

ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LA PURIFICACIÓN DE POLÍMEROS EN SISTEMAS DISCONTINUOS Y SEMICONTINUOS MEDIANTE ELECTROFILTRACIÓN

Nicolás Giraudo (nicogiraudo9@hotmail.com)

Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Villa María.

Tutores: Iris Perner-Nochta*, Diego Semprini**

*Bereich III: Bioverfahrenstechnik. Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik. Karlsruher Institut für Technologie;

**Planta piloto de Ingeniería Química. UTN Facultad Regional Villa María.

Resumen

Los procesos de separación involucrados en tratamientos secundarios son fundamentales y representan los costos más altos en los procesos biotecnológicos. El desarrollo de una nueva técnica que consiste en la aplicación de un campo eléctrico externo superpuesto a la filtración final, con membranas en ambos lados de una cámara, presenta un potencial estupendo. En esta nueva técnica llamada electrofiltración el campo eléctrico induce el movimiento de partículas cargadas, hacia el electrodo opuestamente cargado, incrementando la acumulación de material en una torta de filtración en este lado, resultando así en el mejoramiento del flujo de filtración, del otro lado, reduciendo el tiempo de proceso e incrementando la eficiencia. Se estudia el equipamiento y técnicas de electrofiltración, utilizando pectina y xantano como modelos de polisacárido, para las experiencias realizadas en un laboratorio destinado exclusivamente a esta investigación. Se comenzó con la implementación de un sistema discontinuo, y los resultados correspondientes a estos ensayos determinaron la cantidad necesaria de energía para ambos polímeros. Se utilizó, también, un sistema semicontinuo con el cual se extrajo la torta de filtración mediante presión para eliminarla sin necesidad de dismantelar el dispositivo, concluyendo a partir de esto que la velocidad de filtrado solo depende de la limpieza de sus membranas. Por último se buscó determinar un criterio energético para la cantidad de masa óptima filtrable en la cámara en cuestión, llegando a la conclusión de que la energía específica permanece cuasi constante.

Palabras clave: Electrofiltración, Biopolímeros, Bioprocesos.

1 Introducción

Los bioprocesos son muy particulares en determinados aspectos, entre ellos se encuentra la diversidad de productos que se puede obtener de ellos, en la mayoría de los casos partiendo de un solo producto. Mientras que en los procesos de la ingeniería química las soluciones de multicomponentes raramente superan los 50 componentes diferentes, en bioingeniería fácilmente se puede obtener miles de diferentes componentes (Oliveira, 1995). Frecuentemente estos factores desembocan en complejos procesos de purificación para obtener el producto de interés, involucrando más equipamiento y trabajo que el resto del proceso. Como consecuencia directa de ello, las etapas de purificación representan generalmente más del 50-80% del capital total de los costos (Oliveira, 1995; Gözke y Posten, 2010). Otro problema es la pérdida y el envejecimiento del producto, lo que incrementa con el número de etapas de purificación. Una etapa de un proceso de separación ideal combina una alta eficiencia y selectividad, con condiciones de proceso reproducibles (Hofmann et al., 2006). Para esto, con objeto de desarrollar un procedimiento de producción económicamente rentable, es necesario reducir el número de etapas de purificación.

El fraccionamiento mediante membranas es una herramienta prometedora para los procesos en cadena, pero tiene problemas inherentes, como el bloqueo de las mismas y la baja selectividad en la separación de sustancias de estructuras similares. Para resolver dichos problemas, se ha estudiado la superposición de fuerzas a la presión de filtración, que se rige por la ecuación de Darcy (Mc Cabe, 2001), como las un campo eléctrico, combinando una membrana de filtración y electroforesis, en una técnica simple conocida como electrofiltración. (Hoffman y Posten, 2003). Esta técnica puede ser particularmente interesante en el caso específico de biopolímeros en los procesos en cadena, creando una posibilidad atractiva para su aplicación industrial como alternativa a la utilización de solventes para precipitar los polímeros, a la utilización de una filtración de flujo cruzado o a la evaporación térmica. La aplicación de un campo eléctrico externo asistente en la separación de un sistema sólido- líquido ha sido investigado en el pasado, desde el primer trabajo en el área hecho por Beechold (Beechold, 1926).

Con el objetivo de estudiar y caracterizar el proceso, la goma xantano y la pectina se usaron como modelos de compuestos. El xantano está altamente valorizado con aplicaciones en la industria de los alimentos, extracción de petróleo, pinturas y pegamentos, entre otros. Es soluble en agua fría y caliente, desarrolla una viscosidad alta aún a bajas concentraciones, y es estable en un amplio rango de fuerzas iónicas, pH y temperaturas. La pectina tiene la propiedad de formar geles en medio ácido y en presencia de azúcares. Por este motivo, es utilizada en la industria alimentaria en combinación con los azúcares como un agente espesante.

1.1 Electroforesis

Casi todas las partículas de la naturaleza tienen una carga eléctrica inherente. Estas cargas pueden ser usadas para mejorar una separación. Este principio se aplica en electroforesis, la cual se define como el movimiento de partículas cargadas en un líquido conductor o una suspensión coloidal dentro de un campo eléctrico. (Perry y Green, 1999). La carga en las partículas puede alterarse cambiando el pH, la conductividad, la temperatura o la composición de la solución a separar (Khoury, 2005). El rango de movimiento de las partículas es generalmente directamente proporcional a la cantidad de campo aplicado (voltaje).

1.2 Electrofiltración

En electrofiltración, un campo eléctrico se superpone a una filtración estándar, actuando en paralelo a la dirección del flujo hidrodinámico. Cuando la fuerza electroforética invade la fuerza de resistencia hidrodinámica, las partículas cargadas migran lejos del medio de filtrado (la membrana). Cuando la torta de filtrado se forma, el campo eléctrico también promueve un movimiento electro-osmótico a través de la torta, el cual contribuye al flujo de agua a lo largo del medio de filtrado y su desaguado. La fuerza de campo aplicada depende de la conductividad del material de alimentación, la ubicación de los electrodos y su disposición, y del material de los electrodos. La fuerza del campo también depende de las propiedades eléctricas de los materiales. En caso de baja conductividad y bajos valores de potencial zeta, el campo eléctrico puede no mejorar el rendimiento del proceso.

Cabe destacar que los ensayos que se presentarán a continuación, así como también las conclusiones a las que se llegaron, son producto de un período de trabajo conjunto en un laboratorio dedicado a este proceso en el que el autor formó parte durante una beca de estudios de intercambio en Alemania, y es por ello, que este trabajo no detalla ciertas cuestiones, inherentes al acuerdo de confidencialidad pactado con la mencionada institución.

2 Materiales y Métodos.

A pesar de los resultados prometedores, varios problemas han detenido la aplicación de este proceso en una técnica industrial de separación. El proceso ha sido descartado para ser

utilizado en gran escala, debido al cambio requerido en las cadenas de proceso, el alto requerimiento de energía, la demanda de materiales específicos y la producción de calor.

Con el objeto de minimizar problemas de altos requerimientos energéticos, demanda de materiales específicos y producción de calor, se presentó un nuevo dispositivo patentado por Posten en 2002. Se trata de una electrofiltración de dos caras y un sistema mejorado de una electrofiltración presurizada por primera vez presentada por Hoffman en 2001. Además de la membrana de ambos lados, se forma en un compartimiento entre el medio de filtrado y el electrodo, evitando el contacto directo entre ellos. Este compartimiento se lava por un fluido el cual tiene conductividad igual a la solución principal. Como el fluido pasa a través de la cámara, se lleva los productos de la electrólisis formados por la corriente eléctrica, previniendo el sobrecalentamiento.

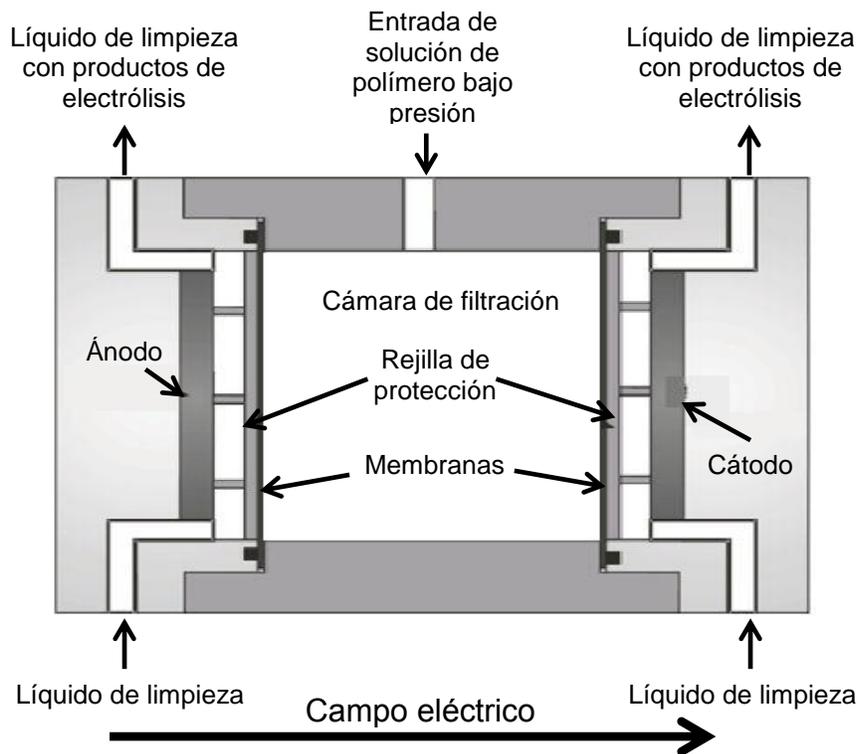


Figura 3.1: Descripción esquemática de la cámara de electrofiltración a escala de laboratorio (adaptado por Kappler y Posten, 2007).

2.1 Soluciones de trabajo y de limpieza

Se utilizaron soluciones de Xantano y de Pectina ambas con una concentración de 2 g/l. Se midió la conductividad y el pH de estas soluciones obteniéndose para el Xantano una conductividad de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y un pH de 7, y para la pectina 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH 4. Se buscaron soluciones buffer que poseen los mismos valores para estas variables para utilizarlas como soluciones de limpieza. Éstas se tratan de 1mM de K_2PO_4 y 1mM de KHPO_4 para el xantano y 2,5 mM de KHPO_4 y HCl 5×10^{-4} mM para la pectina.

2.2 Electrólisis y electrodos.

Los campos eléctricos típicos de la electrofiltración, el voltaje es del rango de unas pocas décimas de voltios. La aplicación del campo eléctrico a través de la solución transforma la cámara en una celda electroquímica. Los electrodos pueden estar hechos de cualquier material

suficientemente conductor, tales como metales, grafito, y también polímeros conductores. La oxidación del electrodo, especialmente el ánodo, puede ser inducida por la ocurrencia de reacciones electroquímicas, esto causa una reducción de la eficiencia, y la contaminación del medio. Mejoras en el proceso, como la utilización de una cámara de flujo, entre la cámara de filtración y los electrodos, pueden reducir los impactos de algunos de estos efectos. La formación de un gradiente de pH y la acumulación del gas que es producido por la electrólisis, se evitan por el evacuado de gases por la solución fluyente que los libera a la atmósfera. Los iones hidróxido y los protones formados, se suprimen uniendo las soluciones y promoviendo la formación de agua. Una solución más avanzada que puede ser aplicada en el caso de los gases podría ser la utilización de una energía química del oxígeno y el hidrógeno para regenerar energía eléctrica usando una celda de combustible.

Como la oxidación del electrodo no se puede evitar, la elección de los materiales es un punto clave para el éxito de esta técnica. Aún materiales estables estarán sujetos a la corrosión, por ellos es que materiales especiales, como algunos tipos de aceros inoxidable y níquel se usan por su buena resistencia a la oxidación. Pero estos materiales tienen un ciclo de vida corto, porque se ionizan por la aplicación de corriente y son consumidos por elución dentro de la solución principal (Bamford y Compton, 1986). Electrodo menos sensibles como dióxido de plomo y metales nobles como oro y platino son una alternativa pero son muy caros (Weber y Stahl, 2002) y económicamente inviables. Los electrodos de carbono pueden ser relativamente baratos, pero son frágiles y no pueden soportar el estrés mecánico ocasionado en los procesos presurizados y también son disolubles.

Como fue mencionado anteriormente el material elegido por este laboratorio para su utilización como electrodo, no puede ser revelado ya que el proceso no se encuentra debidamente patentado.

2.3 Presión.

La presión juega un papel importante en la filtración. Uno de las soluciones más triviales es mejorar la presión para mejorar el flujo de la membrana. Por otro lado, el incremento de la presión, comprimirá la torta de filtrado, causando un decremento de la porosidad e incrementando la resistencia, la cual eventualmente eleva la impermeabilidad total (Hofmann y Posten, 2003). Esta compresión también depende de otros factores, especialmente de la repulsión electrostática y de las interacciones de Van der Waals (Bowen et al., 1999). Debido a la compresibilidad de las tortas de filtrado, el lado del ánodo de la torta de filtrado se comprime más con el incremento de la presión. Esto da la posibilidad de optimizar la eficiencia energética de la electrofiltración incrementando la presión (Hofmann et al. 2008).

2.4 Membrana

La membrana utilizada es crucial al rendimiento del proceso. Las características de esta, tales como la porosidad, polaridad y afinidad son principalmente responsables para este comportamiento y selectividad. El caso más común de su comportamiento característico es la adsorción de pequeñas partículas en el interior de los poros, y la restricción así del paso del solvente y de pequeñas moléculas (Perry y Green., 1999). En el caso más extremo la interacción es tan fuerte que los materiales de la membrana se modifican, esto puede deteriorarla membrana y hacer su funcionamiento inviable.

Las membranas de microfiltración son, debido a su mejor estabilidad mecánica y mayor porosidad, más apropiadas para la electrofiltración que las membranas de ultrafiltración. Mientras más poroso y fino es el medio de filtrado, más pequeño es el aumento de voltaje sobre la membrana y mayor la fuerza del campo eléctrico dentro de la cámara de filtración (Hofmann et al. 2008).

3 Resultados y discusión

En esta sección se analizarán diferentes objetivos desarrollados mediante experimentación y los resultados pertinentes a los mismos.

3.1 Determinación de la energía requerida para 100 g de filtrado.

Para esta experiencia se dispusieron las condiciones necesarias para determinar la energía requerida para filtrar 100 g de solución, para lo cual se implementaron diferentes parámetros, los cuales se muestran en la Tabla 4.1. De allí se puede distinguir que el aumento de la diferencia energética entre ambas soluciones se incrementa a medida que incrementa el potencial de la experiencia, o mejor aún, que el potencial, y presión, ideal se encuentra entre la primera y la tercera experiencia, ya que la Energía específica, (Energía requerida por gramo de filtrado), aumenta a más del doble en la tercera experiencia, para ambos casos, con respecto a la segunda.

Tabla 4.1: Consumo de energía de 100 g de filtrado

Experiencia N°	Solución	Potencial (V)	Presión (bar)	Energía (J)	Energía por gramo de filtrado (J/g)	Incremento de la energía para la pectina (%)
1	Xantano	27,2	2	1772,99	18,28	47,53
2	Pectina	27,2	2	2615,84	26,97	
3	Xantano	40	2	2634,96	27,16	105,06
4	Pectina	47,2	2	5403,37	55,70	
5	Xantano	80	4	5302,53	54,66	96,23
6	Pectina	80	4	10404,92	107,27	

3.2 Determinación del requerimiento específico de energía

Las experiencias de electrofiltración requieren de un criterio que permita determinar la cantidad óptima de filtrado dentro de la cámara, tanto para el proceso continuo como el discontinuo. Esto quiere decir que se busca determinar el momento exacto para detener el procedimiento. Así se pensó que el argumento indicado para justificar este criterio sería el consumo energético. Cuando el proceso requiriese un consumo repentino elevado de energía, significaría que es momento de detener la electrofiltración, ya que la energía específica en este punto sería superior a lo conveniente. Desafortunadamente, debido a las limitaciones de tamaño por parte de la cámara, este criterio no fue determinado, ya que la curva representante de la energía específica frente al tiempo de filtración no presenta una variación considerable, si no que por lo contrario se condice con una recta de regresión de una pendiente determinada.

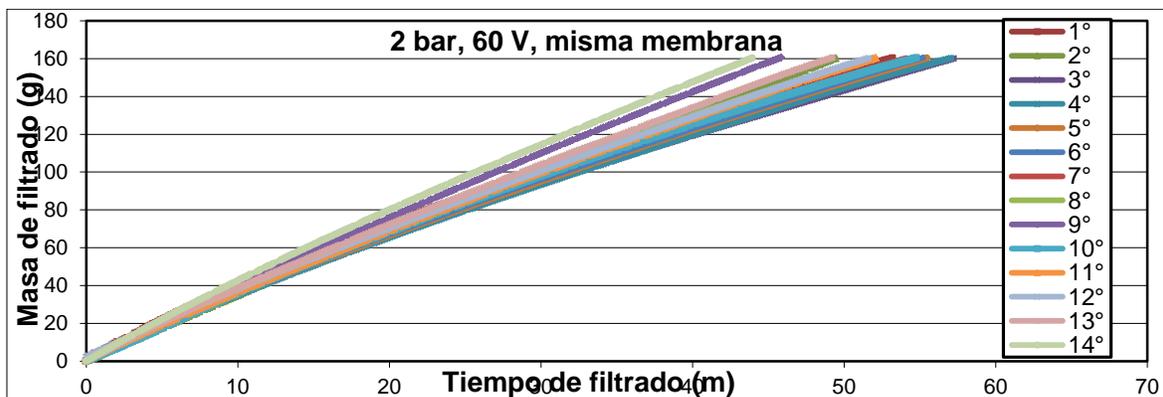


Figura 4.1: Electrofiltración semicontinua de solución de Pectina

3.3 Sistema semicontinuo para Pectina.

Como última etapa en la experimentación con Pectina, se intentó determinar si la velocidad de la filtración variaría con el número de experiencia implementando el sistema continuo, es decir, retirando la torta de filtración mediante la aplicación de presión. Para ello se llevaron a cabo 14 ciclos empleando las mismas membranas, que se representaron las curvas de la figura 4.1. Como se puede distinguir fácilmente, la velocidad del proceso no depende del número de experiencia, ya que no se puede distinguir orden alguno en las curvas, sino que depende de cuán limpia está la membrana a la hora de iniciar el nuevo ciclo.

4 Conclusiones

Se estudió un nuevo proceso para las filtraciones, la electrofiltración, que es especialmente factible para los procesos biotecnológicos (filtración de biopolímeros), el cual se experimentó con polímeros modelo, obteniendo resultados prometedores tanto energéticamente como en cuestiones de tiempo. Es un proceso rápido y económico a la hora de procesar, no tan así en el momento de realizar la inversión para la compra de equipos. Es así que el principal objetivo para las siguientes investigaciones es la implementación de materiales más accesibles y de mayor duración, para posterior análisis de resultados y comparación con los aquí utilizados. Así como también su aplicación a procesos de mayor complejidad.

5 Referencias

- Bamford, C. y Compton, R. Comprehensive Chemical Kinetics: Electrode Kinetics: Principles and Applications, Vol. 26.; 1986.
- Beechold, H., Colloid Chemistry. Chem. Catalog Co., 1926, Vol. 1. J. Alexander
- Gözke, G. y Posten, C. Electrofiltration of Biopolymers. Food Eng. Rev. 2010, pp. 131-146.
- Hofmann, R. and Posten, C. Improvement of dead-end filtration of biopolymers with pressure electrofiltration. Chemical Engineering Science, 2003, Vol. 58, pp. 3847-3858.
- Hofmann, R.; Kappler, T. and Posten, C., Pilot-scale press electrofiltration of biopolymers. Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 51, pp. 303-309.
- Kappler, T. and Posten, C., *Fraction of proteins with tow-sided electro-ultrafiltration*. Journal of Biotechnology, 2007, Vol. 128, pp. 895-907.
- Khoury, F. Multistage separation Processes; CRC Press, 2005.
- McCabe, W.L., Smith, J.C. y Harriot, P. (2001). "Unit Operations in Chemical Engineering". 6ª edición. McGraw-Hill. New York. Traducción al castellano (de la 6ª edición): "Operaciones Básicas de Ingeniería Química". (2002). McGraw-Hill. México.
- Perry, R. y Green, D. Perry's Chemical engineers' Handbook; The McGraw-Hill Companies, Inc., 1999.
- Oliveira, R. Processos de Separação em Engenharia Biológica; Departamento de Engenharia Biológica: Braga, 1995.