

Estimación de Parámetros en el Proceso de Pervaporación para la Recuperación de Aromas

Thiago A. Weschenfelder¹, M. Susana Moreno², Fernanda de Castilhos³ y Agnes P. Sheer¹

¹Universidad Federal de Paraná, Centro Politécnico, Jardim das Américas, (82530-990) Curitiba, PR, Brasil, thiagoandrew@yahoo.com.br; agnesps@gmail.com

² PLAPIQUI - Planta Piloto de Ingeniería Química, (CONICET-UNS), Camino La Carridanga km 7- (8000) Bahía Blanca, Argentina, smoreno@plapiqui.edu.ar

³Universidad Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000,97105-900, Santa Maria, RS, Brasil, fernanda.castilhos@ufsm.br

Resumen - La pervaporación es un proceso de separación con membrana que se utiliza para la concentración de aromas. Sin embargo, pocos trabajos presentan estudios de modelado y simulación. Entre las obras que abordan el modelado, los parámetros en la ecuación Arrhenius se estiman comúnmente utilizando una regresión lineal. Dentro de este contexto, el objetivo de este trabajo fue estudiar la estimación no lineal de los parámetros del proceso de pervaporación hidrofóbica para la recuperación de aromas en mezclas acuosas multicomponente. Para efectuar la estimación de parámetros se emplearon datos experimentales en bibliografía provenientes de la pervaporación de siete compuestos aromáticos identificados en el jugo de ebullición del cangrejo marrón. El modelo fue implementado y resuelto en el ambiente de modelado GAMS. El ajuste del modelo a los datos experimentales fue satisfactorio. Un análisis de sensibilidad paramétrica confirmó la importancia de determinar correctamente los valores de los parámetros.

Palabras Claves: Pervaporación, estimación de parámetros, recuperación de aromas.

Parameter Estimation in the Pervaporation Process for Aromatic Recuperation

Abstract - Pervaporation is a membrane separation process that has been recently used for the concentration of aromas. However, few studies present modeling and simulation methodologies. Among these works that approach the modeling, the Arrhenius equation parameters are commonly estimated using linear regression. Within this context, the aim of this work was the study of the non-linear parameter estimation of the hydrophobic pervaporation process for aromatic recovering of multicomponent aqueous mixtures. To perform the parameter estimation experimental data from literature was used corresponding to seven aromatics compounds identified in the pervaporation process of brown crab boiling juice. The model was implemented and solved in the GAMS platform. The model fit to the experimental data was satisfactory. A parametric sensitivity analysis has confirmed the importance of correctly determining the values of the parameters.

Keywords: Pervaporation, parameter estimation, aromatic recuperation

INTRODUCCIÓN

El aroma es una de las características más importantes de los alimentos y está directamente relacionada con la calidad del producto y la aceptación del mismo por el consumidor. La pervaporación es un proceso de separación por membranas que se ha desarrollado rápidamente en los últimos 20 años para la concentración de

aromas por sus características amigables con el medio ambiente. En esta tecnología se emplean temperaturas de operación moderadas que permiten minimizar la degradación del aroma y se evita la adición de disolventes químicos constituyendo ventajas claves sobre procesos de separación convencionales tales como adsorción, destilación o extracción con disolventes (Valentínyi et al., 2013).

En la pervaporación el transporte de masa a través de la membrana es inducido al mantener la presión de permeado inferior a la presión de saturación de la fase líquida (Feng y Huang, 1996). La fuerza impulsora para la permeación se puede expresar en términos de fugacidad química o la presión parcial a través de la membrana. El cambio de fase de las especies que permean de líquido a vapor es una de las características distintivas de la pervaporación (Baker et al., 2010).

La temperatura de operación en el proceso de pervaporación es una variable que influye en la transferencia de masa de la corriente de alimentación la cual depende de la viscosidad y de la difusividad de los componentes en la mezcla (She y Hwang, 2006).

Por otra parte también se evidencia la influencia de la temperatura no sólo en la tasa de sorción del permeante en la membrana y su difusividad en el material de la misma sino también en la presión de vapor de equilibrio del permeante y la fuerza impulsora del proceso (Olsson y Trägårdh, 1999).

En la mayoría de los trabajos publicados en la literatura, cuando se modela la influencia de la temperatura en el proceso de pervaporación se estiman los parámetros de la ecuación de Arrhenius realizando una regresión lineal (Peng y Liu, 2003; García et al., 2008; She y Hwang, 2006; Isci et al., 2006; Rafia et al., 2011). Según Schwaab y Pinto (2007) la estructura matemática de la ecuación de Arrhenius lineal presenta una alta correlación entre el factor pre-exponencial y la energía de activación lo que hace difícil la estimación de parámetros, en particular durante la minimización numérica de la función objetivo que pesa la diferencia cuadrática entre los datos medidos y calculados. Según los autores se debe evitar la representación de la ecuación de Arrhenius lineal.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la estimación de parámetros y sensibilidad paramétrica del proceso de pervaporación hidrofóbica para la recuperación de aromas en mezclas acuosas multicomponentes. A diferencia de trabajos previos donde el coeficiente de actividad fue calculado para una temperatura fija, se incluyen en el problema las ecuaciones del método UNIFAC modificado para considerar su dependencia con la temperatura. Para efectuar la estimación se emplearon datos experimentales en bibliografía provenientes de la pervaporación de siete compuestos aromáticos identificados en el jugo de ebullición del cangrejo marrón (Martínez, et al., 2013).

DESARROLLO

La transferencia de masa en el problema de estimación de parámetros del proceso de pervaporación se describirá mediante el modelo de sorción-difusión a través de la membrana (Blume et al., 1990). El modelo no tiene en cuenta la influencia de la capa de soporte de la membrana ni el efecto de interacción entre los compuestos (acoplamiento) al suponer una baja concentración de los compuestos aromáticos en la alimentación.

El flujo molar J_i de un componente i que caracteriza la transferencia de masa general se puede describir como:

$$J_i = Q_{ov,i} (x_{i,F} \gamma_i^\infty p_i^{sat} - x_{i,P} p_P) \quad (1)$$

donde J_i es el flujo de permeado para el compuesto i (mol/m².s), γ_i^∞ es el coeficiente de actividad del componente i a dilución infinita en la alimentación, $Q_{ov,i}$ es la permeancia (mol/m².s), $x_{i,F}$ es la fracción molar en la fase líquida del componente i , $x_{i,P}$ es la fracción molar en la fase de vapor del componente i , p_P es la presión de permeado (kPa) y p_i^{sat} es la presión de vapor del componente i (kPa).

Para describir la dependencia de la temperatura sobre la permeancia se utiliza una relación de tipo Arrhenius re-parametrizada de acuerdo con la Ecuación (2) (Lipnizki et al., 2002):

$$Q_{ov,i}(T) = Q_{ov,i}^{ref} \exp\left(\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T^{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (2)$$

donde $Q_{ov,i}^{ref}$ es el factor pre-exponencial o permeancia en el estado de referencia (mol/m².s.kPa), E_i es la energía de activación de la permeación del componente i (kJ/mol), R es la constante universal de los gases (kJ/mol.K) mientras que T y T^{ref} son la temperatura de la alimentación y la temperatura en el estado de referencia, respectivamente.

Para determinar la fuerza impulsora del lado de la alimentación son necesarios los coeficientes de actividad de los compuestos aromáticos. Dado que la concentración de los compuestos aromáticos en la alimentación es muy baja se puede utilizar el coeficiente de actividad a dilución infinita suponiendo que no existe el efecto de acoplamiento.

Los coeficientes de actividad a dilución infinita en agua, con la dependencia de la temperatura, se determinaron utilizando el modelo UNIFAC modificado (UNIFAC Dortmund), de acuerdo con las ecuaciones (3)-(5).

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \gamma_i^{\infty C} + \ln \gamma_i^{\infty R} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i^{\infty C} = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right)\right) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^{\infty R} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (5)$$

donde $\gamma_i^{\infty C}$ y $\gamma_i^{\infty R}$ son los coeficientes de actividad combinatorio y residual, respectivamente, y $v_k^{(i)}$, Γ_k , V_i' , V_i , q_i y F son parámetros del método. Una mejor descripción se puede encontrar en Gmehling et al. (1993).

La presión de vapor para los componentes puros requerida para determinar la actividad del lado de permeado se calculó mediante la ecuación de Antoine, de acuerdo con la ecuación (6) (Gmehling y Onken, 1977):

$$\log_{10} P_i^{sat} = A - \frac{B}{(T - 273.15) + C} \quad (6)$$

donde P_i^{sat} es la presión de vapor en kPa y T es la temperatura absoluta en K. Las constantes A, B y C utilizadas en la ecuación (6) para los compuestos se obtuvieron de la literatura (Gmehling y Onken, 1977; Reid et al., 1987; Perry et al., 1984) excepto para el 2,3-pentanodiona. En este caso las constantes se estimaron por la ecuación de Clausius-Clayperon (Reid et al., 1987).

Los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita a diferentes temperaturas y las constantes de Antoine para el sistema multicomponente se resumen en la Tabla 1.

| Compuestos | γ_i^∞ | | | | Constantes de Antoine | | |
|------------------|-------------------|------|------|------|-----------------------|--------|---------|
| | 299K | 303K | 308K | 313K | A | B | C |
| 1-octen-3-ol | 599 | 695 | 789 | 845 | 5.8296 | 1262.8 | -124.31 |
| 1-penten-3-ol | 20 | 23 | 26 | 29 | 6.4695 | 1355.5 | -83.95 |
| 3-metilbutanal | 365 | 364 | 360 | 357 | 7.1708 | 1319.6 | 215.0 |
| Benzaldehído | 457 | 454 | 447 | 442 | 6.7642 | 1934.3 | -41.60 |
| 2,3-pentanodiona | 50 | 54 | 57 | 61 | 13.7710 | 2756.7 | 191.06 |
| Hexanal | 484 | 489 | 490 | 502 | 6.1478 | 1393.0 | -65.15 |
| Etil Acetato | 72 | 75 | 78 | 80 | 4.2281 | 1245.7 | -55.19 |

Tabla 1 - Propiedades de los compuestos aromáticos usados en la estimación de los parámetros

Los parámetros estimados fueron la permeancia en el estado de referencia y la energía de activación (y). Para ello se utilizaron los datos experimentales del flujo molar de permeado y de la temperatura reportados en Martínez et al. (2013) para siete compuestos aromáticos de distintas clases químicas identificados en el jugo de ebullición del cangrejo marrón. Para la estimación de los parámetros se analizó la variación del flujo molar en el intervalo de cuatro temperaturas (299, 303, 308 y 313K) a una temperatura de referencia de 293K empleada en el cálculo de la relación de Arrhenius con una presión de permeado fija de 0.3 kPa y una concentración inicial de los compuestos de 10 ppm.

El problema de programación no lineal (NLP) para la estimación de parámetros en la pervaporación fue implementado en ambiente de modelado GAMS utilizando el solver CONOPT. La función objetivo a minimizar es la distancia de las respuestas del modelo y los valores experimentales modelada según la ecuación (7).

$$OF = \sum_1^n \left(\frac{J_{i,exp} - J_{i,calc}}{J_{i,exp}} \right)^2 \tag{7}$$

donde $J_{i,exp}$ y $J_{i,calc}$ son los flujos molares de permeado experimentales y calculados, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La comparación entre los flujos molares experimentales y calculados para los siete compuestos aromáticos identificados en el jugo de ebullición del cangrejo marrón en función de la temperatura se puede ver en las Fig. 1 y 2.

Analizando los resultados mostrados en las Fig. 1 y 2 es posible verificar que todos los flujos de permeado de los compuestos calculados con el modelo propuesto mostraron un ajuste satisfactorio a los datos experimentales. Los compuestos 1-octen-3-ol y 3-metilbutanal mostraron un desplazamiento mayor para las temperaturas de 303K y 308K.

Cabe destacar que estas diferencias fueron puntuales no dejando ninguna duda acerca de la eficiencia del modelo para los dos compuestos involucrados debido a que es satisfactoria la tendencia de los datos para todos los compuestos a pesar que son de diferentes clases químicas. Debido a la característica puntual de la discre-

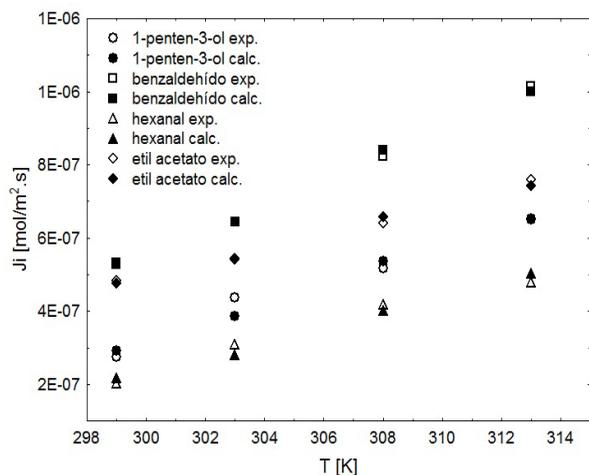


Figura 1 - Flujo de permeación calculado y experimental en función de la temperatura para 1-penten-3-ol, benzaldehído, hexanal y etil acetato

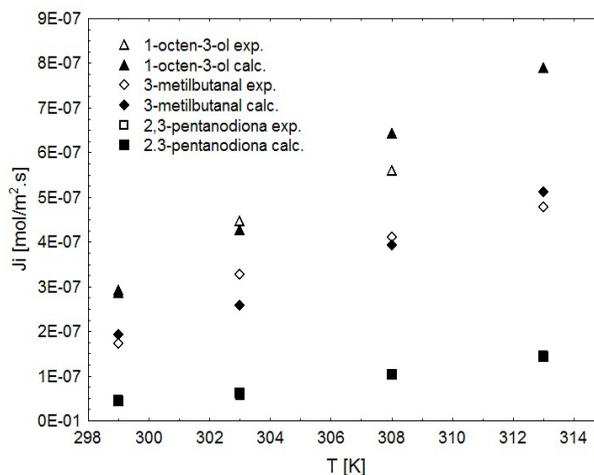


Figura 2 - Flujo de permeación calculado y experimental en función de la temperatura para 1-octen-3-ol, 3-metilbutanal y 2,3-pentanodiona

pancia observada el error experimental para estos dos compuestos podría ser identificado como la causa de esta mayor diferencia entre el valor experimental y el valor calculado. Esta hipótesis podría validarse mediante la evaluación del error experimental. En este caso no es posible puesto que estos datos no fueron reportados por Martínez et al., (2003).

La calidad del ajuste del modelo propuesto se puede verificar mediante la Fig. 3.

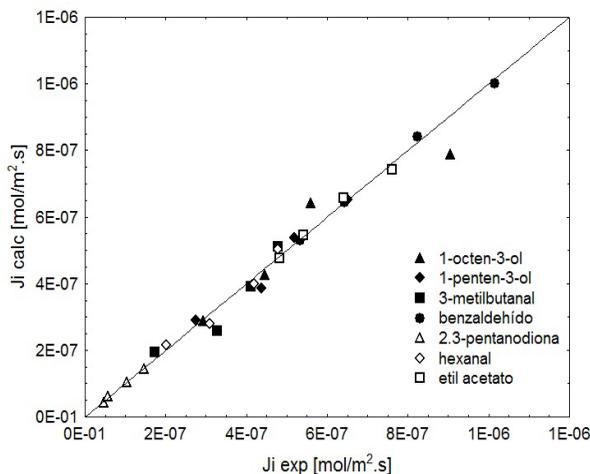


Figura 3 - Valores calculados frente a los valores experimentales del flujo de permeación

Se puede ver en la Fig. 3 que los valores calculados se ajustan bien a los datos experimentales apoyando el ajuste satisfactorio del modelo sin la regresión lineal ya que el modelo representa los valores experimentales para todos los compuestos.

En la Tabla 2 es posible observar los valores de los parámetros estimados para cada compuesto aromático presente en el jugo de ebullición del cangrejo marrón.

| Compuestos | E_{a_i} (kJ/mol) | $Q_{ov,i}^{ref} \times 10^{-4}$ (mol/m ² s) |
|------------------|--------------------|--|
| 1-octen-3-ol | 20.13 | 4.72 |
| 1-penten-3-ol | 12.52 | 8.48 |
| 3-metilbutanal | 55.43 | 1.61 |
| benzaldehído | 41.65 | 1.59 |
| 2,3-pentanodiona | 58.97 | 8.61 |
| hexanal | 48.65 | 1.78 |
| etil acetato | 28.53 | 1.73 |

Tabla 2 - Parámetros estimados para el proceso de pervaporación

La Tabla 2 muestra que los resultados obtenidos para la estimación de la energía de activación de los compuestos aromáticos difieren de los parámetros encontrados por Martínez et al., (2013) para el 1-octen-3-ol (60.9) y para el 1-penten-3-ol (48.2). Los demás compuestos presentaron valores muy próximos de los reportados en la literatura para 3-metilbutanal (54.4), benzaldehído (37.5), 2,3-pentanodiona (66.3), hexanal (47.9) y para etil acetato (26.7). Esta variación se puede explicar por la funcionalidad del coeficiente de actividad en dilución infinita con la temperatura el cual, en trabajos previos, fue calculado a una única temperatura y se mantuvo como un valor fijo. La comparación de los valores del parámetro $Q_{ov,i}^{ref}$ no es posible debido al hecho que los autores no han realizado la estimación de este parámetro.

En la Tabla 3 se puede observar el análisis de sensibilidad paramétrica de los parámetros estimados.

| Ji % | E_{a_i} | |
|------------------|-----------|-------|
| | 10% | -10% |
| 1-octen-3-ol | 2.76 | -2.68 |
| 1-penten-3-ol | 1.71 | -1.68 |
| 3-metilbutanal | 7.79 | -7.22 |
| benzaldehído | 5.79 | -5.48 |
| 2,3-pentanodiona | 8.31 | -7.67 |
| hexanal | 6.81 | -6.37 |
| etil acetato | 3.93 | -3.79 |

Tabla 3 - Sensibilidad paramétrica de los parámetros estimados

En la Tabla es posible verificar la sensibilidad de los dos parámetros estimados cuando los mismos sufren una variación de 10% y -10% en su valor y el grado en que esta variación influye en la respuesta del flujo de permeado expresado en porcentaje. Las diferencias encontradas para los siete flujos de permeado fueron pequeñas para la variación porcentual positiva y negativa de la energía de activación mencionada.

Esta baja sensibilidad indica que pequeñas variaciones en el valor de este parámetro inducen pequeños errores en el cálculo del flujo de masa. Sin embargo el cambio en el valor del flujo se hace más grande con las variaciones en el valor de la energía de activación como, por ejemplo, compuestos de 1-octen-3-ol y 1-pen-

ten-3-ol en el sistema usado en este trabajo. Por lo tanto, la importancia de llevar a cabo un procedimiento de estimación de parámetros que no impliquen la correlación entre ellos se hace aún mayor.

Los valores de la permeancia en el estado de referencia no fueron reportados porque la variación en el flujo es linealmente proporcional con la permeancia de referencia, conforme la ecuación 1.

CONCLUSIONES

La estimación de parámetros desarrollada en este trabajo incluye la energía de activación y el factor pre-exponencial de los datos de siete compuestos aromáticos del jugo de ebullición del cangrejo marrón. La energía de activación caracteriza el efecto global de la temperatura sobre la permeabilidad y la fuerza impulsora de la pervaporación.

A pesar de la diferente composición química de todos los compuestos involucrados en el sistema en estudio se obtuvo un ajuste satisfactorio de los datos experimentales reportados en la literatura.

Estos resultados implican que es posible realizar la estimación de parámetros en un modelo que incorpora la influencia de la temperatura sobre la transferencia de masa de un sistema multicomponentes de compuestos aromáticos sin la necesidad de hacer una regresión lineal de la ecuación de Arrhenius.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CAPES por el soporte financiero y a PLAPIQUI (CONICET-UNS) por el soporte técnico y en la investigación.

REFERENCIAS

- Valentínyi, Cséfalvay, Mizsey, "Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development", *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 174-183, (2013).
- Feng, Huang, "Estimation of activation energy for permeation in pervaporation process", *J. Membr. Sci.*, 118, 127-131, (1996).
- Beker, Wijimans, Huang, "Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data", *J. Membr. Sci.*, 348, 346-352, (2010).
- She, Hwang Sun, "Effects of concentration, temperature, and coupling on pervaporation of dilute flavor organics", *J. Membr. Sci.*, 271, 16-28, (2006).
- Olsson, Trägårdh, "Influence of Temperature on Membrane Permeability during Pervaporative Aroma Recovery", *Sep. Sci. Technol.*, 34 (8), 1643-1659, (1999).
- Peng, Liu, "Recovery of Aroma Compounds from Dilute Model Blueberry Solution by Pervaporation", *J. Food Sci.*, 9 (68), 2706-2710, (2003).
- García, Diban, Gorri, Keiski, Urtiaga, Ortiz, "Separation and concentration of bilberry impact aroma compound from dilute model solution by pervaporation", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83, 973-982, (2008).
- Isci, Sahin, Sumnu, "Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation", *J. Food Eng.*, 75, 36-42, (2006).
- Rafia, Aroujalian, Raisi, "Pervaporative aroma compounds recovery from lemon juice using poly(octyl methylsiloxane) membrane", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86, 534-540, (2011).
- Schwaab, Pinto, "Optimum reference temperature for reparametrization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant", *Chem. Eng. Sci.*, 62, 2750-2764, (2007).
- Blume, Wijimans, Baker, "The separation of dissolved organics from water by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, 49, 253-286, (1990).
- Martínez, Sanz, Beltrán, "Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane", *J. Membr. Sci.*, 428, 371-379, (2013).
- Lipnizki, Olsson, Trägårdh, "Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: Simulation and performance", *J. Food Eng.*, 54, 183-195, (2002).
- Gmehling, Li, Schiller, "A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 178-193, (1993).

Gmehling, Onken, "Vapour-liquid equilibrium data collection. Aqueous-organic systems". Chemistry data series. Part 1 (Vol. 1). Frankfurt: DECHEMA, (1977).

Reid, Prausnitz, Poling, "The properties of gases and liquids" (4th ed.), NewYork: McGraw-Hill, (1987).

Perry, Green, Maloney, "Perry's Chemical Engineering Handbook", (6th ed.) NewYork: McGraw-Hill, (1984).