

**Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales**

**TESIS DE MAESTRÍA
Para obtener el título de
MAGISTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**REMOCIÓN DE ETANOL EN SISTEMAS DE
FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA MEDIANTE
PERVAPORACIÓN**

Mario Andrés Noriega Valencia

**Director
Ph. D. Javier Fontalvo Álzate
Co-Director
Ph. D. Miguel Ángel Gómez García**



G.I.A.N.T.

**Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías
Mayo de 2010**

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no se hubiese llevado a cabo sin el amor, paciencia y comprensión brindado por mis padres Moisés y Aura que durante toda mi vida me han apoyado de forma incondicional; espero que esta labor se convierta en una forma de agradecimiento a todo el cariño que me han brindado. Agradezco también a mis hermanos Moisés, Mónica, Martha y Felipe, quienes han sido mis amigos y cómplices desde la infancia, a mi novia Andrea su amor, compañía y apoyo, sin ti preciosa esto no se hubiese logrado.

Agradezco a mis ilustres profesores y guías Javier Fontalvo y Miguel Ángel Gómez, sus enseñanzas, apoyo y ante todo su amistad; la oportunidad de trabajar junto a ustedes fue una de las experiencias más gratificantes de mi vida, su aporte ha sido invaluable en mi crecimiento personal y profesional. A mis amigos y hermanos Abdón Parra y Wilmar Osorio, gracias por su amistad incondicional y por su inmedible apoyo. A mis colegas Julián García, Oscar Jaramillo, Diana Aguilar y Ana Catalina Duque y en general al Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, por esa inmensurable entrega y amistad, a Rogelio Grisales por todas esas noches midiendo lo inmedible. A la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales y a Colciencias por darme la oportunidad de vivir esta magnífica experiencia. A quienes lean este documento mil gracias, porque son ustedes la razón de todo este esfuerzo. Espero que al finalizar la lectura surja en ustedes el interés en el estudio de las tecnologías a base de membranas, las cuales a mi manera de ver tienen una amplia aplicación en la mejora de los procesos convencionales en ingeniería química.

RESUMEN

El etanol es uno de los principales combustibles renovables que se usan en la actualidad. Su producción se ha visto limitada principalmente por los altos consumos energéticos en su separación y purificación. El presente trabajo estudia la posibilidad de reducir éste consumo energético implementando un fermentador integrado con un pervaporador (SFP de sus siglas en inglés “*Simultaneous Fermentation and Pervaporation*”).

En esta investigación se sintetizaron membranas de PDMS, sobre gamma alúmina, con diversas condiciones de fabricación. Se evaluó el flux y el factor de separación de las membranas en la separación de mezclas etanol-agua a concentraciones bajas de etanol, obteniendo un conjunto de membranas que poseen un factor de separación similar a la mayoría de membranas de PDMS puro halladas en la literatura y una permeabilidad de etanol seis veces superior. Adicionalmente se estudió el efecto de la presencia de CO₂ en la pervaporación de mezclas de etanol-agua, encontrándose un aumento tanto del flux como del factor de separación.

Varias de las mediciones experimentales de flux fueron usadas para ajustar los parámetros de un modelo de solución difusión (Ley de Henry- Maxwell-Stefan). El modelo predice los resultados experimentales de flux de etanol y agua con un error máximo del 10%. Este modelo de solución-difusión fue utilizado para el modelamiento de varios tipos de sistemas integrados de fermentación y pervaporación: reactor por lotes (SFPL), reactor continuo (SFPC) y reactor oscilatorio (SFPO). La energía requerida en la destilación, para obtener 1 kg de etanol al 95% v/v del sistema de fermentación y pervaporación oscilatorio (SFPO) es 35.18% menor a la requerida por la fermentación convencional.

ABSTRACT

Ethanol is an important renewable fuel. Its production has been limited mainly by energy consumption in separation and purification. This work studies the possibility of reducing the energy consumption by implementing a Simultaneous Fermentation and Pervaporation system (SFP).

In this investigation PDMS membranes were synthesized on gamma alumina, with various manufacture conditions. The flux and separation factor performance of the membranes were evaluated in the pervaporation of ethanol-water mixtures at low concentrations of ethanol. It was possible to obtain a set of membranes that have similar separation factor and an ethanol permeability six times greater than the ones found in literature for PDMS membranes. The effect of CO₂ on the pervaporation was also studied, an increment in the flux and separation factor were found.

Several experimental flux measurements were used to adjust solution diffusion model (Henry's Law, Maxwell-Stefan) parameters. The model predicts the experimental results with a maximum error of 10%. This solution-diffusion model was used for modeling various types of simultaneous fermentation and pervaporation systems: batch reactor (BSFP), continuous reactor (CSFP) and oscillatory reactor (OSFP). The energy required to obtain 1 kg of ethanol 95% v/v for the oscillatory simultaneous fermentation and pervaporation system (OSFP) was found to be 35.18% lower compared to the conventional fermentation process.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	7
1. Introducción y alcance de la Tesis.....	15
Introducción	15
1.1 La Producción de etanol en Colombia	16
1.1.1 Producción de etanol vía fermentativa -tradicional en Colombia.....	17
1.2 Remoción de etanol de sistemas de fermentación etanólica mediante pervaporación	18
1.2.1 Membranas para la remoción de etanol	20
1.2.2 Modelos para el transporte en las Membranas.....	20
1.2.3 Esquemas de proceso de fermentación y remoción de etanol con membranas.....	21
1.3 Objetivos & Alcances de este trabajo	23
Bibliografía	24
2. Caracterización, y desempeño de membranas para la pervaporación de soluciones etanol-agua.....	29
Introducción	29
2.1. Generalidades de la pervaporación	29
2.2. Solubilidad experimental de soluciones etanol-agua en membranas de PDMS	31
2.2.1. Técnica experimental	32
2.2.2. Resultados	33
2.3. Experimentos de pervaporación.....	33
2.3.1. Pervaporación de etanol-agua con las membranas de PDMS.....	35
2.3.1.1. Membranas sintetizadas	35
2.3.1.2. Descripción matemática del transporte de la mezcla etanol-agua a través de una membrana polimérica de PDMS	36
2.3.1.3. Determinación de la región de operabilidad de los experimentos de pervaporación.....	37
2.3.2. Resultados	37
2.3.2.1. Pruebas de pervaporación	37

2.3.2.2. Ajuste del modelo matemático propuesto a los datos experimentales	39
2.3.2.3. Efecto del CO ₂ en el flux de etanol y agua a través de la membrana PDMS5....	43
2.4. Comparación entre membranas sintetizadas y membranas reportadas en la literatura	45
2.5. Conclusiones	47
Nomenclatura	48
Bibliografía	50
3. Análisis del desempeño de fermentadores de membrana	53
Introducción	53
3.1 Modelo matemático de un reactor de fermentación y pervaporación integrados	54
3.2 Análisis de bifurcación de un sistema de fermentación y pervaporación integrados	55
3.3 Análisis de un SFP en estado transitorio.....	60
3.3.1 fermentación pervaporación en sistemas por lotes (SFPL).....	60
3.3.2 Sistemas de fermentación pervaporación en sistemas continuos.....	62
3.3.3 Sistemas de fermentación-pervaporación oscilatorio.....	67
3.4 Comparación de rendimiento, productividad y consumo energético entre los reactores SFC, SFPC, SFPO.....	69
3.5 Conclusiones	72
Nomenclatura	73
Bibliografía	75
4. Conclusión general y perspectivas.....	77
ANEXO A. DESCRIPCION DEL TRANSPORTE DE LA MEZCLA BINARIA ETANOL-AGUA ATRAVES DE UNA MEMBRANA POLIMERICA DE PDMS	79
DESCRIPCION DEL TRANSPORTE DE LA MEZCLA TERNARIA ETANOL-AGUA-CO ₂ ATRAVES DE UNA MEMBRANA POLIMERICA DE PDMS:	81
BIBLIOGRAFIA	82
ANEXO B. Tabla comparativa de selectividad y flux reportados en la literatura para membranas para pervaporación de etanol-agua	83
BIBLIOGRAFIA	84
ANEXO C. Modelo cinético en sistemas de fermentación.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de etanol en millones de galones en el año 2007. Adaptado de RFA (2008)	15
Figura 2. Esquema de proceso obtención de etanol anhidro (adaptado O'Brien et al., 2000)	17
Figura 3. Esquema de un proceso de pervaporación.....	19
Figura 4. Esquema básico de pervaporación.....	30
Figura 5. Transporte a través de la membrana según el modelo de solución difusión. Adaptado de Baker., 2004.....	30
Figura 6. Esquema del equipo para las mediciones de solubilidad.....	32
Figura 7. Resultados del Equilibrio liquido polimero para el agua y para el etanol.....	33
Figura 8. Configuración experimental de la pervaporación.....	34
Figura 9. Flux total a través de la membrana PDMS1 en función del Tiempo para diferentes temperaturas a una concentración de retentado del 5% w/w.....	38
Figura 10. Flux y factor de separaciones de las diferentes membranas sintetizadas	39
Figura 11. Flux de agua a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentato, para la membrana PDMS1	40
Figura 12. Flux de etanol a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentato para la membrana PDMS1	40
Figura 13. Flux de agua a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentato, para la membrana PDMS5.....	41
Figura 14. Flux de etanol a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentato, para la membrana PDMS5.....	41
Figura 15. Comparación entre el flux de agua en presencia de CO ₂ (círculos) con el flux de agua en ausencia de CO ₂ (triángulos). (Línea continua, predicciones del modelo sin CO ₂ , línea punteada predicciones del modelo con CO ₂)	43
Figura 16. Comparación entre el flux de etanol en presencia de CO ₂ (círculos) con el flux de etanol en ausencia de CO ₂ (triángulos). (Línea continua, predicciones del modelo sin CO ₂ , línea punteada predicciones del modelo con CO ₂).....	44
Figura 17. Flux de agua (kg/m ² .h) en función de la Fugacidad de agua en el retentato (bar). PDMS5. Negro; datos en presencia de CO ₂ (círculos datos experimentales, línea continua tendencia), Rojo; datos sin CO ₂ (círculos datos experimentales, línea continua tendencia)	44
Figura 18. Flux de etanol (kg/m ² .h) en función de la Fugacidad de etanol en el retentato (bar). PDMS5 Negro; datos en presencia de CO ₂ (círculos datos experimentales, línea continua tendencia), Rojo; datos sin CO ₂ (círculos datos experimentales, línea continua tendencia)	45
Figura 19. Relación de Permeabilidad de etanol y Factor de separación, Comparación entre los datos experimentales del presente proyecto y datos reportados en la literatura: PDMS5 triángulos Azules, Diferentes membranas de PDMS puro cuadrados negros, Diferentes membranas de PDMS con zeolita círculos rojos. Para la referencia de los datos tomados de la literatura ver Anexo B	46

Figura 20. Configuración del fermentador de membrana a analizar (SFP)	54
Figura 21. Comportamiento del análisis de bifurcación ante una variación de tasa de dilución. Concentración de sustrato en el fermentador en función del área relativa (a) y concentración de producto en el fermentador en función del área relativa (b).....	57
Figura 22. Comportamiento del diagrama de bifurcación ante una variación en la selectividad de la membrana. Concentración de sustrato en el fermentador en función del área relativa (a) y concentración de producto en el fermentador en función del área relativa (b).....	58
Figura 23. Comportamiento del análisis de bifurcación ante una variación de la concentración de sustrato en el alimento. Concentración de sustrato en el fermentador en función del área relativa (a) y concentración de producto en el fermentador en función del área relativa (b)	59
Figura 24. Diagrama del SFP por lotes	60
Figura 25. Efecto del área de membrana sobre la masa (a) y concentración de etanol (b) en el fermentador y el permeato, sustrato y agua en un SPFL. Tiempo de encendido: 5h.....	61
Figura 26. Efecto del tiempo de encendido sobre la masa (a) y concentración (b) de etanol en el fermentador y el permeato, sustrato y agua en un SPFL. Área de membrana =0.002m ²	62
Figura 27. Esquemas de un reactor convencional-SFC (a) y un reactor híbrido de pervaporación-SFP (b)	63
Figura 28. Evolución de la masa total del fermentado en un SFP y el SFC	64
Figura 29. Comportamiento de la Concentración de sustrato al interior del SFP y el SFC	65
Figura 30. Concentración de etanol al interior del SFP y del SFC	65
Figura 31. Fracción másica de etanol obtenida para el SFP y el SFC	66
Figura 32. Masa de etanol total producida en el SFP y el SFC.....	66
Figura 33. Cantidad de mosto (a) y fracción másica de etanol (b) en un fermentador integrado con pervaporación en operación oscilatoria para diferentes fracciones mínimas de etanol.....	68
Figura 34. Fracción másica de etanol obtenido.....	68
Figura 35. Masa de etanol total producida en el tiempo en el SFP oscilatorio.....	69
Figura 36. Diagrama de flujo del proceso de obtención de etanol mediante un fermentador convencional o asistido con pervaporación.....	70
Figura 37. Consumo energético requerido para obtener 1 kg de etanol azeotrópico a diferentes condiciones de alimentación de la destilación	70

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de las membranas de PDMS sintetizadas	35
Tabla 2. Constantes del modelo predichas por la minimización para los diferentes experimentos	40
Tabla 3. Evaluación de la precisión experimental y el ajuste al modelo matemático para el flux de agua	42
Tabla 4. Evaluación de la precisión experimental y el ajuste al modelo matemático para el flux de etanol.....	42
Tabla 5. Condiciones usadas en las simulaciones	56
Tabla 6. Condiciones usadas en las simulaciones del SFC, el SFPC y el SFPO en estado transitorio.	63
Tabla 7. Comparación de la eficiencia de las diferentes configuraciones analizadas.....	71

1. Introducción y alcance de la Tesis

Introducción

El etanol como material carburante es considerado, por su disponibilidad a nivel mundial, como una de las soluciones energéticas a corto y a mediano plazo. Este puede ser obtenido de materias primas renovables y su tecnología está al alcance de la población. La producción mundial de etanol ha sido liderada principalmente por Brasil y países desarrollados (Figura 1).

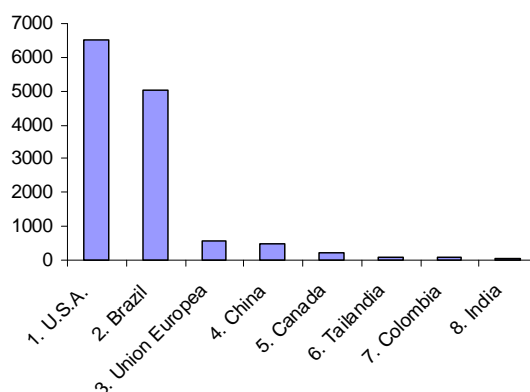


Figura 1. Producción mundial de etanol en millones de galones en el año 2007. Adaptado de [RFA \(2008\)](#)

De acuerdo con el protocolo de Kyoto (1997), los países desarrollados deben disminuir la emisión neta de CO₂ ([Breidenichy et al., 1998](#)). El desarrollo del etanol como combustible de vehículos puede ayudar a llevar a cabo esta tarea. Estudios indican que cuando el etanol es usado como combustible de un auto, la emisión neta de CO₂ será menos del 7% de la emisión neta del mismo auto usando gasolina ([Bergeron, 1996](#)). También se destaca que la demanda de combustible en el siglo XXI será mayor que la capacidad mundial de producción de petróleo ([EIA, 1998](#)). Esto ha impulsado la necesidad de aumentar la producción de combustibles alternativos como el etanol. La demanda de etanol está creciendo paralelamente con el crecimiento de la demanda de combustible y consecuentemente con el aumento del precio del barril de petróleo. La producción de etanol a nivel mundial vía fermentativa es mucho mayor que la producción de etanol vía petroquímica. Es poco probable que la demanda de etanol pueda satisfacerse vía petroquímica dado el acelerado aumento de los precios de la materia prima y la escasez de las mismas. Uno de los principales retos a los cuales se enfrenta la producción fermentativa de etanol radica en los altos consumos energéticos. Estos son aún mayores si se considera la necesidad de

disponer de etanol puro. Por otro lado, los procesos fermentativos se ven limitados en la concentración del producto debido a que los microorganismos presentan inhibición a concentraciones de etanol cercanas o superiores al 12% v/v.

El mayor consumo energético en la producción de etanol se encuentra en la sección de separación debido a las relativamente bajas concentraciones de etanol obtenidas del proceso de fermentación y a la presencia de un azeótropo con el agua. Actualmente se implementa como esquema de separación inicialmente una etapa de destilación, seguida de otra etapa de rectificación y finalmente una etapa de deshidratación del etanol. Cabe destacar que la destilación es considerada como la tecnología de separación de mayor consumo energético, por lo cual resulta necesario desarrollar mejores sistemas de separación de etanol que permitan reducir los costos energéticos del proceso y por consiguiente los costos de producción del etanol.

1.1 La Producción de etanol en Colombia

Antes del año 2001, en Colombia la producción de etanol fue dirigida principalmente para la fabricación de bebidas alcohólicas. Su producción estuvo a cargo exclusivamente de industrias licoreras que usaban como materia prima melaza de caña extraída por las industrias azucareras del país como subproducto. Debido a la disminución en las reservas de petróleo y a las problemáticas ambientales que trae consigo la utilización de este combustible, el gobierno colombiano reglamentó por medio de la ley 693 de 2001 que a partir del 25 de septiembre del 2005 los centros urbanos con más de 500 mil habitantes debían utilizar gasolina con un 10% de componentes oxigenantes (gasohol). Se espera que la utilización de este porcentaje de etanol en la gasolina ocasione una reducción en las emisiones de CO entre 22% y 50% en vehículos de carburador y reducciones menores en vehículos de inyección, así mismo obtener una reducción de emisiones de hidrocarburos totales entre 20% y 24%. (www.minagricultura.gov.co/archivos/biocombustibles.pdf).

La principal materia prima para la producción de etanol actualmente en Colombia es la caña de azúcar, ya sea en forma de jugo de caña o como melazas (subproducto de la industria azucarera). Se pueden obtener cerca de 70L de Etanol/ton de caña y 9L Etanol/ton de melaza grado C, además de cerca de 100kg de azúcar ([Moreira y Goldemberg, 1999](#)). Para ser utilizado como combustible el etanol debe ser anhidro. Por esto, los ingenios azucareros del Cauca, Manuelita, Mayagüez, Providencia y Risaralda construyeron sus propias destilerías, usando en el último paso del proceso la deshidratación de etanol mediante tamices moleculares ([López y Lozada, 2005](#)). Puede afirmarse que en los próximos años, la demanda de etanol en Colombia va a aumentar paralelamente con el aumento de la demanda energética y con el aumento en el costo del barril de petróleo.

1.1.1 Producción de etanol vía fermentativa -tradicional en Colombia

La producción de etanol tradicional se presenta en la figura 2. El consumo energético en la sección de destilación es el 55% del consumo energético del proceso en general.

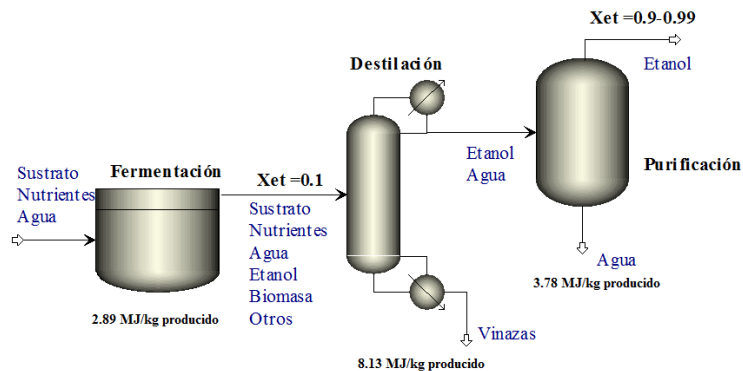
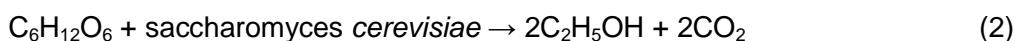
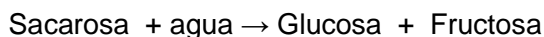
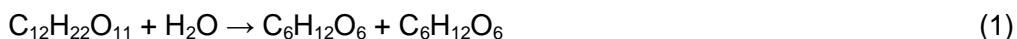


Figura 2. Esquema de proceso obtención de etanol anhidro (adaptado [O'Brien et al., 2000](#))

Inicialmente, los azúcares contenidos en la materia prima (melazas) se diluyen en agua. Esta mezcla es llevada a una sección de fermentación para producir etanol por medio de microorganismos. El microorganismo más utilizado es *saccharomyces cerevisiae* por su capacidad de hidrolizar la sacarosa de la caña de azúcar para su conversión hasta glucosa y fructosa, dos hexosas fácilmente asimilables; además puede desarrollarse en condiciones anaeróbicas. La fermentación alcohólica puede llevarse a cabo por lotes o en forma continua. El proceso típico de producción de alcohol por lotes a partir de melazas o jugo de caña (denominado proceso Melle-Boinot), comprende la esterilización de la materia prima seguida del ajuste del pH con H₂SO₄ y de los °Brix a valores entre 14-22 ([Andrade et al., 2005](#)). El mosto así obtenido es el que se somete a fermentación. Sucintamente, las reacciones generales de la fermentación se puede representar como:



El vino resultante se decanta y centrifuga para recuperar el etanol, mientras la levadura se recircula a los fermentadores. Para esto, la mezcla rica en etanol se lleva a una sección de separación, la cual tiene varias unidades de destilación de donde se obtienen principalmente dos corrientes: una de etanol final, en su punto azeotrópico (96% v/v) y otra de desechos, denominados vinazas. Para la producción del etanol carburante, el etanol azeotrópico es deshidratado para llevarlo a una forma más concentrada (99,5% v/v). Esto es posible de lograr por medio de distintas tecnologías, entre ellas: otros esquemas adicionales de destilación, tamices moleculares, otra columna de destilación operando a una nueva presión, etc. El etanol anhidro finalmente es almacenado y comercializado.

1.2 Remoción de etanol de sistemas de fermentación etanólica mediante pervaporación

La pervaporación (permeación + evaporación) es un tipo de proceso con membranas empleado para la separación de mezclas en fase líquida. En esta investigación, se enfatiza en la pervaporación como tecnología de membranas que puede resultar apropiada para separar componentes de la mezcla reactiva en procesos de fermentación, los cuales ocurren en fase líquida. Esta promete eludir las desventajas energéticas y económicas asociadas al uso de la destilación en la recuperación de etanol de sistemas de fermentación alcohólica.

Durante el proceso de pervaporación, ocurre un cambio de fase de líquido a vapor de los componentes que permean. El material retenido por la membrana o retentato permanece en fase líquida con una composición diferente a la del alimento y a la del permeato, el cual deja la membrana en fase vapor. En virtud de que el proceso de evaporación de los componentes requiere energía, se ha observado que la temperatura del retentato se reduce a medida que circula sobre la membrana. Esto indica que, en ausencia de otras fuentes de calor, la evaporación ocurre a expensas de la energía interna del retentato. Este fenómeno reduce gradualmente el valor de la fuerza impulsora y deriva en áreas de membrana significativamente altas, por lo que es común que en la industria se usen etapas de intercalentamiento del retentato (precalentamiento del alimento) entre módulos de pervaporación en serie. El permeato en fase vapor es posteriormente condensado. El proceso se ilustra en la Figura 3.

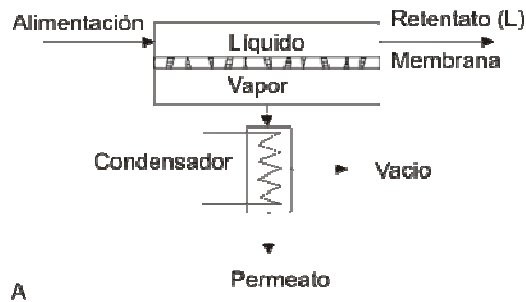


Figura 3. Esquema de un proceso de pervaporación

La operación de la membrana está caracterizada por tres parámetros fundamentales: el flux a través de la membrana, definido como el flujo másico que atraviesa la unidad de área de membrana en forma transversal a la dirección del flujo (ecuación 3); el factor de separación, definido como el cociente de la relación de las composiciones de los compuestos i y j en la fase del permeato y la fase del retentato (ecuación 4). Dado que el flux depende de la fuerza guía algunos autores proponen como alternativa al uso del flux el uso de la permeabilidad entendido este como la división entre el flux y la diferencia de potencial químico entre la fase permeato y la fase retentato (ecuación 5).

$$Flux = \frac{Masa}{Tiempo \cdot Area} \quad (3)$$

$$Factor_de_separacion = \frac{Y_i \cdot X_j}{Y_j \cdot X_i} \quad (4)$$

$$Permeabilidad = \frac{Flux}{(Fuerza_Guia)} \quad (5)$$

Para el desarrollo, análisis, y diseño de la tecnología de membranas (pervaporación) para la separación de etanol, es necesario involucrar tres áreas: materiales, modelos de transporte, y esquemas de proceso de reacción y remoción de etanol con membranas (Cho et al., 1991). A continuación se presentan algunos resultados relevantes reportados en la literatura relacionados específicamente con el desarrollo de esas áreas para la remoción de etanol de sistemas de fermentación etanólica.

1.2.1 Membranas para la remoción de etanol

Las principales características a buscar en la síntesis de una membrana son la permeabilidad que relaciona la cantidad de materia que puede atravesar una membrana ([ecuación 5](#)) y el factor de separación ([ecuación 4](#)) que relaciona la pureza con la que puede remover la membrana, entre los factores que determinan estas características se encuentra la solubilidad en la membrana y el transporte al interior de la misma, ambos dependen de la afinidad entre los componentes a separar y los componentes de la membrana, en este sentido el desarrollo de las membranas se ha encaminado a experimentar con diferentes materiales de síntesis, en búsqueda de una mayor afinidad entre la membrana y el componente a separar. Entre las primeras membranas usadas para remoción de etanol de soluciones acuosas, se encuentran las sintetizadas con base en polidimetilxilosano (PDMS), tal y como lo reportaron [Carmo et al. \(1983\)](#), [Changliu et al. \(1987\)](#) e [Lshihara et al. \(1987\)](#). Dichas membranas presentaban permeabilidades al etanol y factor de separación del orden de $0.5\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ y 7, respectivamente. [Mohammadi et al. \(2005\)](#) propusieron una variación en la técnica de síntesis obteniendo membranas de PDMS con permeabilidades al etanol y factor de separación de $\text{aprox. } 7\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ y 3, respectivamente.

Diferentes métodos se han propuesto para mejorar las propiedades de las membranas de PDMS. Uno de ellos implica el uso de algunos copolímeros de mezclas de PDMS y otros tipos de polímero (poliamida, polisulfato y poliestireno) en la síntesis de membranas dirigidas a la remoción de etanol, aunque no promovieron un aumento del flux o de factor de separación ([Takegemi et al., 1992](#); [Okamoto et al., 1987](#); [Tanigaki et al., 1987](#); [Kashiwagi et al., 1988](#); [Liang et al., 1996](#)). Sin embargo, los trabajos de [Nagase et al. \(1989\)](#) y de [Chang et al. \(2004\)](#) quienes usaron copolímeros de PDMS y poli(1-fenil-1-propano), y poli(vinil fluoruro) respectivamente, presentaron membranas que poseen permeabilidades y factor de separación seis y diez veces superior respectivamente a la obtenida por [Mohammadi et al. \(2005\)](#). Otro método incluye el uso de mezclas de PDMS con zeolita ([Jia et al., 1992](#); [Li et al. 1996](#); [Xiangli et al., 2008](#)). Esto permitió duplicar la factor de separación obtenida por [Mohammadi et al. \(2005\)](#) y mejorar diez veces el flux.

1.2.2 Modelos para el transporte en las Membranas

Para la descripción del transporte al interior de membranas poliméricas, se ha aceptado el modelo general de solución- difusión propuesto por ([Baker et al., 2004](#)), el mismo se explica en detalle en la sección 2.1, para su descripción se han empleado diferentes modelos de actividad como lo son UNIFAC y UNIQUAC modificados o el modelo de Flory-Huggins ([Heintz et al., 1994](#); [Schaetzel et al.,](#)

2001). Junto con estos, se han propuesto los modelos de transporte basados en la teoría de volumen libre para predecir el transporte de los compuestos en la mezcla, el modelo de Fick ([Baker et al., 2004](#)), y el modelo de Maxwell-Stefan ([Heintz et al., 1994](#); [Izak et al., 2003](#)). Por otro lado, para membranas cerámicas se ha utilizado una descripción del transporte de materia usando el modelo de Maxwell-Stefan y una aproximación lineal de la absorción en la membrana. ([Verkerk et al., 2001](#); [Ten Elshof et al., 2003](#); [Vankelecom et al., 2005](#); [Van Baelen et al., 2005](#); [Verhoef et al., 2008](#)).

1.2.3 Esquemas de proceso de fermentación y remoción de etanol con membranas

El desarrollo inicial de los Sistemas de Fermentación acoplado a Pervaporación (SFP) se remonta a finales de la década de los 80's. Diferentes tipos de esquemas y formas de operación se han analizado desde entonces. A continuación se presenta un resumen de algunos resultados relevantes. En **1983**, [Chin et al.](#), analizaron el efecto de reciclar las vinazas para desarrollar una nueva fermentación. Ellos encontraron que después de cinco recirculaciones no se acumulan contaminantes a grandes concentraciones que provoquen un aumento en la inhibición de los microorganismos. En **1987**, [Nakao et al.](#) desarrollaron una comparación experimental entre el rendimiento de un SFP en tres diferentes configuraciones de reacción (lotes, continuo sin salida lateral, continuo con salida lateral) concluyendo que existe una acumulación de contaminantes al interior del SFP y recomienda el uso de una membrana que pueda obtener concentraciones de etanol por encima del 95% para optimizar el rendimiento del sistema. En **1989**, [Calibo et al.](#) evaluaron la fermentación integrada con pervaporación a altas concentraciones de sustrato (glucosa y melaza) en continuo obteniendo tiempos de funcionamiento por encima de las 400 horas. Ya en **1991** [Cho et al.](#) desarrollaron un sistema de fermentación híbrido con pervaporación en PFR (Plug Flow Reactor). Ellos evaluaron diferentes regímenes de flujo y lograron estabilizar el sistema hasta por 19 días. Su modelo matemático determinó la existencia de una tasa de dilución óptima. [O'Brien y Craig \(1996\)](#), propusieron la producción de etanol en un fermentador continuo integrado con una membrana de PDMS. Ellos encontraron que la membrana reduce su flux con el tiempo de operación, dicho efecto fue atribuido a la deposición de microorganismos en la membrana. Posteriormente, [Kaseno et al. \(1998\)](#) compararon la fermentación convencional y la integrada con una membrana de polipropileno, determinando que la remoción de etanol mediante la membrana permitió una reducción del 50% en el tiempo de producción y del 37% en la producción de desperdicios. Dichos efectos fueron atribuidos a la reducción de la inhibición por producto ocasionada por la remoción del mismo por la membrana. [O'Brien et al. \(2000\)](#) desarrollaron uno de los primeros análisis económicos del sistema de fermentación acoplado con pervaporación, estableciendo que la viabilidad de esta tecnología aumenta

conforme se reduce el costo de las membranas, afirmando que si se logra alcanzar un precio por debajo de 200 dólares/m² la tecnología se hace rentable. Nomura et al. (2002) desarrollaron un sistema híbrido continuo usando membrana de silicato obteniendo concentraciones de etanol en el permeado por encima del punto azeotrópico. Ellos sustentaron que la presencia de sales en el fermentado aumentaba el factor de separación de la membrana. Wu et al. (2005) desarrollaron un análisis de la transferencia de masa en un sistema acoplado de fermentación-pervaporación usando una membrana de PDMS. Ellos compararon el flux de la membrana alimentada por un producto de fermentación, con el flux de la misma membrana alimentado con una mezcla de etanol-agua a una concentración igual a la de dicho mosto. Lograron determinar que la transferencia de masa es mayor para el mosto. Dicho efecto fue relacionado como producto de la concentración de microorganismos, dicho trabajo discrepa de las observaciones de O'Brien y Craig en 1996. En cuanto a la estabilidad de los sistemas integrados de fermentación y pervaporación, Garhyan et al. consiguieron en **2005** la patente americana *chaotic fermentation of etanol* donde se modela el sistema integrado de fermentación-pervaporación y se establece un análisis de estabilidad del mismo. Determinaron que a un área de membrana constante, un mayor uso de corriente de arrastre en la membrana, reduce los estados estables posibles del sistema.

Más de dos décadas de investigaciones han logrado establecer algunas directrices para el diseño de sistemas acoplados de fermentación-pervaporación. Entre estas se destaca la necesidad de usar membranas altamente selectivas al etanol y que sean de bajos costos para mejorar la rentabilidad del proceso, la reducción en la inhibición por producto y por ende las mayor productividad asociada a esta tecnología, la viabilidad de probar dicho sistema en escala de laboratorio y la reducción de los desperdicios generados en este sistema. Sin embargo, quedan aun muchos elementos por definir e investigar entre estos se puede destacar la poca información acerca de la influencia de parámetros como la concentración de alimento, la tasa de dilución, el área y factor de separación de la membrana implementada en la estabilidad y productividad en procesos integrados de fermentación-pervaporación, los elevados costos de la síntesis de las membranas y la influencia de factores como la producción de CO₂ en la pervaporación. Este proyecto en particular presenta variaciones en la técnica de síntesis de la membrana que permiten aumentar seis veces la permeabilidad reportada para membranas de PDMS puro, presenta un modelo matemático que describe el comportamiento de la pervaporación y el sistema integrado de fermentación-pervaporación, encontrando que existen configuraciones que permiten obtener menores consumos energéticos, mayores productividades y mayor controlabilidad en el proceso.

1.3 Objetivos & Alcances de este trabajo

Lo expuesto anteriormente indica que la producción de etanol se ha transformando en una necesidad de estado para Colombia. Por este motivo, la investigación en tecnologías que permitan una producción más económica y eficiente del etanol es considerada de igual forma como una necesidad primaria para el país. No existen en Colombia a la fecha estudios experimentales publicados en relación con el uso de la tecnología de membranas, en particular la pervaporación, en procesos de fermentación. El presente proyecto propone la pervaporación como alternativa tecnológica para la reducción de consumos energéticos en la sección de destilación en la producción de etanol. La contribución de este trabajo es la evaluación y la mejora de la remoción del etanol durante el proceso de fermentación, empleando un esquema híbrido de fermentación pervaporación; con el fin de mantener la cantidad de producto a niveles tales que se reduzca el efecto de inhibición, aumentando el rendimiento hacia la producción del etanol. Para cumplir con dicho propósito se sintetizaron membranas poliméricas de PDMS en el laboratorio usando diferentes técnicas, estas fueron evaluadas de tal forma que se seleccionó la membrana de PDMS que presentó un mayor flux y un mayor factor de separación hacia el etanol, dicha membrana fue evaluada a rangos de temperatura, composición y concentración de CO_2 típicos en sistemas de fermentación alcohólica, estableciendo un modelo matemático que logró describir el comportamiento de la membrana de PDMS en dicho rango, este modelo matemático fue utilizado en simulaciones que permitieron describir el funcionamiento de sistemas integrados de fermentación pervaporación.

Dos capítulos principales componen este trabajo. En el segundo capítulo, se presentan tanto los fundamentos teóricos como experimentales implementados para el desarrollo del proceso de pervaporación. Se incluye el modelo de permeación compuesto por Maxwell-Stefan y la Ley de Henry, validado con datos experimentales. En el tercer capítulo se describe el comportamiento del sistema de fermentación acoplado con pervaporación. Se analiza la influencia de las principales variables y parámetros operativos del sistema sobre la multiplicidad de estados estacionarios mediante diagramas de bifurcación. Se presentan los resultados de los estudios de simulación de diferentes esquemas de proceso permitiendo identificar la configuración del sistema híbrido fermentación-pervaporación con menor consumo energético. La optimización del esquema intensificado de reacción-separación permite considerar su aplicación práctica a futuro.

Bibliografía

Andrade P.; Prado O. **(2005)**. Manual de prácticas de laboratorio de operaciones unitarias III. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Baker, R.W. Membrane technology and applications. 2nd ed. John Wiley & Sons. Chichester. **(2004)**.

Bergeron, P. **(1996)**. Environmental impacts of bioethanol. In Handbook on bioethanol, production and utilization . Wyman ch (ed.). Taylor & Francis. Washington DC. 163-178.

Calibo R.; Matsumura M.; Kataoka H. **(1989)**. Continuous ethanol fermentation of concentrated sugar solutions coupled with membrane distillation using a PTFE module. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, 67, 1, 40-45.

Carmo C.; Sorrentino G.; Marquez.; Galembeck F. **(1983)**. Pervaporation and dialysis of water ethanol solution by using silicone rubber-membrane. **Sep. Sci. Technol.**, 18, 893.

Chang C.-L.; Chang M.-S. **(2004)**. Preparation of multi-layer silicone/PVDF composite membranes for pervaporation of ethanol aqueous solutions. **J. Membr. Sci.**, 238, 117.

Changliu Z.; Moe L.; We, X. **(1987)**. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation-membrane separation process. **Desalination**, 62, 299.

Chin, P.M.; Ingledew W.M.**(1983)**. Effect of recycled laboratory backset on fermentation of wheat mashes **J. Agric. Food Chem**, 45 1156.

Cho C.; Hwang S. **(1991)**. Continuous membrane fermentor separator for ethanol fermentation **J. Membr. Sci.**, 57, 1, 21-42.

Di Iuccio, M.; Borges, C.; Alves, T. **(2002)**. Economic analysis of ethanol and fructose production by selective fermentation coupled to pervaporation: effect of membrane costs on process economics. **Desalination**, 147, 161-166.

EIA., **(1998)**. Energy information administration: international energy outlook 1998. U.S. Department of Energy, doe/eia-0484.

Garhyan, Y.P. **(2005)**. Chaotic fermentation of etanol. U.S. Patente 0170483a1. Agosto 4.

Heintz, A.; Stephan, W. (1994a). A generalized solution–diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model. **J. Membr. Sci.**, 89, 143–151.

Heintz, A.; Stephan, W. (1994b). A generalized solution–diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part II. Concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer. **J. Membr. Sci.**, 89, 153–169.

Izak, P.; Bartovska, L.; Friess, K.; Sipek, M.; Uchytíl, P. (2003). Description of binary liquid mixtures transport through non-porous membrane by modified Maxwell–Stefan equations. **J. Membr. Sci.**, 14, 293–309.

Jia, M. D.; Peinemann, K.V.; Behling, R.D. (1992). Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes. **J. Membr. Sci.**, 73, 119.

Kaseno, M.I.; Kokugan, T. (1998). Effect of product removal by a pervaporation on ethanol fermentation. **Journal of fermentation and bioengineering**, Vol. 86, No. 5, 488-493.

Kashiwagi, T.; Okabe, K.; Okita, K. (1988). Separation of ethanol from ethanol/water mixtures by plasma-polymerized membranes from silicone compounds. **J. Membrane Sci.**, 36, 353.

Li, L.; Xiao, Z.; Tan, S.; Pu, L.; Zhang, B. (1996). Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. **J. Membr. Sci.**, 243, 177.

Liang, L.; Ruckenstein, E. (1996). Pervaporation of ethanol-water mixtures through polydimethylsiloxane-polystyrene interpenetrating polymer network supported membranes. **J. Membr. Sci.**, 114, 227.

López, J.; and Lozada, H.; (2005) Obtención de etanol anhidro a partir de un proceso de destilación con adición de electrolitos. Trabajo de pregrado. Universidad Nacional de Colombia, Manizales.

Lshihara, K.; Matsui, K. (1987). Pervaporation of ethanol-water mixture through composite membranes composed of styrene-fluoroalkyl acrylate graft copolymers and crosslinked polydimethylsiloxane membrane. **J. Appl. Polym. Sci.**, 34, 437.

Mohammadi, T.; Aroujalian, A.; Bakhshi, A. (2005). Pervaporation of dilute alcoholic mixtures using PDMS membrane. **Chem. Eng. Sci.**, 60, 1875-1880.

Moreira, J.; Goldemberg, J. (1999). The alcohol program. **Energ. Policy**, 27: 229-245.

Murtagh, J. (1995). Molasses as a feedstock for alcohol production. En Lyons T.P; Kelsall, D.R.; Murtagh, J.E. (eds.) The alcohol textbook. Nottingham University Press. Nottingham, U.K. pp. 89-96.

Nakao Shin-ichi.; Saitoh Fumiyo.; Asakura Tomoko.; Toda Kiyoshi.; Shoji Kimura (1987). Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor.

J. Membr. Sci, 30, 3, 273-287.

Nagase, Y.; Mori, S.; Matsui, K. (1989). Chemical modification of poly(substituted-acetylene) IV. Pervaporation of organic liquid- water mixture through poly(l-phenyl-l-propyne)/polydimethylsiloxane graft copolymer membrane. **J. Appl. Polym. Sci.**, 37, 1259.

Nomura, M.; Tang, B.; Sin-ichi, N. (2002). Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. **Separation and Purification Technology**, 27, (1), 59-66

O'brien, D.; Craig, J. (1996). Ethanol production in a continuous fermentation membrana pervaporation system. **Appl. Microbiol. Biotechnol**, 44 (6), 699-704.

Okamoto, K.; Butsuen, A.; Tsuru, S.; Nishioka, S.; Tanaka, K.; Kita, H.; Asakawa, S. (1987). Pervaporation of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane, block-copolymer membranes. **Polym. J.**, 19, 734.

RFA. (2008). Changing the Climate Ethanol industry outlook 2008. Renewable Fuels Association. www.ethanolrfa.org/outlook2008.html

Schaetzel, P.; Vauclair, C.; Luoa, G.; Nguyen, Q. (2001). The solution–diffusion model order of magnitude calculation of coupling between the fluxes in pervaporation. **J. Membr. Sci**, 191, 103–108.

Schaetzel, P.; Bendjama, Z.; Vauclair, C.; Nguyen, Q.T. (2001). Ideal and non-ideal diffusion through polymers application to pervaporation. **J. Membr. Sci**, 191, 95–102.

Takegemi, S.; Yamada, H.; Tusujii, S. (1992). Pervaporation of ethanol/ water mixture using novel hydrophobic membrane containing polydimethylsiloxane. **J. Membr. Sci.**, 75, 93.

Tanigaki, M.; Yoskikawa, M.; Egachi, W. **(1987)**. Selective separation of alcohol from aqueous solution through polymer membrane. En Proc. 2rid. Int. Conf. Pervaporation Processes. R. Bakish (Ed.). San Antonio, Englewood. NJ. p. 126.

Ten, E.; Abadal, J.E.; Sekulić, C.R.; Chowdhury, S. R.; Blank, D.H.A. **(2003)**. Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids. **Microporous and Mesoporous Materials**, 65 (2), 197–208.

Van Baelen, D.; Van der Bruggen, B.; Van den Dungen, K.; Degreve, J.; Vandecasteele, C. **(2005)**. Pervaporation of water–alcohol mixtures and acetic acid–water mixtures. **Chem. Eng. Sci**, 60, 1583 – 1590.

Vankelecom, F.J.; Depre, D.; Beukeler, S.; Uytterhoeven, J. **(1995)**. Influence of zeolites in PDMS membranes: pervaporation of water/alcohol mixtures. **J. Phys. Chem**, 99, 13193-13197.

Verhoef, A.; Degreve, J.; Huybrechts, B.; Van Veen, H.; Pex, P.; Van der Bruggen, B. **(2008)**. Simulation of a hybrid –distillation process. **Computers & Chemical Engineering**, 32, (6), 1135-1146.

Verkerk, A.W.; Van Male, P.; Vorstman, M.A.G.; Keurentjes, J.T.F. **(2001)**. Description of dehydration performance of amorphous silica pervaporation membranes. **J. Membr. Sci.**, 193 (2), 227–238.

Wu, Y.; Zeyi, X.; Weixing, H.; Yuehua, Z. **(2005)**. Mass transfer in pervaporation of active fermentation broth with a composite pdms membrane. **Sep. Purif. Tech.**, 42 (2005) 47–53.

Xiangli, F.; Wang, W.; Yiwei, Ch.; Wanqin, J.; Nanping, X. **(2008)**. Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology. **J. Membr. Sci.**, 311, 23–33.

2. Caracterización, y desempeño de membranas para la pervaporación de soluciones etanol-agua

Introducción

La pervaporación se considera una buena alternativa a los procesos convencionales, tales como la destilación o extracción, debido a la simplicidad de operación, bajo costo de trabajo y cantidades reducidas de productos químicos necesarios. ([Kim et al., 2002](#)).

La mayoría de investigaciones en pervaporación se han dirigido a la fabricación de membranas que exhiban mejores propiedades de separación y que sean más económicas, dado que estos factores impulsaran la aplicación industrial de esta tecnología. ([Di Iluccio et al., 2002](#)). La mayoría de los polímeros comúnmente utilizados en la síntesis de membranas para pervaporación se basan en el uso de polidimetilsiloxano (PDMS) ([vane et al., 2005](#)).

Una de las limitantes de la pervaporación se encuentra en la falta de información necesaria para comprender plenamente y determinar los mecanismos de transporte ([Bettens et al., 2010](#)). En este sentido el modelo convencionalmente aceptado ha sido el de solución-difusión ([Baker et al., 2004](#)) dicho trabajo presenta limitaciones en cuanto a las predicciones obtenidas, pero una gran simplicidad para la descripción del fenómeno de transporte; otros teorías que se basan en el uso de modelos de actividad para la descripción de la solución y del modelo de Maxwell-Stefan para la descripción del transporte ([Heintz et al., 1994](#); [Izak et al., 2003](#)) se han usado, estas aun cuando poseen alta capacidad de predicción requieren una elevada cantidad de experimentos para su representación.

En el presente capítulo se muestran los fundamentos de la pervaporación y el comportamiento del modelo solución-difusión empleado para describir el transporte de la mezcla etanol/agua en la membrana. Se presentan los resultados experimentales de la pervaporación para diferentes membranas de PDMS y la validación del modelo de transporte con los datos experimentales. Finalmente se evalúa el funcionamiento de la membrana en presencia de mezclas etanol/agua /CO₂ en el sistema.

2.1. Generalidades de la pervaporación

En la pervaporación, una mezcla líquida a ser separada en sus componentes (alimentación) es puesta en contacto con un lado de la membrana; uno o varios componentes del líquido permean selectivamente a través de la misma y el

producto permeado (permeato) es removido como vapor a baja presión al otro lado de la membrana (Figura 4).

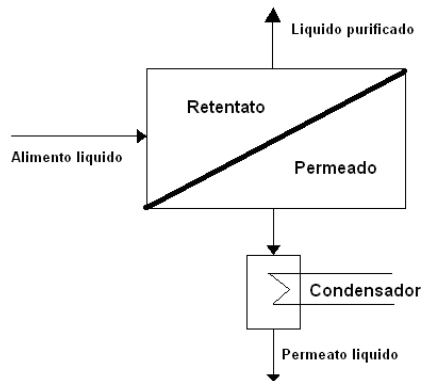


Figura 4. Esquema básico de pervaporación

La fuerza guía para esta transferencia de masa es el gradiente de potencial químico (fugacidades) entre ambos lados de la membrana. Este gradiente puede ser generado utilizando una bomba de vacío o una purga de gas inerte (normalmente aire o vapor) en el lado del permeado.

En el caso de una membrana polimérica, uno de los modelos que se puede utilizar para describir el fenómeno de transporte es el modelo de Solución-Difusión (Baker., 2004). Este supone que la sustancia se disuelve en la membrana y luego se transporta a través de la misma. Los siguientes pasos describen el modelo (Figura 5, Baker., 2004).

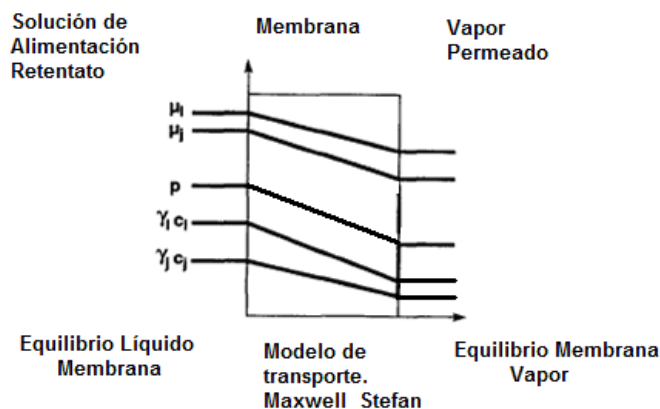


Figura 5. Transporte a través de la membrana según el modelo de solución difusión.

Adaptado de Baker., 2004

- La solución de alimentación en fase líquida, que se encuentra en el lado del retentato, entra en contacto con la membrana generándose un Equilibrio Líquido-Membrana (ELM) descrito por la igualdad de los potenciales químicos de los compuestos en la fase líquida y en la fase polimérica. Para su modelamiento se usa un modelo de actividad.
- En la membrana, el transporte se da por difusión molecular y puede ser descrito por ejemplo por el modelo de Maxwell Stefan.
- Desorción de la mezcla del polímero dándose un cambio de fase de líquido a vapor. En este punto se genera un Equilibrio Membrana-Vapor (EMV), análogo al ELM.
- El vapor llega finalmente al lado del permeado donde puede ser condensado.

Hasta la fecha, los materiales que se han utilizado para la separación por membranas de soluciones etanol-agua fueron principalmente polímeros que contienen silicio, incluyendo poli-dimetilsiloxano (PDMS) ([Okamoto et al. 1987](#), [Takegemi et al. 1992](#)) y membranas compuestas por mezclas entre material polimérico y zeolitas. El material hidrofóbico referente para la síntesis de membranas de pervaporación para soluciones acuosas con concentraciones de alcohol bajas es todavía PDMS ([Vane et al., 2005](#)).

2.2. Solubilidad experimental de soluciones etanol-agua en membranas de PDMS

Poca información se reporta en la literatura relacionada con la medición de la solubilidad de mezclas alcohólicas en membranas poliméricas de PDMS ([Heintz et al., 1994](#); [Hauser et al., 1989](#)). Para la medición de la solubilidad de una mezcla etanol- agua en PDMS se utilizó el procedimiento experimental desarrollado por [Fuertes \(2008\)](#) en el Grupo de investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías - GIANT.

2.2.1. Técnica experimental

La base del experimento es ingresar polímero en una solución etanol-agua contenida en un recipiente de volumen graduado y determinar la cantidad de sustancia que es absorbida por el polímero, tomando como referencia el cambio en altura que tendrá la mezcla alcohólica cuando el polímero este finalmente en equilibrio con la mezcla. El montaje experimental, compuesto de un tubo herméticamente sellado el cual contiene el polímero, una solución de agua con etanol, y mercurio (insoluble con la mezcla y el polímero); y una cámara fotográfica (para la determinación de la altura), se presenta en la Figura 6.

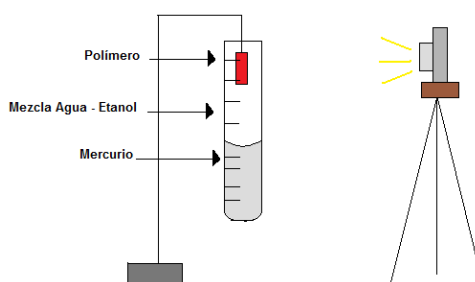


Figura 6. Esquema del equipo para las mediciones de solubilidad

Inicialmente se gira el tubo sumergiendo el polímero en el mercurio y se toma una fotografía para conocer el nivel inicial de solución. Luego se gira de nuevo el tubo a su posición inicial de forma que la solución entre en contacto con el polímero. El tubo se mantiene en esta posición hasta que se alcance el equilibrio entre el polímero y la solución (aproximadamente 6 horas, según se estableció de experimentos previos). Finalmente se gira de nuevo el tubo de manera que el polímero hinchado con solución queda sumergido al interior del mercurio, en este momento se toma una nueva fotografía de la solución de etanol-agua para determinar su altura final alcanzado el equilibrio. Conociendo la altura inicial y final de la solución es posible establecer la cantidad de solución que fue absorbida por el polímero, y teniendo la concentración inicial y final de la solución es posible establecer la fracción másica tanto del etanol como del agua al interior del polímero.

2.2.2. Resultados

El equilibrio liquido-polímero para la solución etanol-agua en la región analizada sigue una línea recta tanto para el etanol como para el agua, lo cual indica que en esta sección del equilibrio la solubilidad puede ser caracterizada por la ley de Henry (Figura 7).

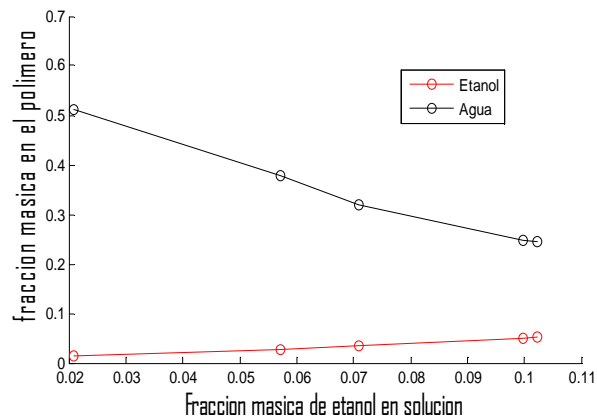


Figura 7. Resultados del Equilibrio liquido polimero para el agua y para el etanol

A una concentración de agua en el retentado del 90%, el contenido de agua en la membrana es de un 25% (figura 7), lo que indica la concentración de agua en el polímero es aproximadamente el 28% de la concentración en la fase retentado, mientras que a una concentración de etanol del 10% en el retentado en etanol el contenido de etanol en la membrana es del 5% (figura 7), lo que indica que la concentración de etanol en la membrana es 50% de la concentración en la fase retentado. Estos porcentajes de sorción indican que la membrana presenta mayor solubilidad hacia el etanol que hacia el agua, lo cual es uno de los criterios necesarios para garantizar que el factor de separación de la membrana favorezca el etanol.

2.3. Experimentos de pervaporación

El experimento de pervaporación se desarrolló para medir los flux y los factores de separación en la membrana a analizar. Dicha medición se realizó pesando la masa que se recoge en el permeato en un determinado periodo de tiempo y analizando la composición tanto de dicho permeato como del alimento evaluado. El Esquema del montaje experimental se presenta en la Figura 8. Está constituido por un tanque de alimentación termostataado de 4L que lleva el retentado a la

membrana y lo vuelve a recibir para mantener la composición y temperatura del mismo aproximadamente constante, por una membrana que permite el paso selectivo del retentato hacia el permeato, una trampa de nitrógeno que permite condensar el permeato y una bomba de vacío que aumenta la diferencia de potencial químico entre el permeato y el retentato.

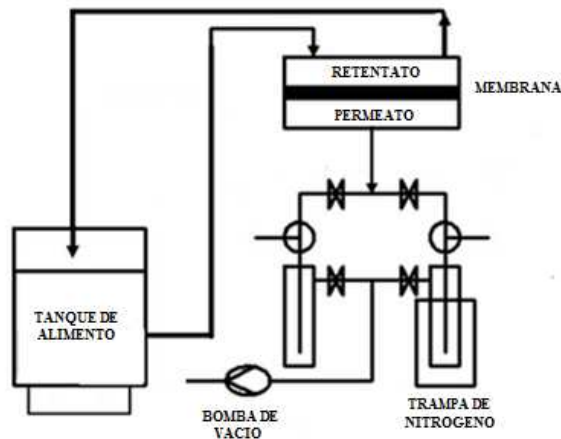


Figura 8. Configuración experimental de la pervaporación

El experimento se realiza a recirculación total del retentato al tanque de alimentación en régimen turbulento, para reducir las resistencias a la transferencia de masa. Inicialmente se alimenta la solución a analizar en el pervaporador. La temperatura de dicha solución está regulada al valor deseado por el tanque de alimentación termostatado. Al ingresar el alimento al módulo de pervaporación, éste entra en contacto con la membrana. Al otro lado de la membrana existe vacío (10mbar aprox.), lo cual promueve el transporte de material del retentato al permeato, este último pasa a unos vasos de recolección donde se condensa con nitrógeno líquido. El permeato es almacenado y posteriormente su composición es analizada por HPLC.

Los procesos de fermentación anaerobia generan como subproducto CO_2 , con el ánimo de analizar la influencia de este sobre el proceso de pervaporación se desarrollaron experimentos de pervaporación en presencia de CO_2 , dicho montaje experimental difiere del presentado en la figura 8 por un ingreso de CO_2 en la línea que conduce el retentato del baño termostatado hacia la membrana.

2.3.1. Pervaporación de etanol-agua con las membranas de PDMS

2.3.1.1. Membranas sintetizadas

Se sintetizaron sistemáticamente diferentes tipos de membranas con el fin de alcanzar altos valores de factor de separación y flux hacia el etanol. La fracción másica de etanol en el retentato se fijó en 5% w/w a una temperatura de 30°C (condiciones típicas de una fermentación alcohólica). Todas las membranas se sintetizaron sobre un soporte cerámico, con tres capas de gamma alúmina. Las condiciones de curado se mantuvieron constantes a 110°C por 20 minutos. En la Tabla 1 se describen las particularidades de cada una de ellas.

Tabla 1. Características de las membranas de PDMS sintetizadas

Sigla de referencia para cada membrana	Características de síntesis
PDMS 1	Se depositaron tres capas de PDMS. Cada capa de PDMS fue depositada justo después de curar la capa precedente.
PDMS 12	Después de haber sido usada en experimentos de pervaporación, se depositó una nueva capa de PDMS sobre la membrana PDMS 1, para un total de cuatro capas.
PDMS3	Se depositaron tres capas de PDMS; después de su curado se realizó un proceso de pos curado con etanol y se agregó una nueva capa de PDMS.
PDMS4	Se depositaron cuatro capas de PDMS, después de curar cada capa se procedió a realizar un pos curado con etanol.
PDMS5	Se depositaron tres capas de PDMS con un contenido de carbón activado del 5% en masa. Después del curado de cada capa se realizó un pos curado con etanol.
PDMS6	Se depositaron cuatro capas de PDMS, su segunda capa fue sometida a pos curado con butanol, y su tercera capa fue sometida a pos curado con etanol.
PDMS7	Sobre las capas de gamma alúmina se depositó una capa de carbón activado saturado previamente con butanol, con el propósito de mejorar el factor de separación de la membrana aprovechando la afinidad hacia el etanol del carbón activado. Sobre esta capa se depositaron tres capas de PDMS sometidas a pos curado con etanol (una capa de carbón activado y tres capas de PDMS).
PDMS72	Pasados cinco días después de la primera evaluación de la membrana PDMS7 en experimentos de pervaporación, la misma se evaluó una vez más, para establecer la variación de sus propiedades con el tiempo.

2.3.1.2. Descripción matemática del transporte de la mezcla etanol-agua a través de una membrana polimérica de PDMS

La deducción del modelo matemático de transporte a través de la membrana se presenta en el [anexo A](#). El modelo se desarrolló usando la ley de Henry para la descripción de la solubilidad de la mezcla etanol/agua en la membrana (tal como lo indican los experimentos de solubilidad en el polímero) y la teoría de Maxwell-Stefan para la descripción del transporte en la membrana (Ecuaciones 7 y 8).

$$J_w = p_{wr} \cdot K_1 \cdot \exp\left(\frac{K_2}{T}\right) \quad (7)$$

$$J_{eta} = p_{etar} \cdot \exp\left(K_3 + \frac{K_4}{T}\right) \cdot \left(1 + J_w \exp\left(K_5 + \frac{K_6}{T}\right)\right) \quad (8)$$

Donde las constantes del modelo quedan definidas de la siguiente forma:

$$K_1 = \frac{D_w^{efo} H_w^o}{L} \quad K_2 = \frac{Q_w - E_{DwM}}{R} \quad K_3 = \ln\left(\frac{D_{etaM}^o H_{eta}^o}{L}\right) \quad K_4 = \frac{Q_{eta} - E_{DetaM}}{R} \quad K_5 = \ln\left(\frac{L}{D_{etaw}^o \cdot C_{TO}}\right)$$

$$K_6 = \frac{E_{DetaW}}{R} \quad p_{wr} = p_w^{vret} \cdot \gamma_w \cdot x_w^{ret} \quad p_{etar} = p_{eta}^v \cdot \gamma_{eta} \cdot x_{eta}$$

El flux de agua y etanol son proporcionales al potencial químico en el retentato, su dependencia a la temperatura sigue una tendencia tipo Arrhenius (ecuaciones 7 y 8). La ecuación (8) indica que el flux de etanol se ve influenciado por el arrastre del agua.

Las constantes K_1 , K_3 y K_5 relacionan el estado estándar del modelo de solución-difusión, la constante K_1 debe ser siempre positiva, la constante K_3 y K_5 al ser el resultado de un logaritmo natural pueden tomar valores positivos o negativos. Las constantes K_2 y K_4 relacionan la energía de activación de la membrana, su signo indica la magnitud de la energía de activación de solubilidad con respecto a la energía de activación de difusión.

La obtención de las seis constantes propuestas en el modelo matemático ([ecuaciones 7 y 8](#)), para cada ciclo de experimentos, se consiguió minimizando la desviación entre los datos predichos por el modelo y cuatro puntos experimentales (obtenidos a diferentes concentraciones de etanol y temperaturas, a saber: 5% y 25°C; 10% y 25°C; 5% y 40°C; y 10% y 40°C), dichos datos representaban cuatro flux de agua y cuatro flux de etanol, sumando un total de ocho valores conocidos siendo solo seis las constantes a evaluar, el sistema se encontraba especificado. La minimización consistía en asumir unas constantes del modelo y realizar la predicción de los resultados experimentales con estas, se evaluaba la diferencia entre los datos predichos por el modelo y los resultados experimentales y basados

en este resultado se realizaba una nueva predicción de constantes a evaluar, la minimización se detenía cuando la diferencia entre datos experimentales y datos predichos era inferior a una tolerancia. Como valores de inicio para este algoritmo se tomaron números aleatorios. Como herramienta de minimización se uso la función `fminsearch` de Matlab 7.

2.3.1.3. Determinación de la región de operabilidad de los experimentos de pervaporación

La región de operabilidad se entiende, como la región de condiciones en las cuales el modelo matemático de pervaporación será ajustado. Sólo se puede garantizar la exactitud del modelo predicho dentro de la región de operabilidad seleccionada. Los principales parámetros que afectan el flux de etanol y agua a través de la membrana son: la concentración de etanol en el retentato y la temperatura del mismo. Es en la variación de estas condiciones donde se establece la región de operabilidad.

El rango de concentraciones evaluadas en el retentato es del 5% w/w hasta el 10% w/w en etanol dado que éstas son las concentraciones usuales de etanol que se obtienen después de una fermentación alcohólica convencional (Andrade et al., 2005). De igual forma, el intervalo de temperaturas seleccionado abarca desde los 25°C hasta los 40°C, debido a que es en este intervalo de temperatura donde se ubican por lo general los procesos de fermentación para la producción de etanol.

2.3.2. Resultados

2.3.2.1. Pruebas de pervaporación

La Figura 9 presenta los resultados de una medición experimental del flux de pervaporación usando la membrana de PDMS1 en función del tiempo, a un retentado del 5% w/w, para diferentes valores de temperatura constante dentro del rango de operabilidad. Como se observa en esta figura, el pervaporador presenta un mayor flux en los primeros minutos, después de los cuales, tiende a hacerse estable. Para la medición de flux a través de la membrana, se tomaron los tres últimos puntos ubicados en esta región de estabilidad; teniendo el flux total y determinando la fracción másica en el permeato mediante HPLC se realiza un balance de materia, de donde se puede establecer el flux de etanol y agua a través de la membrana.

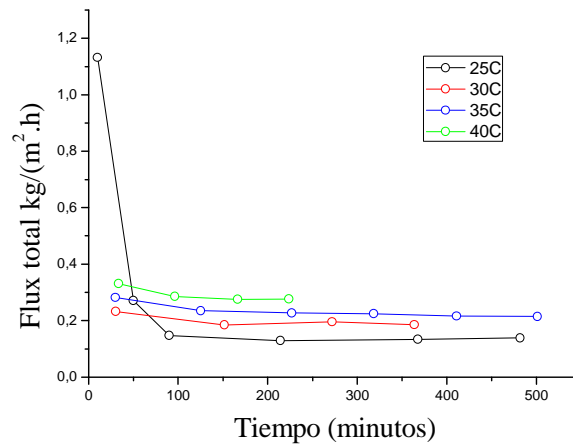


Figura 9. Flux total a través de la membrana PDMS1 en función del Tiempo para diferentes temperaturas a una concentración de retentado del 5% w/w

Para el análisis de los datos experimentales de pervaporación se usaron dos criterios de análisis de datos:

El porcentaje de error experimental: este criterio da una medida de la exactitud con la que se desarrolló el experimento. (ecuación 9).

$$\%ERROR_{EXP} = MAX \left(\frac{\text{desviacion estandar}}{\text{experimental}} \right) \quad (9)$$

El porcentaje de desviación: analiza la capacidad del modelo matemático de representar los datos experimentales (ecuación 10).

$$\%Desviacion = \frac{\text{Dato experimental} - \text{Dato predicho por modelo}}{MAX (\text{Dato experimental})} \quad (10)$$

En el equipo experimental de pervaporación (figura 8) se instalaron las diferentes tipos de membranas a analizar (Tabla 1), para cada una de estas se tomaron muestras de masa recogida en los condensadores de permeato hasta alcanzar mínimo un gramo recolectado de dicha muestra. Los Análisis finales para determinar la concentración de cada punto fueron realizados por medio de HPLC.

La Figura 10 presenta los resultados de permeabilidad hacia el etanol y factor de separación para las membranas sintetizadas.

Todas estas membranas fueron analizadas a una temperatura constante de 30 C y 5 % en masa de etanol en el retentato.

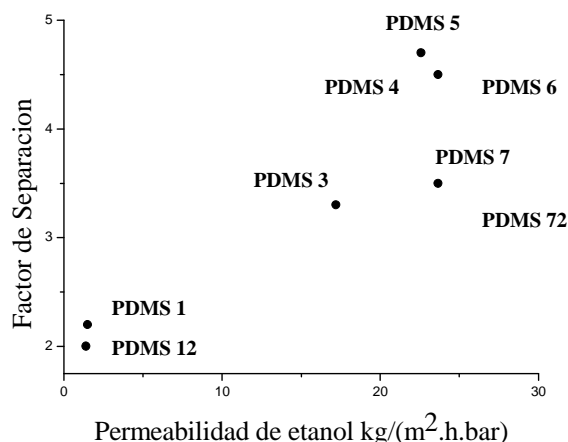


Figura 10. Flux y factor de separaciones de las diferentes membranas sintetizadas

Entre las membranas con menor flux y factor de separación se encuentra la PDMS 1 y PDMS 12 (la reducida diferencia entre sus flux y factores de separación, además de la baja cantidad de experimentos realizados no permite emitir una conclusión acerca de la diferencia entre ambas membranas). El efecto de pos-curado aumenta tanto el flux como el factor de separación en la membrana, tal como lo evidencian las membranas PDMS 3, PDMS 4, PDMS 5 y PDMS 6. Este efecto se debe a que el pos-curado de una capa ya depositada, aumenta el espacio en el que la membrana se puede expandir por lo cual promueve un aumento en el flux. La similitud entre las características de la membrana PDMS 4 y PDMS 6, evidencian que el pos-curado puede ser realizado con una solución de etanol agua o con butanol, generando resultados similares, dicho efecto se debe a que ambas soluciones poseen la capacidad de expandir la membrana y por consiguiente permiten el aumento del espacio entre varias capas de membrana. La membrana PDMS 5 muestra que un contenido de carbón activado, favorece ligeramente el factor de separación de la misma. En virtud de sus características, se seleccionó la membrana PDMS5 para realizar estudios posteriores. Para comparar el efecto del pos curado en las membranas de PDMS, se selecciono también la membrana PDMS1.

2.3.2.2. Ajuste del modelo matemático propuesto a los datos experimentales

Los valores constantes obtenidas del ajuste de las ecuaciones 7 y 8 con los datos experimentales para las diferentes membranas de PDMS se presentan en la Tabla 2

Tabla 2. Constantes del modelo predichas por la minimización para los diferentes experimentos

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
PDMS1	1.77	211.37	-47.5	5924.8	30.2	73.2
PDMS5	12.3	211.37	-47.1	5170.3	33.2	72.1
PDMS5 con CO₂	2.09	778.43	-42.7	3951.1	29	118.37

Comparado las constantes presentadas en la Tabla 2 para la PDMS1 y PDMS5, se observa que sólo el valor de la constante K_1 se ve alterado de forma significativa; debido a que dicha constante se relaciona con el transporte de agua a través de la membrana, esto sugiere que el procedimiento de pos-curado en la membrana de PDMS genera un aumento en el flujo de agua a través de la membrana y esto promueve un efecto de arrastre que aumenta el flujo de etanol. Las predicciones del flux por componente entregadas por el modelo, usando los parámetros correlacionados de la Tabla 2 (tendencia continua), se representan junto a los datos experimentales (círculos) en las figuras 11 a 14, con propósitos de comparación.

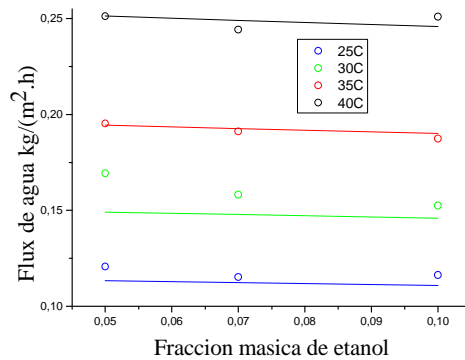


Figura 11. Flux de agua a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentato, para la membrana PDMS1

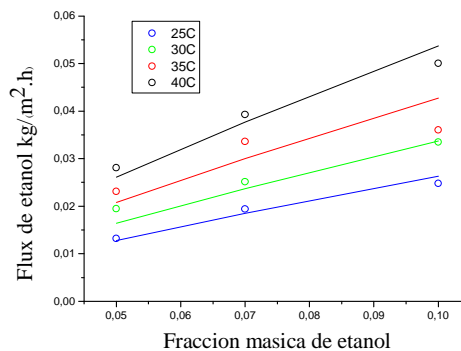


Figura 12. Flux de etanol a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentato para la membrana PDMS1

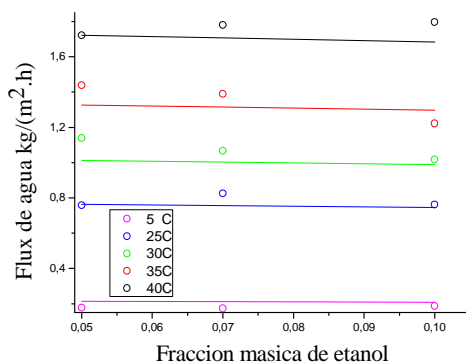


Figura 13. Flux de agua a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentado, para la membrana PDMS5

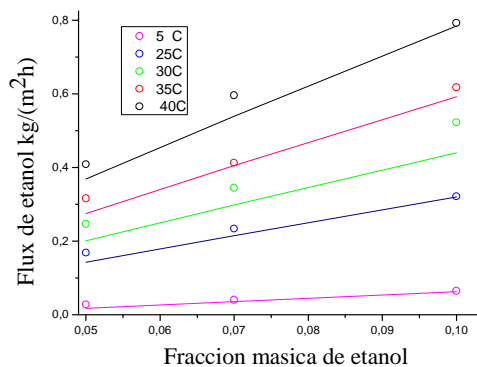


Figura 14. Flux de etanol a través de la membrana en función de la Fracción másica de etanol en el retentado, para la membrana PDMS5

Mayores concentraciones de agua y etanol en el retentado y altas temperaturas en el mismo, presentan mayor flux de agua y etanol a través de la membrana ([figuras 11, a 14](#)), lo cual se debe principalmente al aumento en la fuerza guía en la pervaporación. Las tendencias para el etanol en todas las figuras poseen más pendiente que para el agua dado que un aumento en un 5% de etanol en una solución constituida principalmente por agua, representa un mayor aumento en el potencial químico del etanol que una reducción en el potencial químico del agua. El aumento en el flux de agua y de etanol provocado por aumentar la temperatura 5°C en el alimento, es mayor a altas temperaturas que a bajas temperaturas. Este efecto es provocado principalmente por la diferencia de proporción en las fugacidades, en ambos intervalos de temperatura.

El flux de agua observado para la PDMS5 es aproximadamente siete veces superior al observado para la PDMS1, mientras que el flux de etanol es aproximadamente 14 veces superior al observado para la PDMS1. De esto se

concluye que el pos curado aumenta el flux y el factor de separación a través de la membrana para todo el rango de temperaturas y concentración analizado.

Con la información representada en las Figuras 11 a 14, se calculó el máximo porcentaje tanto del error experimental como el de desviación con las ecuaciones (8) y (9), los resultados se resumen en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Evaluación de la precisión experimental y el ajuste al modelo matemático para el flux de agua

Experimento	Máximo porcentaje de error experimental	Máximo porcentaje de desviación
PDMS1	6.63% (20°C y 10% másico en etanol)	8.02% (30°C y 5% másico en etanol)
PDMS5	4.35% (25°C y 10% másico en etanol)	7.04% (30°C y 5% másico en etanol)

Tabla 4. Evaluación de la precisión experimental y el ajuste al modelo matemático para el flux de etanol

Experimento	Máximo porcentaje de error experimental	Máximo porcentaje de desviación
PDMS1	12.19% (25°C y 7% másico en etanol)	13.54% (35°C y 10% másico en etanol)
PDMS5	9.2% (25°C y 5% másico en etanol)	10.5% (30°C y 10% másico en etanol)

De las Tablas 3 y 4 se puede concluir que las mediciones experimentales de flux de etanol son menos precisas que las de flux de agua, este efecto se explica teniendo en cuenta que la volatilidad del etanol es más alta que la del agua, lo cual dificultaba la conservación de las muestras. Los mayores porcentajes de error en la descripción del flux de etanol explican porque el modelo predice de mejor manera el flux de agua que el de etanol, tal como lo indican los máximos porcentajes de desviación.

2.3.2.3. Efecto del CO₂ en el flux de etanol y agua a través de la membrana PDMS5

Los procesos de fermentación anaerobia generan como subproducto CO₂. Con el ánimo de averiguar si las moléculas de CO₂ alteran el flux y la factor de separación de la membrana en la pervaporación al interior de en un sistema integrado de fermentación pervaporación (dicha hipótesis establecería que el CO₂ genera un aumento en el flux ya sea de agua o etanol a través de la membrana), se realizó una comparación entre los flux obtenidos por la membrana PDMS5 en presencia y ausencia de CO₂ en el alimento (cabe destacar que no se hallaron investigaciones asociadas con dicho estudio). Para lograrlo se saturó la solución etanol/agua con CO₂ usando una corriente de CO₂ puro de 170 cm³/min. (flujo máximo producido por una fermentación a las condiciones del experimento). Los datos experimentales de pervaporación en la membrana PDMS5 en presencia de CO₂ (círculos, Figuras 15 y 16), se compararon con los datos experimentales de pervaporación en la membrana PDMS5 en ausencia de CO₂ (triángulos, Figuras 15 y 16).

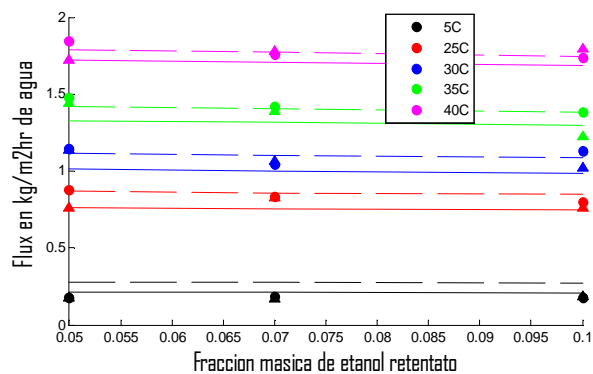


Figura 15. Comparación entre el flux de agua en presencia de CO₂ (círculos) con el flux de agua en ausencia de CO₂ (triángulos). (Línea continua, predicciones del modelo sin CO₂, línea punteada predicciones del modelo con CO₂)

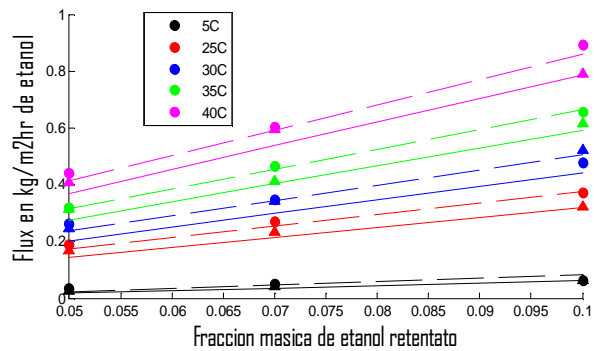


Figura 16. Comparación entre el flux de etanol en presencia de CO₂ (círculos) con el flux de etanol en ausencia de CO₂ (triángulos). (Línea continua, predicciones del modelo sin CO₂, línea punteada predicciones del modelo con CO₂)

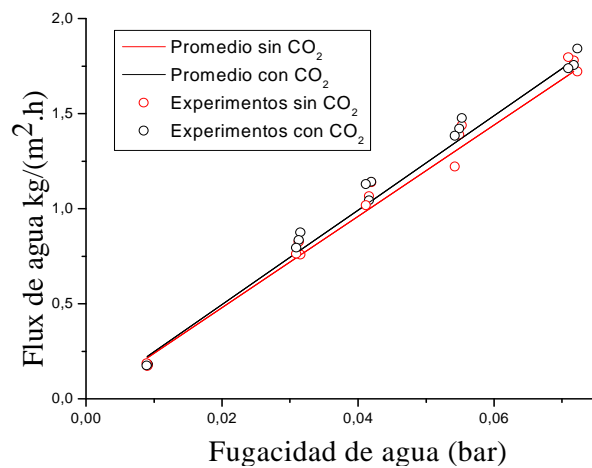


Figura 17. Flux de agua (kg/m²·h) en función de la Fugacidad de agua en el retentato (bar). PDMS5. Negro; datos en presencia de CO₂ (círculos datos experimentales, línea continua tendencia), Rojo; datos sin CO₂ (círculos datos experimentales, línea continua tendencia)

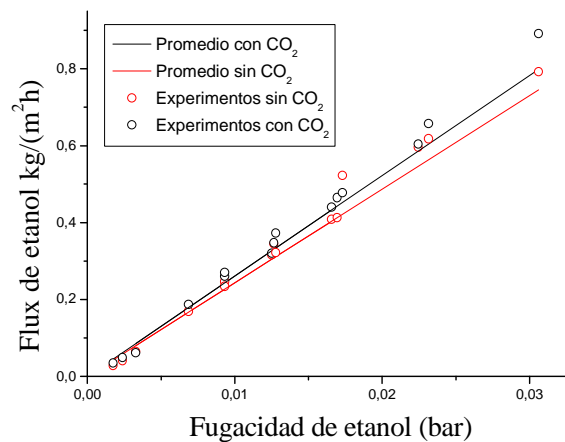


Figura 18. Flux de etanol ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) en función de la Fugacidad de etanol en el retentato (bar). PDMS5 Negro; datos en presencia de CO_2 (círculos datos experimentales, línea continua tendencia), Rojo; datos sin CO_2 (círculos datos experimentales, línea continua tendencia)

La máxima desviación entre datos con y sin CO_2 que se presenta en la [Figura 15](#) es de 6.94% (5% en etanol 40C), mientras que la máxima desviación de la [Figura 16](#) es de 11.14% (10% en etanol 40C), [la figura 17 y 18](#) presentan claramente que la presencia de CO_2 promueve el flux a través de la membrana para la mayoría de los datos analizados, dicho efecto se debe a un efecto de arrastre de maxwell stefan promovido por el paso de CO_2 a través de la membrana.

Con el ánimo de duplicar el CO_2 disuelto en la mezcla de alimentación, se evaluó la pervaporación a 5°C , sin embargo no se evidenció ningún efecto promovido por la presencia del CO_2 . En un posterior experimento se repitió la pervaporación a una concentración del 10% en etanol a una temperatura de 40°C aumentando el flujo de CO_2 a $600\text{cm}^3/\text{min}$ (máximo valor permisible para seguridad del equipo experimental), pretendiendo aumentar el efecto observado previamente ante la presencia de CO_2 , sin embargo no se notó ninguna diferencia entre los flux obtenidos previamente usando un flujo de CO_2 a $170\text{cm}^3/\text{min}$.

2.4. Comparación entre membranas sintetizadas y membranas reportadas en la literatura

Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo son comparados con datos reportados en la literatura. Estos últimos se encuentran detallados en el [Anexo B](#). Se toman como variables de comparación el factor de separación y la permeación de etanol ([Figura 19](#)).

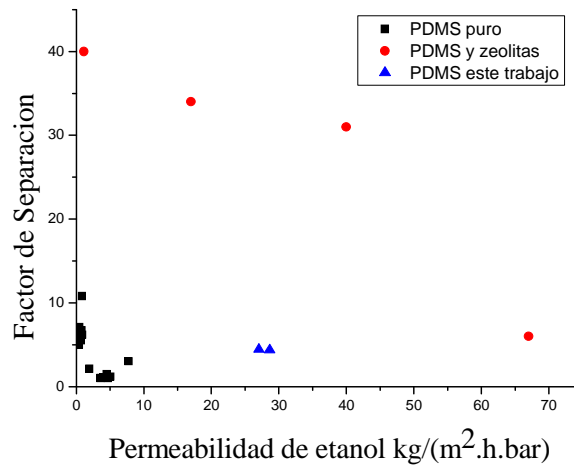


Figura 19. Relación de Permeabilidad de etanol y Factor de separación, Comparación entre los datos experimentales del presente proyecto y datos reportados en la literatura: PDMS5 triángulos Azules, Diferentes membranas de PDMS puro cuadrados negros, Diferentes membranas de PDMS con zeolita círculos rojos. Para la referencia de los datos tomados de la literatura ver Anexo B

La mayor pureza y permeabilidad al etanol a nivel experimental se obtuvo con la membrana de PDMS pos-curada (PDMS5, triángulos azules). La membrana PDMS5 posee un factor de separación similar a las membranas de PDMS puro halladas en la literatura (cuadrados negros) sin embargo posee una permeabilidad de etanol seis veces superior. Las membranas que están constituidas por una combinación de PDMS y componentes cerámicos, poseen el mayor flux reportado en la literatura y un factor de separación superior a la membrana PDMS5. Entre las membranas aquí comparadas, la membrana con una mejor combinación de permeabilidad de etanol y factor de separación es la reportada por Chang et al. (2004) (Permeabilidad: 40 kg/(m².h.bar) y factor de separación: 31), quienes sintetizaron una membrana de copolimero de PDMS con fosfato de ester sobre sustrato de PVDF.

2.5. Conclusiones

En esta investigación se sintetizaron membranas de PDMS con diversas condiciones de fabricación. Fueron probadas experimentalmente 5 técnicas de deposición de membranas: sin poscurado, con poscurado empleando mezclas etanol/agua, con poscurado empleando butanol, depositando una mezcla de PDMS y carbón activado con poscurado e inmovilizando una capa de carbón activado entre capas poscuradas de PDMS.

Las diferentes membranas sintetizadas fueron evaluadas en la pervaporación de mezclas etanol/agua. La membrana de mejor rendimiento fue la de PDMS con poscurado y contenido de carbón activado, presentando un factor de separación de 4.9 y una permeabilidad de $32 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{bar})$. Esta membrana posee un factor de separación similar a la mayoría de membranas de PDMS puro halladas en la literatura, sin embargo posee una permeabilidad de etanol seis veces superior. Al comparar esta membrana con otras membranas presentadas en la literatura usadas para remoción de etanol, la membrana de PDMS aquí sintetizada presenta una alta permeabilidad pero un factor de separación media.

Se desarrolló un modelo para predecir el transporte de la mezcla etanol/agua a través de membranas de PDMS, según la teoría de la ley de Henry y el modelo de Maxwell-Stefan, el modelo matemático obtenido describe el comportamiento de la membrana con una máxima desviación del 10.5%.

Se evaluó el funcionamiento de la membrana en presencia de mezclas etanol/agua /CO₂ en el sistema, con el propósito de identificar una posible mejora en el proceso de separación de la mezcla por un efecto de arrastre ocasionado sobre las moléculas de etanol por el transporte del CO₂ a través de la membrana. La presencia de CO₂ en el retentato aumenta ligeramente tanto la permeabilidad hacia el etanol y como la permeabilidad hacia el agua de la membrana evaluada.

Nomenclatura

R	Constante universal de los gases (J/mol.K)
L	Espesor de la membrana (m)
J_{eta}	Flux de etanol a través de la membrana (Kg/m ² hr)
J_w	Flux de agua a través de la membrana (Kg/m ² hr)
γ_{eta}	Coefficiente de actividad del etanol en el retentato
x_{eta}^{ret}	Fracción molar del etanol en el retentato
P_{wr}	Fugacidad de agua en el retentato (bar)
P_w^{vret}	Presión de vapor de agua en el retentato (bar)
γ_w	Coefficiente de actividad del agua en el retentato
x_w^{ret}	Fracción molar de agua en el retentato
P_{wp}	Fugacidad del agua en el permeato (bar)
P_{etap}	Fugacidad del etanol en el permeato (bar)
D_{eta}^{ef}	Difusividad efectiva del etanol en la membrana (m ² /s)
D_w^{ef}	Difusividad efectiva del agua en la membrana (m ² /s)
H_{eta}^o	Constante de Henry del etanol en la membrana (kg/m ³ bar)
H_w^o	Constante de Henry del agua en la membrana (kg/m ³ bar)
Q_{eta}	Calor de solubilidad del etanol en la membrana (J/mol)
Q_w	Calor de solubilidad del agua en la membrana (J/mol)

$E_{D_{etM}}$	Energía de activación de difusión del etanol en la membrana (J/mol)
$E_{D_{wM}}$	Energía de activación de difusión del agua en la membrana (J/mol)
$E_{D_{etw}}$	Energía de activación de difusión del etanol en el agua (J/mol)
X	Fracción molar en el Retentato
Y	Fracción molar en el permeato

Bibliografía

Andrade P.; Prado O. (2005). Manual de prácticas de laboratorio de operaciones unitarias III. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Baker, R. W. (2004) Membrane Technology and Applications; 2nd Ed; John Wiley & Sons.

Bettens B.; Verhoef A.; Veen H.; Vandecasteele C.; Degève J.; , Bruggen. B. (2010). Pervaporation of binary water–alcohol and methanol–alcohol mixtures through microporous methylated silica membranes: Maxwell–Stefan modeling. **Computers & Chemical Engineering**. In press.

Chang, C.-L.; Chang, M.-S. (2004) Preparation of multi-layer silicone/PVDF composite membranes for pervaporation of ethanol aqueous solutions. **J. Membr. Sci.** 238, 117.

Di Iluccio, M.; Borges, C.; Alves, T. (2002). Economic analysis of ethanol and fructose production by selective fermentation coupled to pervaporation: effect of membrane costs on process economics. **Desalination**, 147, 161-166.

Fuertes, A. (2008). Síntesis de membranas poliméricas para remoción de componentes orgánicos volátiles. Trabajo de pregrado. Universidad Nacional de Colombia, Manizales.

Hauser, J.; Reinhardt, G.; Stumm, F.; Heintz, A. (1989). Non-Ideal solubility of liquid mixtures in poly(vinyl alcohol) and its influence on pervaporation. **J. Membr. Sci.**, 47, 261-276.

Heintz, A.; Stephan, W. (1994) A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part 1. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model. **J. Membr. Sci.** 89, 143-151.

Izak, P.; Bartovska, L.; Friess, K.; Sipek, M.; Uchytíl, P. (2003). Description of binary liquid mixtures transport through non-porous membrane by modified Maxwell–Stefan equations. **J. Membr. Sci.** 14, 293–309.

Kim, H.J.; Nah, S.S.; Min, B.R.; (2002). A new technique for preparation of PDMS pervaporation membrane for VOCs removal. **Advanced in Environmental Research** 6, 255–264.

Okamoto K., A. Butsuen, S. Tsuru, S. Nishioka, K. Tanaka, H. Kita and S. Asakawa, (1987) Pervaporation of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane block-copolymer membranes. **Polym. J.**, 19, 734.

Peters T.A.; Fontalvo J.; Vorstman M.A.G.; Keurentjes J.T.F. (2004). Design directions for composite catalytic hollow fibre membranes for condensation reactions. **Chemical Engineering Research and Design**, 82, 2, 220-228

Takegemi, S.; Yamada, H.; Tusujii, S. (1992) Pervaporation of ethanol/ water mixture using novel hydrophobic membrane containing polydimethylsiloxane. **J. Membr. Sci.** 75, 93.

Vane, L. (2005) A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes, **J. Chem Technol Biotechnol.** 80, 603–629.

Xiangli, F.; Wang, W.; Yiwei, C.; Wanqin, J.; Nanping, X. (2008) Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology. **J. Membr. Sci.** 311, 23–33.

3. Análisis del desempeño de fermentadores de membrana

Introducción

Convencionalmente la fermentación alcohólica presenta tolerancia hacia el etanol hasta concentraciones del 12%v/v ([Andrade et al., 2005](#)). La recuperación del etanol a estas condiciones por tecnologías de separación convencionales como la destilación requiere de altos consumos energéticos. La pervaporación promete vencer esta limitación dada su capacidad de recuperación de etanol de corrientes diluidas ([Vane et al., 2005](#)). Estas razones han impulsado la idea de desarrollar un sistema de fermentación integrado con pervaporación aplicado en la producción de etanol.

La mayoría de investigaciones dirigidas al desarrollo de este concepto se han concentrado en la evaluación experimental de la fermentación integrada con pervaporación, ([Nakao et al. 1987](#); [Kaseno et al. 1998](#); [Nomura et al. 2002](#)). Por tal razón, la mayoría de consideraciones a tener en cuenta en el diseño de un SFP han sido producto de la observación empírica, solo algunos autores ([Cho et al. 1991](#), y [Staniszewski et al., 2007](#), entre otros), han desarrollado modelos semiempíricos para la descripción de sus experimentos. En este sentido existe la necesidad de desarrollar herramientas de simulación que permitan a futuro determinar condiciones óptimas de operación con un mínimo de experimentos.

En cuanto a la estabilidad del sistema integrado solo algunos autores como [Nakao et al. \(1987\)](#) y [Cho et al. \(1991\)](#) han logrado estabilizar el sistema por largos periodos de tiempo. Los estudios de simulación en esta área son también escasos ([Garhyan et al., 2003](#), y [Mahecha-Botero et al., 2005](#)).

El presente capítulo desarrolla un análisis de bifurcación de un sistema integrado de fermentación-pervaporación (SFP del inglés "*Simultaneous Fermentation and Pervaporation*") para la producción de etanol, con el propósito de establecer el número de estados estables que posee el sistema en función de la variación de sus parámetros y condiciones de operación. Bajo la guía de dicho resultado son simuladas tres configuraciones del SFP en estado transitorio: por lotes, continuo y continuo con pervaporación oscilatoria. Estas configuraciones fueron comparadas entre sí y con el sistema de fermentación convencional.

3.1 Modelo matemático de un reactor de fermentación y pervaporación integrados

En esta sección se presentan las ecuaciones que describen los balances de materia en un reactor de fermentación integrado con un proceso de pervaporación (SFP). El esquema del equipo se presenta en la Figura 20, este consta de una entrada y dos corrientes de salida correspondientes al permeato de la unidad de pervaporación y al flujo de salida de fermentación convencional.

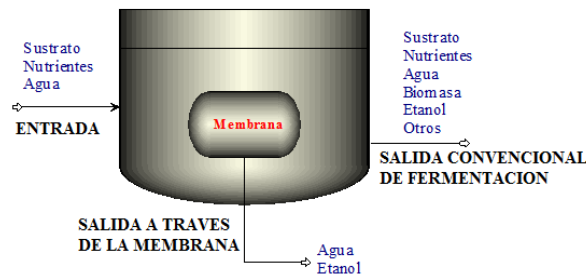


Figura 20. Configuración del fermentador de membrana a analizar (SFP)

El balance de microorganismos (ecuación 11) en el SFP (Figura 20) contiene el término de generación que depende exclusivamente de la tasa de crecimiento microbiano (Anexo C), y los caudales de alimentación y remoción de éstos del SFP. Puesto que los microorganismos son retenidos por la membrana no se incluye permeación alguna, Por lo tanto en el balance no existe salida de microorganismos a través de la membrana. El balance de sustrato (ecuación 12) es similar a la ecuación (11) pero la generación relaciona el consumo de sustrato por mantenimiento y crecimiento celular (Anexo C).

$$\frac{dM_x}{dt} = G_b \cdot V + M_{ex} - Q_s \cdot w_x \quad (11)$$

$$\frac{dM_s}{dt} = -G_s \cdot V + M_{es} - Q_s \cdot w_s \quad (12)$$

En la ecuación 13 se presenta el balance de materia para el etanol. La ecuación tiene en cuenta la generación relacionada con el crecimiento y mantenimiento celular (Anexo C), los caudales de entrada y salida, y la remoción a través de la membrana. El balance de agua es similar al de etanol pero no incluye generación (ecuación 14).

$$\frac{dMp}{dt} = Gp \cdot V + Mep - Qs \cdot wp - Np \cdot Ap \quad (13)$$

$$\frac{dMa}{dt} = Mea - Qs \cdot wa - Na \cdot Ap \quad (14)$$

El modelo matemático anteriormente descrito es general y aplica para cualquier configuración del reactor. En particular, cuando el sistema a modelar es un SFP continuo con salida convencional, todos los términos anteriormente descritos deben ser considerados. Para un SFP por lotes, los caudales de entrada (Q) y salida (Me) se hacen nulos. Cuando se modela el SFP continuo y oscilatorio (la membrana funciona sólo por periodos regulares de tiempo) el caudal de salida (Q) es nulo aun cuando la entrada se conserva.

3.2 Análisis de bifurcación de un sistema de fermentación y pervaporación integrados

Un sistema integrado de fermentación y pervaporación puede tener varios estados estacionarios de operación, donde cada uno de ellos determinará diferentes niveles de rendimiento y productividad. Dicha multiplicidad de estados estacionarios se ha relacionado principalmente con la inhibición por producto (Jobses et al., 1985). Mediante un análisis de bifurcación es posible establecer éstas condiciones estacionarias de operación. En esta sección se aplica un análisis de bifurcación para un sistema SFP y se analiza el efecto de la tasa de dilución, la selectividad de la membrana y la concentración de alimentación sobre los estados estacionarios. El análisis de bifurcación se realiza con base en la cinética propuesta por Jobses et al., 1985 y 1986 (Anexo C), dado que esta fue correlacionada de datos experimentales de estado estacionario de fermentación. La solución del modelo de bifurcación se obtiene igualando a cero las ecuaciones 11 a 14 para diferentes condiciones de operación como área de membrana, tasa de dilución de entrada, concentración de entrada y selectividad. El caudal de salida (Me) se ajusta para mantener el volumen del reactor constante. La tasa de dilución, el área relativa y la selectividad están definidas en las ecuaciones (15), (16) y (17):

$$D = \left(\frac{Q}{V} \right) \quad (15)$$

$$A = \left(\frac{Ap}{V} \right) \quad (16)$$

$$S = \left(\frac{Np}{Na} \right) \quad (17)$$

Este sistema de ecuaciones se resolvió usando un algoritmo de Newton-Raphson multivariable. El flux de agua de la membrana se mantuvo constante e igual a $0.5\text{kg/m}^2\cdot\text{hr}$, (valor típico en membranas de PDMS). El resto de parámetros usados se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones usadas en las simulaciones

Parámetro evaluado	Condiciones ingresadas				
	Figuras donde se presenta el análisis de bifurcación		Tasa de dilución h^{-1}	Selectividad	Concentración de sustrato de alimentación (g/L)
	Concentración de sustrato	Concentración de producto			
Variación Tasa de dilución h^{-1}	21a	21b	(0.005 a 0.05)	2	150
Variación selectividad	22a	22b	0.005	(0.25 a 2)	150
Variación concentración de sustrato de alimentación (g/L)	23a	23b	0.005	2	(150 a 250)

Nota: Las figuras con subíndice a muestran el efecto en la concentración de sustrato ante el parámetro evaluado. Las figuras con subíndice b muestran el efecto en la concentración de producto ante el parámetro evaluado.

La Figura 21 presenta las concentraciones de sustrato (Figura 21a) y producto (Figura 21b) en el estado estacionario en función del área relativa para diferentes niveles de dilución.

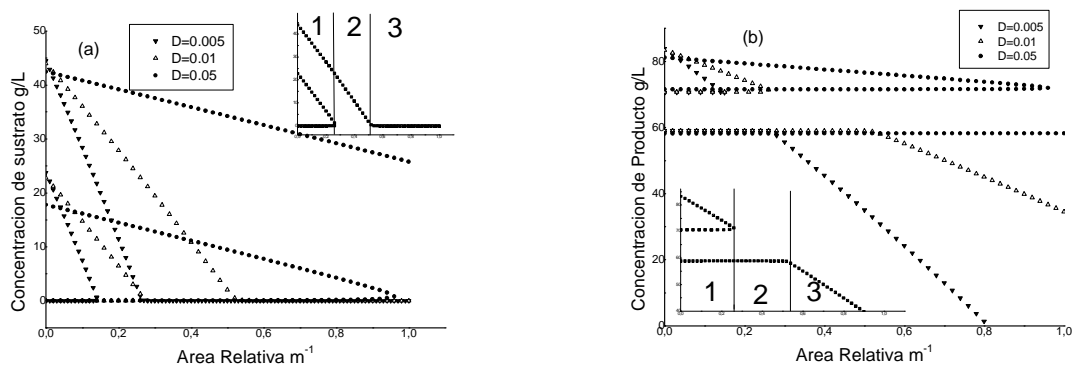


Figura 21. Comportamiento del análisis de bifurcación ante una variación de tasa de dilución. Concentración de sustrato en el fermentador en función del área relativa (a) y concentración de producto en el fermentador en función del área relativa (b)

Para cada tasa de dilución se pueden diferenciar tres regiones en el diagrama de bifurcación, tal y como se muestra en el recuadro de la parte superior de la Figura 21a (correspondiente a una tasa de dilución de 0.01). Una primera región es de bajo grado de hibridación (área relativa de 0 a $0.23m^{-1}$, sección 1 en el recuadro superior de la Figura 21a) y presenta tres estados estacionarios. Tal multiplicidad es análoga a la que se presenta en un sistema de fermentación convencional que carece de membrana, lo que indica que a bajas áreas de membrana, la presencia de la membrana no altera de forma significativa el análisis de bifurcación (similarmente reportado por Mahecha-Botero et al., 2005). La segunda región (área relativa de 0.24 a $0.52m^{-1}$, sección 2 en el recuadro superior de la Figura 21a) posee un solo estado estacionario, donde el consumo de sustrato aumenta con el área relativa de la membrana en el sistema mientras que la concentración de producto permanece constante (sección 2 en el recuadro inferior de la Figura 21b). Este efecto indica que la productividad al interior del SFP aumenta debido a la reducción de la inhibición por producto, sin embargo el área relativa de membrana no es lo suficientemente alta como para reducir la concentración de etanol al interior del SFP. Existe una tercera región de bifurcación (áreas relativas por encima de $0.52m^{-1}$, sección 3 en el recuadro superior Figura 21a) que se caracteriza por tener un solo estado estacionario, siendo el valor de la concentración de sustrato cercano a cero y una concentración de producto que se reduce con el aumento del área relativa de membrana. Este efecto indica que después de alcanzar un máximo de productividad (inicio de la tercera región de bifurcación) un aumento en el área relativa de membrana permite una reducción en la concentración de producto al interior del SFP.

Un aumento en la tasa de dilución del sistema, aumenta el tamaño de las regiones de bifurcación (Figura 21), lo cual se explica dado que un mayor flujo de

alimentación de sustrato al sistema requiere una mayor área relativa de membrana para la remoción del etanol producido.

En la práctica es recomendable trabajar un SFP ubicado en la tercera región de bifurcación, dado que en la primera región existen múltiples estados estacionarios dificultando la capacidad de control del SFP, la segunda región de bifurcación posee un solo estado estacionario ubicado a altas composiciones de sustrato, lo cual impide un completo aprovechamiento del mismo. La tercera región de bifurcación es controlable, permite una transformación completa del sustrato con altas concentraciones de producto en relación a las concentraciones en las otras regiones. Es posible implementar un área relativa mayor a la requerida por la tercera región de bifurcación y reducir la concentración de producto en el SFP. Sin embargo, esto conlleva a una reducción de la pureza del etanol obtenido a través de la membrana. Los anteriores resultados indican que el sistema integrado de fermentación pervaporación sin salida convencional solo tiene un único estado estacionario, dado que sus áreas relativas son altas. A continuación se analiza el efecto de la selectividad de la membrana sobre los estados estacionarios del sistema SFP. Se realizan simulaciones para diferentes valores de selectividad en

el intervalo de valores de (0.25 a 2).

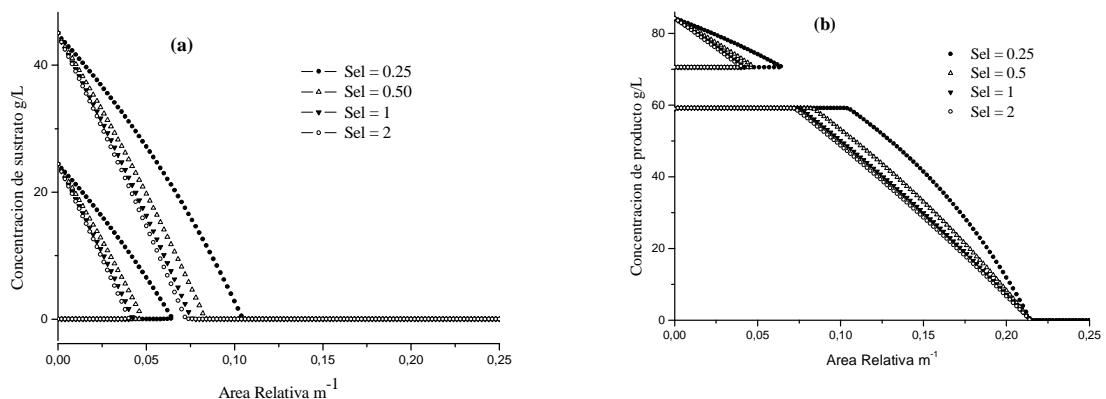


Figura 22. Comportamiento del diagrama de bifurcación ante una variación en la selectividad de la membrana. Concentración de sustrato en el fermentador en función del área relativa (a) y concentración de producto en el fermentador en función del área relativa (b)

En la Figura 22 se observa que el tamaño de las tres regiones de bifurcación se reduce al aumentar la selectividad. De igual manera se reducen los valores de área relativa límites que dividen las tres regiones. Selectividades superiores a la unidad no generan diferencias importantes en el diagrama de bifurcación. Por ejemplo al comparar las regiones de bifurcación para selectividades de 1 y 2 en las Figuras 22a y 22b, se observa que ambos diagramas de bifurcación de sobrepone.

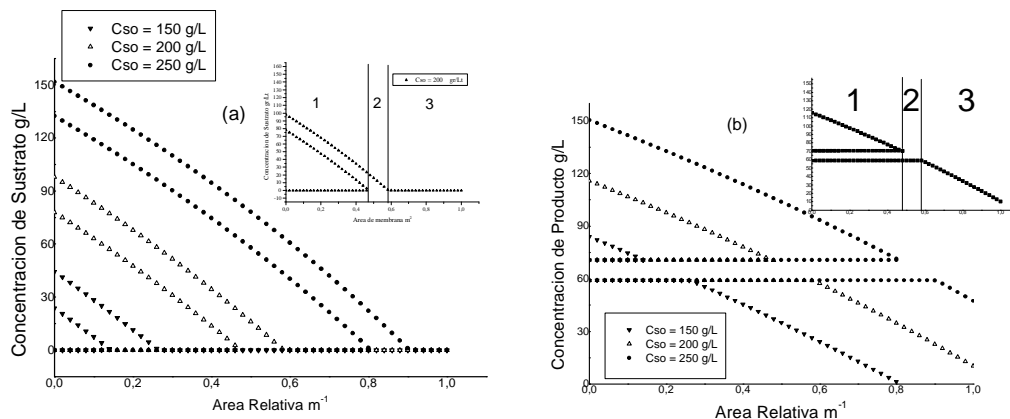


Figura 23. Comportamiento del análisis de bifurcación ante una variación de la concentración de sustrato en el alimento. Concentración de sustrato en el fermentador en función del área relativa (a) y concentración de producto en el fermentador en función del área relativa (b).

Un aumento en la concentración de alimento, genera un aumento en la región de bifurcación como se observa en las Figuras 23a y 23b, ya que el ingreso de mayores cantidades de sustrato al SFP genera mayores cantidades de etanol, por lo cual se aumenta el área requerida para evacuar dicho etanol y alcanzar un mismo punto de estabilidad, consecuentemente se distancian los posibles estados estacionarios alcanzados. Al aumentar la concentración de sustrato en el alimento aumentan las concentraciones de producto y sustrato en el estado estacionario.

Al observar la [Figura 23](#) se aprecia que si se comparan los puntos donde empieza la tercera región de bifurcación para las tres concentraciones de alimentación, se puede notar que un aumento de 50 g/L en la alimentación requiere un aumento de $0.335m^{-1}$ de área relativa para preservar la concentración de sustrato en el estado estacionario. Una mayor área es necesaria para remover una mayor cantidad de etanol producido.

El análisis de bifurcación desarrollado es un estudio de los posibles estados estacionarios alcanzables por un sistema integrado de fermentación-pervaporación, dicho análisis se desarrollo para observar la influencia de diferentes parámetros en el sistema, sus resultados permite concluir que altas áreas de membrana promueven un alto consumo de sustrato y una reducción en el número de posibles estados estacionarios, este hecho oriento las condiciones de proceso implementadas en las procedentes simulaciones.

3.3 Análisis de un SFP en estado transitorio

Para la descripción del comportamiento del Sistema de Fermentación acoplado a Pervaporación (SFP) en estado transitorio, se usó la cinética propuesta por Phisalaphong et al. (2006) (Anexo C) que tiene en cuenta los efectos de inhibición por producto en la fermentación. También se utilizó el sistema de ecuaciones descrito en la sección 3.1. El sistema de pervaporación fue simulado usando el modelo de solución-difusión presentado en el capítulo 2 y los parámetros ajustados de datos experimentales presentados en este mismo capítulo en la Tabla 2.

Esta sección presenta el análisis sobre tres tipos de sistema de fermentación y pervaporación integrados: por lotes, en continuo y en oscilatorio. Estos sistemas son descritos a continuación.

3.3.1 fermentación pervaporación en sistemas por lotes (SFPL)

En el sistema de fermentación y pervaporación por lotes (SFPL), presentado esquemáticamente en la Figura 24, se alimenta al reactor sustratos, nutrientes, y biomasa en un tiempo cero. Posteriormente no existe alimentación alguna al sistema. Durante la operación la única corriente de salida corresponde al etanol y el agua removidos a través de la membrana. Mientras no exista vacío en el lado del permeato, el SFPL se comporta como un fermentador convencional por lotes.

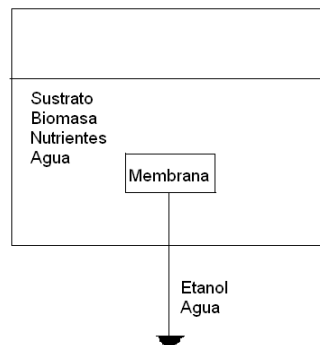


Figura 24. Diagrama del SFP por lotes

La concentración inicial de sustrato, biomasa y etanol es igual para todos los casos de SFPL a analizar (C_{so} : 150 g/L, C_{xo} : 1 g/L, C_{po} : 0 g/L, respectivamente). Estos valores se fijaron como casos representativos de una fermentación por lotes convencional. La fermentación empieza en el tiempo cero. Sin embargo para las

simulaciones se toma el tiempo de encendido del pervaporador en 5 horas después de iniciar el proceso fermentativo. Esto con el objeto de evitar la remoción excesiva del agua en las primeras horas cuando aún no se han generado cantidades considerables de etanol. El tiempo de encendido se determinó como adecuado basado en valores de productividad en simulaciones que no se presentan. Esto no significa que corresponde a un tiempo de encendido óptimo.

Para probar la consistencia del modelo dinámico implementado, se estudiaron los resultados a tiempo infinito, observándose que independiente del área de membrana analizada y del tiempo de encendido implementado, todas las simulaciones muestran que se consume la misma cantidad de sustrato y por consiguiente se genera la misma cantidad de producto total (permeado y retentato). Este hecho se explica dado que la evaluación de las simulaciones se realizó en el punto donde todo el sustrato se consume, siendo alimentadas todas las simulaciones con igual concentración inicial de sustrato el consumo de éste es igual en los casos analizados. Otras simulaciones realizadas que no se presentan en este trabajo revelan que altas áreas de membrana en el SFPL reducen el tiempo de fermentación, este efecto es promovido por la reducción de la inhibición por producto sin embargo como se presenta en la figura 25a, la producción de etanol de los diferentes SFPL analizados es igual.

Una mayor área de membrana en el SFPL genera una mayor cantidad de etanol y agua removida (Figura 25a), por lo cual a mayores áreas de membrana se producen mayores eficiencias de remoción (relación entre etanol removido sobre etanol producido), sin embargo se producen bajas concentraciones de etanol en el permeado (Figura 25b). Esto indica que el uso de áreas de membrana excesivamente grandes no necesariamente favorece el adecuado funcionamiento del sistema.

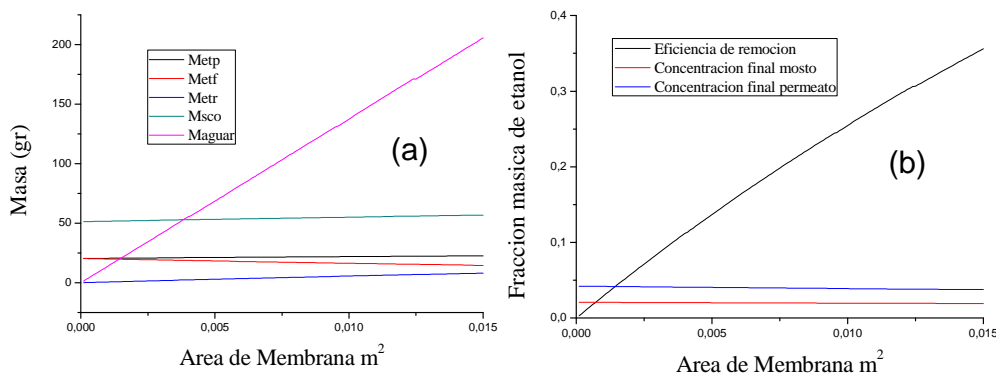


Figura 25. Efecto del área de membrana sobre la masa (a) y concentración de etanol (b) en el fermentador y el permeato, sustrato y agua en un SPFL. Tiempo de encendido: 5h

La influencia del tiempo de encendido del pervaporador durante la fermentación sobre la cantidad de etanol removido y la pureza obtenida se presentan en la Figura 26.

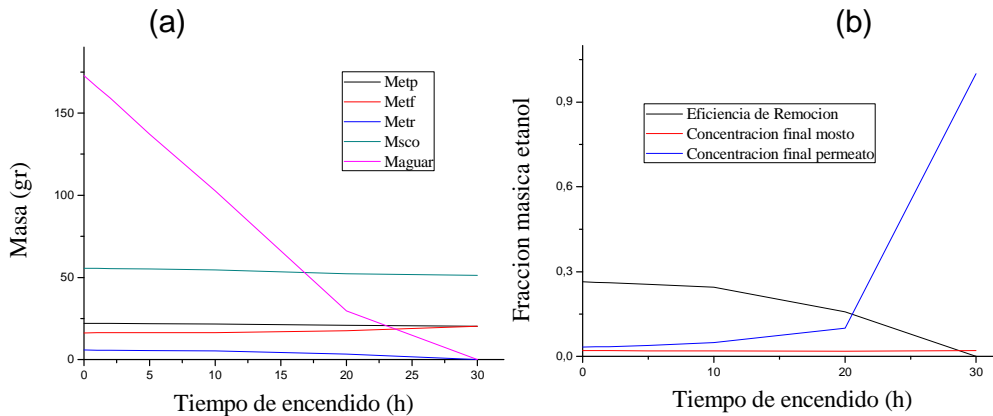


Figura 26. Efecto del tiempo de encendido sobre la masa (a) y concentración (b) de etanol en el fermentador y el permeato, sustrato y agua en un SPFL. Área de membrana = 0.002m^2

Las simulaciones realizadas predicen que a mayores tiempos de encendido del pervaporador en el SFPL se remueven menores cantidades de etanol y agua. Consecuentemente existe una reducción en la eficiencia de remoción y un aumento en la pureza del etanol removido (Figura 26b).

3.3.2 Sistemas de fermentación pervaporación en sistemas continuos

En esta sección se analizan, el fermentador convencional (SFC) presentado en la Figura 27a y un fermentador convencional integrado con pervaporación (SFP) y esquemáticamente mostrado en la Figura 27b. Nótese que el SFP no posee corriente convencional de salida para la fermentación de esta forma, la única salida presente en el sistema es a través de la membrana.

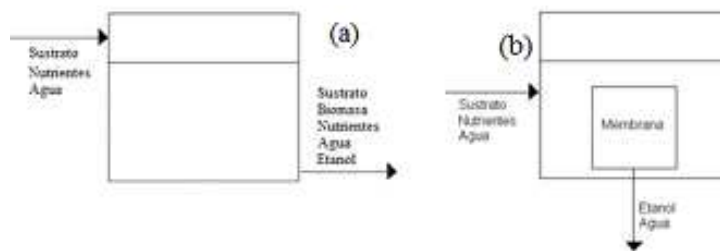


Figura 27. Esquemas de un reactor convencional-SFC (a) y un reactor híbrido de pervaporación-SFP (b)

Las constantes presentadas en la [Tabla 2](#) fueron usadas para simular el comportamiento de la membrana integrada en el SFP de acuerdo al modelo matemático presentado en la [sección 3.1](#), los demás parámetros de simulación se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones usadas en las simulaciones del SFC, el SFPC y el SFPO en estado transitorio.

	SFC	SFPC	SFPO
	(fermentación convencional)	(fermentación-pervaporación en continuo)	(fermentación-pervaporación en oscilatorio)
Masa inicial en el fermentador (gr)	1000	1000	1000
Concentración inicial en el fermentador (gr/L)	400	400	400
Tiempo de encendido del pervaporador (h)	No aplica	5	5
Masa de ingreso al fermentador (g/h)	10	10	10
Concentración de sustrato en la alimentación	400	400	400

Las condiciones usadas para la simulación del SFC, el SFPC y el SFPO fueron iguales (Tabla 6), para permitir una correcta interpretación y comparación entre los resultados obtenidos de las tres simulaciones.

La simulación del SFP se desarrollo a diferentes áreas de membrana como se observa en la Figura 28. Existe una relación precisa entre el caudal de entrada y el área de membrana que permite mantener constante en el tiempo la cantidad de material al interior del fermentador. En este caso el área relativa de estabilidad

(A_e) corresponde a 4.7m^{-1} . Si el área relativa de membrana es superior a A_e , el fermentador se drena en el tiempo (por ejemplo para un área de 4.75m^{-1} , aumento de solo un 1% con respecto a A_e). Si por el contrario el área requerida es inferior a A_e (por ejemplo para un área de 4.65m^{-1} , reducción de solo un 1% con respecto a A_e) se presenta una acumulación de material al interior del SFP. Esta relación entre el área requerida y el caudal de entrada del fermentador, es uno de los elementos clave en el diseño del sistema híbrido de fermentación pervaporación (SFP) en continuo.

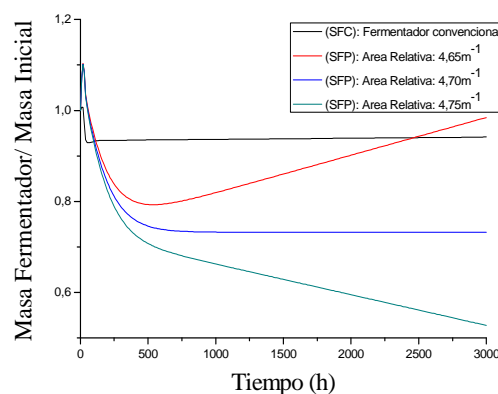


Figura 28. Evolución de la masa total del fermentado en un SFP y el SFC

En las primeras horas de fermentación del SFP se observa un sobresalto (Figura 28). En esta etapa no hay vacío, ni remoción en el pervaporador, y consecuentemente se acumula mosto en el sistema debido al suministro continuo de alimento al fermentador. El encendido del pervaporador en el SFP promueve el desplazamiento del sistema hacia el estado estacionario, si el área de membrana es apropiada. La diferencia entre la masa total en el estado estacionario del SFP y el SFC se atribuye al efecto de acumulación previamente descrito.

Debido a que la salida del sistema de fermentación convencional (SFC) es una corriente cuya composición es igual a la composición del mosto (reactor de mezcla completa), se pierde sustrato y biomasa en la corriente de salida. El consumo de sustrato en estado estacionario para el SFP es 58% superior al consumo de sustrato en el SFC (Figura 29).

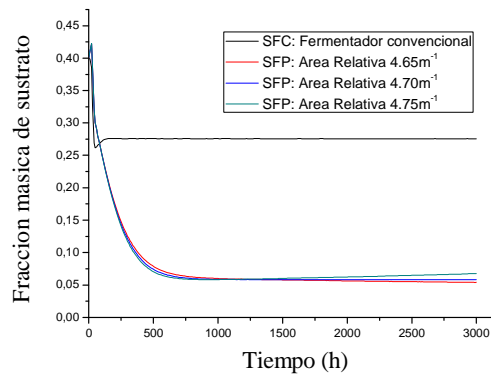


Figura 29. Comportamiento de la Concentración de sustrato al interior del SFP y el SFC

La remoción de etanol a través de la membrana del SFP permite que la concentración de etanol en este reactor se reduzca al aumentar el área de membrana (Figura 30), esto se traduce en una reducción de la inhibición por producto al interior del SFP.

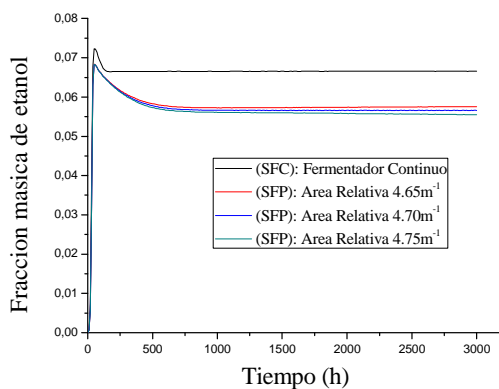


Figura 30. Concentración de etanol al interior del SFP y del SFC

La composición de etanol obtenida en el permeato con el SFP es tres veces superior a la composición obtenida en la corriente de salida convencional del SFC (Figura 31). Ya que a diferencia de la corriente de salida del SFC, la membrana ubicada al interior del SFP permite el paso selectivo del etanol.

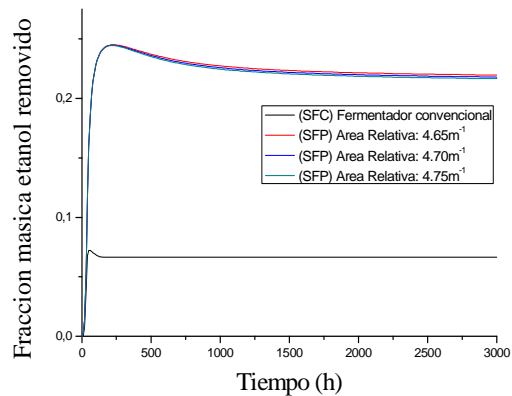


Figura 31. Fracción másica de etanol obtenida para el SFP y el SFC

La productividad en el SFP es 53% mayor a la del SFC a unas mismas condiciones de volumen y alimentación (Figura 32), lo cual se atribuye a que el SFC no aprovecha todo el sustrato que le ingresa y además elimina constantemente biomasa aumentando los tiempos de transformación del sustrato. No existe diferencia entre el etanol producido a diferentes áreas de membranas. La cantidad de etanol recuperada del SFP es el doble de la obtenida en el SFC debido a la mayor producción de etanol en el SFP.

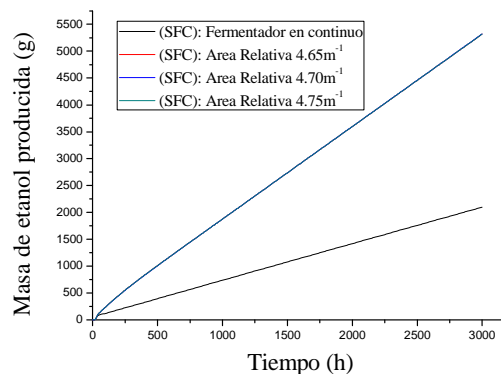


Figura 32. Masa de etanol total producida en el SFP y el SFC

Los resultados anteriores indican que el reactor de fermentación integrado con pervaporación (SFP) genera mayores productividades de etanol que los reactores convencionales (SFC). También el SFP genera una corriente de producto con concentraciones de etanol aproximadamente 2.7 veces mayores que en los SFC si se optimiza adecuadamente el área de membrana. En aplicaciones industriales

estas ventajas abren una ventana de oportunidad para la reducción de costos de purificación en plantas para la producción de etanol.

3.3.3 Sistemas de fermentación-pervaporación oscilatorio

La pureza obtenida en el permeado del SFP se ve favorecida a altas concentraciones de etanol en el mosto, esto se logra si la permeación a través de la membrana se realiza sólo cuando el etanol esté concentrado en el fermentador. Este esquema en el cual el pervaporador se enciende cuando existen altas concentraciones de etanol y se apaga permitiendo la reconcentración del mismo en la fermentación se denomina sistema de fermentación y pervaporación oscilatorio (SFPO).

Para poder comparar la producción de etanol y el consumo energético del SFP continuo y el oscilatorio, las condiciones de simulación del sistema oscilatorio (masa inicial en el sistema, caudal de alimentación) y el área de membrana usada (4.7m^2 , apropiada para un reactor de laboratorio de 1 litro) son las mismas implementadas previamente para la simulación del SFP continuo, sección 3.3.2. La oscilación se genera permitiendo la remoción por pervaporación hasta que la concentración del etanol en el mosto se reduzca a un valor denominado en este trabajo “fracción mínima”. Una vez la concentración sea inferior a la fracción mínima cesa la operación de remoción por pervaporación.

Es posible alcanzar un estado pseudo estacionario en el SFPO mediante la intermitencia del encendido del pervaporador (Figura 33a), dado que esta intermitencia se programa para mantener la concentración de etanol constante en el mosto y este hecho promueve la estabilidad del sistema. A diferencia del SFPC el SFPO puede alcanzar el estado pseudo estacionario a áreas relativas de membrana por encima de A_e . El uso de áreas relativas de membrana inferiores a A_e al interior del SFPO promueve un efecto de vaciado del sistema, efecto similar al observado para el SFPC.

La concentración de etanol en el sistema tiende hacia el límite fijado de fracción mínima de etanol permitida. Mayores concentraciones en el mosto retardan el tiempo de estabilización del sistema (Figura 33b).

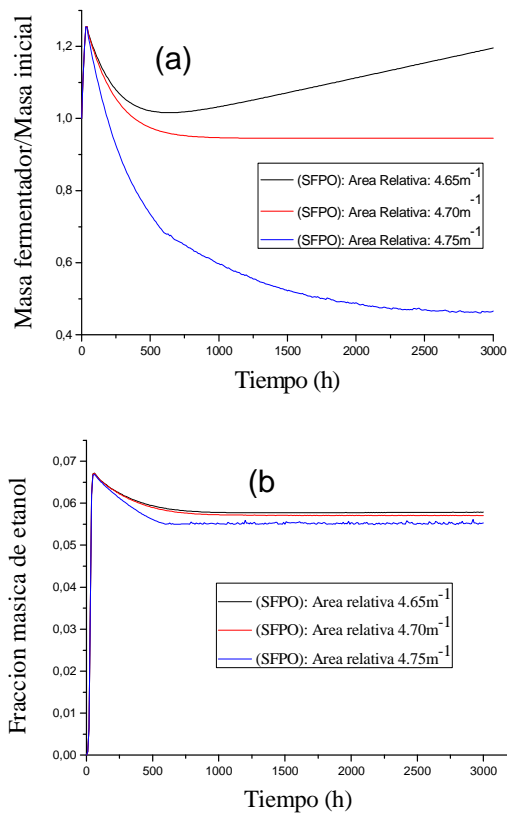


Figura 33. Cantidad de mosto (a) y fracción másica de etanol (b) en un fermentador integrado con pervaporación en operación oscilatoria para diferentes fracciones mínimas de etanol

Las concentraciones de etanol obtenidas del SFPO (Figura 34), son iguales a las alcanzadas por el SFPC (Figura 31).

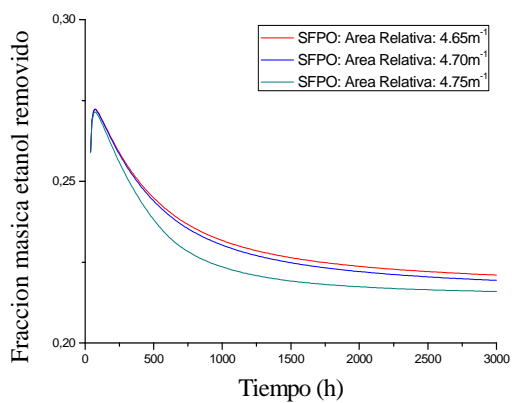


Figura 34. Fracción másica de etanol obtenido

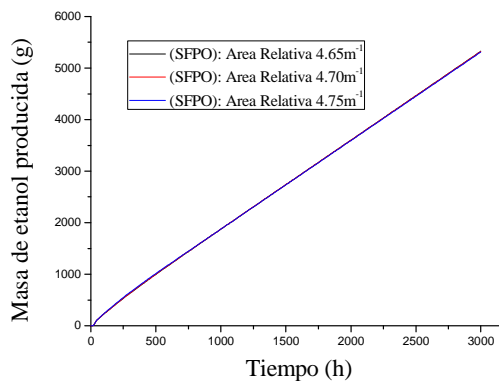


Figura 35. Masa de etanol total producida en el tiempo en el SFP oscilatorio

El reactor de fermentación integrado con pervaporación en operación oscilatoria, permite obtener cantidades y purezas de etanol removido (figuras 34 y 35), iguales a las reportadas por el SFPC (figuras 31 y 32), sin embargo el SFPO presenta mayor estabilidad ante áreas relativas de membrana por encima de A_e . La siguiente sección compara los diferentes reactores analizados en esta sección en términos de rendimiento y productividad.

3.4 Comparación de rendimiento, productividad y consumo energético entre los reactores SFC, SFPC, SFPO

En las secciones anteriores se analizaron los reactores de fermentación integrados con pervaporación en operación continua (SFPC) y oscilatoria (SFPO). En esta sección se evaluará las ventajas y desventajas de estos sistemas en relación a la pureza y cantidad del etanol producido en comparación con un reactor de fermentación convencional continuo (SFC). También se incluye el consumo energético proyectado durante el proceso de purificación del etanol para cada uno de los sistemas.

El consumo energético se calculó como la cantidad de energía necesaria para obtener un kilogramo de etanol en su punto azeotrópico. Para este análisis la corriente de salida del SFC o del sistema integrado se alimenta a una columna de destilación que lleva al punto azeotrópico, el etanol obtenido del sistema de fermentación (Figura 36). El cálculo del consumo energético de la sección de destilación se realizó en Aspen Plus.

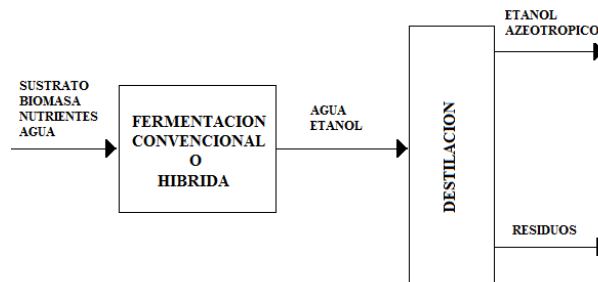


Figura 36. Diagrama de flujo del proceso de obtención de etanol mediante un fermentador convencional o asistido con pervaporación

El consumo energético para la obtención de etanol azeotrópico se reduce conforme aumenta la pureza del etanol obtenido del sistema de fermentación, esta tendencia es asintótica a altas concentraciones de etanol en la alimentación (Figura 37).

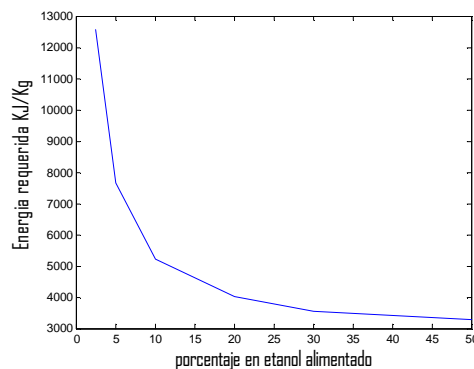


Figura 37. Consumo energético requerido para obtener 1 kg de etanol azeotrópico a diferentes condiciones de alimentación de la destilación

El consumo energético necesario para obtener 1 kg de etanol azeotrópico es igual para el SFPC y el SFPO, sin embargo ambos poseen un consumo energético 35.18% inferior al requerido por el SFC (Tabla 7).

La cantidad de etanol que se puede obtener a unas mismas condiciones de tiempo, volumen y concentración de alimentación de sustrato es igual para el SFP y para el SFPO, ambas a su vez producen 2.76 veces la cantidad de etanol obtenida por el SFC, lo cual se explica dado que la mayor cantidad de microorganismos en el SFP y el SFPO permiten transformar mayores cantidades de sustrato que el SFC.

Tabla 7. Comparación de la eficiencia de las diferentes configuraciones analizadas

	Fermentación convencional (SFC)	Fermentador integrado con pervaporación	
		Continuo (SFPC)	Modificado (SFPO)
Tasa de Dilución Implementada	0.01	0.01	0.01
Fración Másica de Sustrato en el Alimento	0.4	0.4	0.4
Concentración de Biomasa $\frac{Kg}{M^3}$	1.8	6.35	6.35
Etanol producido $\frac{Kg}{M^3 \cdot hr}$	0.68	1.88	1.88
Etanol removido $\frac{Kg}{M^3 \cdot hr}$	0.64	1.76	1.76
Fración másica de etanol en el producto	0.067	0.22	0.22
Consumo energético de purificación, kJ/kg	5950.3	3856.9	3856.9
Estabilidad ante alteraciones en el área de membrana	No aplica	SI	NO

Los resultados obtenidos indican que el SFP oscilatorio y el SFP continuo permiten obtener mayores cantidades de etanol, con menores consumos energéticos, sin embargo el SFP oscilatorio presenta menores perturbaciones en la estabilidad ante una alteración en el área de membrana por lo cual es la configuración de SFP más prometedora, entre las configuraciones analizadas.

3.5 Conclusiones

Se realizó un análisis de bifurcación del sistema de fermentación-pervaporación simultánea para la producción de etanol, usando como parámetro de bifurcación la relación área de membrana a volumen de fermentación. El modelo representa los estados estacionarios posibles del sistema a diferentes tasas de dilución, selectividades de la membrana y concentraciones del alimento. Los estudios de simulación indican que existe un solo estado estacionario para altas relaciones área de membrana/volumen del reactor. El efecto sobre las regiones de bifurcación del área relativa en el diagrama de bifurcación es más pronunciado para bajas tasas de dilución, bajas concentraciones de sustrato en el alimento y altas selectividades de la membrana.

Se evaluó el modelo dinámico del sistema SFP en tres configuraciones: reactor por lotes (SFPL), reactor continuo (SFPC) y reactor oscilatorio (SFPO). Los reactores oscilatorio y continuo producen mayores cantidades de etanol por unidad de volumen de reactor así como mayores purezas de etanol producido que el SFC convencional. A diferencia del SFPC, el SFPO no requiere mantener una relación exacta de área de membrana/caudal de alimentación, para alcanzar una operación en estado estacionario.

Después de 3000 horas de funcionamiento de las configuraciones analizadas, la pureza al interior del SFPO y el SFPC es 3 veces la pureza obtenida en el SFC. La cantidad de etanol obtenida para un mismo volumen de fermentación en el SFPO y el SFPC es 2.75 veces la obtenida por el SFC.

La evaluación del consumo energético permitió establecer que para obtener 1 kg de etanol azeotrópico de la corriente de producto proveniente del sistema de fermentación pervaporación continuo u oscilatorio es 35.18% inferior al requerido por el sistema de fermentación convencional.

Nomenclatura

M_s	Masa de sustrato al interior en el fermentador (g)
M_p	Masa de producto al interior en el fermentador (g)
M_a	Masa de agua al interior en el fermentador (g)
w_x	Fracción másica de biomasa al interior del fermentador
w_s	Fracción másica de sustrato al interior del fermentador
w_p	Fracción másica de producto al interior del fermentador
w_a	Fracción másica de agua al interior del fermentador
G_b	Generación de biomasa en el fermentador ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)
G_s	Generación de sustrato en el fermentador ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)
G_p	Generación de producto en el fermentador ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)
t	Tiempo (h)
V	Volumen (m^3)
N_p	Flux de etanol a través de la membrana ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
N_a	Flux de agua a través de la membrana ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
A_p	Área de membrana (m^2)
Q_s	Caudal de entrada (m^3/h)
S	Selectividad
D	Tasa de dilución (h^{-1})
A	Área relativa (m^{-1})
M_{ex}	Masa de biomasa de entrada (g)
M_{ea}	Masa de agua de entrada (g)

<i>Mep</i>	Masa de etanol de entrada (g)
<i>Mes</i>	Masa de sustrato de entrada (g)
<i>Cs</i>	Concentración de sustrato (kg/m ³)
<i>Cp</i>	Concentración de producto (kg/m ³)
<i>Cb</i>	Concentración de biomasa (kg/m ³)
<i>Cso</i>	Concentración de sustrato en la alimentación (kg/m ³)
<i>Cpo</i>	Concentración de producto en la alimentación (kg/m ³)
<i>Cbo</i>	Concentración de biomasa en la alimentación (kg/m ³)
<i>ER</i>	Eficiencia de remoción
<i>Metp</i>	Masa de etanol total producido
<i>Metf</i>	Masa de etanol en el fermentado
<i>Metr</i>	Masa de etanol removido
<i>Msco</i>	Masa de sustrato consumido
<i>Maguar</i>	Masa de agua removida

Bibliografía

- Andrade, P.; Prado, O. (2005). Manual de prácticas de laboratorio de operaciones unitarias III. **Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales**.
- Cho, C.; Hwang, S. (1991). Continuous membrane fermentor separator for ethanol fermentation **J. Membr. Sci**, 57, 1, 21-42.
- Garhyan, P.; Elnashaie, S. (2003). Exploration and exploitation of bifurcation/chaotic behavior of a continuous fermentor for the production of ethanol. **Chem. Eng. Sci.** 58, 1479-1496.
- Jobses, G.T.C.; Ballen, A.; Roels J.A, (1985). Mathematical modeling of growth and substrate conversion of *Zymomonas mobilis* at 30 and 35°C, *Biotechnol. Bioeng.* 27, 984-995.
- Jobses, G.T.C.; Luyben, K.; Roels J.A, (1986). Fermentation kinetics of *Zymomonas mobilis* at high ethanol concentrations: Oscillations in continuous cultures, *Biotechnol. Bioeng.* 28, 868-877.
- Jobses, G.T.C. (1986). Modeling of anaerobic microbial fermentations: The production of alcohols by *Zymomonas mobilis* and *Clostridium beUerincki*, Ph.D. Thesis, Delft University, Delft, Holland.
- Kaseno, M.I.; Kokugan, T. (1998). Effect of product removal by a pervaporation on ethanol fermentation. **Journal of fermentation and bioengineering**, Vol. 86, No. 5, 488-493.
- Mahecha-Botero, A.; Garhyan P.; Elnashaie, S. (2005). Bifurcation, stabilization and ethanol productivity enhancement for a membrane fermentor. *Mathematical and computer modelling*. Vol. 41 pages 391-406.
- Nakao S.-I.; Saitoh F.; Asakura T.; Toda K.; Shoji, K. (1987). Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor. **J. Membr. Sci**, 30, 3, 273-287.
- Nomura, M.; Tang, B.; Sin-ichi, N. (2002). Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. **Separation and Purification Technology**, 27, (1), 59-66.
- Phisalaphong M., Nuttapan S., Wiwut T, (2006). Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. *Biochemical Engineering Journal* 28, 36–43.

Staniszewski M.; Kujawski W.; Lewandowska M. (2007) Ethanol production from whey in bioreactor with co-immobilized enzyme and yeast cells followed by pervaporative recovery of product – Kinetic model predictions. **Journal of Food Engineering**, 82, 618-625.

Vane, L. (2005) A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes, **J. Chem Technol Biotechnol.** 80, 603–629.

4. Conclusión general y perspectivas

El etanol es uno de los combustibles alternativos de mayor importancia a nivel mundial, por esto las tecnologías que promuevan su producción deben ser desarrolladas. Entre los principales retos en la producción de etanol se encuentra el alto consumo energético para su purificación, este trabajo propuso como solución a esta problemática el uso de la pervaporación integrada en el proceso de fermentación. En este sentido, se sintetizaron membranas poliméricas y se evaluaron experimentalmente. La técnica de fabricación de membranas desarrollada en este trabajo permite sintetizar membranas que se destacan por su alta permeabilidad al etanol ante otras membranas reportadas en la literatura; dicha técnica permitirá reducir los costos asociados a la producción de membranas y esto a su vez permitirá el desarrollo industrial de esta tecnología.

Los resultados fueron ajustados en un modelo matemático que describe el transporte a través de la membrana. Finalmente este modelo se usó para probar diferentes configuraciones de reacción integrada con separación encontrando que el esquema de fermentación-pervaporación oscilatorio, permite reducir el consumo energético de la sección de destilación en un 35% y triplicar la productividad con respecto a una fermentación convencional.

Se desarrolló un análisis de bifurcación de fermentación integrada con pervaporación, determinando que la presencia de la membrana reduce el número de posibles estados estacionarios. Esto favorece la capacidad de control del sistema; sin embargo, el uso de la fermentación integrada en continuo sólo es posible si se respeta una relación exacta entre las características de alimentación al sistema (caudal, composición) y las propiedades de la membrana (Flux, Factor de separación), lo cual dificulta la operación del sistema integrado. Se determinó en este trabajo que el uso de un sistema integrado oscilatorio permite superar esta limitación.

Las perspectivas de este trabajo se visualizan en dirección al desarrollo experimental de un fermentador integrado a un pervaporador en estado transitorio, después de lo cual será posible desarrollar un sistema integrado de fermentación pervaporación que use como materia prima residuos agroindustriales para la producción de etanol. Con el fin de hacer más viable la transferencia de la tecnología desarrollada en este trabajo, será necesario continuar la búsqueda de técnicas de fabricación que permitan obtener membranas más selectivas y con mayor permeabilidad al etanol. A futuro será necesario desarrollar un estudio económico comparativo entre tecnologías convencionales y la tecnología propuesta en este trabajo, dicho estudio permitirá llevar a la práctica esta tecnología.

ANEXO A. DESCRIPCION DEL TRANSPORTE DE LA MEZCLA BINARIA ETANOL-AGUA ATRAVES DE UNA MEMBRANA POLIMERICA DE PDMS

Se considera una transferencia de tres componentes etanol, agua y la membrana obteniendo la ecuación (1A).

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} = \frac{x_j}{D_{ij}} (u_i - u_j) + \frac{x_M}{D_{iM}} (u_i - u_M) \quad (1A)$$

Sabiendo que la fracción molar de la membrana no está bien definida se reemplaza el termino x_M/D_{iM} por $1/D_{iM}$ obteniendo la ecuación (2A) propuesta por Ten Elshof et al., 2003; Verkerk et al., 2001 y Verhoef et al., 2007 para membranas cerámicas.

$$-\frac{1}{p_i} \frac{dp_i}{dz} = \frac{x_j}{D_{ij}} \left(\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_j}{c_j} \right) + \frac{1}{D_{iM}} \left(\frac{J_j}{c_i} \right) \quad (2A)$$

Teniendo en cuenta que J_w es mayor que J_{eta} y suponiendo que la absorción en la membrana es lineal y proporcional a la fugacidad (ley de Henry, $c_i = H_i \cdot p_i$) se obtiene la ecuación (3A) para describir el flux de agua.

$$J_w = \frac{H}{L} \left(\frac{x_{eta}}{D_{weta}} + \frac{1}{D_{wM}} \right)^{-1} (p_{wr} - p_{wp}) \quad (3A)$$

Si la solubilidad en la membrana puede ser descrita por el modelo de la Ley de Henry, la constante de solubilidad estaría definida por $H_i = H_i^o \cdot \exp(Q_i / RT)$.

De la expresión 3B se pueden despejar la difusión efectiva de la membrana (4A)

$$D_w^{ef} = \left(\frac{x_{eta}}{D_{weta}} + \frac{1}{D_{wM}} \right)^{-1} \quad (4A)$$

Ten Elshof et al., 2003 describen que la relación entre difusión efectiva de la membrana y la temperatura para pequeños cambios de temperatura puede ser descrita por una tendencia de tipo Arrhenius de la forma $D_w^{ef} = D_w^{efo} \cdot \exp(-E_D / RT)$.

De esta forma se obtiene que el flux de agua a través de la membrana es descrita por la ecuación (5A).

$$J_w = \frac{D_w^{efo} H_w^o}{L} \cdot \exp\left(\frac{Q_w - E_{DwM}}{RT}\right) (p_{wr} - p_{wp}) \quad (5A)$$

Si:

p_{wr} es mayor que p_{wp}

Dejando el término de flux de agua en función solo de dos constantes se obtiene la ecuación (6A)

$$J_w = p_{wr} \cdot K_1 \cdot \exp\left(\frac{K_2}{T}\right) \quad (6A)$$

Desarrollando el modelo de maxwell Stefan para el etanol teniendo en cuenta las suposiciones ya descritas para el agua, el modelo se presenta en la ecuación 7A.

$$J_{eta} = \frac{D_{etaM}^o H_{eta}^o}{L} \cdot \exp\left(\frac{Q_{eta} - E_{DetaM}}{RT}\right) (p_{etar} - p_{etap}) + \frac{x_{eta} D_{etaM}^o}{D_{etaw}^o} \cdot \exp\left(\frac{-E_{DetaM} - E_{DetaW}}{RT}\right) J_w \quad (7A)$$

Si:

p_{etar} es mayor que p_{etap} Y $x_{eta} = \frac{p_{etar} \cdot H_{eta}^o \cdot \exp(Q_{eta} / RT)}{C_{TO}}$

$$J_{eta} = p_{etar} \cdot \left(\frac{D_{etaM}^o H_{eta}^o}{L}\right) \cdot \exp\left(\frac{Q_{eta} - E_{DetaM}}{RT}\right) \cdot \left(1 + \frac{J_w \cdot L}{D_{etaw}^o \cdot C_{TO}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{DetaW}}{RT}\right)\right) \quad (8A)$$

Agrupando los diferentes términos en cuatro constantes la función final para el etanol se presenta por la ecuación 9A.

$$J_{eta} = p_{etar} \cdot K_A \cdot \exp\left(\frac{K_4}{T}\right) \cdot \left(1 + J_w \cdot K_B \cdot \exp\left(\frac{K_6}{T}\right)\right) \quad (9A)$$

Para lograr un mejor ajuste de los datos se ingresan las constantes K_A y K_B al interior del término exponencial como se presenta en la ecuación 10A.

$$J_{eta} = p_{etar} \cdot \exp\left(K_3 + \frac{K_4}{T}\right) \cdot \left(1 + J_w \exp\left(K_5 + \frac{K_6}{T}\right)\right) \quad (10A)$$

Cabe destacar en este punto que $p_{wr} = p_w^{vret} \cdot \gamma_w \cdot x_w^{ret}$ y $p_{etar} = p_{eta}^v \cdot \gamma_{eta} \cdot x_{eta}$

Del anterior arreglo matemático las constantes del modelo quedan definidas de la siguiente forma:

$$K_1 = \frac{D_w^{efo} H_w^o}{L} \quad K_2 = \frac{Q_w - E_{DwM}}{R} \quad K_3 = \ln \left(\frac{D_{etaM}^o H_{eta}^o}{L} \right) \quad K_4 = \frac{Q_{eta} - E_{DetaM}}{R} \quad K_5 = \ln \left(\frac{L}{D_{etaw}^o \cdot C_{TO}} \right)$$

$$K_6 = \frac{-E_{Detaw}}{R}$$

DESCRIPCION DEL TRANSPORTE DE LA MEZCLA TERNARIA ETANOL-AGUA-CO₂ ATRAVES DE UNA MEMBRANA POLIMERICA DE PDMS:

Desarrollando la ecuación 1A bajo la suposición de aplicabilidad de la ley de Henry se obtienen las ecuaciones 11A, 12A y 13A para cada componente de la mezcla.

$$J_w = \left(\frac{x_{eta}}{D_{weta}} + \frac{x_{CO_2}}{D_{wCO_2}} + \frac{1}{D_{wM}} \right)^{-1} \left(\frac{H_w}{L} (p_{wr} - p_{wp}) + \frac{x_w}{D_{weta}} J_{eta} + \frac{x_w}{D_{wCO_2}} J_{CO_2} \right) \quad (11A)$$

$$J_{eta} = \left(\frac{x_w}{D_{weta}} + \frac{x_{CO_2}}{D_{etaCO_2}} + \frac{1}{D_{etaM}} \right)^{-1} \left(\frac{H_{eta}}{L} (p_{etar} - p_{etap}) + \frac{x_{eta}}{D_{weta}} J_w + \frac{x_{eta}}{D_{etaCO_2}} J_{CO_2} \right) \quad (12A)$$

$$J_{CO_2} = \left(\frac{x_w}{D_{wCO_2}} + \frac{x_{eta}}{D_{wCO_2}} + \frac{1}{D_{CO_2M}} \right)^{-1} \left(\frac{H_{CO_2}}{L} (p_{CO_2r} - p_{CO_2p}) + \frac{x_{CO_2}}{D_{etaCO_2}} J_{eta} + \frac{x_{CO_2}}{D_{wCO_2}} J_w \right) \quad (13A)$$

Suponiendo que:

J_w Mayor que J_{eta} y este a su vez mayor que J_{CO_2} , teniendo en cuenta que:

$$D_w^{ef} = \left(\frac{x_{eta}}{D_{weta}} + \frac{x_{CO_2}}{D_{wCO_2}} + \frac{1}{D_{wM}} \right)^{-1} \quad (14A)$$

$$D_{eta}^{ef} = \left(\frac{x_w}{D_{weta}} + \frac{x_{CO_2}}{D_{etaco_2}} + \frac{1}{D_{etaM}} \right)^{-1} \quad (15A)$$

Las ecuaciones que describen el flux de etanol y agua a través de la membrana en presencia de CO₂ toman la forma de las ecuaciones 6A y 10A. Sin embargo las constantes de difusión efectiva para el etanol y para el agua se ven afectadas por la presencia del CO₂ como se presenta en las ecuaciones 14A y 15A, por lo cual las constantes halladas después de minimizar los datos experimentales han de ser diferentes, a las constantes del modelo en presencia solo de etanol y agua.

BIBLIOGRAFIA

Ten, E.; Abadal, J.E.; Sekulić, C.R.; Chowdhury, S. R.; Blank, D.H.A. **(2003)**. Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids. **Microporous and Mesoporous Materials**, 65 (2), 197–208.

Verhoef, A.; Degreve, J.; Huybrechs, B.; Van Veen, H.; Pex, P.; Van der Bruggen, B. **(2008)**. Simulation of a hybrid –distillation process. **Computers & Chemical Engineering**, 32, (6), 1135-1146.

Verkerk, A.W.; Van Male, P.; Vorstman, M.A.G.; Keurentjes, J.T.F. **(2001)**. Description of dehydration performance of amorphous silica pervaporation membranes. **J. Membr. Sci.**, 193 (2), 227–238.

ANEXO B. Tabla comparativa de selectividad y flux reportados en la literatura para membranas para pervaporación de etanol-agua

Membrana	Porcentaje másico Etanol retentato	T (C)	Factor de separación	Permeabilidad Etanol kg/(m ² .h.bar)	Referencia
PDMS	0,25	30	3	7,75	Mohammadi et al., 2005
PDMS	1	30	1.5	4,52	Mohammadi et al., 2005
PDMS	3	30	1	4,69	Mohammadi et al., 2005
PDMS-PS	10	60	6.2	0,63	Takegemi et al., 1992
PDMS-PSF	10	25	6.2	0,86	Okamoto et al., 1987
PDMS-PPP	7	30	40	1,13	Nagase et al., 1989
PDMS	10	30	5	0,41	Carmo et al., 1983
PDMS	11.9	25	7.1	0,46	Changliu et al., 1987
PDMS	8	30	10.8	0,86	Ishihara et al., 1987
PDMS-vinil	40	25	6.7	0,78	Tanigaki et al., 1987
PDMS-PI	6.6	48	6.6	0,32	Kashiwagi et al., 1988
PDMS-PS IPN	10	60	5.5	0,72	Liang et al., 1996
Silicato-PDMS	5.1	22	34	16,79	Jia et al., 1992
PDMS/PVDF	10	25	31	40,32	Chang et al., 2004
PDMS/CA	5	40	8.5	24,27	Li et al., 2004
PDMS/ceramic	4.3	40	6.3	78,89	Xiangli et al., 2008
PDMS/ceramic	4.3	60	6	65,27	Xiangli et al., 2008
PDMS/ceramic	4.3	70	5.7	63,08	Xiangli et al., 2008
PDMS/ceramic	3.1	60	8.1	64,54	Xiangli et al., 2008
PDMS/ceramic	6.8	60	6.1	62,14	Xiangli et al., 2008

Tabla 1B. Membranas a base de PDMS reportadas en la literatura para la separación de etanol-agua. PDMS: polidimetilsiloxano, PI: Poliamida, PSF:polisulfato, PS: poliestireno, PPP: poli(1-fenil-1-propano), PVDF: poli(vinil fluoruro), CA: acetato de celulosa

BIBLIOGRAFIA

Carmo C.; Sorrentino G.; Marquez and Galembeck F. (1983). Pervaporation and dialysis of water ethanol solution by using silicone rubber-membrane. *Sep. Sci. Technol.*, 18, 893.

Chang C.-L.; Chang M.-S. (2004). Preparation of multi-layer silicone/PVDF composite membranes for pervaporation of ethanol aqueous solutions. *J. Membr. Sci.*, 238, 117.

Changliu Z.; Moe L & We, X. (1987). Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation-membrane separation process. *Desalination*, 62, 299.

Jia, M. D.; Peinemann, K.V.; Behling, R.D. (1992). Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes. *J. Membr. Sci.*, 73, 119.

Kashiwagi, T.; Okabe, K.; Okita, K. (1988). Separation of ethanol from ethanol/water mixtures by plasma-polymerized membranes from silicone compounds. *J. Membrane Sci.*, 36, 353.

Li, L.; Xiao, Z.; Tan, S.; Pu, L.; Zhang, B. (1996). Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 243, 177.

Liang, L.; Ruckenstein, E. (1996). Pervaporation of ethanol-water mixtures through polydimethylsiloxane-polystyrene interpenetrating polymer network supported membranes. *J. Membr. Sci.*, 114, 227.

Lshihara, K.; Matsui, K. (1987). Pervaporation of ethanol-water mixture through composite membranes composed of styrene-fluoroalkyl acrylate graft copolymers and crosslinked polydimethylsiloxane membrane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 437.

Mohammadi, T.; Aroujalian, A.; Bakhshi, A. (2005). Pervaporation of dilute alcoholic mixtures using PDMS membrane. *Chem. Eng. Sci.*, 60, 1875-1880.

Okamoto, K.; Butsuen, A.; Tsuru, S.; Nishioka, S.; Tanaka, K.; Kita, H.; Asakawa, S. (1987). Pervaporation of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane, block-copolymer membranes. *Polym. J.*, 19, 734.

Takegemi, S.; Yamada, H.; Tusujii, S. (1992). Pervaporation of ethanol/ water mixture using novel hydrophobic membrane containing polydimethylsiloxane. *J. Membr. Sci.*, 75, 93.

Tanigaki, M.; Yoskikawa, M.; Egachi, W. (1987). Selective separation of alcohol from aqueous solution through polymer membrane. En Proc. 2rid. Int. Conf. Pervaporation Processes. R. Bakish (Ed.). San Antonio, Englewood. NJ. p. 126.

Xiangli, F.; Wang, W.; Yiwei, Ch.; Wanqin, J.; Nanping, X. (2008). Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology. J. Membr. Sci., 311, 23–33.

ANEXO C. Modelo cinético en sistemas de fermentación

En la selección del modelo cinético adecuado para desarrollar las simulaciones del sistema integrado de fermentación y pervaporación (SFP) se tuvo en cuenta como criterio principal la buena descripción de la inhibición por producto, siendo esta una de las principales limitaciones que se desea superar con la implementación de dicho sistema. El SFP fue evaluado con dos diferentes cinéticas, la primera cinética fue propuesta por Phisalaphong et al., (2006) la cual es producto de una correlación de datos experimentales de un sistema de fermentación por lotes usando *sacharomices cereviceaes*, a diferentes condiciones de temperatura y de concentración inicial de sustrato.

El segundo modelo cinético propuesto por Jobses et al., (1986), se caracteriza por darle una alta importancia a la inhibición por producto, sin embargo los parámetros de este modelo no representan bien un sistema en estado transitorio, pero resulta ser bastante útil para la descripción de estados estables en fermentación.

El modelo propuesto por Phisalaphong et al., 2006 fue usado para la descripción de los modelos cinéticos en sistemas en estado transitorio y el modelo propuesto por jobses et al., 1986 fue usado para la descripción de los puntos estables de la fermentación, dicha diferenciación entre los modelos se realizo por que el modelo propuesto por Phisalaphong et al., (2006) fue correlacionado de datos cinéticos en estado transitorio y el modelo propuesto por Jobses et al., (1986) fue correlacionado de datos en estado estable.

Modelo cinético propuesto por Phisalaphong et al., (2006)

$$\frac{dC_x}{dt} = \mu \cdot C_x - K_d \cdot C_x \quad (1C)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = v \cdot C_x \quad (2C)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = - \left(\frac{1}{Y_{xs}} \cdot \left(\frac{dC_x}{dt} \right) + \frac{1}{Y_{ps}} \cdot \left(\frac{dC_p}{dt} \right) + K_{cm} \cdot C_x \right) \quad (3C)$$

La ecuación 1C predice el comportamiento del crecimiento de biomasa a una tasa (μ), mientras que K_d es el término de muerte celular. Ambos términos son proporcionales a la concentración de biomasa. La ecuación 2C predice el comportamiento de la producción de etanol donde v es la tasa de producción de etanol. La producción de etanol es proporcional a la cantidad de biomasa en el medio. La ecuación 3C predice el comportamiento del consumo de sustrato, el mismo es igual a la suma del consumo de sustrato por crecimiento celular, por producción de etanol y por mantenimiento de la biomasa. El término $Y_{X/S}$ es la relación de sustrato consumido por producción de biomasa, el término $Y_{P/S}$ se refiere a la relación entre sustrato consumido por producción de etanol y finalmente el término K_{CM} es el término de mantenimiento celular.

$$\mu = \mu_{Max} \cdot \left(\frac{C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_{ss}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_p}{P_m} \right) \quad (4C)$$

$$v = v_{Max} \cdot \left(\frac{C_s}{K_{sp} + C_s + \frac{C_s^2}{K_{ssp}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_p}{P'_m} \right) \quad (5C)$$

La tasa de crecimiento de biomasa (μ) es proporcional a la tasa máxima de crecimiento de biomasa (μ_m) (ecuación 4C). El término que aparece en el primer paréntesis describe las distintas formas de inhibición por sustrato, el término K_s es la inhibición por ausencia de sustrato, mientras que el término K_{SS} representa la inhibición por exceso de sustrato. A bajas concentraciones de sustrato C_s tiende a cero y prima la constante K_s mientras que a altas concentraciones de sustrato el término K_s es absorbido por el resto de la sumatoria, indicando que bajo estas condiciones prima la inhibición por exceso de sustrato. El segundo paréntesis representa la inhibición generada por la presencia de etanol. Cuando la concentración de producto aumenta la tasa de crecimiento de biomasa se reduce hasta que el término P_m se hace igual a la concentración de producto y la tasa de crecimiento de biomasa se reduce a cero.

La tasa de producción de etanol (ecuación 5C) presenta inhibición por ausencia de sustrato, por exceso de sustrato y por presencia de etanol representados respectivamente por los términos K_{SP} , K_{SSP} y P'_m . Siguiendo la misma tendencia explicada previamente para la ecuación 4C. Los valores de todas las constantes descritas están en función de la temperatura, la descripción del comportamiento de dichas constantes es claramente definido por Phisalaphong et al., 2006.

Modelo cinético propuesto por jobses et al., (1986)

Este modelo considera que la inhibición por producto es difícil de predecir matemáticamente, sin embargo propone que la presencia de producto impide la generación de un producto clave E y este a su vez afecta la tasa de crecimiento. Esto se denomina inhibición indirecta y se consigue agregando una nueva ecuación al sistema de ecuaciones diferenciales la cual describe el comportamiento del producto clave que altera el comportamiento de todo el sistema. El modelo considera que el consumo de sustrato se describe de forma tradicional (ecuación 6C).

$$r_s = \frac{1}{Y_{xs}} \cdot r_x + m_s \cdot C_x \quad (6C)$$

Donde el primer termino equivale al sustrato consumido por el crecimiento de los microorganismos y el segundo equivale al consumo regular de sustrato por parte de los mismos.

El crecimiento de biomasa solo se ve afectado por la concentración de biomasa y por la tasa de crecimiento de biomasa (ecuación 7C).

$$r_x = \mu \cdot C_x \quad (7C)$$

Existen dos términos de producción de etanol, el primero ligado a la producción de etanol por crecimiento de biomasa y el segundo ligado a la producción de etanol como producto del mantenimiento de los microorganismos (ecuación 8C).

$$r_p = \frac{1}{Y_{xs}} \cdot r_x + m_p \cdot C_x \quad (8C)$$

La tasa de producción del componente clave enlaza el comportamiento del modelo en general (ecuación 9C).

$$r_e = f(C_s) \cdot f(C_p) \cdot C_e \quad (9C)$$

El componente E determina la inhibición por sustrato y por producto, de esta forma su crecimiento se ve afectado por la concentración de E, la concentración de sustrato y de producto.

El primer término descrito en la ecuación 9C tiene en cuenta la inhibición por sustrato, en una función de tipo Monod como se presenta en la ecuación 10C que solo predice la inhibición presentada a bajas concentraciones de sustrato.

$$f(C_s) = \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (10C)$$

El segundo término en la ecuación 9C describe la inhibición por producto, esta se presenta en la ecuación 11C y sigue una tendencia cuadrática:

$$f(C_p) = K_1 - K_2 \cdot C_p + K_3 \cdot C_p^2 \quad (11C)$$

Para la integración del modelo matemático se determina una relación de componente clave sobre biomasa (ecuación 12C)

$$E = \frac{C_e}{C_x} \quad (12C)$$

De esta forma la tasa de crecimiento tipo Monod se modifica en este modelo como se presenta en la ecuación 13C.

$$\mu = \frac{C_s \cdot E \cdot \mu_{Max}}{K_s + C_s} \quad (13C)$$

Las ecuaciones que describen el comportamiento de los microorganismos se definen a continuación.

$$\frac{dC_x}{dt} = \mu \cdot C_x \quad (14C)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = - \left(\frac{1}{Y_{xs}} \cdot \mu + m_s \right) \cdot C_x \quad (15C)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = \left(\frac{1}{Y_{ps}} \cdot \mu + m_p \right) \cdot C_x \quad (16C)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = (K_1 - K_2 \cdot C_p + K_3 \cdot C_p^2) \cdot \left(\frac{C_s \cdot C_e}{K_s + C_s} \right) \quad (17C)$$

Las ecuaciones 14C hasta la 17C, son el producto del balance de materia para cada componente en un sistema batch.

Algoritmo de solución del modelo de fermentación integrado con pervaporación

Con el objetivo de conocer los perfiles de concentración de cada componente al interior de un SFP, se desarrolla un balance de materia por cada componente al interior del sistema (Tabla 1C). Los balances de materia para etanol y agua en el SFP tienen la particularidad de incluir el término de remoción a través de la membrana. El balance para el agua no incluye término de generación.

Tabla 1C. Balances máxicos por componente en el SFP

Balance de microorganismos	$\frac{dM_x}{dt} = G_x \cdot V + M_{ex} - Q_s \cdot w_x$	(18C)
Balance de sustrato	$\frac{dM_s}{dt} = -G_s \cdot V + M_{es} - Q_s \cdot w_s$	(19C)
Balance de etanol	$\frac{dM_p}{dt} = G_p \cdot V + M_{ep} - Q_s \cdot w_p - N_p \cdot A_p$	(20C)
Balance de agua	$\frac{dM_a}{dt} = M_{ea} - Q_s \cdot w_a - N_a \cdot A_p$	(21C)

El modelo matemático presentado es general y aplica para cualquier configuración del bioreactor. En particular, cuando el sistema a modelar es un SFP continuo con salida convencional, todos los términos en las ecuaciones de balance deben ser considerados. Para describir el SFP por lotes, el término de entrada y salida debe ser suprimido de las ecuaciones. Cuando se modela el SFP continuo y oscilatorio (oscilatorio aquí significa que la membrana funciona sólo por periodos regulares de tiempo y no de forma permanente) la única salida existente en el sistema es la de la membrana, por lo cual la corriente lateral de salida debe ser suprimida de las ecuaciones de balance.

Si se va a modelar un sistema en estado estacionario el lado izquierdo de las ecuaciones presentadas en la tabla 1C que dependen del tiempo deben ser suprimidas y ha de usarse la cinética propuesta por jobses et al., 1986, ya que

dicha cinética se estableció a partir de datos experimentales en estado estable, si se ha de modelar un sistema en estado transitorio se deben considerar todos los parámetros incluidos en las ecuaciones de la tabla 1C y usar la cinética propuesta por Phisalaphong et al., 2006, cinética correlacionada de datos en estado transitorio.

Un ejemplo de lo anteriormente descrito es la simulación del SFP en continuo, como el SFP en continuo no posee salidas laterales estas son suprimidas de las ecuaciones presentes en la tabla 1C, el modelo se plantea en estado transitorio por lo cual los términos de generación son reemplazados por los expuestos por Phisalaphong et al., 2006 obteniendo como resultado la tabla 2C complementado por las formulas 4C y 5C.

Tabla 2C. Balances máxicos por componente en el SFP

Balance de microorganismos	de	$\frac{dMx}{dt} = (\mu \cdot C_x - K_d \cdot C_x) \cdot V$	22C
Balance de sustrato		$\frac{dMs}{dt} = -\left(\frac{1}{Y_{xs}} \cdot (\mu \cdot C_x - K_d \cdot C_x) + \frac{1}{Y_{ps}} \cdot v \cdot C_x + K_{cm} \cdot C_x \right) \cdot V + Mes$	23C
Balance de etanol		$\frac{dMp}{dt} = (v \cdot C_x) \cdot V - Np \cdot Ap$	24C
Balance de agua		$\frac{dMa}{dt} = Mea - Na \cdot Ap$	25C
Flux de agua a través de la membrana		$Na = p_{ar} \cdot K_1 \cdot \exp\left(\frac{K_2}{T}\right)$	26C
Flux de etanol a través de la membrana		$Np = p_{etar} \cdot \exp\left(K_3 + \frac{K_4}{T}\right) \cdot \left(1 + Na \cdot \exp\left(K_5 + \frac{K_6}{T}\right)\right)$	27C

Teniendo en cuenta que la concentración puede ser calculada a partir de la fracción máxica al interior del fermentador, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. las condiciones necesarias para resolver este sistema se presentan en la tabla 3C.

Tabla 3C. Condiciones iniciales del sistema

Área de membrana (A_p) m^2	0.0062
Masa inicial de agua (g)	799
Masa inicial de etanol (g)	0
Masa inicial de sustrato (g)	200
Masa inicial de biomasa (g)	1
Temperatura (C)	35
Masa que ingresa de sustrato (Mes) (g/h)	2
Masa que ingresa de sustrato (Mea) (g/h)	8

Las constantes del modelo cinético propuesto por Phisalaphong et al., 2006 varían con la temperatura a continuación se presentan las mismas a 35C.

Tabla 4C. Constantes del modelo cinético propuesto por Phisalaphong et al., 2006 a 35C.

μ_{Max}	0,4272
K_s	3,9407 (g/L)
K_{ss}	0,0023
P_m	71,026 (g/L)
V_{Max}	50
K_{sp}	517,633 (g/L)
K_{ssp}	588,2550
P'_m	59,575 (g/L)
K_d	66,763
K_{cm}	0,4312 (h ⁻¹)
Y_{xs}	0,4380 (g/g)
Y_{ps}	0,03 (g/g)

Las constantes de la membrana pueden ser extraídas de la tabla 2 para la PDMS5, La solución de este problema puede ser abordado desde diferentes puntos de vista, en el presente trabajo se opto por usar la herramienta ODE45 de Matlab 7.0, al interior de la función a integrar fue necesario calcular para cada paso las concentraciones al interior del fermentador además del flux de agua y etanol a través de la membrana, los resultados de dicha simulación se presentan en la sección 3.3.2.

BIBLIOGRAFIA

Jobses, G.T.C.; Ballen, A.; Roels J.A, **(1985)**. Mathematical modeling of growth and substrate conversion of *Zymomonas mobilis* at 30 and 35°C, *Biotechnol. Bioeng.* 27, 984-995.

Jobses, G.T.C.; Luyben, K.; Roels J.A, **(1986)**. Fermentation kinetics of *Zymomonas mobilis* at high ethanol concentrations: Oscillations in continuous cultures, *Biotechnol. Bioeng.* 28, 868-877.

Jobses, G.T.C. **(1986)**. Modeling of anaerobic microbial fermentations: The production of alcohols by *Zymomonas mobilis* and *Clostridium beUerincki*, Ph.D. Thesis, Delft University, Delft, Holland.

Phisalaphong M., Nuttapan S., Wiwut T, **(2006)**. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. *Biochemical Engineering Journal* 28, 36–43.

Nomenclatura

C_p	concentración de etanol en el fermentado (kg/m^3)
C_{p0}	concentración inicial de etanol en el fermentado (kg/m^3)
C_s	concentración de sustrato en el fermentado (kg/m^3)
C_{s0}	concentración inicial de sustrato en el fermentado (kg/m^3)
C_x	concentración de biomasa en el fermentado (kg/m^3)
C_{x0}	concentración inicial de biomasa en el fermentado (kg/m^3)
C_e	concentración del componente clave en el fermentado (kg/m^3)
E	relación del componente clave sobre biomasa
K_{cm}	constante de mantenimiento (h^{-1})
K_d	tasa de muerte celular (h^{-1})
K_s	constante de inhibición por ausencia de sustrato (kg/m^3)
K_{sp}	constante de inhibición en la tasa de rendimiento (kg/m^3)
K_{ss}	constante de inhibición por exceso de sustrato (kg/m^3)
K_{ssp}	constante de inhibición en la tasa de rendimiento (kg/m^3)
K_1	constante empírica (h^{-1})
K_2	constante empírica ($\text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$)

K_3	constante empírica ($m^6/kg^2 \cdot h$)
m_s	constante de mantenimiento del sustrato ($kg/kg \cdot h$)
m_p	constante de mantenimiento del producto ($kg/kg \cdot h$)
P_m	inhibición por producto en la tasa de crecimiento (kg/m^3)
P'_m	inhibición por producto en la tasa de producción (kg/m^3)
r_s	velocidad de consumo de sustrato ($kg/m^3 \cdot h$)
r_x	velocidad de producción de biomasa ($kg/m^3 \cdot h$)
r_p	velocidad de producción de etanol ($kg/m^3 \cdot h$)
r_e	velocidad de producción del componente clave ($kg/m^3 \cdot h$)
$Y_{P/S}$	relación entre el sustrato consumido por producción de etanol
$Y_{X/S}$	relación del sustrato consumido por producción de biomasa

Símbolos griegos

μ	tasa de crecimiento de biomasa (h^{-1})
μ_{Max}	tasa máxima de crecimiento de biomasa (h^{-1})
v	tasa de producción (h^{-1})
v_{Max}	tasa máxima de producción (h^{-1})

