

## EVALUACIÓN DE UNA PLANTA PARA EMULSIONAR CON MEMBRANAS EN FLUJO CRUZADO

ANUBIS PÉREZ<sup>1</sup>; VANESSA RENDÓN<sup>1</sup>; MARÍA HIDALGO<sup>1</sup>; LESSA HENAO<sup>1</sup>; MYCKOL MORANTES<sup>1</sup>;  
ANTONIO CÁRDENAS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química, Caracas, Venezuela, Código Postal 1040.  
e-mail: anubis.perez@ucv.ve

<sup>2</sup> Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Mérida, Venezuela,  
Código Postal 5101

Recibido: enero 2014

Recibido en forma final revisado: marzo 2015

### RESUMEN

Se prepararon emulsiones O/W empleando dos métodos para emulsionar con membranas y flujo cruzado: emulsionar con membranas y flujo cruzado (EMFC) y emulsionar con membranas pre-mezclado y flujo cruzado (EMPMFC). Se emplearon membranas planas de PVDF hidrófilas de 0.45  $\mu\text{m}$ , de las cuales no se tienen reportes previos para esta aplicación. Se diseñó y construyó un equipo para tal fin y se evaluó el efecto de distintas condiciones de operación (diferencias de presión a través de la membrana y velocidad de flujo cruzado) en el diámetro de gota, la amplitud de la distribución de tamaño de gota y la densidad de flujo volumétrico. La técnica que permite obtener emulsiones de menor diámetro de gota ( $1.5 < d_{50} (\mu\text{m}) < 2$ ), con menor dispersión en la distribución de tamaños de gota ( $\text{span (adim)} \leq 0.7$ ), mayor densidad de flujo volumétrico ( $J \leq 2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) y que resultó más fácil controlar con el equipo, fue la técnica EMPMFC.

*Palabras clave:* emulsionar con membranas, membranas PVDF, equipo para emulsionar, emulsiones O/W, control del tamaño de gotas.

### EVALUATION OF A CROSS FLOW MEMBRANE EMULSIFICATION PLANT

#### ABSTRACT

O/W Emulsions were prepared by using two emulsification methods with membranes and cross-flow: cross flow membrane emulsification (EMFC) and cross flow membrane emulsification with premix (EMPMFC). Flat hydrophilic PVDF membranes 0.45  $\mu\text{m}$  were used. No previous reports for this application are known. An equipment was designed and built for this research. The effects of various operating conditions (transmembrane pressure differences and cross flow velocity) on the drop diameter, the width of the droplet size distribution and the disperse phase flux were evaluated. The EMPMFC technique allowed to obtain small droplet diameter emulsions ( $1.5 < d_{50} (\mu\text{m}) < 2$ ), with less droplet size distribution dispersion ( $\text{span (dimensionless)} \leq 0.7$ ), high disperse phase flux ( $J \leq 2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) and it was easier to control with the equipment.

*Keywords:* membrane emulsification, PVDF membranes, emulsification equipment, W/O (water-in-oil) emulsion, particle size control.

#### INTRODUCCIÓN

Emulsionar con membranas es una técnica reportada por Nakashima *et al.* (1991) que tiene como finalidad producir emulsiones de diámetro de gota uniforme, con mayor control sobre el diámetro de gota resultante, del que se obtiene con los medios mecánicos para emulsionar. Se han estudiado distintos métodos para emulsionar con membranas: emulsionar con membranas y flujo cruzado (EMFC) y emulsionar con membranas empleando la técnica

de pre-mezclado y flujo cruzado (EMPMFC). La técnica de emulsionar EMFC consiste en aplicar una diferencia de presión entre las dos superficies de una membrana porosa, para que la fase a dispersar atraviese la membrana, se formen las gotas en los poros de la membrana que se encuentra en contacto con la fase continua y el flujo cruzado de esa fase y produzca un esfuerzo de corte que contribuya a obtener gotas de tamaño controlado. La técnica EMPMFC consiste en generar una pre-emulsión con una distribución de tamaño de gotas amplia, empleando un agitador mecánico y

pasarla a través de la membrana, aplicando una diferencia de presión. Nuevamente el flujo cruzado ayudará a controlar la distribución de tamaño de gotas de la emulsión resultante. En ambas técnicas se requiere de una membrana de distribución de tamaño de poro estrecha, afín a la fase continua de la emulsión y de baja porosidad, para obtener emulsiones monodispersas. Adicionalmente, se deben controlar las condiciones de operación para obtener los resultados esperados. Debido a lo promisorio de la técnica, se diseñó, construyó y evaluó el funcionamiento de una planta a escala de banco para estudiar las técnicas EMFC y EMPMFC al producir emulsiones O/W. Se evaluó el efecto de distintas condiciones de operación (diferencia de presión a través de la membrana y velocidad de flujo cruzado) en las propiedades de las emulsiones tales como: diámetro de gota, amplitud de la distribución del diámetro de gota y densidad de flujo volumétrico que atraviesa la membrana. Se empleó una membrana que no se ha empleado anteriormente en la literatura para este fin (PVDF) y se evaluó si la misma tenía influencia significativa en los resultados obtenidos. Las aplicaciones de esta técnica tienen cabida en la industria alimenticia, farmacéutica y de polímeros, entre otras. La construcción de este equipo permitirá evaluar las distintas aplicaciones de la técnica en la industria venezolana, para contribuir al desarrollo del país.

## DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

La planta Emulmemb se muestra en la figura 1 y consta de un tanque, F-101 donde se almacena la fase a dispersar al estudiar la técnica EMFC, o la pre-emulsión gruesa (polidispersa) al estudiar la técnica EMPMFC.

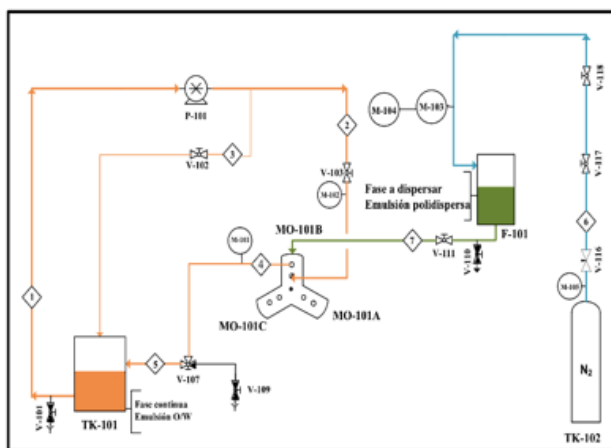


Figura 1. Diagrama del Equipo Emulmemb

La presión en el tanque F-101 se obtiene mediante una bombona de nitrógeno TK-102 y se mide con el manómetro M-103. El módulo empleado para albergar las membranas (MO-101) que se muestran con más detalle en la figura

2, posee tres soportes para membranas (A, B o C) con entradas y salidas de las distintas corrientes totalmente independientes. En la operación del equipo, se coloca la membrana en uno de los soportes (A, B o C) y se realizan las conexiones correspondientes. La fase a dispersar o la pre-emulsión gruesa, se introduce al módulo de membranas (MO-101 A, B o C) por el orificio lateral, atraviesa el soporte de la membrana, y luego se encuentra con la membrana. La fase continua o la emulsión que se va formando, se almacena en el tanque TK-101 y circula por el módulo de membranas, a través de los orificios tangenciales que se muestran en la figura 2. El flujo de la fase continua/emulsión se produce mediante la bomba de pistones P-101, cuyo caudal es regulado mediante la válvula V-102. Las presiones de entrada y salida de la fase continua-emulsión se miden con los manómetros M-101 y M-102 respectivamente.

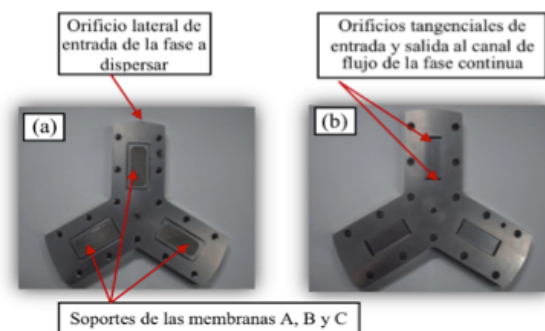


Figura 2. (a) Pieza inferior del módulo MO-101, donde se ubica la membrana. (b) Pieza superior. Se debe girar la pieza (b) 180 grados y colocar sobre la pieza (a) para que se genere el canal de flujo de la fase continua

La fase continua circula por una sección transversal rectangular, con un ancho de 19.7 mm y una altura de 0.5 mm, para dar un área de flujo de la fase continua de  $9.85 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ . El módulo tiene tres soportes de acero, tipo SIKA R-80, cuya presión de burbuja es 7 mbar (gkn-filters; 2014). De acuerdo con la ecuación de Young-Laplace, que se indica más adelante, el diámetro máximo de los poros del soporte metálico sería 126  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, hay que resaltar que el soporte no tiene poros uniformes es decir que su distribución de tamaño de poros es amplia, de modo que se podría considerar al soporte de la membrana como una membrana de poros grandes y distribución de tamaño de poros amplia. La máxima densidad de flujo volumétrico de agua ( $J_w$ ) que puede atravesar el soporte es de  $32.9 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

## METODOLOGÍA

La formulación empleada para producir emulsiones O/W se estableció en pruebas preliminares: fase dispersa, 20%

p/p de queroseno (fase oleosa) y fase continua, 2% p/p de Nonil Fenol Etoxilado 10 (NFE 10) disuelto en 78% p/p agua destilada para dar un contenido de fase interna,  $\phi_d$ , de 20% p/p. Los resultados que se presentan más adelante representan un promedio de pruebas realizadas al menos por duplicado y, en caso de haber discrepancias, por triplicado.

Para el diseño, construcción y evaluación del equipo se tomaron en consideración los reportes de distintos investigadores que se presentan en la tabla 1. En lo que respecta a las membranas, se observa en la tabla 1 que se han empleado mayoritariamente módulos tubulares para emulsionar y membranas de vidrio microporoso (SPG o MPG), ya que poseen poros cilíndricos con una distribución de tamaños de poros estrecha que se encuentran en una amplia gama de diámetros de poros. Se encontraron pocas referencias que empleasen membranas poliméricas tales como PTFE, acetato de celulosa, polipropileno, polisulfonas y policarbonato (Vladisavljević y Williams, 2005); (Vladisavljević *et al.*, 2000); (Chakrabarty *et al.*, 2010); y no se encontró ninguna referencia que emplease membranas Durapore®, de fluoruro de polivinilideno (PVDF), comúnmente empleadas para procesos de microfiltración y ultrafiltración. Debido a razones de disponibilidad y bajo costo, en este trabajo se decidió emplear las membranas PVDF, hidrófilas, de 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro promedio de poro, a pesar de que estas membranas poseen una estructura interna diferente a las otras membranas usadas en la literatura: porosidad: 70%, presión de burbuja a 23°C (sistema aire-agua) de 1.55 bar, densidad de flujo volumétrico de agua  $J_w > 1.56 \text{ (m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$  (Millipore, 2014). Debido a que la membrana es flexible, fue necesario colocar una malla metálica de acero sobre ésta, con poros cuadrados de 16  $\mu\text{m}$  de lado, para evitar que la presión aguas abajo de la membrana causara la expansión de la misma y al mismo tiempo la obstrucción del canal de flujo de la fase continua. La necesidad de colocar un soporte rígido para contrarrestar la deformación de las membranas poliméricas, específicamente de PTFE, fue reportada previamente por Yamazaki *et al.*, (2002).

En la tabla 1 se indica que Williams *et al.*, (1998) sugieren que se emplee, como criterio para establecer la diferencia de presión a través de la membrana a emplear, la presión capilar o presión crítica ( $P_{cap}$ ), que equivale a la mínima diferencia de presión requerida para que se formen las gotas de la fase dispersa en los poros de la membrana. El valor teórico de la presión capilar viene dado por la ecuación de Young- Laplace:

$$P_{cap} = \frac{4 \cdot \gamma_{ow} \cdot \cos \theta}{d_p} \quad (1)$$

Donde:  $\gamma_{ow}$  es la tensión interfacial entre la fase oleosa ( $o$ ) y la fase acuosa ( $w$ ) (N/m);  $\theta$ : ángulo de contacto entre la fase dispersa y la superficie de la membrana, mojada por la fase continua, en este caso, la fase acuosa; y  $d_p$ : diámetro máximo de los poros de la membrana ( $m$ ). En los casos en los que la membrana no moja la fase dispersa, se puede suponer que el ángulo de contacto es cero y por tanto,  $\cos \theta = 1$ . El método experimental para determinar la  $P_{cap}$ , consiste en hacer pasar la fase a dispersar a través de la membrana, a distintas diferencias de presión a través de la membrana ( $\Delta p_{tm}$ ) y determinar la densidad de flujo volumétrico ( $J_d$ ): representar gráficamente  $J_d$  en función de  $\Delta p_{tm}$  y extrapolar la tendencia, para determinar  $P_{cap}$  como la presión a la cual  $J_d$  sea cero. Al realizar dicho experimento, se determinó que la  $P_{cap}$  para las membranas PVDF de 0.45  $\mu\text{m}$  fue 9.3 kPa. Debido a las discrepancias reportadas por Joscelyne y Trägårdh (1999) entre los valores teóricos y experimentales de  $P_{cap}$  y a la incertidumbre en la medición del ángulo de contacto se tomó como válido el valor experimental.

La diferencia de presión efectiva ( $\Delta p_{efec}$ ) viene dada por la diferencia entre la  $\Delta p_{tm}$  aplicada y la  $P_{cap}$ , según la ecuación N° 2 (De Luca *et al.*, 2004):

$$\Delta p_{efec} = \Delta p_{tm} - P_{cap} \quad (2)$$

La diferencia de presión efectiva está relacionada con la densidad de flujo volumétrico de fase dispersa ( $J_d$ ), por la ecuación de Darcy; en el caso de que se tenga una membrana con distribución de tamaño de poros, de determinada tortuosidad, según la ecuación N° 3:

$$J_d = B \cdot \frac{\Delta p_{efec}}{\mu_d \cdot L} \quad (3)$$

Donde:  $B$  ( $\text{m}^2$ ) es la permeabilidad de la membrana y es función del tamaño promedio de los poros, tortuosidad de los poros y porosidad de la membrana;  $\mu_d$  (Pa.s) viscosidad de la fase dispersa;  $L$  (m) espesor de membrana. La densidad de flujo volumétrico de la fase dispersa es una de las variables que permite establecer la eficacia del proceso de producción de la emulsión; de allí su importancia.

La otra variable de operación a establecer fue la velocidad de flujo cruzado ( $V_{FC}$ ). La relación entre la  $V_{FC}$  y el esfuerzo de corte en la superficie de la membrana ( $\tau$ ) viene dada por la ecuación N° 4: (Berot *et al.*, 2003; Yuan *et al.*, 2009).

$$\tau = \frac{\lambda \cdot \rho_C \cdot V_{FC}^2}{2} \quad (4)$$

Donde:  $\lambda$ : factor de fricción ( $\text{Re} < 500$ ,  $\lambda = 16/\text{Re}$ ; para 500

$\leq Re \leq 20000$ ,  $\lambda=0.0792 \cdot Re^{-0.25}$ , modelo de Blasius); y  $\rho_c$ : densidad de la fase continua ( $\text{kg/m}^3$ ). Se reportan en la tabla

1 valores de referencia para la velocidad de flujo cruzado y para el esfuerzo de corte en la superficie de la membrana.

Tabla 1. Referencias de estudios de producción de emulsiones con membranas y flujo cruzado.

Características de las membranas	Tipo de emulsión/ Método de emulsionar	Condiciones de operación	Características de las gotas	Densidad de flujo volumétrico, $J$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Duración de las pruebas, t (h).	Referencias
MPG (hidrófila). $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 2.7 y 4.2. Tubular	O/W EMPMFC	$V_{FC}$ (m/s): 0.14 $\Delta P_m$ (kPa): 10 -100	$d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): 4.70-8.72 span (adim): 0.4-0.66	$J$ : 0.029 - 3.55	Suzuki <i>et al.</i> , 1996.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (hidrófila). $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 0.36 y 1.36. Tubular.	O/W EMFC	$\Delta P_m$ (kPa): 70 ( $d_p = 1.36 \mu\text{m}$ ) y 320 ( $d_p = 0.36 \mu\text{m}$ )	$d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): 1.07 ( $d_p = 0.36 \mu\text{m}$ ) y 3.38 ( $d_p = 1.36 \mu\text{m}$ )	—	Mine <i>et al.</i> , 1996.
Tubo capilar de vidrio $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 5-200	O/W EMFC	$V_{FC}$ (m/s): 0.071-0.435 $P_d$ (kPa): 34-207	$d_g/d_p$ (adim): 2.5-12	$J$ : 0.5-5.5	Peng y Williams; 1998.
Cerámica (hidrófila) $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 0.2 y 0.5. Tubular	O/W EMFC	$V_{FC}$ (m/s): 1.12; 2.49; 4.34 y 5.09. $\Delta P_m$ (kPa): 140, 280. $\Delta P_m/P_{emp}$ (adim): 2-10.	$d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): 0.56 ( $d_p = 0.2 \mu\text{m}$ ) y 1.41 ( $d_p = 0.5 \mu\text{m}$ ) span (adim): 0.82 ( $d_p = 0.2$ y 0.5 $\mu\text{m}$ )	$J$ : 0.0075	Williams <i>et al.</i> , 1998.
SPG (hidrófila) $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 0.4-6.6. Tubular	O/W EMFC	$V_{FC}$ (m/s): 0.9-1.4 $\Delta P_m$ (kPa): 5.5 - 203.	$d_g/d_p$ (adim): 2.9-3.6 $d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): 1.4-23.9 span (adim): 0.26-0.45	$J$ : 0.0007-0.0066	Vladislavljević y Schubert, 2002.
Tipo: cerámica, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 0.5 y 1.4. Tubular	O/W EMFC	$V_{FC}$ (m/s): 0.34-6.9. $\tau_w$ (Pa): 0.55 -139. $\Delta P_m/P_{emp}$ (adim): 2.6-3.5 $\Delta P_m$ (kPa): 52-170	$d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): 1-6 span (adim): 0.42-0.56	$J_{max}$ : 0.0438 Duración: 0.13-0.67 h para $\phi_d$ : 1% v/v; 5 h para $\phi_d$ : 10% v/v	Vladislavljević y Schubert, 2003.
SPG (hidrófila) $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 1.4 - 6.6. Tubular	O/W EMFC	$\tau_w$ (Pa): 0.37 - 40. $\Delta P_m$ (kPa): 0.007- 0.042	$d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): 4 - 24. span (adim): menor a 0.44	$J_{max}$ : 0.075 Duración: hasta 5 h.	Vladislavljević y Schubert, 2003.
SPG (hidrófila) $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 0.4 - 6.6. Tubular	O/W EMFC	$\tau_w$ (Pa): 8 -40. $\Delta P_m$ (kPa): 5-330	$d_g/d_p$ (adim): 3.5 span (adim): 0.26 - 0.45.	$J_{max}$ : 0.08	Vladislavljević <i>et al.</i> , 2004.
SPG asimétrica (hidrófila) $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): 0.67 (capa selectiva) y 4.7 el soporte. Tubular	O/W EMFC	$V_{FC}$ (m/s): 0.7 $\Delta P_m$ (kPa): 35- 120 (zona estable). 120-180 (zona inestable)	$d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): $\approx 2$ (zona estable) y hasta 40 (zona inestable) span (adim): 0.4 (zona estable) - entre 0.4 y 2 (zona inestable)	$J$ : 0.011-0.039	Kukizaki y Goto, 2007.
SPG, cerámicas, poliméricas y acero inoxidable. $d_p$ ( $\mu\text{m}$ ): entre 0.2 15. Tubular	O/W EMFC	$V_{FC}$ (m/s): 0.165-1.1 $\Delta P_m$ (kPa): 5-250	$d_g$ ( $\mu\text{m}$ ): variados	—	Hancocks <i>et al.</i> , 2013

Los resultados de los distintos métodos de emulsionar se cuantificaron a través de la mediana de la distribución de tamaño de gotas ( $d_{50}$ ) de las emulsiones y de la amplitud de la distribución de tamaño de gota, representado por el span. La distribución de tamaño de gota se determinó mediante análisis de difracción láser con el equipo Malvern Mastersizer 2000. El reporte de cada prueba arroja los valores necesarios para calcular la amplitud (el span) de la distribución de tamaño de gota,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{10}$ . En la tabla 1 se presentan valores del span de la distribución de tamaño de gotas encontrados en la literatura al emulsionar con membranas. Se tomará como criterio de monodispersidad el reportado por Chen *et al.*, (2006); es decir, se considerará que la emulsión es monodispersa si posee un span menor o igual a 0.4.

Con la finalidad de evaluar la influencia de las membranas en el diámetro de gota resultante y en el span, se realizaron pruebas sin membranas; es decir empleando sólo el soporte de la membrana que se muestra en la figura 2. Estas pruebas se identificarán con las siglas EFC (la fase dispersa atraviesa el soporte y se encuentra con el flujo cruzado) y EPMFC (la pre-emulsión gruesa atraviesa el soporte y se encuentra con el flujo cruzado).

En base a todas las consideraciones anteriores, se muestran las condiciones de operación empleadas para realizar las pruebas en la tabla 2.

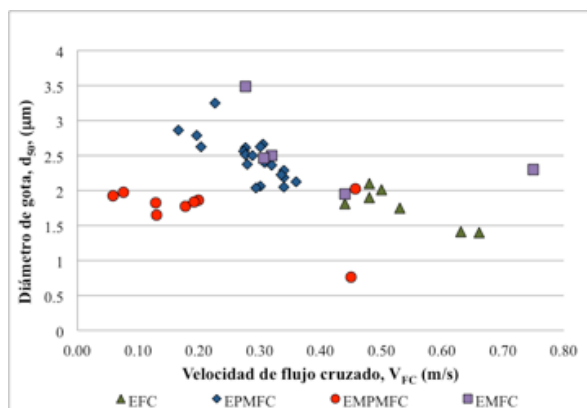
**Tabla 2.** Condiciones de operación bajo las que se evaluó la producción de emulsiones con membranas

Método para emulsionar	Velocidad de flujo cruzado, $V_{FC}$ (m/s)	Diferencia de presión transmembrana, $\Delta P_{tm}$ (kPa)	$\Delta P_{tm} / P_{cap}$ (adim.)
EMFC	0.26-0.46	40-113	4.3-12
EFC	0.4-0.66	5-32.5	N/A
EMPMFC	0.06-0.46	150-325	16-35
EPMFC	0.17-0.36	10-195	N/A

Las velocidades de flujo cruzado (0.06-0.66 m/s) se encuentran dentro del intervalo empleado por Peng y Williams (1998), Hancocks *et al.*, (2013) o las menores velocidades reportadas por Vladisavljević y Schubert (2003). Las diferencias de presión transmembrana empleadas (5-325 kPa) se encuentran, en general, dentro de los valores que se reportan en la tabla 1. Por lo tanto, los resultados que se obtienen del equipo se pueden comparar con una amplia bibliografía.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se evalúa la influencia de la velocidad de flujo cruzado,  $V_{FC}$ , en la mediana de la distribución de tamaño de gotas de las emulsiones resultantes,  $d_{50}$ , de las dos técnicas evaluadas, con y sin membranas. La tendencia esperada de la disminución en el tamaño de gota con incrementos en la  $V_{FC}$  (o con el esfuerzo de corte de la fase continua), reportada por: Peng y Williams, (1998), Joscelyne y Trägårdh (1999 y 2000), Vladisavljević *et al.*, (2004) y Hancocks *et al.*, (2013), se observa en todos los métodos, con algunas excepciones. Según Hancocks (2013) ubicar un soporte (o en este caso malla) por encima de la membrana disminuye el efecto del esfuerzo de corte de la fase continua sobre la gota en formación. Sin embargo, el resultado de incluir la malla metálica en esta investigación fue favorable, ya que permitió mejorar el control de la diferencia de presión transmembrana y probablemente mejoró la distribución de la fase continua en el canal de flujo de la misma. Esto podría explicarse por lo reportado por Koris *et al.*, (2011) quienes introdujeron reductores de flujo de la fase continua y demostraron que éstos inducían mayores esfuerzos de corte en la pared de la membrana, disminuyendo el diámetro de gota de la emulsión resultante y la dispersión de la distribución de tamaño de gota.



**Figura 3.** Influencia de la velocidad de flujo cruzado, en el diámetro de gota

Al comparar la técnica de emulsionar con flujo cruzado con y sin membranas (EMFC y EFC), se observa mayor tendencia a la disminución efectiva del tamaño de las gotas sin emplear membranas (EFC). Esto puede deberse a las mayores velocidades de flujo cruzado alcanzadas. El punto de la técnica EMFC que se desvía de la tendencia ( $V_{FC}$  más elevada) se explica debido a que las altas velocidades estaban asociadas a elevadas diferencias de presión transmembrana y mayor dificultad en el control, aún con la malla metálica. Al comparar la técnica de emulsionar con pre-meclado y flujo cruzado con y sin membranas (EMPMFC y EPMFC) sí



se observa la influencia de la membrana, en la disminución del diámetro de gota. Si lo que se busca es el menor tamaño de gota y bajos costos de operación (asociados a bajas  $V_{FC}$ ) se debería emplear la técnica de emulsionar con membranas pre-mezclado y flujo cruzado (EMPMFC). La relación  $d_{50}/d_p$  máxima es aproximadamente 8, valor que se encuentra dentro de los límites que se reportan en la tabla 1, específicamente por Peng y Williams (1998). Este resultado puede estar relacionado con la elevada porosidad de la membrana empleada: 70%, lo cual favorece la producción de gotas de mayor tamaño, ya que gotas que se formen en poros adyacentes pueden coalescer.

En la figura 4 se muestra la influencia de la velocidad de flujo cruzado en la dispersión de la distribución del tamaño de las gotas, representada por el span. La tendencia esperada es la disminución del span, con incrementos en la  $V_{FC}$  (Vladisavljević y Schubert, 2003). No se puede hablar de emulsiones monodispersas, ya que sólo en una prueba se obtuvo span menor a 0.4. Se estima que estos resultados pueden estar asociados a la estructura interna de la membrana empleada. Se deberían esperar mejoras significativas al emplear membranas rígidas y de distribución de tamaño de poro uniforme.

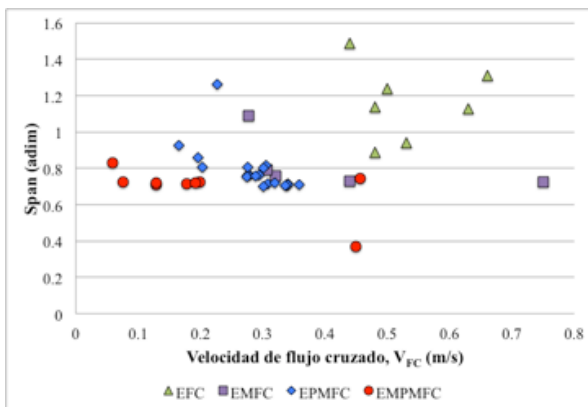


Figura 4. Influencia de la velocidad de flujo cruzado en el span

En la técnica EMPMFC, al analizar los resultados se observa que un gran número de emulsiones tienen span alrededor de 0.7, lo que correspondería a valores cercanos a los reportados por Suzuki *et al.*, (1996). Este comportamiento se mantiene en un amplio intervalo de  $V_{FC}$ , que se ubica entre  $0.08 < V_{FC} < 0.46$  (m.s-1). Al emplear pre-mezclado sin membranas, es decir las pruebas identificadas en el gráfico como EPMFC, se demuestra que se podrían conseguir valores de span cercanos a 0.7, pero empleando velocidades de flujo cruzado mayores que al emplear las membranas ( $V_{FC}$  mínima = 0.28); es decir, el emplear membranas permite reducir los costos de operación. En cuanto a la técnica de

emulsionar directamente con y sin membranas (EMFC y EFC), se observa una marcada dispersión de los diámetros de gota resultantes sin emplear membranas (EFC) y span cercanos a 0.7 al emplear membranas (EMFC). Estos resultados permiten afirmar que las membranas disminuyen la dispersión del diámetro de gota.

En la figura 5 se muestra la relación entre la diferencia de presión a través de la membrana y el tamaño de las gotas de la emulsión resultante. Al emulsionar directamente con membranas (EMFC y EFC), se esperan mayores diámetros de gota, con incrementos en la diferencia de presión transmembrana (Vladisavljević *et al.*, 2004), (Peng y Williams, 1998), (Kukizaki y Goto, 2007); mientras que al emulsionar con pre-mezclado (EMPMFC y EPMFC) se espera que los incrementos en la diferencia de presión a través de la membrana conduzcan a la disminución del diámetro de gotas (Suzuki *et al.*, 1996). Los resultados de la técnica de emulsionar sin pre-mezclado (EMFC y EFC) presentan el comportamiento esperado; es decir, el incremento en el diámetro de gota con la diferencia de presión a través de la membrana, especialmente por encima de 100kPa para la técnica EMFC, lo cual coincide con lo reportado por Kukizaki y Goto (2007), quienes emplean membranas de diámetro promedio de poro similares a este trabajo (ver tabla 1).

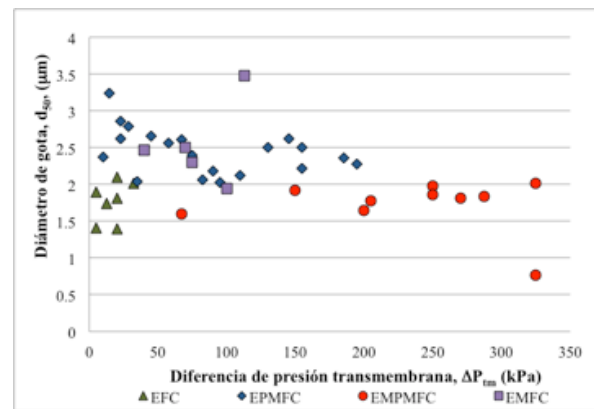


Figura 5. Influencia de la diferencia de presión a través de la membrana en el diámetro de gota

Se observa que las diferencias de presión necesarias para que se produzca el flujo de la fase a dispersar se incrementan entre 4 y 8 veces por la presencia de las membranas. Al evaluar la técnica de emulsionar con pre-mezclado, se observa claramente la influencia de la membrana (EMPMFC) en la disminución del diámetro de gota con respecto a las otras técnicas empleadas. Sin embargo, para corroborar que las diferencias de presión a través de la membrana mayores a 325 kPa reducen significativamente el diámetro de las gotas resultantes, se debe realizar un mayor

número de experimentos, que no se realizaron debido a vibración excesiva del equipo.

En la figura 6, se presenta la relación entre la diferencia de presión a través de la membrana y la dispersión de las emulsiones representadas por el span.

Por las mismas razones que se indicaron al analizar la figura 5, se esperaban dos comportamientos distintos para cada técnica: mayor dispersión al incrementar la diferencia de presión a través de la membrana al emulsionar sin pre-mezclado (EMFC y EFC) y menor dispersión al emulsionar con pre-mezclado (EMPMFC y EPMFC). Al EFC encontramos gran dispersión ( $\text{span} > 0.8$ ), aún a bajas  $\Delta p_{tm}$ .

Al emplear membranas EMFC la dispersión es aproximadamente constante hasta 100 kPa, incrementándose a partir de ese valor, coincidiendo con los resultados de Kukizaki y Goto (2007).

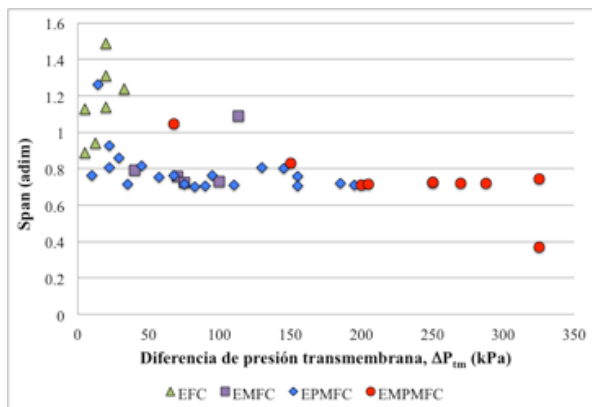


Figura 6. Influencia de la diferencia de presión a través de la membrana en el span

Vladislavljević *et al.*, (2004) también reportan incrementos en el span a mayores diferencias de presión a través de la membrana. Por ello, recomiendan que al emplear esta técnica la relación  $\Delta p_{tm} / P_{cap}$  se mantenga por debajo de 5. Estos resultados indican que la membrana disminuye el span de las emulsiones a diferencias de presión transmembrana menores a 100 kPa. Al emulsionar con pre-mezclado (EMPMFC y EPMFC), se obtiene la tendencia esperada a la disminución de la dispersión con incrementos en  $\Delta p_{tm}$ . Al emplear la técnica EPMFC, se tiene una amplia región de  $\Delta p_{tm}$  (entre 50 y 200 kPa) donde no se observan reducciones adicionales del span con  $\Delta p_{tm}$ . Por tal motivo, no se justificaría trabajar a  $\Delta p_{tm}$  superiores a 50 kPa. Algo similar ocurre al EMPMFC, mostrando una tendencia casi constante entre 200 y 325 kPa con una sola excepción, de modo que, en general, se debería trabajar con  $\Delta p_{tm}$  cercanas a 200 kPa.

En la figura 7 se muestra la densidad de flujo volumétrico de fase a dispersar o de emulsión gruesa que atraviesa la superficie de la membrana en función de la diferencia de presión a través de la membrana.

Investigaciones previas han arrojado que la densidad de flujo volumétrico al EMFC se encuentra en el intervalo 0.01- 0.1 ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ) (Joscelyne y Trägårdh, 2000) y al EMPMFC se puede incrementar hasta 3.5 ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ) (Suzuki *et al.*, 1996). Los comportamientos crecientes de la densidad de flujo volumétrico con la diferencia de presión a través de la membrana, que se presentan en todas las técnicas de emulsionar, coinciden con los reportados por Peng y Williams (1998), Kukizaki y Goto (2007) y Vladislavljević *et al.*, (2004) entre otros.

Es importante resaltar que al emplear membranas es decir, las técnicas EMPMFC y EMFC, los valores experimentales siguen la tendencia del modelo de Darcy presentado en la ec. 3.

Las técnicas donde se emulsiona directamente con y sin membranas (EMFC y EFC) presentan flujos volumétricos de fase dispersa que se encuentran en los intervalos reportados por Peng y Williams (1998) y Vladislavljević y Williams (2005), pero en general resultan elevados si se comparan con otros investigadores que se presentan en la tabla 1.

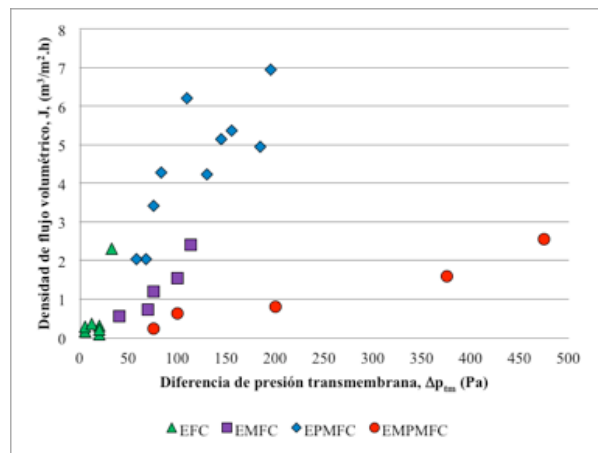


Figura 7. Influencia de la diferencia de presión transmembrana en la densidad de flujo volumétrico

Al analizar las tendencias que presentan los métodos de emulsionar con pre-mezclado, con y sin membranas (EMPMFC y EPMFC), se observa gran dispersión en la tendencia y flujos muy superiores a los que se presentan en la tabla 1 al EPMFC. La presencia de membranas junto con el pre-mezclado (EMPMFC) permite menor dispersión y flujos volumétricos que, aún siendo elevados, permiten el

control adecuado del proceso, ya que como se observó en el gráfico 4, los valores del span se mantuvieron dentro de los valores mínimos que se pudieron alcanzar con la membrana que se empleó durante esta investigación (menores a 0.8 en todos los casos).

## CONCLUSIONES

El equipo diseñado y construido, permite evaluar satisfactoriamente las técnicas de emulsionar con membranas. El equipo puede ser empleado para distintas aplicaciones a escala de banco. Se demostró que el flujo cruzado de fase continua, aún sin membranas, reduce el diámetro de gotas de las emulsiones. Sin embargo, la presencia de membranas, aún sin poseer una estructura de poros uniforme, reduce aún más tanto el diámetro de gotas como el span. La técnica EMPMFC es la que permite obtener las emulsiones con menor tamaño de gota y con menor span. Adicionalmente, ésta es más fácil de controlar que la técnica EMFC. Con miras a la aplicación comercial, se recomienda emplear la técnica de EMPMFC, ya que permite obtener una velocidad de producción de emulsiones elevada, con un control satisfactorio de la dispersión de la emulsión resultante. Las características de las membranas empleadas: alta porosidad y poca rigidez, pudieron propiciar la coalescencia de gotas formadas en poros adyacentes ampliando la distribución de tamaños de gotas.

## AGRADECIMIENTOS:

CDCH –UCV. Oxitenio Andina.

## REFERENCIAS

- BEROT, S., GIRAUDET, S., RIAUBLANC, A., ANTON, M., POPINEAU, Y. (2003). Key factors in membrane emulsification. *Trans IChemE*, Vol 81, Part A, 1077-1082.
- CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A. K., PURKAIT, M. K. (2010). Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes. *Chemical Engineering Journal*, 165, 447-456.
- DE LUCA, G., SINDONA, A., GIORNO, L., DRIOLI, E. (2004). Quantitative analysis of coupling effects in cross-flow membrane emulsification. *Journal of Membrane Science* 229. 199-209.
- HANCOCKS, R. D., SPYROPOULOS, F., NORTON, I. T. (2013). Comparisons between membranes for use in cross flow membrane emulsification. *Journal of Food Engineering*, 116, 382-389.
- JOSCELYNE, S., TRÄGÄRDH, G. (1999). Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets. *Journal of Food Engineering*, 39, 59-64.
- JOSCELYNE, S., TRÄGÄRDH, G. (2000). Membrane emulsification- a literature review. *Journal of Membrane Science*, 169, 107-117.
- KORIS, A., PIACENTINI, E., VATAI, G., BEKASSY-MOLNAR, E., DRIOLI, E., GIORNO, L. (2011). Investigation on the effects of a mechanical shear-stress modification method during cross-flow membrane emulsification. *Journal of Membrane Science*, 371, 28-36.
- KUKIZAKI, M., GOTO, M. (2007). Preparation and characterization of a new asymmetric type of SPG membrane. *Journal of Membrane Science*. 299. 190-199.
- MINE, Y., SHIMIZU, M., NAKASHIMA, T. (1996). Preparation and stabilization of simple and multiple emulsions using a microporous glass membrane. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 6, 261-268.
- NAKASHIMA, T., SHIMIZU, M., KUKIZAKI, M. (1991). *Inorganic Membranes ICIM-92*, Switzerland, p.511.
- PENG, S. J., WILLIAMS, R. A. (1998). Controlled production of emulsions using a cross-flow membrane. Part I: Droplet formation from a single pore. *Trans IChemE*. Vol 76, 894-901.
- SUZUKI, K., SHUTO, I., HAGURA, Y. (1996). Characteristics of the membrane emulsification method combined with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions. *Food Science Technology, Int.*, 2(1), 43-47.
- VLADISAVLJEVIĆ, G., LAMBRICH, U., NAKAJIMA, M., SCHUBERT, H. (2004). Production of O/W emulsions using SPG membranes, ceramic  $\alpha$ -aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silicon microchannel plate – a comparative study. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 232, 199-207.
- VLADISAVLJEVIĆ, G., SCHUBERT, H. (2002). Preparation and analysis of oil-in-water emulsions with a narrow droplet size distribution using Shirasu-Porous-Glass (SPG) membranes. *Desalination* (144), 167-172.
- VLADISAVLJEVIĆ, G., SCHUBERT, H. (2003). Preparation



- of emulsions with a narrow particle size distribution using microporous  $\alpha$ -alumina membranes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 24, No. 6, 811-819.
- VLADISAVLJEVIĆ, G., SCHUBERT, H. (2003). Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets. *Journal of Membrane Science*, 225, 15-23.
- VLADISAVLJEVIĆ, G., WILLIAMS, R. (2005). Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 113, 1-20.
- VLADISAVLJEVIĆ, G., BRÖSEL, S., SCHUBERT, H. (2000). Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibres: conditions for producing small uniform droplets. *Chem. Papers* 54 (6a) 383-388.
- WILLIAMS, R., PENG, S., WHEELER, D., MORLEY, N., TAYLOR, D., WHALLEY, M., HOULDSWORTH, D. (1998). Controlled production of emulsions using a crossflow membrane. Part II: Industrial scale manufacture. *Trans IChemE*, Vol 76, Part A, 902-910.
- YAMAZAKI, N., NAGANUMA, K., NAGAI, M., MA, G-H., OMI, S. (2003). Preparation of W/O (water-in-oil) emulsions using a PTFE (polytetrafluoroethylene) membrane – a new emulsification device. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24 (2), 249-257.
- YAMAZAKI, N., YUYAMA, H., NAGAI, M., MA, G-H., OMI, S. (2002). A comparison of membrane emulsification obtained using SPG (Shirasu Porous Glass) and PTFE [Poly(Tetrafluoroethylene)] membranes. *J. Dispersion Science and Technology*, 23(1-3), 279-292.
- YUAN, Q., ARYANTI, N., GUTIÉRREZ, G., WILLIAMS, R. (2009). Enhancing the throughput of membrane emulsification techniques to manufacture functional particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 8872-8880.

#### **RECURSOS ELECTRÓNICOS:**

- [www.gkn-filters.com](http://www.gkn-filters.com). (2014).
- [www.millipore.com](http://www.millipore.com). (2014).