

EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA “CONTACTORES A MEMBRANA” PARA LA
EXTRACCIÓN DE ACETONA, BUTANOL Y ETANOL DE SOLUCIONES
ACUOSAS IDEALES.

LILIANA CAROLINA LÓPEZ MENDOZA

KAREN STEPHANIE NÚÑEZ GÓMEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA “CONTACTORES A MEMBRANA” PARA LA
EXTRACCIÓN DE ACETONA, BUTANOL Y ETANOL DE SOLUCIONES
ACUOSAS IDEALES.

LILIANA CAROLINA LÓPEZ MENDOZA
KAREN STEPHANIE NÚÑEZ GÓMEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de Ingeniero
Químico

Director
Ph.D. CARLOS JESÚS MUVDI NOVA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2013

A mis padres, a mi hermano y demás familiares por toda su confianza, paciencia y apoyo incondicional.

A mi compañera de proyecto por su paciencia, tolerancia y comprensión.

LILIANA CAROLINA LÓPEZ MENDOZA.

A mis queridos Papuchos, por todo su apoyo y comprensión, por su entrega incondicional, por enseñarme que el conocimiento es la respuesta; y que aunque el camino parezca oscuro, siempre habrá una luz que nos guiará para no tropezar, la familia.

A mis Amigos, por su compañía, porque son la familia que uno mismo elige; y porque sus consejos me ayudaron a mantener un espíritu de lucha en este ciclo que hoy termina.

A Mi Compañera de Proyecto, por su colaboración, y porque junto a ella comprendí el valor de la amistad.

Gracias por todo,

KAREN STEPHANIE NÚÑEZ GÓMEZ.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Industrial de Santander**, por la formación personal y académica brindada a lo largo de la carrera profesional.

A la **Vicerrectoría de Investigación y Extensión**, por la financiación de este trabajo que hace parte del proyecto de área estratégica en biotecnología titulado “Escalamiento de los procesos de producción de bioalcoholes y procesamiento de subproductos provenientes de la producción de biocombustibles por vía fermentativa” código VIE5452.

Al **Dr. Carlos Muvdi Nova**, por su aporte intelectual, su dedicación y entrega en todo el desarrollo del presente proyecto.

Al **Dr. Luis Javier López**, por su contribución y disposición.

Al **Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos CICTA**, por la disponibilidad de equipos y el uso de sus instalaciones.

A nuestros **Familiares y Amigos** por su compañía en nuestro proceso de formación profesional.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	22
1.1 DEFINICIÓN DE PARÁMETROS	22
1.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERACIONALES SOBRE EL PROCESO DE EXTRACCIÓN	24
1.3 DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO QUE DESCRIBA LA TRANSFERENCIA DE MASA	25
1.4 ANÁLISIS TÉCNICO DE LA OPERACIÓN UNITARIA DE SEPARACIÓN	27
1.5 MATERIALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS	27
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
2.1 ETAPA 1. ESCOGENCIA DEL SOLVENTE Y TIEMPO DE DURACIÓN DE LAS PRUEBAS	30
2.2 ETAPA 2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE EL PROCESO	33
2.3 ETAPA 3. MODELO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN	37
2.4 ETAPA 4. ANÁLISIS DE LA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN	39
3. CONCLUSIONES	43
4. RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Membrana macroporosa de fibra hueca en un contactor a membrana.	20
Figura 2. Propuesta metodológica planteada para la realización del trabajo de investigación.	22
Figura 3. Perfil de concentración en la interfase del sistema.	26
Figura 4. Módulo de acero inoxidable utilizado en las pruebas de la etapa 2.	29
Figura 5. Cinéticas de extracción de ABE a 25°C, pH=5,5 y concentraciones iniciales de A = 5,93 g/l, B = 20 g/l y E = 2,48 g/l. Utilizando la membrana PTFE1 para a. Acetona, b. Butanol y c. Etanol.	32
Figura 6. Cinética del proceso de extracción líquido-líquido de compuestos ABE con tolueno a 25°C, pH=5,5 y concentraciones iniciales de A = 5,93 g/l, B = 20 g/l y E = 2,48 g/l. Sin membrana.	32
Figura 7. Diagramas de Pareto. a. Concentración final de butanol en la fase acuosa, b. Concentración final de acetona en la fase acuosa y c. Concentración final de etanol en la fase acuosa.	34
Figura 8. Diagramas de Pareto. a. Coeficiente de partición de B, b. Coeficiente de partición de A, c. Coeficiente de partición de E.	35
Figura 9. Comparación entre los resultados experimentales y los calculados por Statgraphics, a 42°C, pH = 5,5 y concentraciones iniciales de A = 0,65 g/l, B = 1,65 g/l y E = 0,18 g/l. a. Coeficientes de partición. b. Concentraciones finales en la fase acuosa. c. Velocidades de extracción.	36

pág.

Figura 10. Cinética del proceso de extracción a 42°C, pH = 5,5 y concentraciones iniciales de A = 0,65 g/l, B = 1,65 g/l y E = 0,18 g/l.
a. Membrana PTFE1 y b. Membrana PTFE 2.

37

Figura 11. Comparación de la cinética de extracción experimental con la obtenida por el modelo. a. Acetona. b. Butanol.

39

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Características de las membranas de PTFE utilizadas.	23
Tabla 2. Sistema de ecuaciones correspondientes al planteamiento del modelo.	26
Tabla 3. Parámetros del solvente utilizado por el modelo.	27
Tabla 4. Evaluación de los criterios para cada solvente en estudio.	30
Tabla 5. Coeficientes de partición (P) promedio a 25°C, pH 5,5, y concentraciones iniciales de [A]= 0,593 g/l y 5,93 g/l, [B]= 2 g/l y 20 g/l, [E]= 0,248 g/l y 2,48 g/l. Tiempo de la prueba 72 h.	31
Tabla 6. Variables óptimas estimadas por Statgraphics Centurion XV.	36
Tabla 7. Porcentajes de error entre los datos experimentales y los encontrados con el modelo.	38
Tabla 8. Características de módulos membrenarios industriales de fibra hueca.	40
Tabla 9. Coeficientes de partición para las mezclas Decano/Tolueno.	41

NOMENCLATURA

A:	Acetona.
B:	Butanol.
E:	Etanol.
ABE:	Acetona/Butanol/Etanol.
CE:	Contenido energético (kJ/g).
$D_{p_{mb}}$:	Tamaño de poro de la membrana (μm).
\dot{m} :	Velocidad de extracción (g/h).
P:	Coefficiente de partición.
A_M :	Área de la membrana (m^2).
V_S :	Volumen de solvente en el sistema (m^3).
C_{A1} :	Concentración del compuesto en la fase acuosa (g/l).
C_{A2} :	Concentración del compuesto en el poro de la membrana (g/l).
C_{A3} :	Concentración del compuesto en la fase orgánica (g/l).
k_M :	Coefficiente de transferencia de masa a través de la membrana (m/s).
ε :	Porosidad.
τ :	Tortuosidad.
E_m :	Espesor (μm).
D_{mb} :	Coefficiente de difusividad del solvente en la membrana (m^2/s).
μ_S :	Viscosidad del solvente (Pa.s).
M_S :	Peso molecular del solvente (kg/kmol).
V_A :	Volumen molal del compuesto (m^3).
T_{eb} :	Temperatura de ebullición normal (K).
N:	Número de Avogadro (moléculas/mol).
h:	Constante de Planck (J.s/moléculas).
V:	Volumen molar (m^3/mol).
α_{ij} :	Volatilidad relativa de i con respecto a j.

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA “CONTACTORES A MEMBRANA” PARA LA EXTRACCIÓN DE ACETONA, BUTANOL Y ETANOL DE SOLUCIONES ACUOSAS IDEALES.¹

AUTORES: LILIANA CAROLINA LÓPEZ MENDOZA²
KAREN STEPHANIE NÚÑEZ GÓMEZ²

PALABRAS CLAVES: Butanol, contactores a membrana, extracción, coeficientes de partición.

CONTENIDO:

Entre los productos sintetizados mediante bioprocesos, el butanol posee especial interés por su uso como combustible. A diferencia del bioetanol, puede utilizarse sin modificación alguna en los motores convencionales y posee un contenido energético cercano al de la gasolina. La producción fermentativa del butanol resulta en una mezcla ABE (acetona/butanol/etanol), la cual alcanza una concentración máxima promedio entre 26 y 32,6g/l como resultado de la inhibición por productos. Al ser una concentración baja de butanol, se requiere un sistema eficiente de separación. Para esto podría utilizarse la técnica contactores a membrana, la cual estabiliza la interfase, evita la formación de emulsiones y la pérdida de solvente en el caldo. Este trabajo evaluó la recuperación de acetona, butanol y etanol de soluciones acuosas ideales mediante la técnica de contactores a membrana a escala laboratorio. Se analizó la influencia de la temperatura y la concentración inicial de butanol sobre el proceso, en los rangos de 30 – 40°C y 4,8 – 20g/l respectivamente, encontrando los valores óptimos (temperatura de 42°C y concentración inicial de butanol de 1,65g/l) a partir de un análisis en batch. Se realizó el planteamiento y construcción de un modelo matemático, comparando los valores obtenidos por este con los resultados experimentales; obteniendo bajos porcentajes de error para el caso del butanol (<6%). Finalmente, se analizó la implementación de la técnica en un sistema continuo, basado en datos reportados en la literatura. Los resultados obtenidos muestran que se requiere un área de 21,9m² para recuperar butanol producido en un fermentador de 1m³. Se concluyó entonces que la técnica de extracción es selectiva en la recuperación de la acetona y el butanol utilizando tolueno como solvente extractor, obteniendo coeficientes de partición de 0,761 para la acetona, y 0,998 para el butanol.

¹ Proyecto de grado.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Carlos Jesús Muvdi Nova.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF "MEMBRANE CONTACTOR" TECHNIQUE FOR ACETONE, BUTANOL AND ETHANOL EXTRACTION FROM IDEAL AQUEOUS SOLUTIONS.³

AUTHORS: LILIANA CAROLINA LÓPEZ MENDOZA⁴
KAREN STEPHANIE NÚÑEZ GÓMEZ⁴

Among the products synthesized by bioprocesses, butanol has special interest in its use as fuel. Unlike bio-ethanol, butanol can be used without modification in conventional engines and has a nearby gasoline energy density. Fermentative production of butanol becomes an ABE (acetone/butanol/ethanol) mixture, which reaches a maximum average concentration between 26 and 32,6 g/l; due a product inhibition. Since butanol concentration is low, an efficient system of separation is required. The technique of membrane contactor, which stabilizes the interface, prevents the formation of emulsions and the loss of solvent in the broth, can be used for this system. This work evaluated the recovery of acetone, butanol and ethanol from ideal aqueous solutions by membrane contactor to laboratory scale. The influence of the temperature and the initial butanol concentration on the process were studied, in the range of 30 - 40 °C and 4.8 - 20 g/l respectively. It was found that the optimal values (temperature of 42 °C and initial butanol concentration of 1,65 g/l) based on a batch analysis. The approach and construction of a mathematical model, comparing the values obtained by this with the experimental results were carried out, obtaining low error values for butanol (<6%). Finally, the implementation of the technique in a continuous system was analyzed, based on data reported in the literature. The results showed that it requires an area of 21,9 m² to recover butanol produced in a fermenter of 1 m³. It concluded that the extraction technique is selective in the recovery of acetone and butanol using toluene as solvent extractor, obtaining partition coefficients of 0,761 for acetone and 0,998 for butanol.

³ Degree Project.

⁴ Physical-Chemistry Engineerings Faculty. Chemical Engineering School.
Director: Carlos Jesús Muvdi Nova.

INTRODUCCIÓN

En la industria se desarrollan innumerables procesos químicos y físicos para la transformación de las materias primas en productos de interés. La mayoría de estos procesos se llevan a cabo gracias a la acción de microorganismos, los cuales actúan como catalizadores de las reacciones, generando una alta conversión y un alto rendimiento. Entre los productos con mayores aplicaciones industriales, que son sintetizados mediante bioprocesos, se encuentran los alcoholes de cadena larga como el isopropanol, 2,3-butanodiol y butanol. Entre estos, el butanol posee especial interés por su uso como combustible (López *et al.*, 2010; Qureshi *et al.*, 2005; Qureshi y Blaschek, 2000).

El butanol es un compuesto que se puede producir por vía química o bioquímica. Entre los usos de éste y sus derivados, se tiene: líquido para frenos, disolvente de pinturas, colorantes, lacas, barnices y productos naturales como antibióticos, hormonas y vitaminas (Ni y Sun, 2009). Actualmente, el interés industrial del butanol es el uso como combustible carburante, que a diferencia del bioetanol, puede utilizarse de forma directa (sin modificación alguna) en los motores convencionales (Ni y Sun, 2009; Demain, 2009; Liu *et al.*, 2011). Adicionalmente, el butanol posee un contenido energético (CE) de 36 kJ/g, cercano al de la gasolina (CE: 43,8 kJ/g), y superior al del etanol (CE: 27 kJ/g) (Demain, 2009).

La producción del butanol por vía fermentativa resulta en una mezcla ABE (acetona/butanol/etanol) – proceso ABE -, la cual alcanza una concentración máxima promedio entre 26 g/l y 32,6 g/l en el caldo de fermentación como resultado de la inhibición por producto. De dicha concentración, aproximadamente unos 20 g/l son de butanol (Liu *et al.*, 2011). Las concentraciones varían dependiendo del fermento. Al ser una concentración baja de butanol en el caldo de fermentación, se requiere un sistema eficiente de separación. En la actualidad se ha incrementado la producción del butanol por el proceso ABE; el cual había

sido sustituido por el proceso petroquímico desde 1960 (Qureshi *et al.*, 2000; López *et al.*, 2010).

Por lo general, la recuperación de alcoholes de una solución acuosa se lleva a cabo por medio de una destilación con múltiples columnas, sin embargo en el caso del butanol este método de separación resulta bastante costoso; debido al alto punto de ebullición de este alcohol (118°C) y a la baja concentración a la que se encuentra en el caldo de fermentación (Zheng *et al.*, 2009; Matsumoto *et al.*, 2010; Qureshi *et al.*, 2005, Adhami *et al.*, 2009, Simoni *et al.*, 2010).

Otros métodos de recuperación estudiados actualmente son: adsorción (Qureshi *et al.*, 2005), perstracción (Qureshi y Maddox, 2005), extracción líquido-líquido (Adhami *et al.*, 2009), pervaporación (Liu *et al.*, 2011), ósmosis inversa (García *et al.*, 1986), desorción de gases (Ezeji *et al.*, 2003), extracción con líquidos iónicos (Kamiński *et al.*, 2011) y con contactores a membranas (Groot *et al.*, 1990).

Considerando que se presenta una inhibición por producto por parte de la mezcla ABE, ya que se considera tóxica para el microorganismo (disminuyendo el rendimiento del proceso), se requiere encontrar un método de recuperación *in situ*. De los métodos previamente mencionados la perstracción, la pervaporación y la extracción líquido-líquido con contactores a membrana, serían las opciones tecnológicas con mayor potencial para la separación en continuo de dicha mezcla (Qureshi *et al.*, 2001; Qureshi y Maddox, 2005; Groot *et al.*, 1990).

Se han reportado diversos estudios, uno de estos realizado por Qureshi *et al.* (2001), en el cual se llevó a cabo la producción de ABE en un fermentador por lotes integrado con el sistema de separación por pervaporación. La membrana compuesta de sílice-silicona con 306 µm de espesor y 0,022 m² de área total, fue utilizada para separar acetona y butanol del caldo de fermentación. Se encontró que esta no fue contaminada por los compuestos presentes en el caldo. El rendimiento de butanol-acetona (0,34 g/g - 0,37 g/g) fue más alto que el obtenido en un proceso por lotes sin el sistema de separación integrado (0,29 g/g - 0,30

g/g). También se determinó que la selectividad de butanol aumenta cuando hay una disminución de la concentración en la alimentación.

Qureshi y Maddox, (2005) por otro lado, estudiaron la reducción en la inhibición por butanol mediante la perstracción. Usaron como membrana un tubo de sílice, como disolvente alcohol oleico y como sustrato lactosa. En este estudio se logró fermentar 227g/l de lactosa en comparación con los 28,6 g/l de lactosa fermentados en un reactor por lotes sin un sistema integrado de recuperación, lo que demostró la disminución de la inhibición al utilizar la perstracción. Además se analizó la capacidad del sistema con membranas para recuperar butanol y etanol tan rápido como eran producidos. La concentración máxima de butanol en el alcohol oleico fue de 9,75 g/l con una concentración correspondiente de butanol en el caldo de fermentación de 2,89 g/l.

El presente proyecto busca evaluar el proceso de extracción utilizando contactores a membrana como método de recuperación. En diferentes estudios se ha encontrado que este método es aplicable en la recuperación de alcoholes como el etanol y el butanol. Groot *et al.* (1990) estudiaron la extracción *in situ* con membranas acoplando el sistema de separación a fermentaciones por lotes, semi-continuas y continuas, para verificar la aplicabilidad de la técnica, y obtuvieron que para fermentaciones por lotes y semi-continuas se incrementó tres veces la conversión de sustrato y en la continua un 30%.

Los contactores a membrana pueden reemplazar diferentes tecnologías de separación. Estos pueden introducirse en distintos procesos sin que esto involucre cambios significativos en la estructura misma del proceso (e.g., extracción líquido-líquido, adsorción y desorción de gases, etc.) (Sengupta y Pittman, 2009).

En el caso de la extracción líquido-líquido, se presentan diversos problemas asociados al solvente utilizado, que el contactor a membrana puede reducir e incluso eliminar. Problemas como la toxicidad y pérdida del solvente en el caldo, la

formación de emulsiones y la acumulación de células microbianas en la interfase solvente-caldo (Zheng *et al.*, 2009).

El contactor a membrana actúa como una barrera pasiva que une dos fases de fluidos inmiscibles en contacto, conteniendo una de las fases inmovilizada en la superficie de los poros de la membrana. Esta configuración evita la dispersión física entre fases (ver Figura 1).

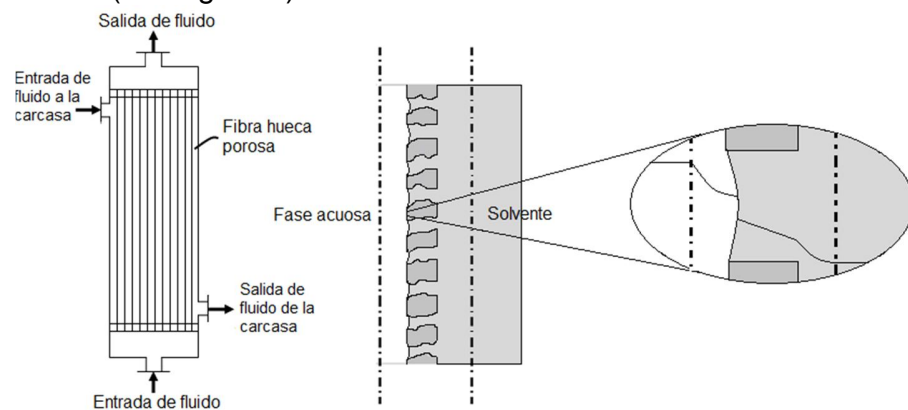


FIGURA 1. Membrana macroporosa de fibra hueca en un contactor a membrana. (Fuente: Autor).

En el contactor a membrana la transferencia de masa ocurre por difusión hacia la fase contenida en el poro de la membrana. La presencia de dicha fase en los poros de la membrana crea una resistencia adicional a la transferencia de masa; pero se ha demostrado que esta resistencia es despreciable y que en la mayoría de los casos el área activa a la transferencia de masa en un contactor a membrana supera en gran medida cualquier resistencia adicional a la transferencia de masa (Qi y Cussler, 1985).

Las membranas utilizadas en los sistemas de contactores a membranas pueden ser hidrofóbicas, hidrofílicas o anfipáticas (comportamiento hidrofóbico/hidrofílico). Generalmente, el líquido contenido en los poros de la membrana será el solvente que extraerá el componente de interés de la fase donde se encuentra. Por lo tanto, el solvente debe poseer características similares a la membrana (Sengupta y Pittman, 2009).

Para la recuperación del butanol, se han utilizado esencialmente membranas hidrófobas, al ser el caldo de fermentación una solución acuosa (Groot *et al.*, 1990). Dentro de los materiales membranarios (hidrofóbicos) utilizados se encuentran: polipropileno (PP), polietileno (PE), politetrafluoroetileno (PTFE), perfluoroalcóxido (PFA) y polifluoruro de vinilideno (PVDF) (Sengupta y Pittman, 2009; Groot *et al.*, 1990).

El butanol es miscible en muchos solventes orgánicos pero es soluble en agua en concentraciones alrededor de los 70 g/l (Ni y Sun, 2009). Generalmente el solvente utilizado es de carácter hidrófobo. A las concentraciones resultantes de la fermentación (16 g/l-20 g/l), el butanol es miscible en la mayoría de solventes orgánicos (Evans y Wang, 1988; Groot *et al.*, 1990; Ezeji *et al.*, 2007; Adhami *et al.*, 2009).

Este trabajo hace parte del proyecto de área estratégica en biotecnología de la Universidad Industrial de Santander año 2011, “Escalamiento de los procesos de producción de bioalcoholes y procesamiento de subproductos provenientes de la producción de biocombustibles por vía fermentativa”, código VIE5452, que busca la generación de conocimiento en el área de los procesos de producción de biobutanol, en el componente de las operaciones unitarias de separación y purificación de productos.

El interés del presente trabajo va dirigido hacia la evaluación y el estudio de la recuperación de los compuestos acetona, butanol y etanol de soluciones acuosas ideales mediante la técnica de contactores a membrana (o extracción líquido-líquido con membranas) a escala laboratorio. Se plantea como objetivo encontrar los mejores parámetros operacionales a partir de un análisis en batch; y, con base en estos resultados, realizar una comparación con valores obtenidos mediante la construcción de un modelo matemático que describa el proceso. Al final, se concluirá sobre la eficiencia de la extracción con contactores a membrana planteando un posible escenario para su uso en sistemas continuos.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La Figura 2 representa la metodología planteada para la realización del presente proyecto. Posteriormente se explicarán cada una de las etapas que la componen. El estudio se realizó con soluciones acuosas ideales, es decir, soluciones de los compuestos ABE en agua.

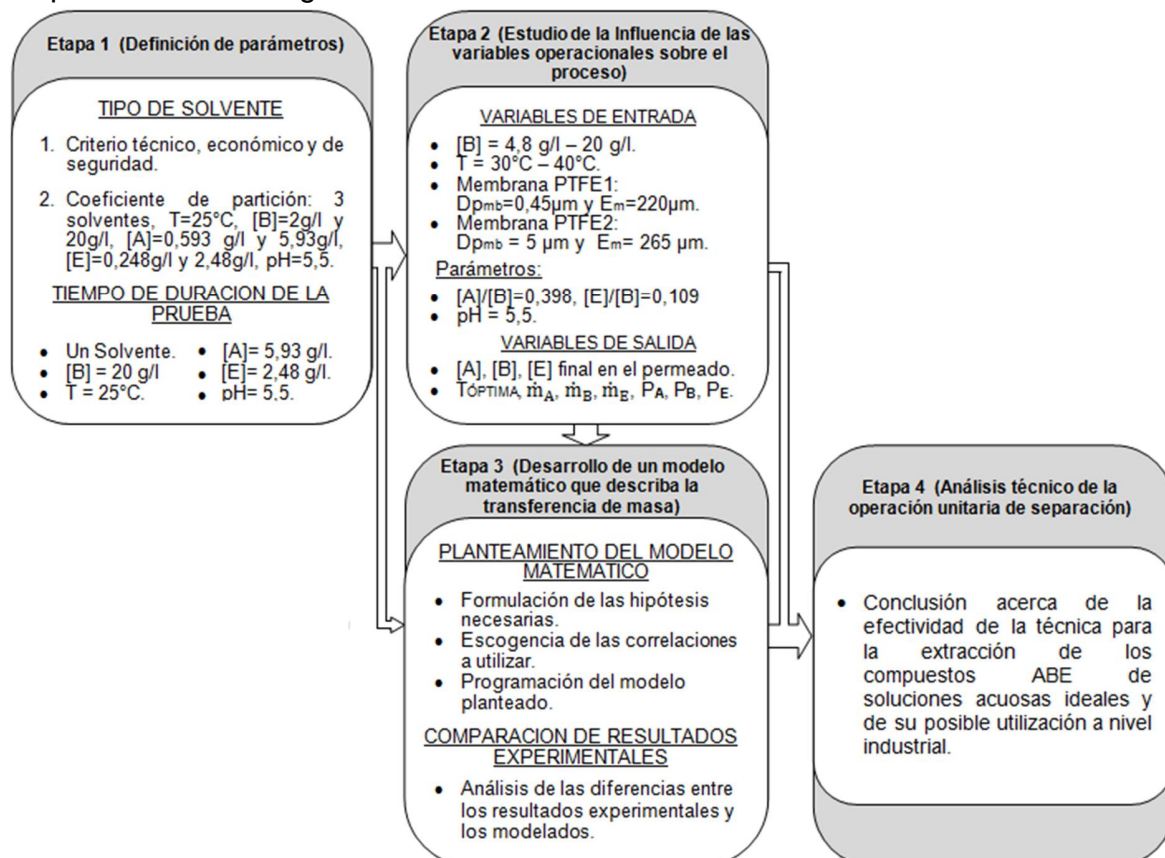


FIGURA 2. Propuesta metodológica planteada para la realización del trabajo de investigación. (Fuente: Autor).

1.1 DEFINICIÓN DE PARÁMETROS

• Tipo de solvente: Se realizó en dos fases. La primera (teórica) buscó establecer 3 solventes potencialmente interesantes según la facilidad de separación de estos con respecto a los compuestos ABE, la disponibilidad y precio en el mercado y por último se realizó un estudio de riesgos y peligros para dar un criterio de seguridad. A cada criterio se le asignó un porcentaje según su importancia para otorgar un

puntaje a cada solvente. Los tres solventes escogidos fueron los que obtuvieron los puntajes más elevados.

En la segunda fase (experimental), se realizaron pruebas con los solventes elegidos a las concentraciones ABE máximas de: acetona de 5,93 g/l, etanol de 2,48 g/l (Bankar *et al.*, 2012) y butanol de 20 g/l (Volkov *et al.*, 2009); y a concentraciones mínimas de ABE, diez veces menor (acetona: 0,593 g/l, etanol: 0,248 g/l y butanol: 2 g/l). Estos valores máximos de concentración se establecieron con base a las condiciones de inhibición de la fermentación. La temperatura de las pruebas se mantuvo a 25°C como punto de partida. Con base en los resultados de estas pruebas se determinó el coeficiente de partición de cada solvente con respecto a cada compuesto ABE. Finalmente se escogió como solvente el que obtuvo los mayores coeficientes de partición.

- Tiempo de duración de las pruebas: Se realizaron análisis experimentales que permitieron establecer el tiempo de estabilización del proceso (tiempo que demora el sistema en alcanzar el equilibrio) para el solvente seleccionado. Con base en este valor se llevaron a cabo las pruebas posteriores.

Para todas las pruebas se decidió trabajar a un pH promedio de 5,5. Este pH se escogió teniendo en cuenta estudios publicados sobre producción de butanol, en donde se reportan rangos de pH de 5 – 6 (Zheng *et al.*, 2009; Qureshi y Maddox, 1995). La membrana utilizada en las pruebas fue una membrana orgánica (PTFE1) marca Whatman, cuyas características se encuentran resumidas en la Tabla 1.

TABLA 1. Características de las membranas de PTFE utilizadas.

Parámetro	PTFE1	PTFE2
Material	Politetrafluoroetileno	Politetrafluoroetileno
Diámetro (mm)	25	37
Diámetro de poro (µm)	0,45	5
Porosidad	0,72	0,75
Tortuosidad	1,388	1,333
Espesor (µm)	220	265

Estas membranas ofrecen algunas ventajas, entre las cuales se encuentra alta estabilidad química (en un amplio rango de solventes y mayor tiempo de uso), y buena porosidad; que se traduce en una mejor transferencia de masa (Ramakrishna *et al.*, 2011).

Todas las pruebas se realizaron por duplicado.

1.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERACIONALES SOBRE EL PROCESO DE EXTRACCIÓN

Se realizó un análisis experimental para determinar la influencia de la temperatura y las concentraciones ABE en la alimentación, sobre la técnica en estudio. El pH se fijó en un valor inicial de 5,5 y se trabajó con la membrana PTFE1. Todos los experimentos se realizaron en batch, utilizando mezclas ABE ideales. La temperatura se varió en el rango de 30 - 40°C. Estos valores se establecieron según artículos científicos en donde se referencian temperaturas de fermentación para la producción de butanol dentro de este rango (Qureshi y Maddox, 2005; Qureshi *et al.*, 1995).

Los valores de las concentraciones de acetona y etanol en la alimentación se establecieron a partir de la concentración de butanol; principal compuesto de la mezcla. Las concentraciones de butanol utilizadas fueron: la concentración de inhibición (20 g/l) (Volkov *et al.*, 2009) y una concentración que asegura una velocidad de producción de butanol constante (4,8 g/l) (Mariano *et al.*, 2011). Las relaciones Acetona/Butanol y Etanol/Butanol se establecieron a partir de resultados experimentales referenciados en la literatura (valores promedio: acetona: 0,398; etanol: 0,109) (Qureshi y Maddox, 2005; Zheng *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2011).

Las pruebas experimentales se realizaron utilizando un diseño experimental de superficie de respuesta (compuesto central 2²+principal) para un total de 20 experimentos (con duplicado).

Este análisis permitió establecer las condiciones óptimas de operación, las cuales fueron utilizadas para analizar la influencia que tienen las características de la membrana sobre el proceso de extracción. Para ello se trabajó con las membranas PTFE1 y PTFE2; sus características aparecen resumidas en la Tabla 1 (Ver pág. 23).

1.3 DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO QUE DESCRIBA LA TRANSFERENCIA DE MASA

- Planteamiento matemático del modelo: Se desarrolló un modelo matemático que permitiera describir el fenómeno de transferencia de masa que tiene lugar durante la extracción de los compuestos ABE. Para la realización de dicho modelo se tuvieron en cuenta las siguientes suposiciones:

- Sistema perfectamente agitado (ausencia de perfiles de concentración en ambos lados de la membrana).
- La membrana es simétrica y sus poros se encuentran llenos con el solvente.
- El equilibrio se alcanza en la interfase líquido-líquido y está ubicada en el lado de la fase acuosa.
- No ocurre transporte en las partes no porosas de la membrana.
- La fase acuosa y el solvente son completamente inmiscibles.

Luego de esto, se plantearon las ecuaciones de balance en estado transitorio necesarias, de manera que se pudiera obtener un perfil de concentración en las dos fases en función del tiempo de acuerdo al sistema mostrado en la figura 3. Para completar el sistema de ecuaciones se incluyeron expresiones para la viscosidad, el coeficiente de difusividad y el coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana. Las ecuaciones utilizadas se resumen en la Tabla 2.

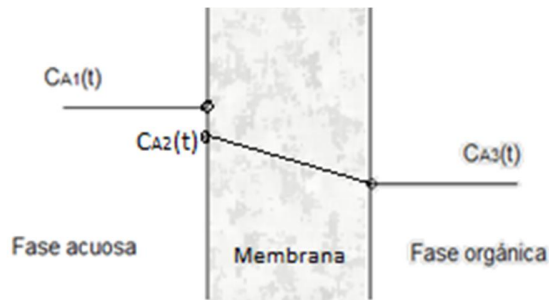


FIGURA 3. Perfil de concentración en la interfase del sistema. (Fuente: Autor).

Por tanto, fue necesaria la utilización de los datos experimentales obtenidos en la etapa 2, con la finalidad de obtener una expresión que relacionara el coeficiente de partición de cada compuesto con su concentración final en la fase acuosa y la temperatura del sistema.

TABLA 2. Sistema de ecuaciones correspondientes al planteamiento del modelo.

Nombre	Ecuación
Balance de masa en el solvente	—
Transferencia de masa a través de la membrana (Younas <i>et al.</i> , 2011; Bocquet <i>et al.</i> , 2005; Pierre <i>et al.</i> , 2001)	
Expresión para el coeficiente de partición (Younas <i>et al.</i> , 2011; Pierre <i>et al.</i> , 2001)	———
El coeficiente de transferencia de masa en la membrana (Bocquet <i>et al.</i> , 2006; Kumar <i>et al.</i> , 2005)	———
Coeficiente de difusividad del solvente en la membrana (Treybal R., 1994)	———
Viscosidad del solvente (Ec. de Eyring)	—

Finalmente para resolver el sistema de ecuaciones planteado, se deben conocer las características de la membrana (Ver Tabla 1, pág. 23) y algunos parámetros del solvente utilizado. La Tabla 3 resume los datos del solvente utilizado.

TABLA 3. Parámetros del solvente utilizado por el modelo.

Parámetro	Valor
Factor de asociación del solvente	1
Peso molecular del Tolueno (kg/kmol)	92,13
Temperatura de ebullición normal del Tolueno (K)	383,8
Densidad del Tolueno (kg/m ³)	867

Con el fin de encontrar una solución al modelo matemático planteado, se utilizó el software Scilab 5.3. La integración de las ecuaciones diferenciales se realizó utilizando el método de Runge Kutta de cuarto orden (Si desea analizar el algoritmo construido: ver anexo 1).

- Comparación de resultados experimentales: Luego de obtener el modelo que describe el proceso de extracción, se realizó una comparación entre los datos experimentales obtenidos en la etapa 2, con los datos calculados por el modelo planteado. De igual manera se realizaron gráficas de las cinéticas de extracción de los compuestos en estudio, con el fin de determinar las similitudes en la tendencia de los datos obtenidos por el modelo con respecto a los experimentales.

1.4 ANÁLISIS TÉCNICO DE LA OPERACIÓN UNITARIA DE SEPARACIÓN

Al finalizar el estudio experimental y analizar los resultados obtenidos en cada una de las etapas metodológicas, se realizó una discusión acerca de la posible aplicación de esta técnica en sistemas continuos, brindando algunas ideas necesarias para su implementación.

1.5 MATERIALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este proyecto se usaron los siguientes solventes: acetona (99,7%), J.J Baker; butanol (Butylalcohol, 99,8%), J.J Baker; etanol (99,9%), Merck; hexano (90,3%), Mallinckrodt; éter de Petróleo (Benzina de petróleo), Merck; n-decano para síntesis (94%), Merck y tolueno (99,5%), E.M. Science.

- Métodos de cuantificación:

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC): Esta técnica se utilizó para realizar los análisis sobre las muestras de la fase acuosa de las pruebas en las etapas 1 y 2, con base en referencias encontradas en la literatura (Simoni *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Ha *et al.*, 2010). El equipo es un UFLC de SHIMADZU LC-20AD, detector de índice de refracción RID-10A, Columna de TRANSGENOMIC COREGEL COR-107H con longitud de 300 mm, elaborada en polietileno y una pre-columna del mismo material. El método de análisis usado opera a una temperatura de horno de 80°C, flujo isocrático de H₂SO₄ de 8 mM de 0,6 ml/min y una duración de 45 min.

Cromatografía de gases (GC): Esta técnica se utilizó para analizar las muestras de la fase solvente de las pruebas de las etapas 1 y 2 según referencias bibliográficas (Areesirisuk *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011; Mariano *et al.*, 2011). El cromatógrafo de gases es de marca AGILENT TECHNOLOGIES de referencia 7890A. Consta de un detector de ionización de llama FID, una columna capilar HP-88 de 60 m de longitud y diámetro de 0,25 mm, polar, con una fase estacionaria de (88%-cianopropil)-aril-polisiloxano. El método de análisis utilizado trabaja a una temperatura para el inyector y detector de 250°C, y una rampa de calentamiento de 50°C-96°C con una velocidad de cambio de 3°/min y una duración para cada análisis de 15,333 min.

- Determinación de los coeficientes de partición (P): Se prepararon dos mezclas y se depositaron en dos balones de fondo plano esmerilados de marca Simax, en los cuales se pusieron en contacto directo 65 ml de mezcla con 65 ml de fase orgánica (solvente) en cada balón, para permitir la difusión entre fases de los compuestos de interés. Los balones se mantuvieron sellados herméticamente, con agitación a 200 rpm durante 3 días a 25°C. Transcurrido este tiempo, se separaron las fases con un embudo de decantación.

- Sistema para el estudio de contactores a membrana: Se diseñó un módulo de acero inoxidable de una capacidad de 200 ml y dimensiones de 60 x 60 x 60 mm. Este arreglo está representado en la Figura 4. Dicho sistema consta de dos celdas separadas por una membrana por medio de la cual se pusieron en contacto una mezcla acuosa de ABE a determinadas características junto con una fase orgánica. Antes de comenzar la prueba, la membrana a utilizar se sumergió durante 5 h en el solvente seleccionado para llenar los poros de la membrana con el solvente.

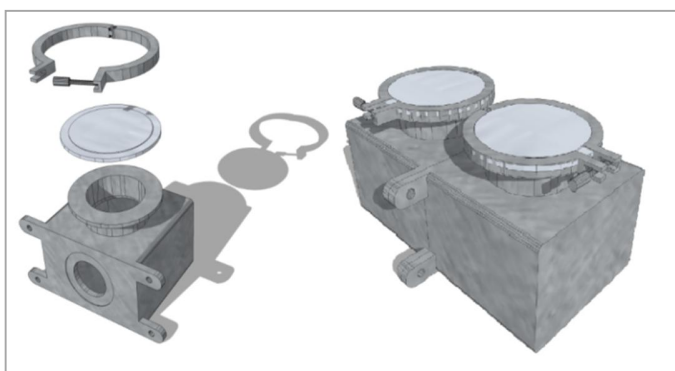


FIGURA 4. Módulo de acero inoxidable utilizado en las pruebas de las etapas 1 y 2. (Fuente: Autor).

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 ETAPA 1. ESCOGENCIA DEL SOLVENTE Y TIEMPO DE DURACIÓN DE LAS PRUEBAS.

Para la selección de los solventes a utilizar se tuvieron en cuenta tres criterios de escogencia: el técnico, el económico y el de seguridad.

- Técnico: Se determinaron las volatilidades relativas (α_{ij}) de los solventes con respecto a la acetona, el butanol y el etanol, con el fin de evaluar la facilidad de recuperación de cada solvente por medio del proceso de destilación. Teniendo en cuenta que para poder recuperarse por destilación se debe cumplir que:

$$\alpha_{ij} > 1,1 \quad \text{Donde } i: \text{ Solvente y } j: \text{ Compuesto. (Perry, 1993)}$$

- Económico: Se tuvo en cuenta el costo y la disponibilidad en el mercado de cada solvente.

- Seguridad: Se realizó una matriz de análisis de riesgos y peligros en el uso de cada solvente teniendo en cuenta cuatro factores de riesgo, la probabilidad con la que el riesgo pueda ocurrir y el alcance de este. Se definieron cinco tipos de riesgos: riesgo intolerable, riesgo importante, riesgo moderado, riesgo tolerable y riesgo trivial (Si se desea profundizar en el análisis ver anexo 2).

Para evaluar cada criterio se definió una escala de 1 a 5 (insuficiente, malo, regular, bueno y excelente). A cada criterio se le asignó un porcentaje con el fin de darle un peso de acuerdo a la relevancia (seguridad: 50%, técnico: 30% y económico: 20%). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4. Evaluación de los criterios para cada solvente en estudio.

Solvente	Seguridad	Técnico	Económico	Total	Posición
Éter de petróleo	3	3	5	3,4	3
Hexano	4	1	5	3,3	4
Éter diisopropílico	4	1	4	3,1	5
Tolueno	4	2	5	3,6	2
Decano	5	5	1	4,2	1

Con base en la Tabla 4, los solventes más adecuados para el análisis según los criterios definidos fueron: el decano, el tolueno y el éter de petróleo. Sin embargo, por presentar el decano un costo tan elevado, se hizo difícil su utilización en el proceso, y se decidió entonces utilizar en lugar de este el siguiente en valor de la lista, el hexano.

Con estos solventes se realizaron las pruebas experimentales para la determinación del coeficiente de partición de cada uno a temperatura ambiente y dos niveles de concentración. La Tabla 5 muestra los coeficientes de partición obtenidos.

TABLA 5. Coeficientes de partición (P) promedio a 25°C, pH 5,5, y concentraciones iniciales de A = 0,593 g/l y 5,93 g/l, B = 2 g/l y 20 g/l y E = 0,248 g/l y 2,48 g/l. Tiempo de prueba: 72 h.

Solvente	Compuesto	P (a concentración mínima)	P (a concentración máxima)
Éter de petróleo	Acetona	0,380	0,191
	Butanol	0,136	0,207
	Etanol	0,000	0,005
Hexano	Acetona	0,109	0,128
	Butanol	0,126	0,218
	Etanol	0,000	0,004
Tolueno	Acetona	0,717	0,748
	Butanol	0,776	0,956
	Etanol	0,005	0,049

De ella se observa que utilizando el tolueno como solvente de extracción se obtuvieron los coeficientes de partición más elevados para cada compuesto ABE (en los dos niveles de concentración evaluados).

Igualmente en esta etapa se realizaron pruebas para determinar el tiempo de estabilización; el cual fijó la duración de los experimentos posteriores (etapa 2 del proyecto). En la Figura 5 se observan las cinéticas de extracción de acetona, butanol y etanol con tolueno como fase extractora, a 25°C y pH 5,5, durante 72 h.

Como se puede observar en estas figuras, después de las 40 h, la difusión entre fases disminuye y se presenta un equilibrio a las 60 h. Para asegurar el equilibrio

entre fases, el tiempo de duración de las pruebas posteriores se fijó entonces en 65 h.

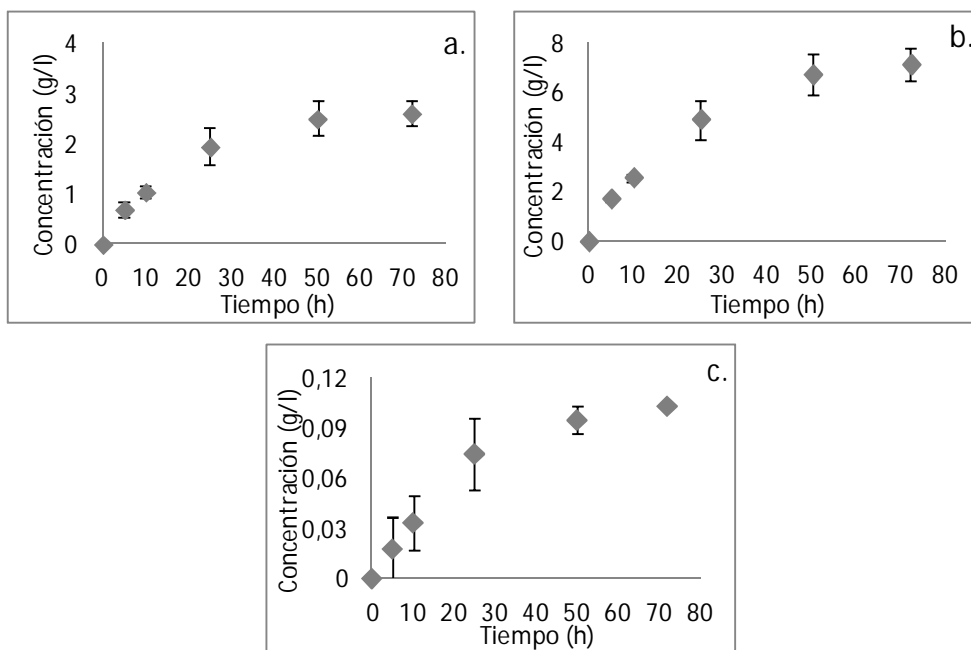


FIGURA 5. Cinéticas de extracción de ABE a 25°C, pH=5,5 y concentraciones iniciales de A = 5,93 g/l, B = 20 g/l y E = 2,48 g/l, utilizando la membrana PTFE1 para a. Acetona, b. Butanol y c. Etanol.

Con fines comparativos se realizó una prueba experimental para determinar la cinética del proceso, realizando una extracción líquido-líquido sin membrana. La Figura 6 muestra la cinética obtenida.

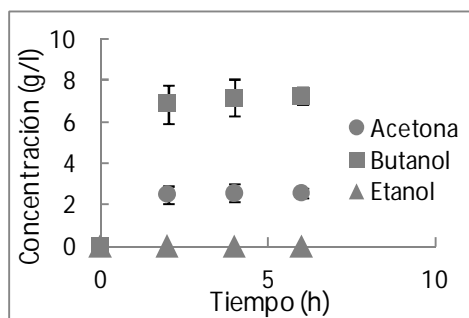


FIGURA 6. Cinética del proceso de extracción líquido-líquido de compuestos ABE con tolueno a 25°C, pH=5,5 y concentraciones iniciales de A = 5,93 g/l, B = 20 g/l y E = 2,48 g/l, sin membrana.

De la figura se observa que la estabilización se alcanza aproximadamente a partir de las 6 h. El tiempo es 10 veces menor en comparación con el sistema con membrana, debido a que la superficie de contacto es mayor, y no se presenta la resistencia a la transferencia de masa que impone la membrana. Sin embargo, lo interesante de utilizar membranas como barrera está en el hecho de que estas permitirían recuperar el butanol *in situ*; lo cual no es posible con una extracción líquido-líquido convencional, debido a la contaminación del medio de fermentación por parte del solvente.

2.2 ETAPA 2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE EL PROCESO.

Para analizar la influencia de la temperatura y concentración de butanol inicial se realizaron los diagramas de Pareto correspondientes, según el diseño experimental de superficie de respuesta (compuesto central 2²+principal), y utilizando la herramienta Statgraphics Centurion XV. En la Figura 7 se muestran los diagramas de Pareto de las concentraciones finales en la fase acuosa de los compuesto ABE.

De los diagramas se observa que las concentraciones finales de acetona, butanol y etanol en la fase acuosa se ven afectadas significativamente por la concentración inicial de butanol en forma positiva. Esto se explica ya que al aumentar la concentración inicial de butanol (y con ella la del etanol y la acetona), aumenta el gradiente de concentración del sistema y obliga la estabilización a niveles de concentración superiores.

Por otra parte, el efecto negativo de la temperatura sobre la concentración final del butanol en la fase acuosa se explica ya que al aumentar la temperatura de las pruebas aumenta la difusión de este compuesto hacia la fase orgánica, disminuyendo la concentración remanente en la fase acuosa (mayor extracción).

Las diferencias encontradas para la acetona y el etanol pueden explicarse por los bajos valores utilizados para ellas (en comparación al butanol).

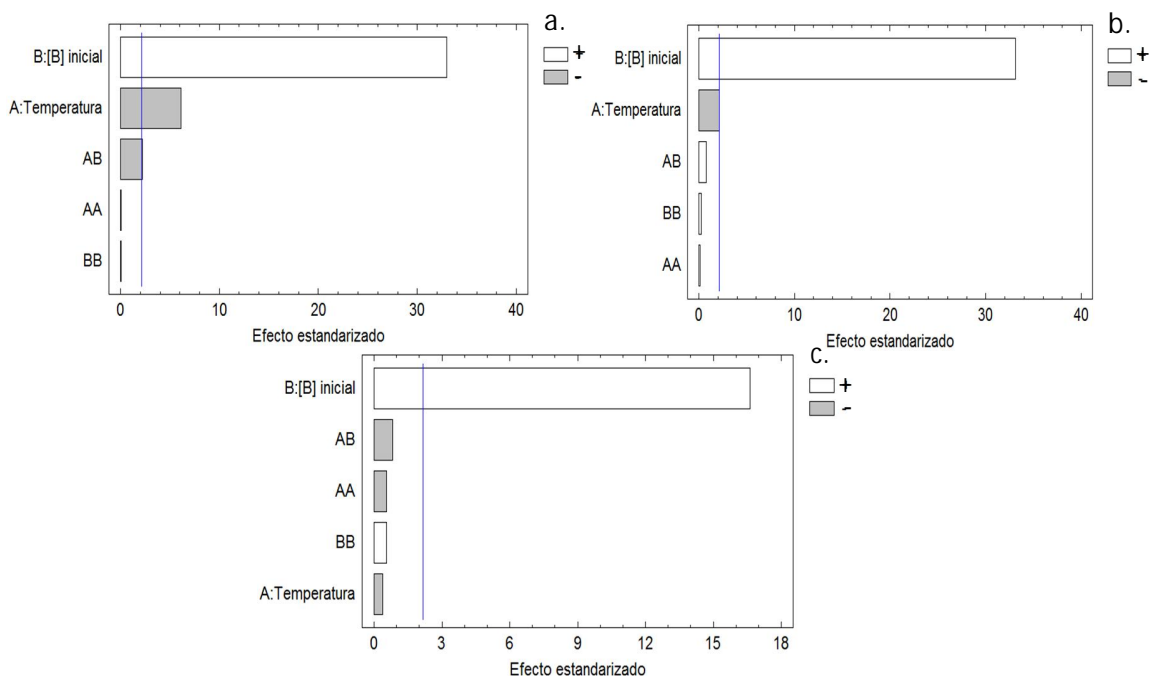


FIGURA 7. Diagramas de Pareto. a. Concentración final de butanol en la fase acuosa, b. Concentración final de acetona en la fase acuosa y c. Concentración final de etanol en la fase acuosa.

Es importante recordar que las concentraciones ABE fueron definidas a partir de estudios reportados sobre el tema.

La Figura 8 muestra los diagramas de Pareto para los coeficientes de partición de los compuestos ABE.

De esta figura se observa que el coeficiente de partición de butanol se ve afectado positivamente tanto por la temperatura como por la concentración inicial de butanol, mientras que el coeficiente de partición de la acetona solo se ve afectado por la temperatura. Por último, el coeficiente de partición del etanol no se ve afectado por ninguna de las dos variables estudiadas.

A partir de estos resultados se puede afirmar que la técnica de contactores a membrana logra una mejor productividad al aumentar la temperatura del sistema.

Para los rangos de concentraciones evaluados se deduce que al aumentar la concentración inicial de butanol, el coeficiente de partición del butanol aumentó significativamente. Igualmente, las diferencias encontradas para la acetona y el etanol pueden explicarse por los bajos valores de concentración utilizados para estos (en comparación al butanol).

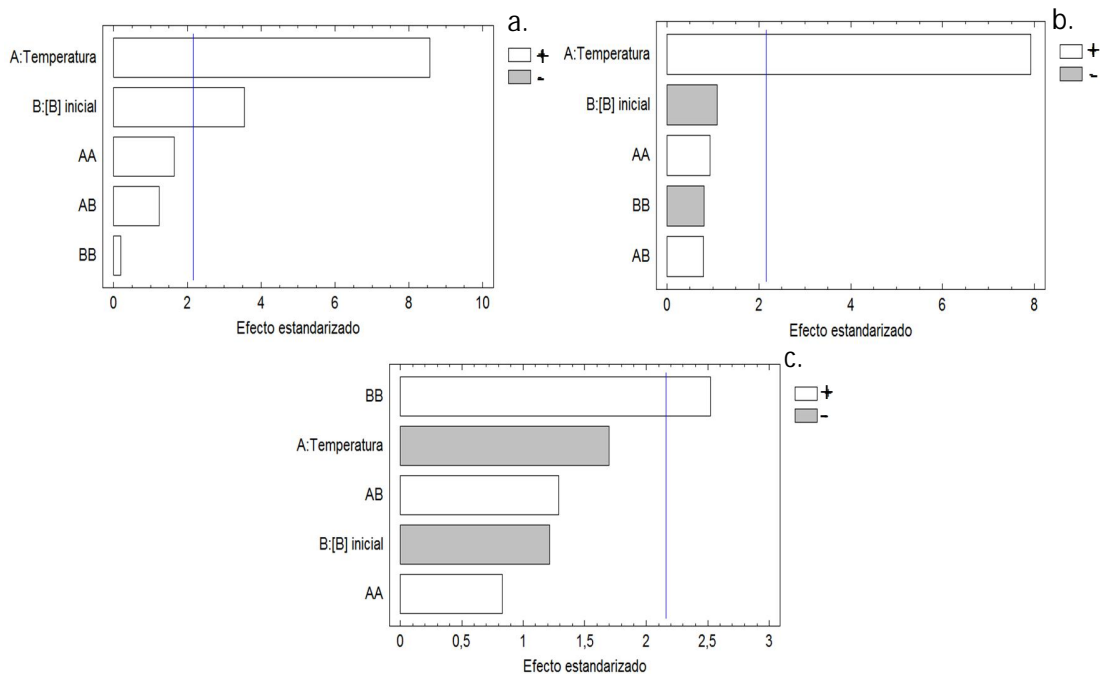


FIGURA 8. Diagramas de Pareto. a. Coeficiente de partición de B, b. Coeficiente de partición de A, c. Coeficiente de partición de E.

Se concluye entonces que la técnica de extracción es selectiva para el butanol y la acetona. Para el caso del etanol, los coeficientes de partición obtenidos a las condiciones evaluadas fueron muy bajos por lo que, queda planteado encontrar otra técnica de extracción para este compuesto.

De los análisis anteriores, se obtuvieron las condiciones óptimas de operación de la técnica en estudio, además de los valores predichos para las variables de salida. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Dichos puntos corresponden a los valores de temperatura y concentración inicial de butanol para los cuales se maximizan las velocidades de extracción y los

coeficientes de partición, y se minimizan las concentraciones ABE finales en la fase acuosa.

TABLA 6. Variables óptimas estimadas por Statgraphics Centurion XV.

Variable	Valor Óptimo
Temperatura [°C]	42
[Butanol] _{inicial} [g/l]	1,651
Acetona [g/h]	$6,6 \times 10^{-3}$
Butanol [g/h]	$1,70 \times 10^{-2}$
Etanol [g/h]	1×10^{-4}
P Acetona	0,739
P Butanol	0,917
P Etanol	0,047
[Acetona] _{Acuosa final} [g/l]	0,105
[Butanol] _{Acuosa final} [g/l]	0,788
[Etanol] _{Acuosa final} [g/l]	0,264

Es importante recordar que las concentraciones de etanol y acetona iniciales fueron fijadas de acuerdo a la concentración inicial de butanol en la proporción de 0,109 y 0,398 veces respectivamente.

La Figura 9 muestra la comparación entre los valores óptimos predichos por el software Statgraphics Centurion XV y los obtenidos experimentalmente.

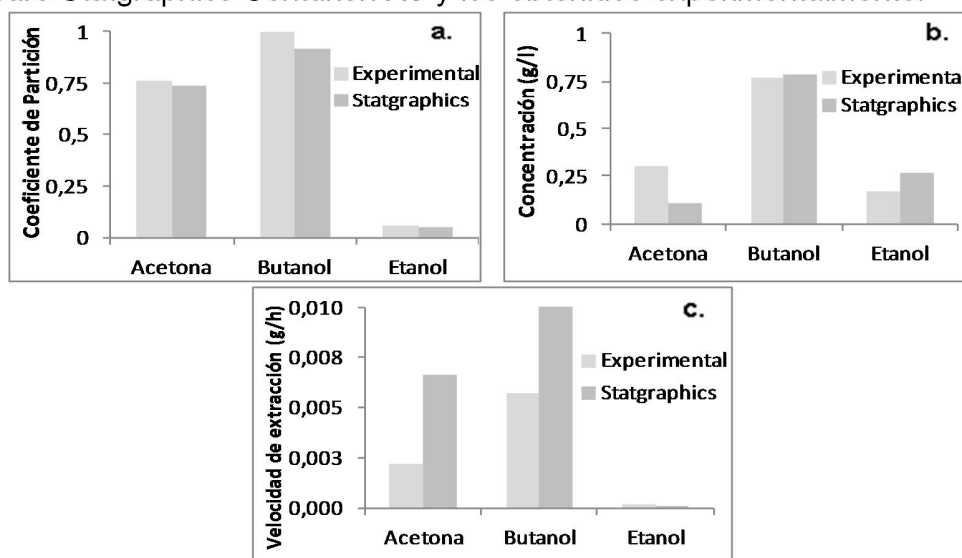


FIGURA 9. Comparación entre los resultados experimentales y los calculados por Statgraphics, a 42°C, pH = 5,5 y concentraciones iniciales de A = 0,65 g/l, B = 1,65 g/l y E = 0,18 g/l. a. Coeficientes de partición. b. Concentraciones finales en la fase acuosa. c. Velocidades de extracción.

De la figura se observa que el software Statgraphics proporcionó una predicción conveniente sobre las condiciones óptimas de extracción (principalmente para el butanol).

La Figura 10 muestra las cinética de extracción de ABE con tolueno a las condiciones óptimas, utilizando las membranas PTFE1 y PTFE2.

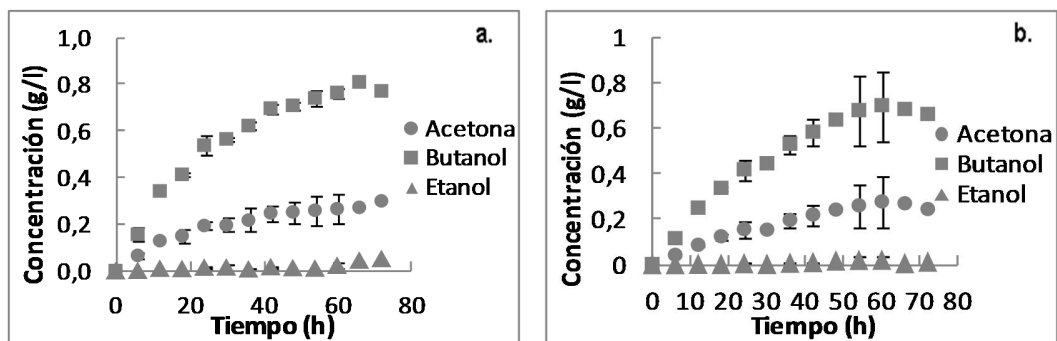


FIGURA 10. Cinética del proceso de extracción a 42°C, pH = 5,5 y concentraciones iniciales de A = 0,65 g/l, B = 1,65 g/l y E = 0,18 g/l. a. Membrana PTFE1 y b. Membrana PTFE 2.

Al analizar la Figura 10, se observa que las concentraciones de cada compuesto en la fase orgánica para las dos pruebas son similares; por tanto se puede concluir que las características de la membrana no influyen significativamente en la extracción de los compuestos de interés a estas condiciones. Sin embargo, para la membrana PTFE1 se obtuvieron valores ligeramente mayores de concentración; lo cual podría deberse al hecho de que presenta un menor espesor, lo que se traduce en menor resistencia a la transferencia de masa, y un diámetro de poro más pequeño, que para el sistema estudiado, se ha encontrado que favorece la difusión de los compuestos de interés a través de la membrana (Gabelman y Hwang, 1999).

2.3. ETAPA 3. MODELO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN

Al ingresar como variables de entrada los datos de concentración inicial de los compuestos ABE y de la temperatura del sistema, el modelo arrojó los valores correspondientes a las concentraciones finales tanto en la fase acuosa como en la

orgánica. Estos resultados fueron comparados con los valores obtenidos en la etapa 2, al estudiar la influencia de estas variables sobre el proceso. Se calculó el porcentaje de error entre los dos valores ya mencionados y se obtuvieron los siguientes resultados, mostrados en la Tabla 7.

TABLA 7. Porcentajes de error entre los datos experimentales y los encontrados con el modelo.

TEMPERATURA (°C)	[B] INICIAL (g/l)	FASE ACUOSA (% Error)			FASE ORGÁNICA (% Error)		
		Acetona	Butanol	Etanol	Acetona	Butanol	Etanol
30	18,30	8,8	2,5	0,9	44,0	4,8	1299,6
30	4,82	0,3	1,6	0,3	0,5	2,1	3,7
35	22,85	5,5	0,8	0,3	14,8	0,9	4,6
28	12,07	0,5	3,0	1,0	1,5	5,8	11,6
35	11,26	0,3	2,7	2,3	0,7	3,3	89,7
35	11,45	0,6	2,6	1,6	0,7	3,3	34,8
35	1,58	0,6	2,5	1,7	0,3	3,0	12,5
40	18,96	0,0	1,9	0,6	0,1	1,8	40,9
40	4,47	0,1	1,7	0,5	0,2	2,5	24,3
42	11,32	0,2	2,0	12,2	0,6	2,2	100,0

De esta tabla se observa que los porcentajes de error más elevados corresponden al etanol. Esto se debe a las muy bajas concentraciones de este compuesto utilizadas en la mezcla inicial, lo cual genera que la diferencia entre los datos sea más notoria. Para la acetona y el butanol los errores están en rangos interesantes y permiten concluir que el modelo propuesto se ajusta convenientemente al proceso de extracción para estos dos compuestos.

Se utilizó el modelo construido para calcular las cinéticas de extracción y compararlas con las obtenidas experimentales para el butanol y la acetona. La Figura 11 muestra los resultados obtenidos.

Al analizar la figura se puede afirmar que el modelo se ajusta convenientemente a la tendencia de los datos experimentales, principalmente para el butanol, que es el compuesto de mayor concentración e importancia de la mezcla ABE.

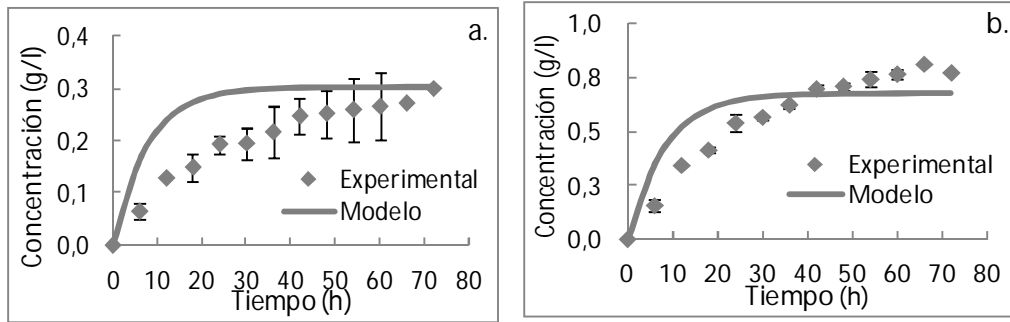


FIGURA 11. Comparación de la cinética de extracción experimental con la obtenida por el modelo. a. Acetona. b. Butanol.

Si se comparan los tiempos de estabilización del sistema se observa que para la acetona, experimentalmente se encuentra alrededor de las 50 h mientras que con el modelo el valor es de aproximadamente 38 h; para el butanol la estabilización experimentalmente se da a las 45 h, y según la predicción del modelo esta se alcanza a las 35 h. Esta diferencia de valores se pudo presentar debido a la suposición que se tomó en el planteamiento del modelo de que no hay perfil de concentración en las fases; y aunque las especies son difusivas, debe existir un perfil de concentración al no haber agitación en el sistema. La presencia de perfiles disminuye los flux a través de la membrana y con ello aumentan los tiempos de estabilización. En estudios posteriores habrá que considerarlo para el mejoramiento del modelo matemático.

2.4 ETAPA 4. ANÁLISIS DE LA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN

Al finalizar el análisis experimental de la técnica de extracción y luego de determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de recuperación de los compuestos ABE, se deseó plantear un posible escenario para la implementación en continuo de la técnica en estudio a una escala superior.

Teniendo en cuenta que los procesos con membranas pueden escalarse linealmente, se puede determinar la superficie de membrana requerida para el proceso de extracción, mediante la siguiente expresión:





$$\text{Área} = \frac{\text{Flujo de butanol a recuperar}}{\text{Flux de butanol permeado}} \quad (1)$$

Para una fermentación en continuo, donde se usa como sustrato ácido láctico y glucosa, se obtiene una concentración de butanol a la salida del fermentador de aproximadamente 5,5 g/l, con una productividad de 1,76 g.l⁻¹.h⁻¹ (Green, 2011; Oshiro *et al.*, 2010; Jin *et al.*, 2011). Entonces si se considera un fermentador de 1 m³, la velocidad de producción sería de 1760 g.h⁻¹ ó 1,76 kg.h⁻¹ (0,024 kmol/h) de butanol.

Con la condición óptima de temperatura (42°C) y tomando una concentración de butanol inicial de 5,5 g/l; con el modelo planteado se obtuvo el flux de butanol: 0,00109 kmol.m⁻².h⁻¹. Reemplazando en la ecuación 1 se obtiene:

Cabe resaltar que este resultado obtenido es sólo una aproximación, ya que en el proceso de fermentación se origina una mezcla de ácidos, biomasa, sustrato y los compuestos ABE; la cual no presentaría el mismo comportamiento que una solución ideal. En la Tabla 8 se muestran las características de algunos módulos de fibra hueca disponibles en la industria.

TABLA 8. Características de módulos membranarios industriales de fibra hueca.

Marca	Referencia	Medidas (m)	Área (m ²)	Imagen	Bibliografía (Visitado el día 04/02/13)
Liqui – Cel Membrane Contactors	Liqui – Flux w03	L = 1,092 D = 0,158	12		http://www.membranafiltration.com/uploads/news/W03%2002_2012%20E.PDF
Romicon Cartridges	Romicon 5” Hollow fiber cartridges	L = 1,092 D = 0,127	12,3		http://www.kochmembrane.com/PDFs/KMS_ROMICON_PM_Series_5_HF_Datasheet.aspx
Liqui – Cel Membrane Contactors	Liqui – Flux B46	L = 1,065	15		http://www.membranafiltration.com/uploads/news/1001-%20Data%20sheet%20wine%20Liqui-Flux%20B46.pdf
Cretec Reliable Membrane Expert	Creflux - PDMG – 4040	L = 1,12 D = 0,094	22		http://www.creflux.com/en/pr/d/2010-04-22/21.html

Para llevar a cabo el proceso en continuo y cubrir la superficie de membrana requerida, se encuentran en el mercado membranas de fibra hueca las cuales presentan una superficie de membrana de hasta 22 m² por módulo.

Para este proceso, utilizando alguno de los arreglos mostrados en la Tabla 8 (con excepción del Creflux - PDMG - 4040 que con un solo módulo es suficiente), sería necesaria la utilización de dos módulos para cubrir el área requerida. Dichos módulos no ocuparían un espacio mayor a 0,05 m³ (fermentador de 1m³). Estos se dispondrían en paralelo; arreglo que asegura gradientes de concentración en ambos lados de la membrana de mayor magnitud, maximizando la velocidad de extracción.

Por otro lado, para el caso de un proceso en continuo, es importante estudiar además del proceso de extracción, la recuperación del solvente utilizado, con el fin de aumentar la productividad.

Debido a esto y aunque el tolueno muestra un coeficiente de partición alto, presenta una desventaja en cuanto a su recuperación por destilación, esto se debe a que su punto de ebullición (111°C) es menor que el del butanol (118°C). Por esto, se propuso estudiar de manera preliminar el uso de un co-solvente con un punto de ebullición más alto. De acuerdo a esto se propuso trabajar con mezclas tolueno-decano, ya que este último presenta un elevado punto de ebullición (174°C) y buenas condiciones de seguridad. Para ello, se realizaron 3 mezclas y se compararon los coeficientes de partición de ABE en cada una de ellas. Estos resultados se muestran en la Tabla 9.

TABLA 9. Coeficientes de partición para las mezclas Decano/Tolueno.

COMPUESTO	Decano	Mezcla (75/25)	Mezcla (50/50)	Mezcla (25/75)	Tolueno
Acetona	0,083	0,218	0,306	0,400	0,722
Butanol	0,162	0,258	0,558	0,578	0,956
Etanol	0,079	0,032	0,027	0	0,040

En la Tabla 9 se observa que la presencia del decano afecta considerablemente el coeficiente de partición de acetona, butanol y etanol. Se podría plantear entonces la utilización de la mezcla decano/tolueno 75/25 en un sistema en continuo. Aunque los coeficientes de partición son menores, la presencia de un solvente de mayor temperatura de ebullición, disminuye la cantidad de tolueno y facilitaría la recuperación del principal compuesto de la mezcla, el butanol.

3. CONCLUSIONES

La técnica “contactores a membrana” para la extracción de los compuestos ABE fue estudiada, encontrando resultados favorables en la recuperación de la acetona y el butanol, con coeficientes de partición de 0,761 y 0,998 respectivamente, utilizando tolueno como solvente extractor; logrando avanzar en el estudio de esta técnica no convencional de separación.

Se estudió la influencia de las variables operacionales (temperatura y concentración inicial de butanol) sobre el proceso de extracción, y se determinaron las condiciones óptimas de temperatura (42°C) y concentración inicial de butanol (1,65 g/l) para la aplicación de la técnica. Los flux de permeado obtenidos fueron del orden de 0,0447 kg.m⁻².h⁻¹ para el butanol, 0,0174 kg.m⁻².h⁻¹ para la acetona y despreciable para el etanol.

El modelo matemático obtenido logró predecir la tendencia de las cinéticas de extracción para la acetona y el butanol. Además al ser comparado con los datos obtenidos experimentalmente, se obtuvieron porcentajes de error aceptables; prediciendo satisfactoriamente los valores de las concentraciones en el equilibrio de estos dos compuestos.

Se analizó la implementación de la técnica en un sistema continuo, basado en datos reportados en la literatura. Los resultados obtenidos muestran que se requiere un área de 21,9 m² para recuperar butanol producido en un fermentador de 1 m³. Comercialmente esta superficie podría cubrirse fácilmente con dos módulos de fibra hueca dispuestos en un arreglo en paralelo; ocupando un volumen de solo 0,05 m³.

4. RECOMENDACIONES

Se plantea investigar otra técnica de recuperación selectiva para el etanol, ya que este compuesto también presenta un efecto inhibitorio en la fermentación ABE.

Para el mejoramiento del modelo matemático planteado se sugiere tener en cuenta los perfiles de concentración existentes a cada lado de la membrana, con el objetivo de mejorar la predicción del tiempo de estabilización del sistema.

Diseñar y ejecutar un arreglo en continuo del sistema de extracción con contactores a membrana con el fin de recircular el solvente y aumentar la eficiencia de extracción.

Realizar un estudio de la extracción de compuestos ABE utilizando soluciones reales para tener en cuenta los demás compuestos resultantes de la fermentación.

Acoplar el sistema de extracción estudiado a la fermentación ABE y realizar el estudio técnico para la recuperación *in situ* de los compuestos de interés.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adhami L., Griggs B., Himebrook P., Taconi K. "Liquid-liquid extraction of butanol from dilute aqueous solutions using soybean-derived biodiesel". *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86 (2009). p 1123-1128.
- [2] Areesirisuk A., Laopaiboon L., Khongsay N., Laopaiboon P. "Improvement of gas chromatographic analysis for organic acids and solvents in acetone-butanol-ethanol fermentation from sweet sorghum juice". *African Journal of Biotechnology* 9 (2010). p 6422-6429.
- [3] Bankar S., Survase S., Singhal R., Granström T. "Continuous two stage acetone-butanol-ethanol fermentation with integrated solvent removal using *Clostridium acetobutylicum* B 5313". *Bioresource Technology* 106 (2012). p 110-116.
- [4] Bocquet S., Torres A., Sanchez J., Rios G., Romero J. "Modeling the mass transfer in solvent-extraction processes with hollow-fiber membranes". *American Institute of Chemical Engineering Journal* 51 (2005). p 1067-1079.
- [5] Bocquet S., Viladomat F., Muvdi C., Sanchez J., Athes V., Souchon I. "Membrane-based solvent extraction of aroma compounds: Choice of configurations of hollow fiber modules based on experiments and simulation". *Journal of Membrane Science* 281 (2006). p 358-368.
- [6] Demain A. "Biosolutions to the energy problem". *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 36 (2009). p 319-332.

- [7] Evans P., Wang H. "Enhancement of butanol fermentation by *Clostridium acetobutylicum* in the presence of decanol-oleyl alcohol mixed extractants". *Applied and Environmental Microbiology* 54 (1988). p 1662–1667.
- [8] Ezeji T., Qureshi N., Blaschek H. "Butanol Production From Agricultural Residues: Impact of Degradation Products on *Clostridium beijerinckii* Growth and Butanol Fermentation". *Biotechnology & Bioengineering* 97 (2007). p 1460–1469.
- [9] _____ "Production of acetone, butanol and ethanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping". *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 19 (2003). p 595–603.
- [10] Gabelman A., Hwang S. "Hollow fiber membrane contactors". *Journal of Membrane Science* 159 (1999). p 61-106.
- [11] García A., Iannotti E., Fischer J. "Butanol fermentation liquor production and separation by reverse osmosis". *Biotechnology & Bioengineering* 28 (1986). p 785–791.
- [12] Green E. "Fermentative production of butanol—the industrial perspective". *Current Opinion in Biotechnology* 22 (2011). p 337-343.
- [13] Groot W., Soedjak H., Donck P., Van der Lans R., Luyben K., Timmer J. "Butanol recovery from fermentations by liquid-liquid extraction and membrane solvent extraction" *Bioprocess Engineering* 5 (1990). p 203-216.
- [14] Ha S., Mai N., Koo Y. "Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid–liquid extraction". *Process Biochemistry* 45 (2010). p 1899–1903.

- [15] Jin C., Yao M., Liu H., Lee C., Ji J. "Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011). p 4080–4106.
- [16] Kamiński W., Tomczak E., Górak A. "Biobutanol - production and purification methods". *Ecological Chemistry and Engineering S* 18 (2011). p 31-37.
- [17] Kumar A., Haddad R., Alguacil F., Sastre A. "Comparative performance of non-dispersive solvent extraction using a single module and the integrated membrane process with two hollow fiber contactors". *Journal of Membrane Science* 248 (2005). p 1–14.
- [18] Li S., Srivastava R., Parnas R. "Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane". *Journal of Membrane Science* 363 (2010). p 287–294.
- [19] Liu G., Hou D., Wei W., Xiangli F., Jin W. "Pervaporation separation of butanol-water mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane". *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19 (2011). p 40-44.
- [20] Lopez A., Kuit W., Siemerink M., Kengen S., Springer J., Claassen P. "Production of longer-chain alcohols for biomass – butanol, isopropanol and 2,3 butanediol". En: *Bioalcohol production: Biochemical conversion of lignocellulosic biomass*. Woodhead Publishing Ltd., 2010. ISBN 9781845695101.
- [21] Mariano A., Qureshi N., Filho R., Ezeji T. "Bioproduction of butanol in bioreactors: new insights from simultaneous in situ butanol recovery to

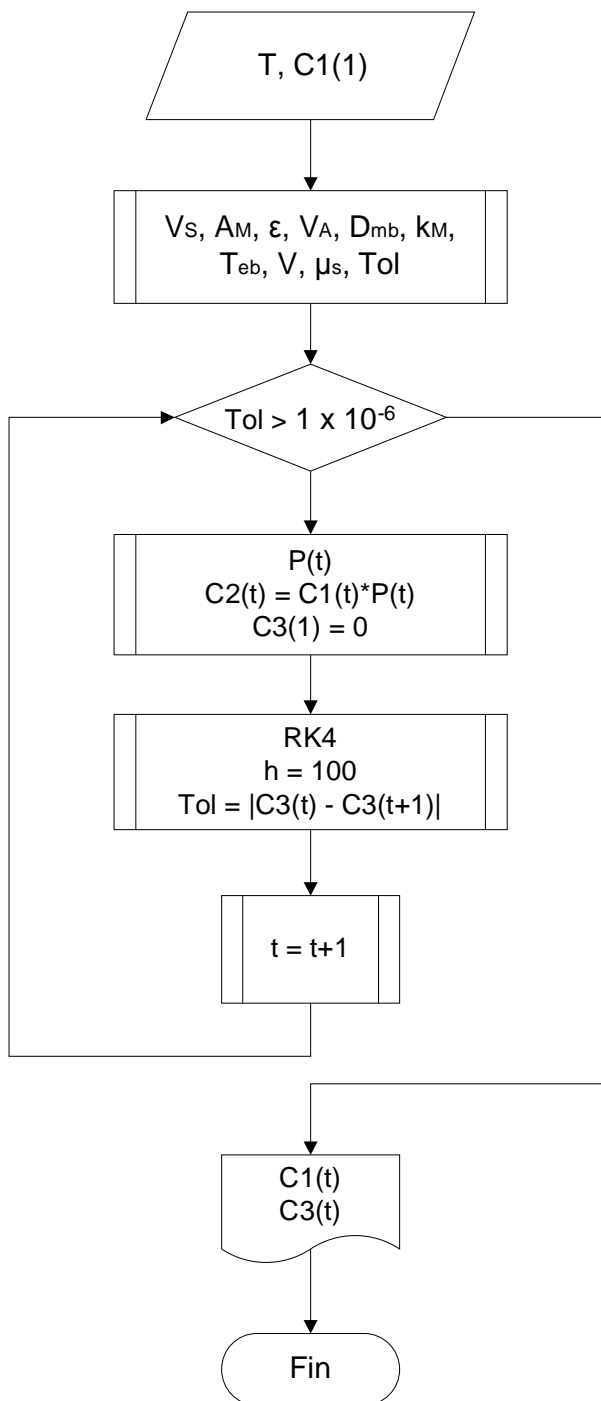
- eliminate product toxicity". *Biotechnology & Bioengineering* 108 (2011). p 1757–1765.
- [22] Matsumoto M., Murakami Y., Kondo K. "Separation of biobutanol by pervaporation using polymer inclusion membranes including ionic liquids". *Journal of Biotechnology* 150 (2010). p 196.
- [23] Ni Y., Zhihao S. "Recent progress on industrial fermentative production of acetone-butanol-ethanol by *Clostridium acetobutylicum* in China". *Applied Microbiology and Biotechnology* 83 (2009). p 415-423.
- [24] Oshiro M., Hanada K., Tashiro Y., Sonomoto K. "Efficient conversion of lactic acid to butanol with pH-stat continuous lactic acid and glucose feeding method by *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*". *Applied Microbiology and Biotechnology* 87 (2010). p 1177-1185.
- [25] Perry R., Green D., Maloney J. "Manual del Ingeniero Químico". Sexta edición. México: McGraw-Hill, 1993.
- [26] Pierre F., Souchon I., Marin M. "Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction". *Journal of Membrane Science* 187 (2001). p 239–253.
- [27] Qi Z., Cussler E. "Microporous hollow fibers for gas absorption—I. Mass transfer in the liquid". *Journal of Membrane Science* 23 (1985). p 321–332.
- [28] Qureshi N., Blaschek H. "Butanol production using *Clostridium beijerinckii* BA101 hyper-butanol producing mutant strain and recovery by pervaporation". *Applied Biochemistry and Biotechnology* 84-86 (2000). p 225-235.

- [29] Qureshi N., Hughes S., Maddox S., Cotta M. "Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption". *Bioprocess Biosystems Engineering* 27 (2005). p 215–222.
- [30] Qureshi N., Maddox I. "Continuous production of acetone-butanol-ethanol using immobilized cells of *Clostridium acetobutylicum* and integration with product removal by liquid-liquid extraction". *Journal of Fermentation Bioengineering* 80 (1995). p 185-189.
- [31] _____ "Reduction in butanol inhibition by perstraction: Utilization of concentrated lactose/whey permeate by *Clostridium acetobutylicum* to enhance butanol fermentation economics". *Food and Bioproducts Processing* 83 (2005). p 43-52.
- [32] Qureshi N., Meagher M., Huang J., Hutkins R. "Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite–silicone composite membrane from fed-batch reactor of *Clostridium acetobutylicum*". *Journal of Membrane Science* 187 (2001). p 93–102.
- [33] Ramakrishna S., Ma Z., Matsuura T. "Polymer membranes in biotechnology: preparation, functionalization and application". Imperial College press. p 14.
- [34] Sengupta, A., Pittman, R. "Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications". CRC Press 2008. p 7-24. ISBN: 978-1-4200-0948-4
- [35] Simoni L., Chapeaux A., Brennecke J., Stadtherr M. "Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids". *Computers and Chemical Engineering* 34 (2010). p 1406–1412.

- [36] Treybal R. "Operaciones de transferencia de masa". Segunda edición. México: McGraw-Hill, 1994. p 39-41.
- [37] Volkov A., Volkov V., Khotimskii V. "Membranes based on poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne] for liquid-liquid separation". *Polymer Science Serie A* 51 (2009). p 1367-1382.
- [38] Younas M., Bocquet S., Sanchez J. "Experimental and theoretical mass transfer transient analysis of copper extraction using hollow fiber membrane contactors". *Journal of Membrane Science* 382 (2011). p 70- 81.
- [39] Zheng Y., Li L., Xian M., Ma Y., Yang J., Xu X., He D. "Problems with the microbial production of butanol". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 36 (2009). p 1127-1138.

ANEXOS

Anexo 1. Diagrama de flujo del modelo que describe la transferencia de masa.



Anexo 2. Matriz de análisis de riesgos y peligros para los solventes estudiados.

TABLA 1. Matriz de Riesgos y Peligros para los solventes estudiados. (Fuente: Autor)

Solvente	Factor de Riesgo	Fuente	Exposición		Medidas de Control				Probabilidad			Consecuencias			Estimación del riesgo	Recomendaciones	
			O	NO	Fuente	Medio	Personas	Descripción	B	M	A	LD	D	ED			
Éter de petróleo	Incendio	Manipulación inadecuada	X	X	X				Mantener alejado de fuentes de ignición.	X					X	Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.
	Gases y Vapores (Nocivo)	Cambios de fase	X	X		X	X		Equipo respiratorio adecuado. Asegurar una buena ventilación.			X	X			Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.
	Contaminación	Disposición				X			No permitir el paso a sistemas de desagües.	X				X		Riesgo tolerable	No se necesitan mejorar medidas de control.
	Irritación	Contacto con la piel	X				X		Usar guantes y gafas apropiados.	X					X	Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.
Hexano	Incendio	Manipulación inadecuada	X	X	X				Mantener alejado de fuentes de ignición.	X					X	Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.
	Gases y Vapores (No tóxico)	Cambios de fase	X	X		X	X		Equipo respiratorio adecuado. Asegurar una buena ventilación.	X			X			Riesgo trivial	No se requiere acción específica.
	Contaminación	Disposición				X			No permitir el paso a sistemas de desagües.	X				X		Riesgo tolerable	No se necesitan mejorar medidas de control.
	Irritación	Contacto con la piel y ojos	X				X		Usar guantes y gafas apropiados.	X					X	Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.
Éter diisopropílico	Incendio	Manipulación inadecuada	X	X	X				Mantener alejado de fuentes de ignición.	X					X	Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.
	Gases y Vapores (No tóxico)	Cambios de fase	X	X		X	X		Equipo respiratorio adecuado. Asegurar una ventilación forzada.	X			X			Riesgo trivial	No se requiere acción específica.
	Contaminación	Disposición				X			No permitir el paso a sistemas de desagües.	X			X			Riesgo trivial	No se requiere acción específica.
	Irritación	Contacto con la piel	X				X		Usar guantes y gafas apropiados.	X					X	Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.

CONVENCIONES: (B): Baja (M): Media (A): Alta (LD): Ligeramente Dañino (ED): Extremadamente dañino (O): Operacionales (NO): No Operacional

TABLA 1. Matriz de Riesgos y Peligros para los solventes estudiados (Continuación). (Fuente: Autor)

Solvente	Factor de Riesgo	Fuente	Exposición		Medidas de Control				Probabilidad			Consecuencias			Estimación del riesgo	Recomendaciones
			O	NO	Fuente	Medio	Personas	Descripción	B	M	A	LD	D	ED		
Tolueno	Incendio (Inflamable)	Manipulación inadecuada	X	X	X			Mantener alejado de fuentes de ignición.	X					X	Riesgo moderado	Debe diseñarse un proyecto de mitigación o control.
	Gases y Vapores (Nocivo)	Cambios de fase	X	X		X	X	Equipo respiratorio adecuado. Asegurar una buena ventilación.	X				X		Riesgo tolerable	No se necesitan mejorar medidas de control.
	Contaminación	Disposición				X		No permitir el paso a sistemas de desagües.	X			X			Riesgo trivial	No se requiere acción específica.
	Irritación	Contacto con la piel	X				X	Usar guantes y gafas apropiados.	X			X			Riesgo trivial	No se requiere acción específica.
Decano	Gases y Vapores (Nocivo)	Cambios de fase	X	X		X	X	Equipo respiratorio adecuado. Asegurar una buena ventilación.	X				X		Riesgo tolerable	No se necesitan mejorar medidas de control.
	Contaminación	Disposición				X		No permitir el paso a sistemas de desagües.	X				X		Riesgo tolerable	No se necesitan mejorar medidas de control.
	Irritación	Contacto con la piel	X				X	Usar guantes y gafas apropiados.	X			X			Riesgo trivial	No se requiere acción específica.

CONVENCIONES: (B): Baja (M): Media (A): Alta (LD): Ligeramente Dañino (ED): Extremadamente dañino (O): Operacionales (NO): No Operacional