujo no confinado.

El flujo libre implica una cara superior en contacto con un gas, usualmente la atmósfera, y por esta circunstancia sólo es posible tener flujo libre en líquidos. Tal es el caso de un río. En algunas ocasiones en el flujo libre el conducto puede ser cerrado, como en una alcantarilla, o abierto por su parte superior, como en un canal. En el flujo libre, cuando varía el gradiente de presión, varían tanto las velocidades como el área transversal.

En flujo confinado el conducto debe ser cerrado, como ocurre con un tubo. En flujo confinado, un aumento o disminución de la presión en un punto del conducto se transmite a lo largo de éste como una onda de presión de alta velocidad y magnitud constante. En el flujo libre un aumento o disminución de presión en un punto del conducto se transmite a lo largo de éste como una onda caracterizada por aumento o disminución en el área transversal del flujo y en su velocidad media. En flujo confinado, cuando aumenta o disminuye el gradiente de presión, la velocidad aumenta o disminuye, pero el área transversal permanece constante.

## 1.3. Flujo laminar y turbulento

El flujo laminar se presenta a bajas velocidades de flujo (bajos caudales) y se caracteriza por un flujo en capas ordenadas (“como láminas”), entre las cuales existen gradientes de velocidad.

El flujo turbulento se presenta a altas velocidades de flujo el cual se presentan torbellinos, mezclamiento, y por lo tanto no existen capas de fluido.

Entre ambos tipos de flujo se tiene el denominado flujo de transición cuya caracterización matemática es bastante compleja.

En general, el régimen de flujo se cuantifica mediante el número de Reynolds ( $Re$ ) que se define como:

$$Re = \frac{L v \rho}{\mu} \quad (2)$$

donde  $L$  es una longitud característica,  $v$  la velocidad del fluido,  $\rho$  es la densidad del fluido y  $\mu$  la viscosidad. El número de Reynolds es proporcional a {(fuerzas inerciales) / (fuerzas viscosas)}. Es usado en cálculos de transferencia de momentum, calor y masa.

Para el caso de flujo por el interior de una cañería, la longitud característica es el diámetro. Para flujo confinado se emplean los siguientes límites:

- Para  $Re < 2100$ , el régimen de flujo es laminar
- Para  $2100 < Re < 4000$  el régimen de flujo es de transición
- Para  $Re > 4000$ , el régimen es turbulento.

Para el caso de flujo no confinado paralelo a una placa plana, la longitud característica es el largo de la placa, medida en la dirección del flujo.

Cuando  $Re < 500.000$ , el régimen de flujo es laminar

Cuando  $Re > 500.000$ , el régimen de flujo es turbulento.

#### **1.4. Ecuación de continuidad.**

Para un fluido que fluye por un ducto se puede plantear un balance de materia en estado estacionario, entre dos puntos cualquiera del sistema denominados "Entrada" y "Salida" o bien, "1" y "2":

$\dot{m}$  [flujo másico ó masa / tiempo] =  $\rho_1 * v_1 * A_1 = \rho_2 * v_2 * A_2$   
también llamada ecuación de continuidad.

Si  $\rho_1 = \rho_2$ , vale decir el fluido es incompresible, entonces:

$$\dot{V} \text{ [flujo volumétrico ó volumen/tiempo]} = v_1 * A_1 = v_2 * A_2$$

En las ecuaciones anteriores el fluido circula por una sección A. La velocidad corresponde a una velocidad media  $\langle v \rangle$ , la cual puede variar de la sección  $A_1$  a la sección  $A_2$ .

#### **1.5. Radio hidráulico y diámetro equivalente**

Para canales no circulares y en condiciones de flujo turbulento, es necesario definir un diámetro equivalente para Reynolds:

$$D_{eq} = 4 R_H \quad (3)$$

donde:  $R_H = \text{Area de flujo} / \text{Perímetro mojado}$

## **2. TRANSPORTE DE MATERIA EN FASE LIQUIDA**

### **2.1 Difusión y Ley de Fick**

Un concepto importante en el transporte tanto a través de capas límite como a través de cierto tipo de membranas, es la difusión. En la difusión, el gradiente de potencial químico se reduce a una diferencia de concentración, existiendo una proporcionalidad entre la densidad de flujo y el gradiente de concentración dado por el coeficiente de difusión.

$$J_A = -D_A \nabla C_A \quad (4)$$

Si el transporte es analizado unidimensionalmente, entonces:

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (5)$$

Para el caso de macrosolutos (proteínas, polisacáridos, etc.) de alto peso molecular, la difusividad del soluto puede ser determinada mediante la siguiente ecuación, aplicable a macromoléculas de peso molecular entre 1 y 1000 KDa, disueltas en agua a 25°C:

$$D = \frac{2,74 * 10^{-9}}{(PM)^{1/3}} \quad (6)$$

donde:

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

Para la estimación de los coeficientes de difusión en líquidos, se utilizan por lo general las ecuaciones de Stokes-Einstein y de Wilke-Chang. Esta última es ampliamente usada para la caracterización de soluciones, calculando el coeficiente de difusión a través de la siguiente ecuación:

$$D_{AB} = \frac{7.4 * 10^{-8} (\phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (7)$$

La ecuación de Wilke-Chang es una expresión derivada empíricamente de la ecuación de Stokes-Einstein y la Teoría de Volumen Libre. Su precisión es aceptable para soluciones acuosas diluidas, generando errores de evaluación de aproximadamente 10 %.  $\phi_B$  es un factor de asociación del solvente B que cuantifica los enlaces de hidrógeno,  $\mu_B$  y  $M_B$  son la viscosidad del solvente y su peso molecular respectivamente.  $V_A$  es el volumen molar parcial del soluto.

Algunos valores para el coeficiente de asociación son presentados en la siguiente tabla:

**Tabla 1: Algunos valores del factor de asociación  $\phi_B$ .**

Solvente (Componente B)	$\phi_B$
Agua	2.26
Metanol	1.9
Etanol	1.5
Propanol	1.2
Otros	1.0

Por otra parte, la difusión de especies iónicas es muchas veces aproximada a la ley de Fick, pero no puede ser aplicada de manera general.

La difusión de especies iónicas en un electrolito es caracterizada de mejor forma por una ecuación de electro-difusión. Para la  $i$ -ésima especie iónica, la electro-difusión describe la densidad de flujo  $J_i$  con concentración  $C_i$  en función de un potencial de difusión  $\phi_D$ , un coeficiente  $D_\mu$  y la movilidad convencional media,  $u$ , de la manera siguiente:

$$J_i = -D_\mu \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial C_i} \right) \nabla C_i - z F u C_i \nabla \phi_D \quad (8)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday,  $z$  corresponde a la carga (valencia) y  $\gamma_i$  es la actividad de la especie  $i$ .

Esta ecuación desprecia los efectos de adsorción. Sin embargo, entrega una descripción termodinámica completa del transporte difusivo de la especie cargada en un sistema no reactivo de electrolitos.

### 2.1. Fenómeno de polarización por concentración

Durante la operación de filtrado de solutos, aquellas especies que no logren permear se irán acumulando en la superficie de la membrana, generando una capa que, dependiendo del tipo de sustrato, puede ser medianamente viscosa (e incluso en ciertos casos gelatinosa), desde donde la difusión de solutos hacia el seno del líquido será menor que el transporte convectivo de solutos hacia la membrana. Este fenómeno es conocido como *polarización por concentración* (esquemático en la Figura 2), determinante en la disminución de la productividad del proceso de ultrafiltración, sobretodo cuando las especies tratadas son macromoleculares -como proteínas y carbohidratos, que en su mayoría son retenidos-, pues una nueva resistencia se opone al flujo de permeado, en adición a la ya interpuesta por la membrana.

Primeramente, sólo la membrana opondría resistencia al paso del fluido, pero en la práctica existe una *resistencia total* compuesta por: partículas bloqueando los poros, partículas adsorbidas en éstos, la membrana en sí, partículas gelificadas y la capa polarizada en la fase líquida. Para reducir este efecto, se utiliza la modalidad de filtración con flujo tangencial o *cross-flow*, que involucra el movimiento adyacente del fluido a través de la superficie de la membrana. De esta manera, las partículas que se acumulan logran ser removidas, alcanzando, eventualmente, un estado estacionario de distribución de solutos en la interfase.

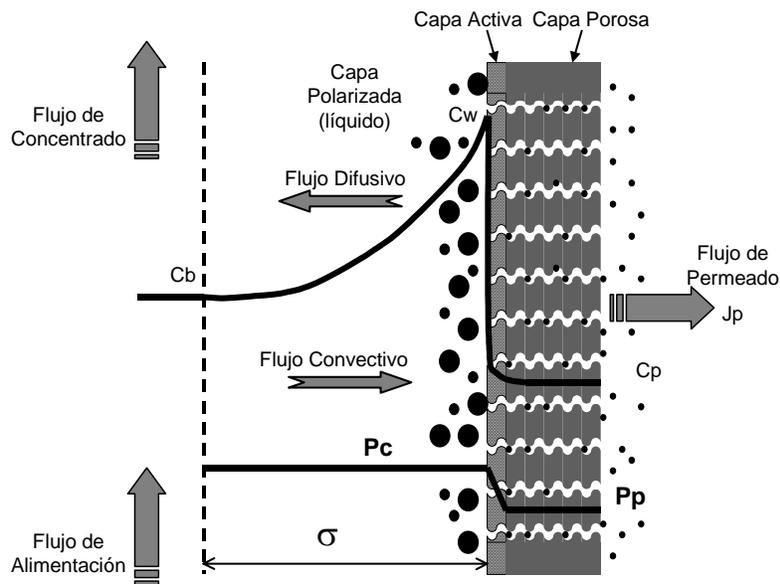


Figura 2: Esquema del fenómeno de polarización por concentración.

Debido a la existencia del fenómeno de polarización en la zona adyacente a la membrana al momento de permear soluciones de macromoléculas, el modelo de Hagen-Poiseuille deja de ser apropiado para describir el proceso de membrana (se pierde la “idealidad” del sistema), por lo que se hacen necesarios de utilizar los modelos basados en transferencia de masa.

Tal como fue dicho anteriormente, en la zona cercana a la membrana se forma un perfil de concentración. En estado estacionario se instaura un equilibrio entre las especies que emigran en forma convectiva hacia la membrana y aquellas especies que van difusivamente en sentido contrario, es decir hacia el seno del fluido (véase la Figura 2). Mediante un balance de materia para el soluto en la capa límite (cercana a la membrana) se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{flujo convectivo del soluto a través de la membrana} = \text{flujo convectivo del soluto por la capa limite hasta la membrana} - \text{flujo difusivo del soluto alejándose de la membrana} \quad (9)$$

Asumiendo densidad constante y considerando un valor genérico para la concentración del soluto ( $C$ ), se tiene:

$$J C = J C_p - D \left( \frac{dC}{dy} \right) \quad (10)$$

donde:

- $J$  : Flujo de soluto
- $C_p$  : Concentración en el permeado
- $D$  : Coeficiente de difusión del soluto
- $dC/dy$  : Gradiente de concentración

Integrando entre los límites  $C_b$  (concentración en el seno del líquido) y  $C_w$  (concentración en la pared de la membrana) para el soluto y entre  $0$  y  $\sigma$  (espesor de la capa polarizada o capa límite) para la distancia  $dy$  y asumiendo que  $D$  es independiente de la concentración del soluto se tiene:

$$J = \left( \frac{D}{\sigma} \right) \ln \frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} \quad (11)$$

El término  $D/\sigma$  corresponde al *coeficiente de transferencia de materia*,  $k_L$ , que puede ser estimado mediante correlaciones del tipo Sherwood, teniendo en cuenta si el régimen fluidodinámico es laminar o turbulento.

## 2.2 Correlaciones del número de Sherwood para el transporte convectivo de materia

**Configuración tubular.** La longitud equivalente es el diámetro del tubo.

\*Flujo laminar ( $Re < 2100$ ). Se usa la siguiente ecuación:

$$Sh = \frac{k_L \cdot D}{D_{SL}} = 3,66 + \frac{0,0668 G_{z,M}}{1 + 0,045 G_{z,M}^{2/3}} \quad (12)$$

donde:

$$Gz_M = Re Sc \left( \frac{\pi D}{4L} \right) \quad (13)$$

Puede emplearse también para flujo laminar la siguiente correlación:

$$Sh = 1,75(Gz_M)^{1/3} \quad (14)$$

\* Flujo turbulento ( $Re > 4000$ ) se emplea la siguiente expresión:

$$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33} \quad (15)$$

**Placa plana.** Para la situación de flujo paralelo a una placa plana la longitud característica es el largo de la placa en dirección al flujo.

\* Flujo laminar. Se emplea la siguiente ecuación ( $Re < 500.00$ ):

$$Sh = 0,664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (16)$$

\* Flujo turbulento ( $Re > 500.000$ ) se emplea:

$$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33} \quad (17)$$

**Flujo por el interior de un ducto rectangular.** Para un ducto de longitud  $L$ , altura del canal  $\lambda$  y con flujo de materia por un lado, como se indica en la figura 3:

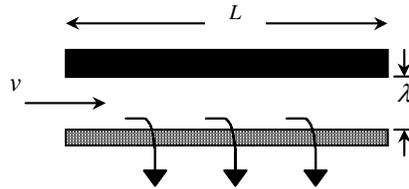


Figura 3: Esquematización de un ducto rectangular.

La correlación para el Sherwood es la siguiente:

$$Sh = \frac{k_L D_{EQ}}{D} = 4,86 + \frac{0,32 (4 X_M^*)^{-1,2}}{1 + 0,24 (4 X_M^*)^{-0,7} Sc^{0,17}} \quad (18)$$

donde:

$$X_M^* = \frac{L}{D_{EQ} Re Sc} \quad Re = \frac{D_{EQ} v \rho}{\mu} \quad (19)$$

donde:  $D_{EQ}$  :  $2\lambda$

La ecuación 14 es válida en condiciones de estado estacionario (concentración de soluto constante en la superficie de la membrana).

## MECANISMOS DE INCRUSTACIÓN EN MEMBRANAS

La incrustación de una membrana es un proceso gradual, en el cual se conjugan fenómenos de polarización, adsorción y precipitación de solutos. A continuación se describen las diferentes etapas del proceso de deposición de materiales en la membrana.

1º ETAPA: *Transporte de solutos desde la fase líquida a la superficie de la membrana.*

En condiciones de filtración tangencial (crossflow), se instaure un equilibrio entre el flujo convectivo de materia hacia la membrana y la contradifusión de soluto desde la interfase líquido-membrana. La superficie de la membrana está en contacto con la solución de macromoléculas a una concentración mayor que la concentración del seno de la fase líquida, debido a la permeación preferencial del solvente. El efecto neto es que se genera una delgada capa límite de solutos (polarización por concentración) adyacente a la membrana. Este es un proceso dinámico y reversible. En un proceso de ultrafiltración, esta etapa es raramente el paso limitante, puesto que el fenómeno continúa hasta la incrustación de la membrana.

2º ETAPA: *Adsorción de solutos en la superficie y poros de la membrana.*

En esta etapa se incrementa el proceso de adsorción de solutos, en función de la afinidad química que presentan con respecto al polímero constituyente de la membrana. Es factible que se establezca un estado reversible de equilibrio entre las velocidades de adsorción y desorción. En esta etapa, las ecuaciones de transporte envuelven tanto relaciones hidrodinámicas como cinéticas de adsorción.

La retención de solutos por parte de la membrana se verifica fundamentalmente con aquellos de dimensión comparable con la del poro. Las partículas y aglomerados de partículas de dimensión mayores al tamaño de los poros, no ingresan en ellos y se acumulan sobre la superficie creando una resistencia adicional al paso de permeado a través de la membrana. La disminución del flujo de permeado puede contrarrestarse aumentando la diferencia de presión transmembrana. Sin embargo ello produce un ulterior incremento del espesor de la capa límite y de la adsorción de materia sobre la membrana, fenómeno de características irreversibles y que sólo puede ser resuelto mediante rutinas de limpieza.

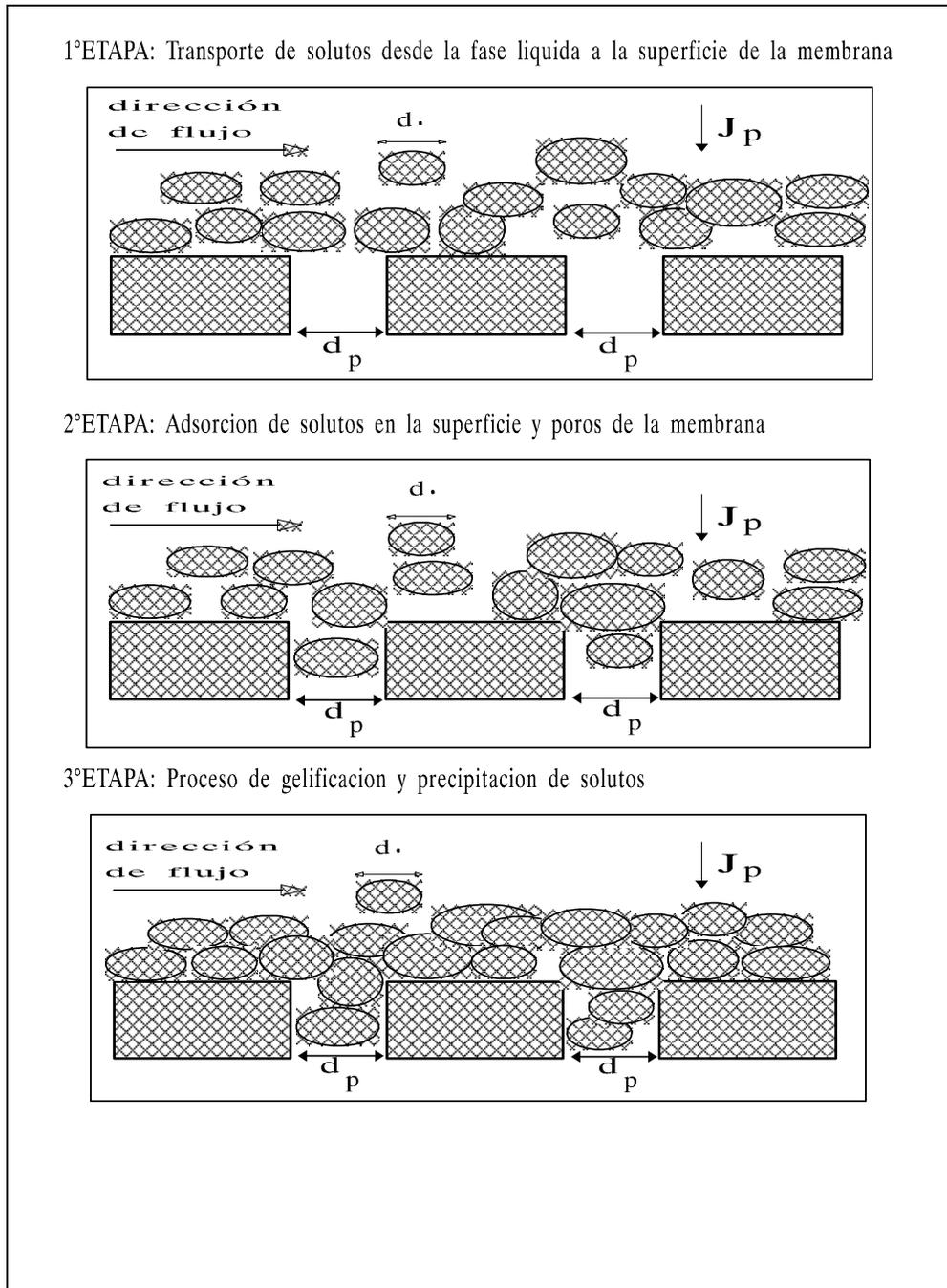
Las partículas de tamaño superior al de los poros pueden bloquear la entrada de cada poro, en un efecto similar al de un tapón. Por otra parte, la fracción de partículas de tamaño menor que el poro son conducidas hacia su interior debido a la permeación del líquido. La tortuosidad de los poros provoca un aumento del fenómeno de adsorción debido a que las partículas pierden energía cinética y finalmente se depositan en el interior del poro.

3º ETAPA: *Proceso de gelificación y precipitación de solutos.*

Una vez desarrollada la capa límite (proceso dinámico y reversible) en la zona adyacente a la membrana, se produce gelificación, precipitación y compactación de los macrosolutos en la membrana. Este fenómeno es de tipo irreversible, y se fundamenta en que las moléculas en la capa límite alcanzan su solubilidad crítica y precipitan formando un gel. La gelificación puede causar una considerable caída de presión en el módulo, en la medida que la acumulación de material obstruye el canal de flujo de la alimentación. En operaciones de concentración de soluciones macromoleculares mediante ultrafiltración, el aumento en la viscosidad de la fase

líquida también promueve la gelificación de la membrana debido a las menores velocidades de permeación a través de los poros, de acuerdo al comportamiento previsto por la relación de Hagen-Poiseuille, para flujo viscoso a través de un medio poroso.

En la Figura 4 se presenta un esquema de las diferentes etapas descritas.



**Figura 4: Etapas en el ensuciamiento de una membrana de ultrafiltración**

#### 4. BALANCES DE MATERIA EN OPERACIONES CON MEMBRANAS

La Figura 6 describe de manera general el proceso de separación de una alimentación líquida con solutos de peso molecular "i" y concentración  $x_{ai}$ :

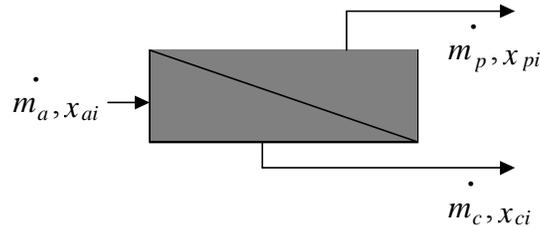


Figura 6: Definición de corrientes en un proceso de filtración por membrana.

Un balance global de materia permite obtener:

$$\dot{m}_a = \dot{m}_c + \dot{m}_p \quad (20)$$

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

$$x_{ai} \cdot \dot{m}_a = x_{ci} \cdot \dot{m}_c + x_{pi} \cdot \dot{m}_p \quad (21)$$

La recuperación másica  $R$  se define como:

$$R = \frac{\dot{m}_p}{\dot{m}_a} \quad (22)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$x_{ci} = \frac{x_{ai} - R \cdot x_{pi}}{(1 - R)} \quad (23)$$

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

$$R_{Mi} = 1 - \frac{C_{Mip}}{C_{Mia}} \quad (24)$$

donde:

- $C_{Mip}$  : Concentración del elemento i-ésimo del permeado
- $C_{Mia}$  : Concentración del elemento i-ésimo de la alimentación

Cuando se aplican las ecuaciones anteriores al proceso de osmosis inversa, el coeficiente de rechazo se representa típicamente por un único valor. Su caracterización se realiza considerando el rechazo que presenta la membrana al NaCl.

Para el caso de ultrafiltración, la ecuaciones anteriores deberán ser aplicadas considerando que el rechazo no tiene un único valor. Una solución de macromoléculas estará típicamente constituida por una amplia gama de pesos moleculares, especies que serán rechazadas o permearán de acuerdo a su tamaño y forma molecular. Por ende en este caso se hablará de una curva de rechazos. Bajo tales condiciones se establece el parámetro denominado “corte molecular” o Cut-off que consiste en el peso molecular de la especie que es rechazada en un 90%.

La presencia de fenómenos polarización por concentración y ensuciamiento de la membrana puede a menudo cambiar estos parámetros en forma importante; esto significaría que el valor entregado por la ecuación 24 es un valor observado, pues si existiese alguno de estos efectos (o ambos) la concentración en la superficie de la membrana sería mucho mayor que en el seno del fluido (corriente alimentada), y tendrían que ser estos valores los tomados en cuenta para determinar la retención real. Por lo tanto, la ecuación anterior queda igual a:

$$R_{Mi} = 1 - \frac{c_{Mip}}{c_{Mim}} \quad (25)$$

La concentración en la superficie de la membrana ( $c_{Mim}$ ) no puede ser medida directamente, por lo que debe ser determinada mediante ecuaciones que incluyan el efecto de polarización por concentración. Otra alternativa para aproximarse a la estimación de valores reales es utilizar condiciones experimentales que permitan acercarse a  $c_{Mim} \cong c_{Mia}$ , esto es: el uso de bajas presiones y baja concentración de alimentación.

Tomando las precauciones en las variables y parámetros para operar el sistema, a fin de simular las condiciones indicadas anteriormente, es posible obtener curvas de rechazo determinando, de forma gráfica, el valor de corte molecular o cut-off.