

**ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA SEPARACIÓN DE ETANOL POR
PERVAPORACIÓN**

**NATALIA CASTAÑEDA SERRANO
ANGÉLICA ROCÍO RODRÍGUEZ CASTILLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA SEPARACIÓN DE ETANOL POR
PERVAPORACIÓN**

**NATALIA CASTAÑEDA SERRANO
ANGÉLICA ROCÍO RODRÍGUEZ CASTILLO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directora:

**VIVIANA SANCHEZ TORREZ
Ingeniera Química, Ph.D**

Codirectores:

**RUBENS MACIEL FILHO
Ingeniero Químico, Ph.D
JOHN H BERMUDEZ JAIMES
Químico M.sc**

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

2017

DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen por haberme permitido llegar a este punto de mi vida con su infinito amor y compañía. Por haberme dado salud y sabiduría para poder culminar mi carrera profesional.

A mis maravillosos padres Carmen Rosa y Carmen Julio por ser mi fuente de motivación, por su apoyo incondicional en todo lo que he querido realizar a lo largo de mi vida, por su amor y confianza que me dan cada día, a ellos les debo lo que soy.

A mis hermanos Roman, Marlon, Sergio y Santiago, por su ejemplo en lo académico, además de sus consejos y enseñanzas para seguir adelante con mis sueños profesionales y personales.

A mis sobrinas Valeria, Ana Lucia y Victoria porque ahora ellas son mi fuente de inspiración.

A toda mi familia por su cariño y cada uno de sus consejos para continuar con mis metas propuestas.

A mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo compartiendo momentos inolvidables en una de las mejores experiencias que he vivido.

A todos gracias por estar en mi vida.

Natalia Castañeda S

AGRADECIMIENTOS

A nuestra directora Ph.D, Viviana Sánchez Torres por orientarnos en la elaboración de este proyecto con comentarios asertivos, igualmente por su tiempo y confianza con nosotras.

A nuestros codirectores Ph.D, Rubens Maciel Filho, y M.sc John H Bermudez Jaimes, por sus conocimientos, colaboración, tiempo y dedicación para llevar a cabo este proyecto.

A los profesores de la Universidad Industrial de Santander quienes nos aportaron los conceptos necesarios, para formarnos como excelentes profesionales.

A la universidad Industrial de Santander por darnos la oportunidad de realizar el intercambio académico, y así mismo al Departamento de Desarrollo de Procesos y Productos (DDPP) en la Universidad Estadual de Campinas, por permitirnos realizar el proyecto.

En general a todas las personas que contribuyeron de una u otra forma con su opinión para realizar un buen trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. MARCO TEÓRICO	20
2.1 PRODUCCIÓN DE BIOETANOL	20
2.2 PROCESO DE SEPARACIÓN DE ETANOL DE SOLUCIONES ACUOSAS	20
2.3. PERVAPORACIÓN	21
2.3.1 Modelo de transporte en la membrana (solución – difusión)	23
2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA PERVAPORACIÓN	24
2.4.1 Concentración de etanol en la alimentación	24
2.4.2 Temperatura de la alimentación	25
2.4.3 Características de la membrana	25
2.4.4 Presión del permeado	25

2.5 REMOCIÓN DE ETANOL EN SISTEMAS DE FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA MEDIANTE PERVAPORACIÓN	25
3. METODOLOGÍA	27
3.1 PRUEBAS DE PERVAPORACIÓN	28
3.1.1 Selección de las variables de entrada	29
3.1.2 Acondicionamiento de la unidad de pervaporación	29
3.1.3 Determinación del rango de operabilidad del pervaporador	29
3.1.4 Efecto de la temperatura de alimentación, presión de vacío en el permeado y concentración de etanol en la alimentación en el flux total y factor de separación	31
3.1.5 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)	32
3.2 VERIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL CONDENSADOR	33
3.2.1 Cálculo de la eficiencia del condensador	34
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	35
4.1 DETERMINACIÓN DEL RANGO DE OPERABILIDAD DEL PERVAPORADOR	35
4.1.1 Flux total de permeado	35
4.1.2 Factor de separación	37
4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN, PRESIÓN DE VACÍO EN EL PERMEADO Y CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LA ALIMENTACIÓN EN EL FLUX TOTAL Y FACTOR DE SEPARACIÓN	39
4.3 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DEL CONDENSADOR	42

5. CONCLUSIONES	43
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	44
BIBLIOGRAFIA	48
ANEXOS	52

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso general de la pervaporación.	22
Figura 2. Representación esquemática del modelo solución-difusión.	24
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología seguida en este estudio.	27
Figura 4. Unidad de pervaporación empleada en este trabajo.	28
Figura 5. Unidad para determinar la eficiencia del condensador.	34
Figura 6. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados; Variable: flux total (g /m ² ·h) para un diseño experimental 2 ³ con error puro de 166.	35
Figura 7. Superficie de respuesta del efecto de la temperatura de alimentación y concentración de etanol en la alimentación sobre el flux total (g/m ² ·h) considerando presión en el permeado de -27,5 "Hg.	37
Figura 8. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados; Variable: factor de separación para un diseño experimental 2 ³ con error puro de 0,0476.	37
Figura 9. Superficie de respuesta del factor de separación manteniendo la presión de vacío en -27.5 "Hg.	38
Figura 10. Influencia de la concentración de etanol en el flujo y el factor de separación a una temperatura de 34 °C y una presión de permeado de -27,5 "Hg.	40
Figura 11. Influencia de la temperatura de alimentación en el flux y el factor de separación a una concentración de 8 %p/p y una presión de permeado de -27,5 "Hg.	40
Figura 12. Influencia de la presión de permeado en el flux y el factor de separación a una concentración de 8 %p/p y una temperatura de 34 °C.	41

Figura 13. Eficiencia del condensador a diferentes concentraciones de etanol y presiones de permeado. 42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Matriz de experimentos del diseño factorial 2^3 con punto central para las pruebas de pervaporación.	30
Tabla 2. Rango experimental y nivel de los factores.	31
Tabla 3. Ensayos de pervaporación para la determinación del rango de operabilidad.	32

ANEXOS

Pág.

ANEXO A. SUPERFICIE DE RESPUESTA DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LA ALIMENTACIÓN SOBRE EL FLUX TOTAL ($\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$) CONSIDERANDO PRESIÓN EN EL PERMEADO DE -27,0 “Hg. 52

ANEXO B. SUPERFICIE DE RESPUESTA DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LA ALIMENTACIÓN SOBRE EL FLUX TOTAL ($\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$) CONSIDERANDO PRESIÓN EN EL PERMEADO DE -26,5 “Hg. 52

ANEXO C. SUPERFICIE DE RESPUESTA DEL FACTOR DE SEPARACIÓN MANTENIENDO LA PRESIÓN DE VACÍO EN -27.0 “Hg DATOS INTRODUCIDOS EN STATISTICA. 53

ANEXO D. SUPERFICIE DE RESPUESTA DEL FACTOR DE SEPARACIÓN MANTENIENDO LA PRESIÓN DE VACÍO EN -26.5 “Hg. 53

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA SEPARACIÓN DE ETANOL POR PERVAPORACIÓN

AUTORES: NATALIA CASTAÑEDA SERRANO
ANGÉLICA ROCÍO RODRIGUÉZ CASTILLO

PALABRAS CLAVE: PERVAPORACIÓN, ETANOL, FERMENTACIÓN MEMBRANA, POLIDIMETILSILOXANO.

DESCRIPCIÓN:

El bioetanol es producido a partir de la caña de azúcar y usado como biocombustible en las modalidades de alcohol hidratado y anhidro. Actualmente el proceso de destilación es el más utilizado para concentrar el etanol fermentado, pero el proceso es costoso. La producción de etanol a partir de un proceso de fermentación acoplada a la pervaporación podría mejorar el consumo energético, el costo del proceso y el impacto ambiental. En este estudio preliminar se evaluó la pervaporación con mezclas agua-etanol comercial; ya que la idea a futuro es acoplarla a la fermentación para separar el bioetanol del medio acuoso de cultivo. El estudio se realizó usando una membrana comercial constituida por un tubo cerámico recubierto con polidimetilsiloxano (PDMS). Fueron evaluados los efectos de la concentración de etanol en la alimentación (4, 6 y 8 % en peso), la temperatura de alimentación (34, 37 y 40 °C) y la presión del permeado (-26.5, -27, -27.5 "Hg) en las variables de salida (flux total y el factor de separación). Como resultado, se obtuvo a 8 %p/p de concentración de etanol en la alimentación, 40 °C y -27.5 "Hg un producto con una concentración de etanol de 29,65 %p/p el cual es superior de 0 a 12 %p/p concentración obtenida en las fermentaciones tradicionales.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Viviana Sánchez Torres, Ingeniera Química, Ph.D.

Codirectores: Rubens Maciel Filho, Ingeniero Químico, Ph.D.
John Bermudez Jaimes, Ingeniero Químico, M.sc

ABSTRACT

TITLE: PRELIMINARY STUDY FOR THE SEPARATION OF ETHANOL BY PERVAPORATION

**AUTHORS: NATALIA CASTAÑEDA SERRANO
ANGÉLICA ROCÍO RODRIGUÉZ CASTILLO**

KEY WORDS: PERVAPORATION, ETHANOL, FERMENTATION MEMBRANE, POLYDIMETHYLSILOXANE.

DESCRIPTION:

Bioethanol is produced from sugar cane and used as biofuel as anhydrous or hydrated alcohol. Currently distillation is the most common process used to concentrate the fermented ethanol, but it is an expensive process. Production of ethanol by fermentation coupled to pervaporation improves energy consumption, reduces the cost and it is more friendly to the environment. In this preliminary study, it was evaluated the use of pervaporation with commercial mixtures of water-ethanol; since it is expected that in the future pervaporation will be coupled to fermentation, to separate the bioethanol of the aqueous culture medium. The study was conducted using a commercial membrane consisting of a ceramic tube coated with polydimethylsiloxane (PDMS). The effect of ethanol concentration in the feed (4, 6 and 8 wt %), temperature (34, 37 and 40 ° C) and the permeate pressure (-26.5, -27, -27.5 "Hg) was evaluated in the output variables (total flux and separation factor). As a result, a concentration of ethanol of 29.65% wt was obtained at 8% wt of ethanol concentration in the feed, 40 ° C and -27.5 "Hg, which is higher than 0 to 12 %wt concentration obtained in traditional fermentations.

*Bachelor Thesis

**College of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Viviana Sánchez Torres, Chemical Engineer, Ph.D.

Codirectores: Rubens Maciel Filho, Chemical Engineer, Ph.D.
John Bermudez Jaimes, Chemical, M.sc

INTRODUCCIÓN

Debido a los problemas ambientales la industria química ha reconsiderado sus procesos, buscando reemplazar los combustibles fósiles por biocombustibles. El bioetanol es un combustible alternativo producido por microorganismos mediante la fermentación de azúcares, siendo la caña de azúcar la materia prima más utilizada.

Una de las principales desventajas a las que se enfrenta la producción de bioetanol reside en los altos consumos energéticos originados en la sección de separación debido a las bajas concentraciones de etanol obtenidas en el vino de fermentación (0 a 12 %p/p) [23]. Por lo tanto, es necesario desarrollar mejores sistemas de separación de etanol, que permitan reducir los costos energéticos. Una alternativa que ha encontrado un grado de aplicación a gran escala es la separación con membranas, por su diseño, consumo eficaz de energía y menor costo de operación que los procesos convencionales como la destilación. Empresas como Lurgi GmbH (Suiza) han utilizado la pervaporación como pretratamiento a la destilación para extraer etanol de vino de fermentación, desarrollando plantas con capacidad para 6.000 – 12.000 litros por día [18].

La pervaporación es un proceso de separación por membranas de líquidos miscibles, en el que el producto es obtenido en fase gaseosa. El proceso es principalmente realizado aplicando un diferencial de presión entre las paredes de la membrana [10]. Su alta selectividad y bajo consumo energético, tornan este proceso atractivo para la recuperación de etanol a partir del vino de fermentación. Dependiendo de las características de la membrana y las condiciones de operación, es posible concentrar el etanol, presente en el vino, facilitando la separación por destilación y por tanto disminuyendo el consumo energético del proceso.

En el presente trabajo se aplicó la pervaporación para un alimento constituido por mezclas etanol comercial-agua con una concentración similar a la del vino de fermentación, buscando determinar el rango de operabilidad del proceso (presión del permeado, temperatura y concentración de etanol en la alimentación) para obtener como producto una solución acuosa de etanol con mayor concentración que la del vino de fermentación.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la recuperación de etanol a partir de mezclas agua-etanol usando la pervaporación como método de separación.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los valores de la presión del permeado, temperatura y concentración de etanol en la alimentación, para ser utilizadas en la recuperación de etanol por pervaporación.
- Determinar la eficiencia del condensador para la condensación del permeado.
- Analizar la influencia de la presión del permeado, temperatura y concentración de etanol de la alimentación en la recuperación de etanol por pervaporación.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

Saccharomyces cerevisiae es una levadura que mediante la vía Embden-Meyrhop Parnas bajo condiciones anaerobias transforma los azúcares en ATP y compuestos primarios de la fermentación como etanol y dióxido de carbono. *Saccharomyces cerevisiae* se destaca por la alta producción y tolerancia a concentraciones elevadas de etanol. En la práctica el rendimiento obtenido de etanol puede alcanzar el 90% del valor teórico [4]. En Colombia se produce etanol carburante, el cual es un alcohol libre de agua con un alto octanaje que se produce por la fermentación de azúcares. Su producción se dio a partir de la iniciativa del Gobierno Nacional a través de la ley 693 de 2001 donde se decretó el uso de la gasolina oxigenada (mezcla de 10% alcohol carburante y 90% de gasolina), en las ciudades con más de 500.000 habitantes [12]. La producción de etanol en el 2015 fue alrededor de 456,40 millones de litros [7].

2.2 PROCESO DE SEPARACIÓN DE ETANOL DE SOLUCIONES ACUOSAS

Un proceso de separación es el conjunto de operaciones que transforman una mezcla de sustancias en dos o más productos de composiciones diferentes [16]. De los procesos utilizados en la industria, la destilación es la más empleada. El principio de separación de etanol realizado por la destilación se basa en el equilibrio líquido-vapor, y requiere que se le suministre calor latente de vaporización para que se realice el cambio de fase [11]. Por otra parte, la pervaporación es un proceso de separación por membranas que viene ganando espacio en la recuperación de bioetanol. Este proceso es basado en la diferencia de solubilidad y difusividad entre los permeados con la membrana.

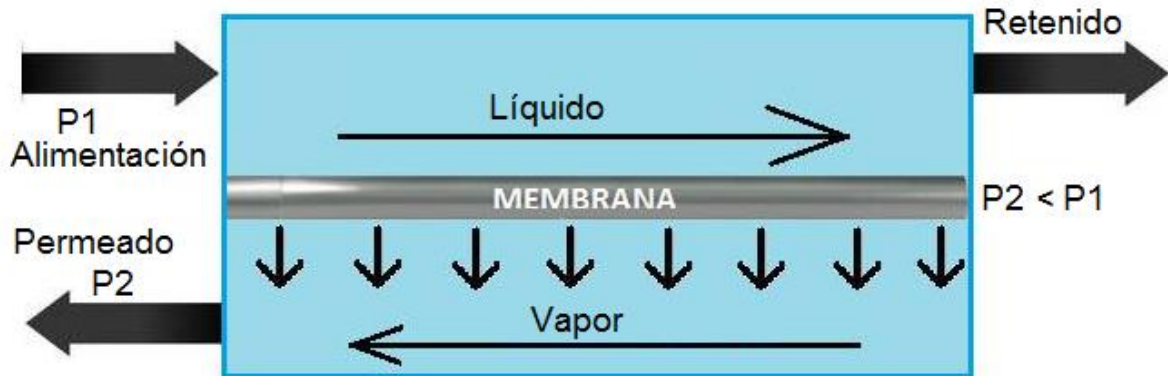
Las características de la destilación son fijadas en el equilibrio líquido-vapor en cuanto en la pervaporación son determinadas por el material del cual está hecha la membrana [6]. La destilación constituye el mayor gasto energético en el proceso de fermentación alrededor del 50-80% del consumo total [17].

2.3. PERVAPORACIÓN

Durante el proceso de pervaporación, sucede un cambio de fase de líquido a vapor de los componentes que atraviesan la membrana en el permeado, quedando retenida por la membrana en fase líquida una parte de la mezcla con una composición diferente a la del alimento y a la del permeado. En virtud de que el proceso de evaporación de los componentes demanda energía, se observa que la temperatura del retenido disminuye a medida que transita sobre la membrana. Esto muestra que, en ausencia de otras fuentes de calor, la evaporación sucede a expensas de la energía interna del retenido. Este fenómeno reduce progresivamente el valor de la fuerza impulsora y deriva en áreas de membrana significativamente altas, por lo que es usual que en la industria se utilicen etapas de intercalentamiento del retenido (precalentamiento del alimento) entre módulos de pervaporación en serie. Cuando el permeado está en la fase de vapor es condensado [23].

En la pervaporación se encuentran tres etapas fundamentales: solución de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana y desorción en el lado del permeado. En la Figura 1 se presenta el concepto básico de pervaporación, la alimentación está en fase líquida y pasan a través de la membrana para salir como permeado en fase vapor.

Figura 1. Proceso general de la pervaporación



Fuente: (Meintjes, 2011).

La membrana es la parte más importante en la pervaporación porque es donde tiene lugar el fenómeno de la separación a través de un mecanismo de solución-difusión [9].

Existen dos clases de membranas las cuales son usadas para dos aplicaciones diferentes, las membranas de polímeros hidrofílicos se utilizan para eliminar el agua de la alimentación y las membranas hidrofóbicas se utilizan para remover sustancias orgánicas.

La producción de etanol empleando un proceso de pervaporación acoplado con la fermentación, requiere emplear membranas selectivas hacia el etanol, que pueden ser acopladas directamente con el proceso de fermentación. Se usan generalmente membranas fabricadas a partir de polímeros tipo elastómeros. Uno de los más usados es el polidimetilsiloxano (PDMS), el cual tiene alta permeabilidad de gas, estabilidad térmica y química, además de su carácter hidrofóbico que permite su uso en la eliminación de compuestos orgánicos volátil por pervaporación a partir de una corriente de alimentación en fase gaseosa o líquida. Además de esto son interesantes desde el punto de vista industrial por su bajo costo, facilidad de fabricación, baja toxicidad y biocompatibilidad [25].

La efectividad de la separación en la pervaporación es cuantificada con dos parámetros: Selectividad también conocida como el factor de separación el cual se define como la relación molar del permeante (etanol) en el permeado y en la alimentación [22], y el flux másico total en el permeado (flux total) que se refiere a la velocidad a la cual los componentes removidos pasan a través de la membrana por unidad de área de esta [3].

2.3.1 Modelo de transporte en la membrana (solución – difusión). El modelo que mejor describe el proceso de separación al interior de la membrana en el proceso de pervaporación es el de solución-difusión [5], este modelo se describe en la Figura 2, supone que la sustancia se disuelve en la membrana y luego se transporta a través de la misma de acuerdo a las siguientes tres etapas sucesivas:

- Solución selectiva de las moléculas del permeado de la alimentación. La alimentación se encuentra en fase líquida y en la interfase líquido-membrana se genera un equilibrio de fases descrito por la igualdad de los potenciales químicos de los compuestos en la fase líquida y en la fase polimérica.
- Difusión de estas moléculas a través de la membrana. El transporte en la membrana se da por difusión molecular y se puede describir con el modelo de Maxwell Stefan (Ecuaciones 1 y 2).

$$J_a = p_a \cdot K_1 \cdot \exp\left(\frac{K_2}{T}\right) \quad (1)$$

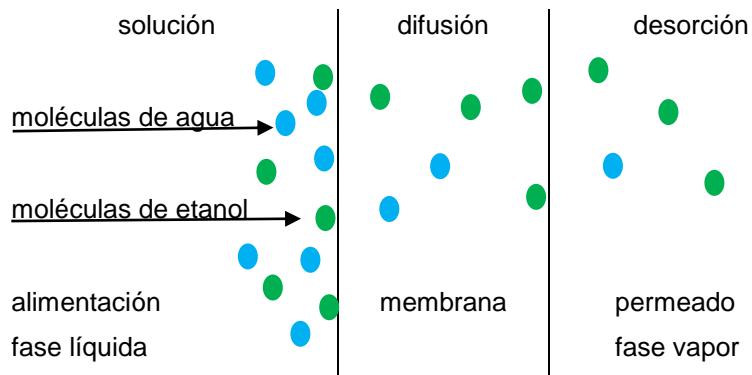
$$J_{eta} = p_{eta} \cdot \exp\left(K_3 + \frac{K_4}{T}\right) \cdot \left(1 + J_a \exp\left(K_5 + \frac{K_6}{T}\right)\right) \quad (2)$$

El flux másico de agua en el permeado (flux de agua) (J_a) y flux másico de etanol en el permeado (flux de etanol) (J_{eta}) son proporcionales al potencial químico en el retenido, su dependencia a la temperatura sigue una tendencia tipo Arrhenius (ecuaciones 1 y 2). La ecuación (2) indica que el flux de etanol se

ve influenciado por el arrastre del agua. Las constantes K_1 , K_3 y K_5 relacionan el estado estándar del modelo de solución-difusión, la constante K_1 debe ser siempre positiva, la constante K_3 y K_5 pueden tomar valores positivos o negativos. Las constantes K_2 y K_4 relacionan la energía de activación de la membrana, su signo indica la magnitud de la energía de activación de solubilidad con respecto a la energía de activación de difusión [23].

- Desorción de los permeantes en el permeado (fase vapor). La mezcla abandona el polímero pasando de fase líquida a vapor y se genera un equilibrio de fases membrana-vapor. Por último el vapor llega al permeado para ser condensado posteriormente [23].

Figura 2. Representación esquemática del modelo solución-difusión



Fuente: (Fernandes, 2010)

2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA PERVAPORACIÓN

Los factores que más influyen en la separación de etanol por pervaporación son:

2.4.1 Concentración de etanol en la alimentación. El aumento de la concentración del etanol produce un incremento del flux total y una disminución de la selectividad [8]; [10]; [19].

2.4.2 Temperatura de la alimentación. El uso de temperaturas altas en la alimentación genera consecuencias positivas como mayor flux, un menor requerimiento de área de membrana y mayor presión de vacío. Sin embargo, se incrementan los costos por calentamiento, disminuye la selectividad de la membrana [31].

2.4.3 Características de la membrana. Variables asociadas a la membrana como: el material elegido, la estructura de la membrana y el espesor de la capa activa [6]. Los flux de agua pueden ser bajos, a causa de una capa activa muy gruesa. Las membranas poliméricas de pervaporación pueden necesitar acondicionamiento, es decir una adaptación dependiente del tiempo, de las propiedades de transporte, o un cambio rápido de las condiciones de proceso [20].

2.4.4 Presión del permeado. El vacío del lado del permeado debe ser el adecuado para asegurar que no ocurra condensación del otro lado de la membrana, debido a que cualquier película de condensado en la membrana puede inhibir la fuerza impulsora [13].

2.5 REMOCIÓN DE ETANOL EN SISTEMAS DE FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA MEDIANTE PERVAPORACIÓN

La pervaporación es considerada como la mejor de varias técnicas como adsorción, ósmosis inversa y pertracción para remover etanol del vino de fermentación. La pervaporación es fácil de implementar, no es tóxica para los microorganismos fermentadores y es potencialmente menos costosa que la destilación [32].

A continuación, se presenta un resumen de algunos resultados relevantes.

El primer trabajo que muestra el tema de pervaporación fue publicado por Heisler en 1956 para la separación de mezclas agua-etanol usando una membrana de celulosa [24].

En 1989, Calibo et al. Evaluaron la fermentación integrada con pervaporación a altas concentraciones de sustrato (glucosa y melaza) en continuo obteniendo tiempos de funcionamiento por encima de las 400 horas.

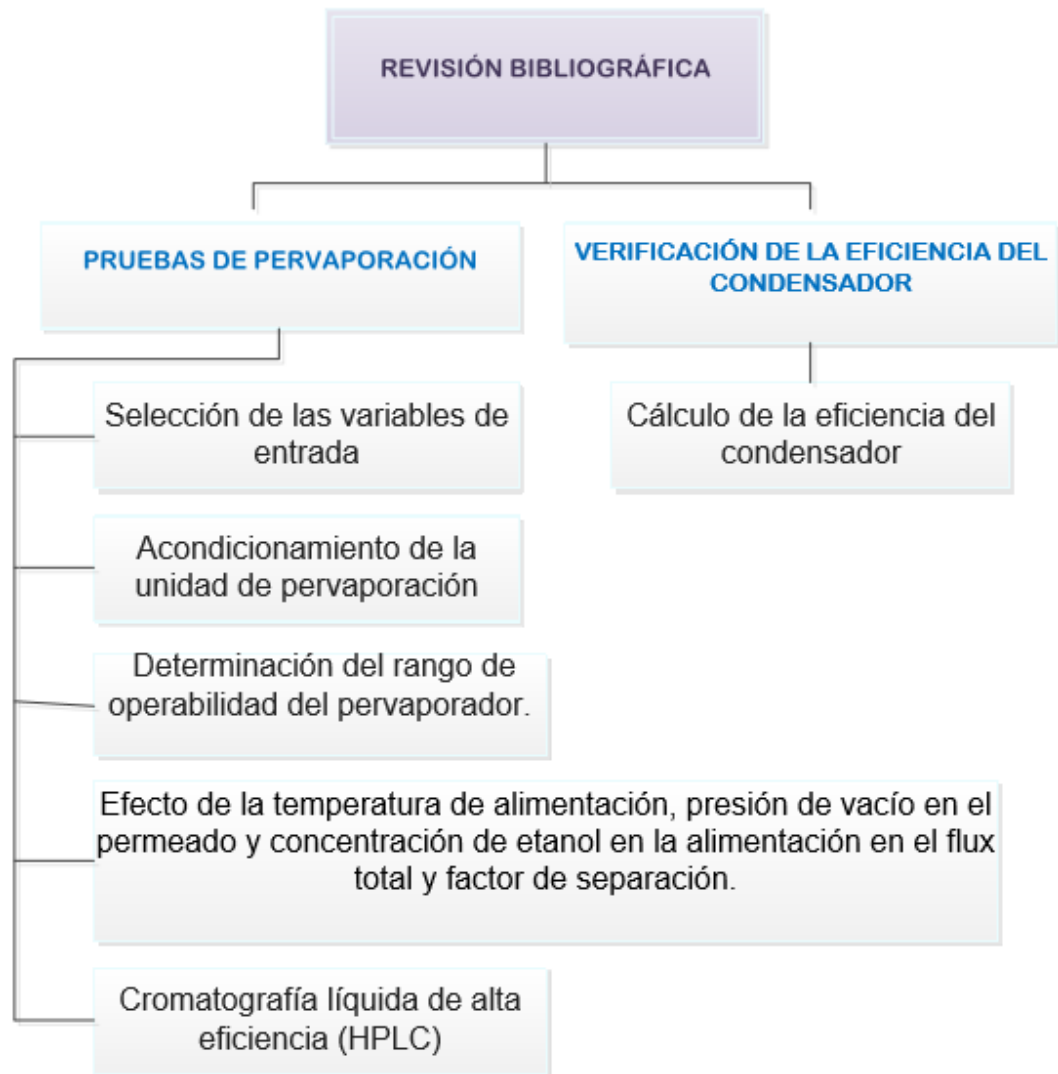
En 1996, O'Brien y Craig propusieron la producción de etanol en un fermentador continuo integrado con una membrana de PDMS. Ellos encontraron que la membrana reduce su flux con el tiempo de operación, dicho efecto fue atribuido a la deposición de microorganismos en la membrana.

Posteriormente, Kaseno et al. En 1998 compararon la fermentación convencional y la integrada con una membrana de polipropileno, determinando que la remoción de etanol mediante la membrana permitió una reducción del 50% en el tiempo de producción y del 37% en la producción de desperdicios. Dichos efectos fueron atribuidos a la reducción de la inhibición por producto de los microorganismos ocasionada por la remoción continua de etanol por la membrana.

3. METODOLOGÍA

En la Figura 3 se describen las etapas metodológicas principales empleadas en este trabajo.

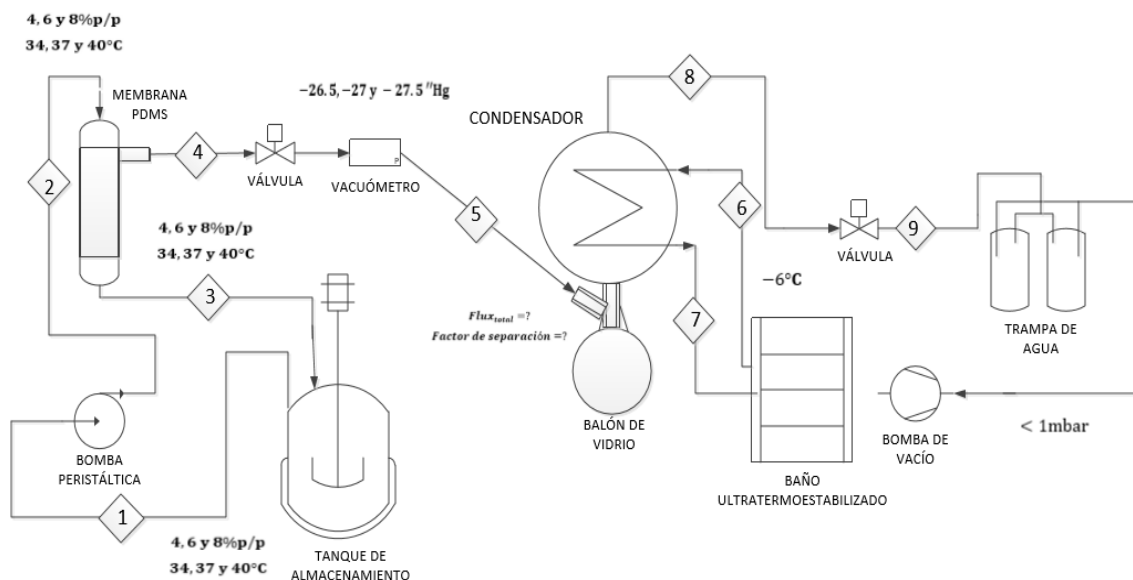
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología seguida en este estudio



3.1 PRUEBAS DE PERVAPORACIÓN

Los ensayos se efectuaron usando un equipo de pervaporación ubicado en el Departamento de Desarrollo de Procesos y Productos (DDPP) en la Universidad Estadual de Campinas, diseñado y construido por el estudiante de doctorado John Herwin Bermúdez Jaimes. La unidad de pervaporación usada es representada en la Figura 4, donde la Corriente 1 corresponde a la alimentación entra en la bomba peristáltica para aumentar la velocidad y sale como la corriente 2. Esta corriente entra en la membrana y la parte líquida sale por la corriente 3 (retenido) y por la corriente 4 circula el permeado que es una mezcla de etanol y agua en fase vapor que luego se colecta en fase líquida en el balón del condensador. Por la corriente 6 y 7 se recircula el fluido refrigerante a una temperatura de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ el cual refrigera el condensador. En la corriente 8 es arrastrada parte de la mezcla que no logra ser condensada, esta pasa por una trampa de agua de silica gel y aceite mineral para retener la humedad y que esta no llegue hasta la bomba la cual genera el vacío al sistema.

Figura 4. Unidad de pervaporación empleada en este trabajo



3.1.1 Selección de las variables de entrada. El estudio se realizó pensando en construir procesos acoplados de fermentación-pervaporación para la recuperación de etanol. Las condiciones de trabajo fueron seleccionadas con base en la fermentación alcohólica por lo tanto el rango de concentraciones de etanol evaluadas para la alimentación fueron de (4, 6 y 8 % p/p), dado que estas concentraciones se obtienen después de una fermentación alcohólica convencional [2].

Los intervalos utilizados en la temperatura en la alimentación fueron de (34, 37 y 40 °C) ya que dichos valores se encuentran dentro de rango de temperaturas (25 hasta 40 °C) donde se ubican por lo general los procesos de fermentación [8].

Los valores de la presión de vacío (-26.5, -27.0 y -27.5" Hg) fueron tomados con base a ensayos experimentales realizados previamente por el codirector del proyecto.

3.1.2 Acondicionamiento de la unidad de pervaporación. Antes de iniciar los ensayos de pervaporación fue necesario realizar una limpieza exhaustiva en la unidad de pervaporación. El acondicionamiento consistió en la recirculación de una solución acuosa de 4 L que contenía 40 g de jabón neutro a 25 °C y 120 L/h durante 20 minutos. En seguida se recirculó 4 litros de agua a 25 °C y 120 L/h durante 20 minutos. Este procedimiento se repitió tres veces.

3.1.3 Determinación del rango de operabilidad del pervaporador. Se desarrolló un diseño factorial 2^3 con punto central (Tabla 1 y 2) para estudiar la influencia de la presión de vacío en el permeado, la temperatura, y la concentración en la alimentación sobre las dos variables de salida (flux total y factor de separación) y así determinar la mejor región de operabilidad. Las ecuaciones empleadas para calcular las variables de salida son las siguientes.

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

La forma más usual de representar la selectividad es expresada por la letra α

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

α_{ij} = Factor de separación

i = componente mas permeable

j = componente menos permeable

x = concentración en la solución de alimentación

y = concentración en el permeado

Tabla 1. Matriz de experimentos del diseño factorial 2^3 con punto central para las pruebas de pervaporación.

EXPERIMENTO	TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN (°C)	PRESIÓN DE VACÍO ("Hg)	CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LA ALIMENTACIÓN (%p/p)
1	(-)	(-)	(-)
2	(+)	(-)	(-)
3	(-)	(+)	(-)
4	(+)	(+)	(-)
5	(-)	(-)	(+)
6	(+)	(-)	(+)
7	(-)	(+)	(+)
8	(+)	(+)	(+)
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabla 2. Rango experimental y nivel de los factores.

NIVEL	TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN (°C)	PRESIÓN DE VACÍO ("Hg)	CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LA ALIMENTACIÓN (%p/p)
(-)	34	-26,5	4
0	37	-27	6
(+)	40	-27,5	8

Los ensayos fueron realizados recirculando 5 L de solución etanol-agua de concentración y temperatura de estudio, agitación de 50 rpm y caudal de 300 L/h. Durante los primeros 20 minutos la membrana fue acondicionada a las condiciones de trabajo a la vez que el condensador fue mantenido en vacío para eliminar la humedad. Antes de iniciar la separación el condensador fue estabilizado a -6 °C por medio de un baño ultratermostatizado. Estabilizados todos los parámetros de operación, la membrana fue sometida a la presión de estudio durante 90 minutos. Los ensayos se realizaron una sola vez para cada experimento se tomaron muestras de la alimentación, retenido (a la salida) y permeado.

Se realizó un análisis estadístico donde se implementó el diseño experimental 2³ el cual fue propuesto para analizar cualitativamente los mejores rangos de trabajo que permite incrementar el flux total y el factor de separación, como también analizar la sinergia entre las variables de operación. El estudio fue realizado empleando el software STATISTICA.

3.1.4 Efecto de la temperatura de alimentación, presión de vacío en el permeado y concentración de etanol en la alimentación en el flux total y factor de separación. Para tratar los resultados obtenidos durante la pervaporación del etanol se fijaron dos variables y se varió la tercera variable estudiada. Este tipo de estudio es comúnmente utilizado para observar el comportamiento de las variables de salida, flux total y factor de separación [14]. Se

fija la temperatura en 34 °C ya que es la temperatura más común a la cual sale el vino de la fermentación [15], la presión de -27.5 "Hg, este valor fue seleccionado puesto que el flux del permeado aumenta a medida que la movilidad de los permeantes dentro de la membrana aumenta [1], y se fijó la concentración de etanol en 8 %p/p dando un promedio de la concentración a la cual sale el etanol de la fermentación, esto con el fin de analizar el desempeño de la pervaporación en condiciones similares a las de la fermentación. En la Tabla 4 se presentan los ensayos realizados.

Tabla 3. Ensayos de pervaporación para la determinación del rango de operabilidad.

VARIABLE	CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LA ALIMENTACIÓN (%p/p)	TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN (°C)	PRESIÓN DE VACÍO ("Hg)
CONCENTRACIÓN	8	34	-27,5
	6	34	-27,5
	4	34	-27,5
TEMPERATURA	8	34	-27,5
	8	37	-27,5
	8	40	-27,5
PRESIÓN	8	34	-26,5
	8	34	-27
	8	34	-27,5

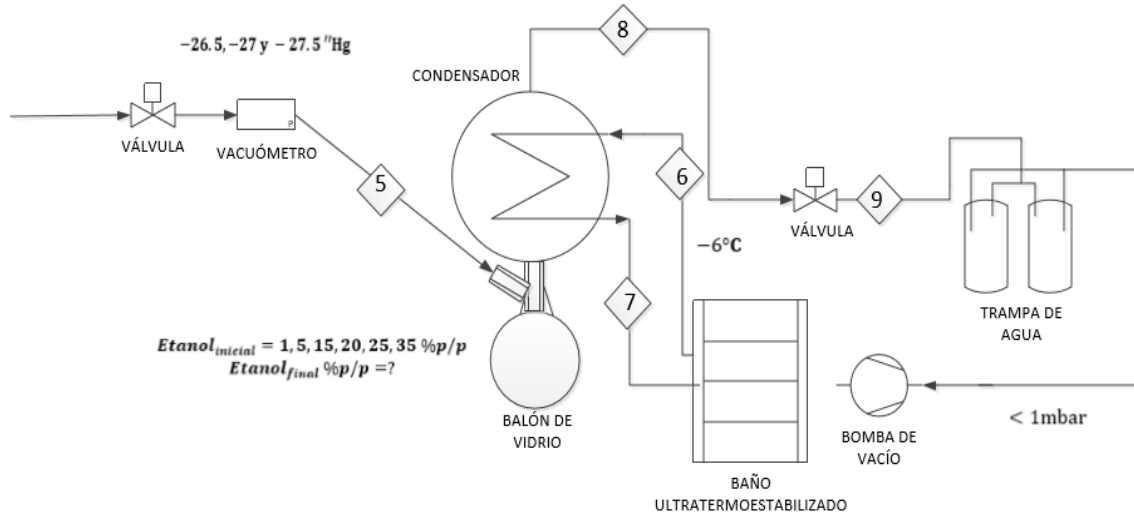
3.1.5 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). La concentración de etanol en las muestras tomadas en los experimentos de pervaporación fue determinada empleando un cromatógrafo Agilent 1260 con una columna Bio-Rad aminex HPX-87H y detector de índice de refracción. La fase móvil consistió de una solución de ácido sulfúrico (0,005 M, pH 2,16) la cual fue filtrada en una

membrana Milipore (0,45 μm) y desgasificada por 20 minutos en un baño de ultrasonido. Para el análisis, 15 μL de muestra a 25 $^{\circ}\text{C}$ y flujo de 0,6 mL/min fueron inyectadas en el cromatógrafo, manteniendo un tiempo de corrida de 29,5 min y 0,5 min de intervalo entre cada inyección. La curva de calibración fue generada a partir de soluciones de etanol de 0,1; 1; 2; 3; 4 y 4,8 %p/p.

3.2 VERIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL CONDENSADOR

La eficiencia del condensador se calculó con la finalidad de estimar las pérdidas de permeado por arrastre de vapor, así como el permeado retenido en el interior del condensador. La unidad empleada para determinar la eficiencia del condensador se presenta en la Figura 5, en donde en el balón de vidrio fue depositada la muestra inicial con una concentración de etanol conocida. Por la corriente 6 y 7 circula el fluido refrigerante a una temperatura de -6 $^{\circ}\text{C}$ y mantiene el sistema a esta temperatura. La corriente 8 contiene parte de la muestra que es arrastrada por la bomba de vacío pero esta pasa primero por una trampa de agua de silica gel y aceite mineral. La corriente 5 está conectada a un vacuómetro el cual indica el valor de la presión de permeado del sistema.

Figura 5. Unidad para determinar la eficiencia del condensador



3.2.1 Cálculo de la eficiencia del condensador. Inicialmente el balón del condensador fue cargado con 3 g de una solución agua-etanol de concentración conocida (1, 5, 15, 20, 25, 35 %p/p). Durante la realización de cada ensayo (1:30 h:min se mantenía la temperatura del condensador en -6 °C y la presión de permeado en (-26,5 -27,0 y -27,5 “Hg) para cada una de las concentraciones. Terminado cada ensayo la cantidad de solución remante fue pesada y la concentración de etanol cuantificado por HPLC. La eficiencia del condensador se calculó por medio de la siguiente ecuación:

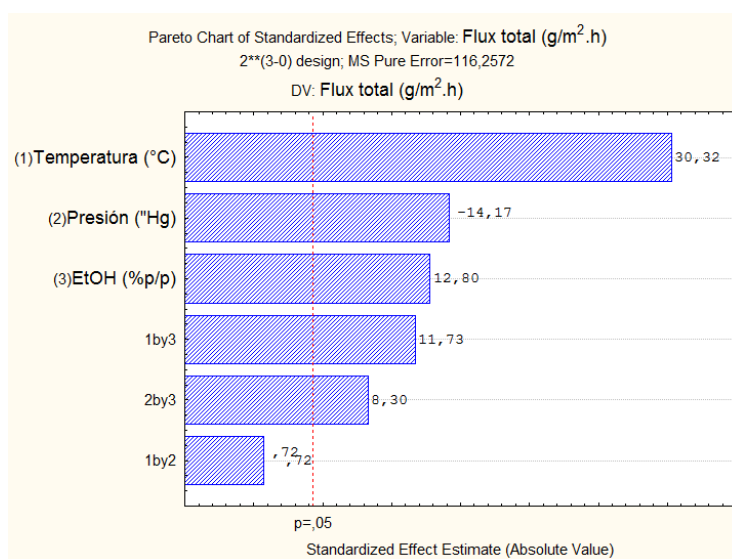
$$\%eficiencia = \frac{\text{Gramos finales de la muestra}}{\text{gramos iniciales de la muestra}} * 100\% \quad (5)$$

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 DETERMINACIÓN DEL RANGO DE OPERABILIDAD DEL PERVAPORADOR

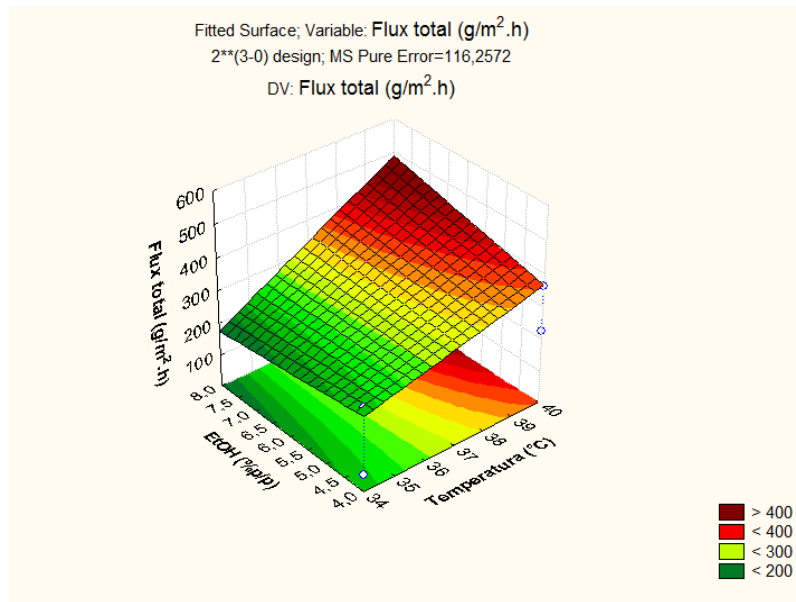
4.1.1 Flux total de permeado. La Figura 6, muestra una de las formas de evaluación de los efectos de las variables. El diagrama de Pareto permite analizar tanto el efecto individual de las variables estudiadas y sus interacciones. En orden descendente las variables que influyeron en el flux total de permeado fueron la temperatura de alimentación (1) seguida de la presión en el permeado (2) y la concentración de etanol en la alimentación (3), considerando un nivel de confianza de 95%. Es evidente que la interacción de los factores (1-3) y (2-3) también presentan influencia en la variable analizada. En general, un efecto es más significativo a medida que se aleja de la línea correspondiente al valor de p.

Figura 6. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados; Variable: flux total (g/m²h) para un diseño experimental 2³ con error puro de 116



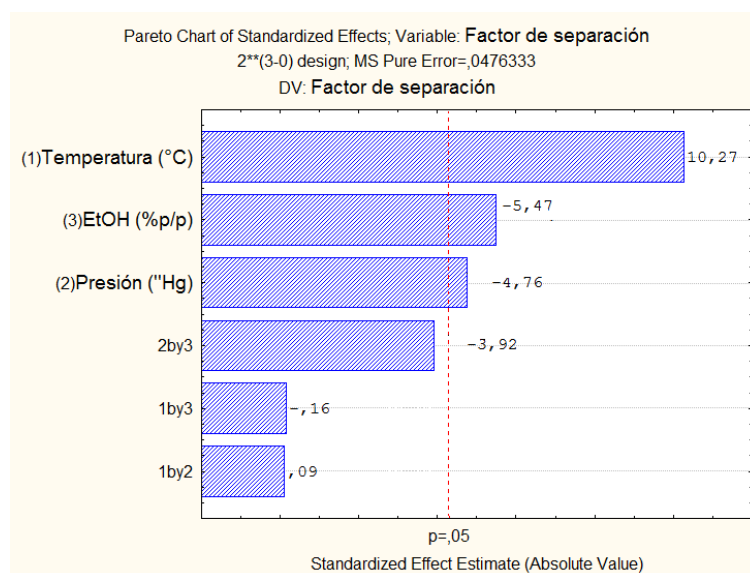
De acuerdo al diseño experimental propuesto se analizó cualitativamente los rangos de trabajo mediante las superficies de respuesta. La tendencia de estas fue la misma para las tres presiones pero en la Figura 7 es representada la presión de $-27,5$ "Hg con la que se presentaron los mayores valores de flux, puede notarse que al incrementar la temperatura de alimentación y la concentración de etanol en la alimentación, los valores del flux total aumentan. Este fenómeno, obedece a que a medida que incrementa la cantidad de moléculas de etanol en la alimentación es incrementada su actividad y presión parcial; resultando un aumento de la fuerza motriz de permeación y consecuentemente aumento del flux [6]. De tal forma el incremento de la adsorción de etanol genera un hinchamiento de la membrana lo que conduce a fácil transporte de agua. Con respecto al rango estudiado para la temperatura de alimentación en la pervaporación, normalmente es observado un incremento en el flux de los permeantes en función de la temperatura [20]. En el anexo A y B se presentan las superficies de respuesta correspondientes a las presiones de $-27,0$ "Hg y $-26,5$ "Hg.

Figura 7. Superficie de respuesta del efecto de la temperatura de alimentación y concentración de etanol en la alimentación sobre el flux total ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) considerando presión en el permeado de -27.5 "Hg



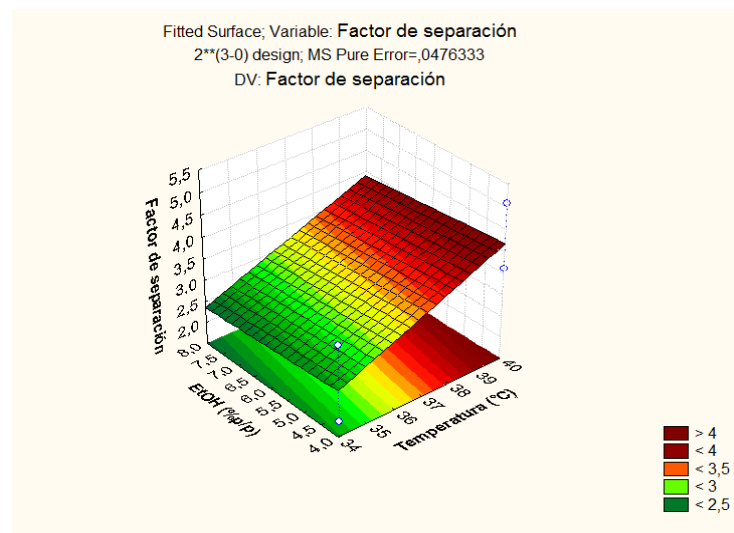
4.1.2 Factor de separación. A partir de la Figura 8, es posible observar que las variables individuales influyen significativamente en el factor de separación. El valor del efecto es mayor para la temperatura en la alimentación, indicando una mayor sensibilidad de esta variable en el factor de separación.

Figura 8. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados; Variable: factor de separación para un diseño experimental 2³ con error puro de 0,0476



En la Figura 9 y en los anexos C y D se muestra la estimación del valor del factor de separación en función de la temperatura de alimentación y la concentración de etanol en la alimentación variando en cada una de ellas la presión de permeado. En las tres gráficas se observa la misma tendencia pero existe una influencia mayor en el factor de separación cuando la presión en el permeado fue mantenida a -27.5”Hg. A esta presión, la temperatura de la alimentación tuvo un efecto acentuado que aumentó el factor de separación a medida que la temperatura fue incrementada. En cuanto a la concentración de etanol en la alimentación el efecto es menor, incrementando la selectividad de la membrana a medida que la concentración de etanol disminuye. Por tanto, para aumentar la selectividad de la membrana se recomienda mantener la presión del permeado en -27.5 “Hg y temperatura de 40 °C, principalmente.

Figura 9. Superficie de respuesta del factor de separación manteniendo la presión de vacío en -27.5 “Hg

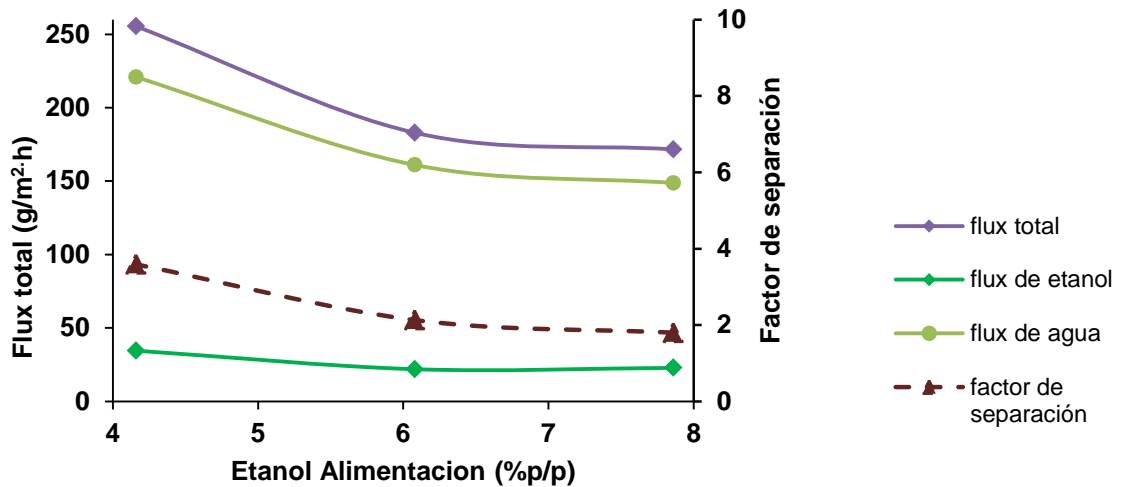


4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN, PRESIÓN DE VACÍO EN EL PERMEADO Y CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LA ALIMENTACIÓN EN EL FLUX TOTAL Y FACTOR DE SEPARACIÓN

Con los ensayos de pervaporación se estudió la influencia que tiene la concentración de etanol y la temperatura de la alimentación y la presión de permeado sobre las variables de salida en el permeado: flux total (flux de agua + flux de etanol) y factor de separación. Los valores escogidos para realizar estos ensayos fueron los determinados en el rango de operabilidad del pervaporador enunciados en la metodología.

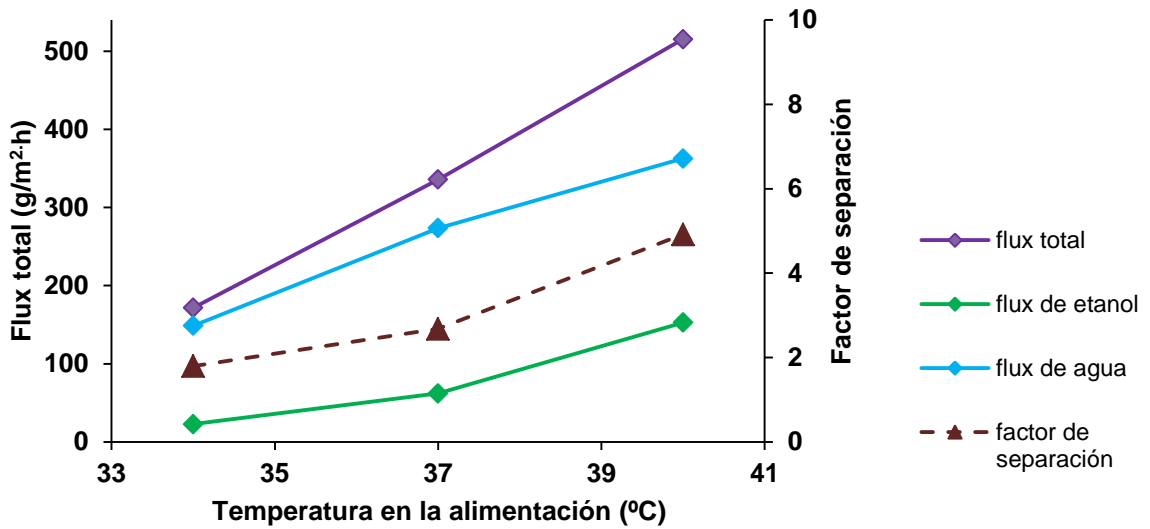
En la Figura 10 se observa el aumento de la concentración en la alimentación teóricamente conduce a un aumento de los flux del permeado sin embargo esto no se presenta ya que la membrana utilizada durante el proceso tiene la característica de que a concentraciones muy altas se hincha y por esto disminuye la interacción entre la membrana y el permeado afectando su eficiencia a la hora de separar el etanol. De esta forma se puede asumir que la mayor recuperación de etanol se presenta una concentración de 4 %p/p.

Figura 10. Influencia de la concentración de etanol en el flux total y el factor de separación a una temperatura de 34 °C y una presión de permeado de -27,5 "Hg



En la Figura 11, se corroboró el aumento del flux total, de agua y de etanol con el aumento de la temperatura de alimentación, como se ha reportado en la literatura [7]. Este comportamiento es esperado ya que el aumento de la temperatura aumenta la presión de vapor del permeante y por ende el flux. El factor de separación presenta una pequeña disminución con el aumento de la temperatura en la mayoría de los casos, sin embargo, como la naturaleza de la membrana es hidrofóbica se ve favorecida la recuperación de etanol.

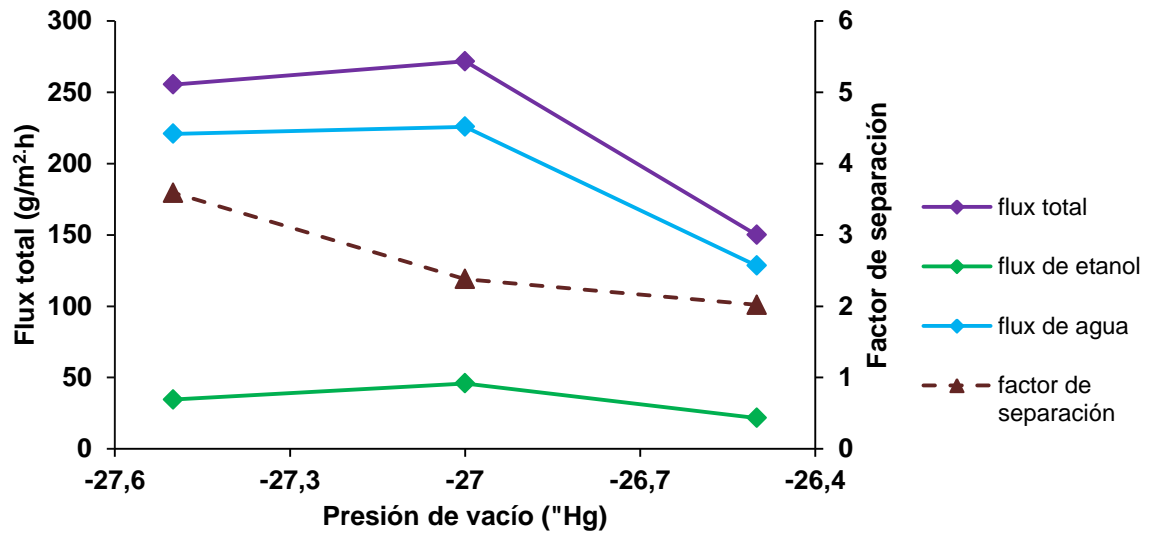
Figura 11. Influencia de la temperatura de alimentación en el flux y el factor de separación a una concentración de 8 %p/p y una presión de permeado de -27,5 "Hg



En la Figura 12, se observa la importancia del efecto que ejerce la presión de permeado sobre los flux esto se da porque a menor presión en el permeado (mayor vacío) el diferencial de presión aumenta y la permeación del compuesto a través de la membrana es facilitado y esto se ve reflejando en flux mayores. La disminución del flux a una presión de permeado de -27.5 "Hg se pudo presentar por la baja eficiencia del condensador ya que a esta presión este no consigue condensar el 100% del permeado y este es arrastrado por la línea de vacío. Empleando este equipo la presión de permeado recomendable para trabajar se encuentra en el rango de -27.0 y -27.2 "Hg.

Según [8], [10] el incremento del diferencial de presión entre las paredes de la membrana fuerza a los permeantes a atravesar la membrana, dañificando el factor de separación de la membrana.

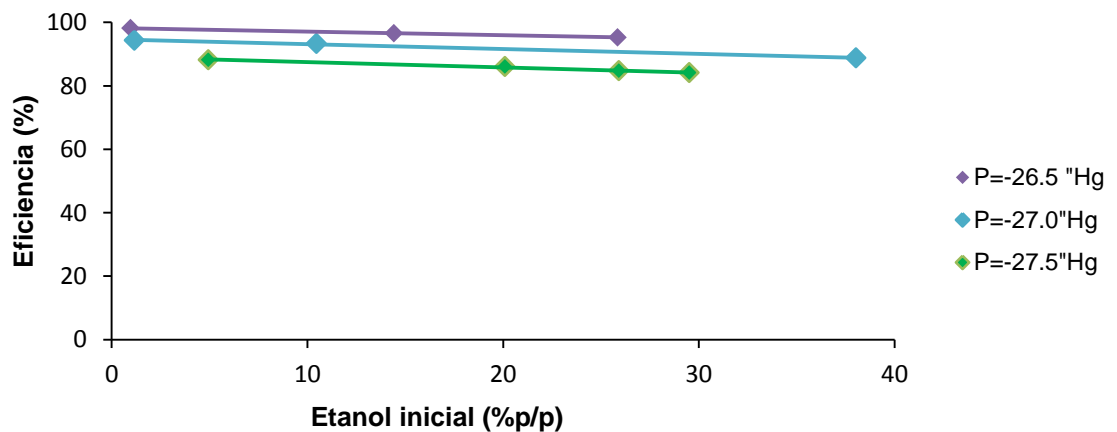
Figura 12. Influencia de la presión de permeado en el flux y el factor de separación a una concentración de 8 %p/p y una temperatura de 34 °C



4.3 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DEL CONDENSADOR

La Figura 13, representa la tendencia de la eficiencia del condensador respecto a diferentes valores de concentración inicial de etanol sometidas a diferentes presiones de permeado. Es evidente que la eficiencia es afectada con el aumento de la presión de permeado pero su variación con relación a la concentración es muy baja.

Figura 13. Eficiencia del condensador a diferentes concentraciones de etanol y presiones de permeado



5. CONCLUSIONES

El efecto individual de las tres variables (presión de permeado, concentración y temperatura en la alimentación) influyen en forma positiva en el flux del permeado y el factor de separación.

Las mejores condiciones de operación que permitieron obtener los mayores valores del flux en el permeado, factor de separación y concentración de etanol en el permeado (29,65 %p/p) se obtuvo a 8 %p/p de concentración de etanol en la alimentación, 40°C y -27,5”Hg.

A una presión de permeado igual a -26,5 “Hg se logró obtener la mayor eficiencia en el condensador (97,35%).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVAREZ, Pablo Andrés. Simulação de diferentes alternativas de arranjo de uma unidade de fermentação piloto móvel para a produção de etanol. Tesis de Maestria en Ingenieria Quimica. Campinas, Brasil: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ingenieria Química, 2011.
- [2] ANDRADE, Paloma y PRADO Oscar. Manual de prácticas de laboratorio de operaciones unitarias III. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2005.
- [3] AROUJALIAN, Abdolreza y RAISI, Ahmadreza. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. En: Journal of Membrane Science. 2007, vol. 303, p. 154-161.
- [4] BAI, F.; ANDERSON, W. y MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. En: Biotechnol. Adv. Enero – Febrero, 2008, vol. 26, no. 1, p. 89–105.
- [5] BAKER, R. W. Membrane technology and applications. 2a Edição. John Wiley y Sons, 2004.
- [6] BELANCHE, Aparicio; SORIANO Costa y ZARAGOZA Carbonell. Tecnología de membranas: Pervaporación. En: Ingeniería química. 1986.
- [7] BELTRÁN, Sagrario; MARTÍNEZ, Rodrigo y SANZ, María. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. En: Journal of Food Engineering. 2011, vol. 105, p. 98-104.
- [8] BERMUDEZ, John, et al. Pervaporation: promissory method for the bioethanol separation of fermentation. En: Chemical engineering transactions. 2014, vol. 38, p. 139-144.

- [9] FENG, Xianshe y HUANG, Robert. Pervaporation with chitosan Membranes. Separation of Water from Ethylene Glycol by a chitosan/Polysulfone composite Membrane. En: Journal of Membrane Science Elsevier. 1996, vol. 116, p. 67-76.
- [10] FERNANDES, Marco Cícero Araújo. Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação. Tesis de Maestria en Ingeniería Química. Rio de Janeiro, Brasil: Universidad Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [11] GARCÍA, María. Destilación en membranas de disoluciones acuosas de alcoholes. Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas. 1998.
- [12] GARZÓN, Sandra y HERNÁNDEZ, Catalina. Estudio comparativo para la producción de etanol entre *saccharomyces cerevisiae* silvestre, *saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763 y *candida utilis* ATCC 9950. Trabajo de grado de Químico Industrial. Pereira, Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnologías. 2009.
- [13] HARALD, Janssen y Ulrich, Sander. Industrial application of vapour permeation. En: Journal of Membrane Science. 1989, vol.61, p. 113-129.
- [14] IKEGAMI, Toru, et al. Concentration of fermented ethanol by pervaporation using silicate membranes coated with silicone rubber. En: Sciencedirect International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM). 2002, vol. 149, p. 49-54.
- [15] KELSALL, D; LYONS, T. y JACQUES K. The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries. Nottingham University. 4 ed. Nottingham, 2003, p. 85-119.
- [16] KING, C.J. Separation Processes. New York: Mcgraw Hill, 1980.
- [17] KIRK, Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 5 ed. New York, 2007, p. 22950. ISBN: 978-0-471-48494-3.

- [18] MARTINO, María Belén y MASSÓN, Melania. Revisión del proceso de pervaporación. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Córdoba, Argentina: Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Villa Maria, 2011.
- [19] MATTOS, Ivamildo y QUEIROZ, Roldão. Pervaporação: Uma técnica de separação contínua não cromatográfica. En : Química Nova, 1998, vol. 21, p. 202-205.
- [20] MATSUI, S. y PAUL D. A simple model for pervaporative transport of binary mixture through rubbery polymeric membranes. En: Journal of membranes science. 2004, vol. 235, p. 25-30.
- [21] MEINTJES, María. Fermentation coupled with pervaporation: a kinetic study. Tesis de Maestría en Ingeniería Química y Minerales. Evaston, Estados Unidos: Northwestern University. 2011.
- [22] NOBLE y STERN. Membrane separations technology. Principles and Applications. En: Elsevier Science. 1995, p. 738. ISBN: 9780080536187.
- [23] NORIEGA, Mario Andrés. Remoción de etanol en sistemas de fermentación alcohólica mediante pervaporación. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2010.
- [24] PERIOTO, Fabiano. Separação de misturas binárias por pervaporação e osmose inversa. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Campinas, Brasil: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ingeniería Química, 2007.
- [25] RAO, Krishna; SUBHA, M. y SAIRAM, M. Blend membranes of chitosan and poly(virryl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran. En: Journal of Applied Poly Science. 2007, vol. 103, p. 1919-1926.
- [26] RIBEIRO, Luciana Silva. Elaboração de bebida fermentada de caldo de cana e abacaxi utilizando levedura Saccharomyces e não Saccharomyces. Tesis de Maestría en Microbiología Agrícola. Minas Gerais, Brasil: Universidade Federal de Lavras, 2014. p. 18.

- [27] SCHWAN, R.F, et al. Produção de aguardente de cana de açúcar. Minas Gerais, Brasil: Universidade Federal de Lavras, 2006. p. 126.
- [28] SHE, Manjuan y HWANG Sun-Tak. Effects of concentration, temperature, and coupling on pervaporation of dilute flavor organics. 2006, vol. 271, p. 16-28.
- [29] SHEPHERD, A.G. Projeto, Construção e Avaliação de Módulos de Fibras-ocas para Recuperação por Pervaporação de Aromas de Suco de Laranja. Tesis de Maestria en Ingenieria Quimica. Rio de Janeiro, Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2000.
- [30] TABERNER, Cristina Sobreira y DA CUNHA, Raquel Bianchi. Desidratação do etanol por pervaporação com membranas. Trabalho de conclusão de Curso II. São Paulo, Brasil: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010.
- [31] VANE, Leland. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. En: Journal of Chemical Technology Biotechnology. 2005, vol. 80, p. 603-629.
- [32] WU, Yong, et al. Mass tranfer in pervaporation of active fermentation broth with a composite PDMS membrane. En: Separation and purification technology. 2005, vol. 42, p. 47-53.

BIBLIOGRAFÍA

ALVAREZ, Pablo Andrés. Simulação de diferentes alternativas de arranjo de uma unidade de fermentação piloto móvel para a produção de etanol. Tesis de Maestria en Ingenieria Quimica. Campinas, Brasil: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ingenieria Química, 2011.

ANDRADE, Paloma y PRADO Oscar. Manual de prácticas de laboratorio de operaciones unitarias III. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2005.

AROJJALIAN, Abdolreza y RAISI, Ahmadreza. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. En: Journal of Membrane Science. 2007, vol. 303, p. 154-161.

BAI, F.; ANDERSON, W. y MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. En: Biotechnol. Adv. Enero – Febrero, 2008, vol. 26, no. 1, p. 89–105.

BAKER, R. W. Membrane technology and applications. 2a Edición. John Wiley y Sons, 2004.

BELANCHE, Aparicio; SORIANO Costa y ZARAGOZA Carbonell. Tecnología de membranas: Pervaporación. En: Ingeniería química. 1986.

BELTRÁN, Sagrario; MARTÍNEZ, Rodrigo y SANZ, María. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. En: Journal of Food Engineering. 2011, vol. 105, p. 98-104.

BERMUDEZ, John, et al. Pervaporation: promissory method for the bioethanol separation of fermentation. En: Chemical engineering transactions. 2014, vol. 38, p. 139-144.

FENG, Xianshe y HUANG, Robert. Pervaporation with chitosan Membranes. Separation of Water from Ethylene Glycol by a chitosan/Polysulfone composite Membrane. En: Journal of Membrane Science Elsevier. 1996, vol. 116, p. 67-76.

FERNANDES, Marco Cícero Araújo. Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação. Tesis de Maestria en Ingeniería Química. Rio de Janeiro, Brasil: Universidad Federal do Rio de Janeiro, 2010.

GARCÍA, María. Destilación en membranas de disoluciones acuosas de alcoholes. Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas. 1998.

GARZÓN, Sandra y HERNÁNDEZ, Catalina. Estudio comparativo para la producción de etanol entre *saccharomyces cerevisiae* silvestre, *saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763 y *candida utilis* ATCC 9950. Trabajo de grado de Químico Industrial. Pereira, Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnologías. 2009.

HARALD, Janssen y Ulrich, Sander. Industrial application of vapour permeation. En: Journal of Membrane Science. 1989, vol.61, p. 113-129.

IKEGAMI, Toru, et al. Concentration of fermented ethanol by pervaporation using silicate membranes coated with silicone rubber. En: Sciencedirect International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM). 2002, vol. 149, p. 49-54.

KELSALL, D; LYONS, T. y JACQUES K. The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries. Nottingham University. 4 ed. Nottingham, 2003, p. 85-119.

KING, C.J. Separation Processes. New York: Mcgraw Hill, 1980.

KIRK, Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 5 ed. New York, 2007, p. 22950. ISBN: 978-0-471-48494-3.

MARTINO, María Belén y MASSÓN, Melania. Revisión del proceso de pervaporación. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Córdoba, Argentina: Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Villa Maria, 2011.

MATTOS, Ivamildo y QUEIROZ, Roldão. Pervaporação: Uma técnica de separação contínua não cromatográfica. En : Química Nova, 1998, vol. 21, p. 202-205.

MATSUI, S. y PAUL D. A simple model for pervaporative transport of binary mixture through rubbery polymeric membranes. En: Journal of membranes science. 2004, vol. 235, p. 25-30.

MEINTJES, María. Fermentation coupled with pervaporation: a kinetic study. Tesis de Maestría en Ingeniería Química y Minerales. Evaston, Estados Unidos: Northwestern University. 2011.

NOBLE y STERN. Membrane separations technology. Principles and Applications. En: Elsevier Science. 1995, p. 738. ISBN: 9780080536187.

NORIEGA, Mario Andrés. Remoción de etanol en sistemas de fermentación alcohólica mediante pervaporación. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2010.

PERIOTO, Fabiano. Separação de misturas binárias por pervaporação e osmose inversa. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Campinas, Brasil: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ingeniería Química, 2007.

RAO, Krishna; SUBHA, M. y SAIRAM, M. Blend membranes of chitosan and poly(virryl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran. En: Journal of Applied Poly Science. 2007, vol. 103, p. 1919-1926.

RIBEIRO, Luciana Silva. Elaboração de bebida fermentada de caldo de cana e abacaxi utilizando levedura Saccharomyces e não Saccharomyces. Tesis de Maestría en Microbiología Agrícola. Minas Gerais, Brasil: Universidade Federal de Lavras, 2014. p. 18.

SCHWAN, R.F, et al. Produção de aguardente de cana de açúcar. Minas Gerais, Brasil: Universidade Federal de Lavras, 2006. p. 126.

SHE, Manjuan y HWANG Sun-Tak. Effects of concentration, temperature, and coupling on pervaporation of dilute flavor organics. 2006, vol. 271, p. 16-28.

SHEPHERD, A.G. Projeto, Construção e Avaliação de Módulos de Fibras-ocas para Recuperação por Pervaporação de Aromas de Suco de Laranja. Tesis de Maestria en Ingenieria Quimica. Rio de Janeiro, Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2000.

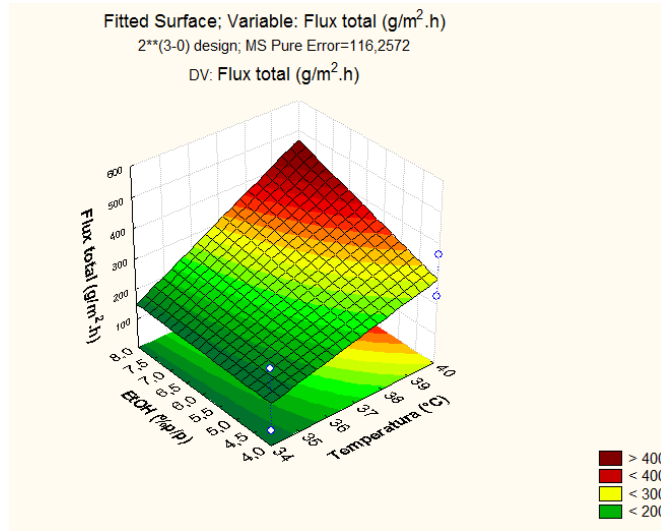
TABERNER, Cristina Sobreira y DA CUNHA, Raquel Bianchi. Desidratação do etanol por pervaporação com membranas. Trabalho de conclusão de Curso II. São Paulo, Brasil: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010.

VANE, Leland. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. En: Journal of Chemical Technology Biotechnology. 2005, vol. 80, p. 603-629.

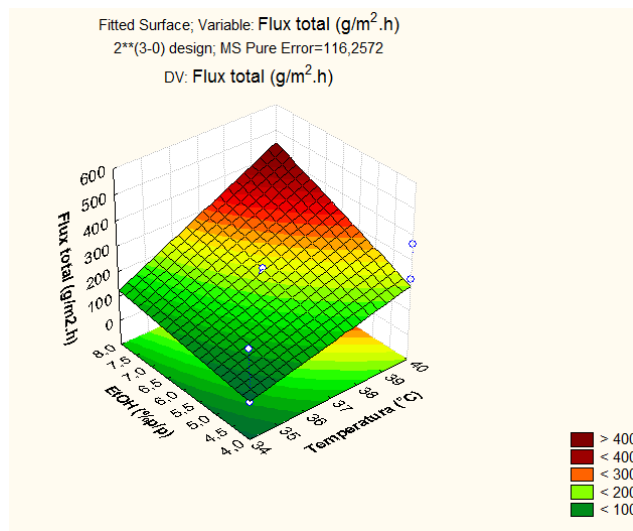
WU, Yong, et al. Mass transfer in pervaporation of active fermentation broth with a composite PDMS membrane. En: Separation and purification technology. 2005, vol. 42, p. 47-53.

ANEXOS

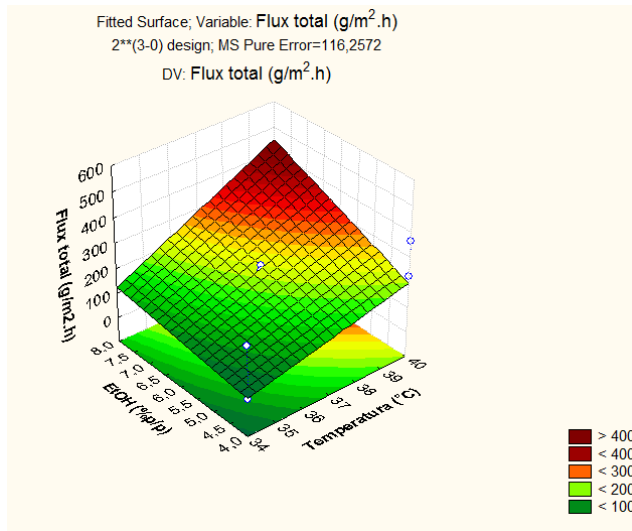
ANEXO A. Superficie de respuesta del efecto de la temperatura de alimentación y concentración de etanol en la alimentación sobre el flux total ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) considerando presión en el permado de $-27,0$ "Hg.



ANEXO B. Superficie de respuesta del efecto de la temperatura de alimentación y concentración de etanol en la alimentación sobre el flux total ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) considerando presión en el permeado de $-26,5$ "Hg.



ANEXO C. Superficie de respuesta del factor de separación manteniendo la presión de vacío en -27.0 “Hg



ANEXO D. Superficie de respuesta del factor de separación manteniendo la presión de vacío en -26.5 “Hg

