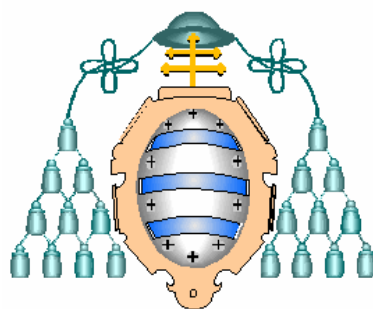


**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE  
PROCESOS Y AMBIENTAL**

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**



***EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS:  
EMULSIONES MONODISPERSAS Y  
PARÁMETROS DE PASO DE ESCALA***

**TESIS DOCTORAL**

**POR**

***MIGUEL ÁNGEL SUÁREZ VALDÉS***

**SEPTIEMBRE, 2012**





## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS: EMULSIONES MONODISPERSAS Y PARÁMETROS DE PASO DE ESCALA	Inglés: MEMBRANE EMULSIFICATION: MONODISPERSE EMULSIONS AND SCALE-UP PARAMETERS
2.- Autor	
Nombre: MIGUEL ÁNGEL SUÁREZ VALDÉS	
Programa de Doctorado: INGENIERÍA DE PROCESOS Y AMBIENTAL	
Órgano responsable: DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE	

### RESUMEN (en español)

Las emulsiones son dispersiones de un líquido en otro inmiscible con el anterior, que presentan una cierta estabilidad con respecto a la coalescencia. Las emulsiones se utilizan en numerosos tipos de industrias, entre las que destacan la química, alimentaria, farmacéutica, cosmética, metalúrgica o de recubrimientos. Para algunas de estas aplicaciones, resulta necesario que las gotas de fase dispersa de las emulsiones presenten un determinado diámetro, lo que implica que la distribución de tamaños deba ser lo más estrecha posible. Sin embargo, los métodos convencionales de preparación de emulsiones, como agitación mecánica, homogeneizadores de alta presión, dispositivos rotor-estator, molinos coloidales y ultrasonidos, no permiten en muchos casos alcanzar los parámetros de calidad exigidos, dando lugar a distribuciones anchas y/o polidispersas de tamaños de gota.

En este sentido, la tecnología de membranas permite mejorar los procesos de preparación de emulsiones, ya que una membrana se puede usar como sistema de contacto entre las dos fases. Aunque inicialmente la membrana separa las fases continua y dispersa, aplicando presión en la dirección adecuada se puede forzar a esta última a atravesar los poros de la membrana, entrar en la fase continua y formar la emulsión. Como los poros tienen un diámetro concreto, se consigue regular el tamaño de las gotas de fase dispersa de la emulsión.

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es la preparación de emulsiones monodispersas a escala piloto utilizando membranas y estableciendo los criterios necesarios para el paso de escala de esta técnica.

Se han utilizado diferentes tipos de membranas y diferentes dispositivos de emulsificación y se ha determinado, con ayuda del análisis dimensional, los parámetros de influencia más importantes. El principal criterio de optimización de la operación fue conseguir gotas pequeñas con una distribución de tamaños lo más estrecha posible. Otros criterios fueron la versatilidad, procurando que un mismo tipo de dispositivo pudiera operar con distintas membranas en diferentes condiciones dando lugar a un amplio intervalo de emulsiones, y la aplicabilidad de la técnica a nivel industrial, de manera que los equipos y membranas fueran resistentes y manejables, para ser manipulados en la industria sin riesgos. Se han tratado de determinar los mecanismos que gobiernan la formación de gotas para controlar el tamaño y optimizarlo.

Los experimentos se iniciaron con un dispositivo de emulsificación con membranas metálicas planas en tanque agitado, estudiando la influencia de los parámetros de operación

SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE /  
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE  
PROCESOS Y AMBIENTAL





típicos y las dimensiones geométricas con ayuda del análisis dimensional, para posteriormente determinar el parámetro de paso de escala en este tipo de equipo. Posteriormente, se realizaron experimentos de emulsificación con membranas metálicas tubulares en un dispositivo de flujo cruzado a escala piloto para comparar los resultados.

Se estudió la emulsificación con membranas cerámicas tubulares de microfiltración en el dispositivo de flujo cruzado a escala piloto, con el objetivo de conseguir emulsiones monodispersas con tamaños de gota inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Se determinaron los principales parámetros de influencia en el tamaño de gota y en la amplitud de la distribución, comparando los resultados con los obtenidos en dispositivos y membranas semejantes.

Finalmente, se incluyeron aplicaciones específicas de la emulsificación con membranas, las cuales se desarrollaron durante las estancias en las universidades de Loughborough (Reino Unido) y Wageningen (Países Bajos). Dichas aplicaciones se centraron en la preparación de partículas de sílice con tamaño controlado utilizando membranas metálicas y en la preparación de partículas molde mediante emulsificación con membranas para la posterior producción de microcápsulas en microcanales.

## RESUMEN (en Inglés)

Emulsions, defined as dispersions of one liquid in a second liquid immiscible with the first one, are products with interesting applications in chemical, food, pharmaceutical, cosmetic, metal or coating industries. A specific droplet diameter of the dispersed phase is required for some of these applications, which implies that droplet size distribution should be as narrow as possible. However, conventional emulsification methods, such as mechanical stirring, high pressure homogenizers, rotor-stator devices, colloid mills or ultrasounds, often yield wide and/or polydisperse droplet size distributions, which mean low quality emulsions for the required applications.

Emulsion preparation can be improved by using membranes as contact system between the continuous and the dispersed phase, which allows the production of narrow droplet size distributions and high-quality emulsions. Firstly, both phases are separated by the membrane and if a suitable pressure is applied the dispersed phase is forced to pass through the pores into the continuous phase, yielding an emulsion. Dispersed phase droplet size can be controlled as the pores have a determined diameter.

The aim of this Thesis is the preparation of monodisperse emulsions at pilot-scale using membranes, establishing scale-up criteria for the technique. Different types of membranes and emulsification devices were used and the main influence parameters were determined with help of dimensional analysis. The main optimization parameter was to obtain small droplets with a distribution as narrow as possible. Other important criterion was versatility, so that the same device could be used with different membranes yielding a wide range of emulsions. Moreover, the applicability of the technique in industry was also taken into account, choosing robust equipment and membranes which are easy to handle in industry without risks. The mechanisms ruling droplet formation were determined in order to control and to optimize droplet size.

First experiments were performed with flat metallic membranes in a stirred tank emulsification device. The influence of typical operating parameters and geometrical dimensions were studied in terms of dimensional analysis in order to select the scale-up rule for membrane emulsification in a stirred tank. Experiments with tubular metallic membranes were performed in a crossflow pilot-scale device in order to compare experimental results.

Emulsification with microfiltration tubular ceramic membranes was carried out in the crossflow pilot-scale emulsification device to obtain monodisperse emulsions with droplets smaller than 10  $\mu\text{m}$ . The main influence parameters on droplet size and distribution span were





determined and these results were compared to others obtained with similar devices and membranes.

Finally, specific applications of membrane emulsification were included. They were developed during internships in the universities of Loughborough (United Kingdom) and Wageningen (Netherlands). Those applications were the preparation of silica particles with controlled size using metallic membranes and the production of templates by membrane emulsification for subsequent preparation of microcapsules using microchannels.





# ÍNDICE

Agradecimientos.....	I
Resumen.....	III
Abstract.....	V
Lista de Tablas.....	VII
Lista de Figuras.....	XI
Lista de Símbolos y Acrónimos.....	XXI
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. EMULSIONES: PROPIEDADES Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN...</b>	<b>5</b>
2.1. TIPOS DE EMULSIONES.....	7
2.2. TENSIOACTIVOS.....	9
2.2.1. Clasificación.....	9
2.2.2. Propiedades.....	10
2.3. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.....	12
2.3.1. Distribución de tamaños de gota (DTG).....	12
2.3.2. Viscosidad.....	14
2.3.3. Estabilidad.....	15
2.3.4. Potencial Zeta.....	16
2.3.5. Tensión superficial e interfacial.....	17
2.3.6. Mojabilidad y ángulo de contacto.....	17
2.3.7. Capilaridad.....	18
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES.....	19
2.4.1. Determinación de la distribución de tamaños de gota (DTG).....	19
2.4.2. Determinación de la viscosidad.....	20
2.4.3. Determinación de la estabilidad.....	21
2.4.3.1. <i>Dispositivo experimental</i> .....	21
2.4.3.2. <i>Consideraciones teóricas sobre medidas ópticas de estabilidad</i> .....	22
2.5. MÉTODOS CONVENCIONALES DE EMULSIFICACIÓN.....	23
2.5.1. Agitación mecánica.....	23
2.5.2. Dispositivos convencionales de emulsificación.....	26
2.6. OTROS MÉTODOS DE EMULSIFICACIÓN.....	29
<b>3. EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS.....</b>	<b>31</b>
3.1. INTRODUCCIÓN.....	33
3.2. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE GOTAS.....	35
3.2.1. Emulsificación provocada por el esfuerzo cortante.....	35
3.2.2. Emulsificación espontánea.....	38
3.2.3. Emulsificación premezcla.....	39
3.3. MATERIALES DE MEMBRANA.....	40
3.3.1. Membranas de vidrio microporoso (SPG).....	40
3.3.2. Membranas cerámicas.....	41

3.3.3.	Membranas metálicas.....	43
3.3.4.	Membranas orgánicas.....	44
3.4.	FACTORES DE INFLUENCIA SOBRE EL TAMAÑO MEDIO Y LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA.....	45
3.4.1.	Parámetros de composición.....	45
3.4.1.1.	<i>Viscosidad</i> .....	46
3.4.1.2.	<i>Tensión interfacial</i> .....	46
3.4.1.3.	<i>Estabilidad</i> .....	47
3.4.2.	Características de la membrana.....	47
3.4.3.	Parámetros de equipo.....	49
3.4.3.1.	<i>Dispositivos discontinuos con movimiento de la fase continua</i> .....	50
3.4.3.2.	<i>Dispositivos con flujo cruzado de la fase continua</i> .....	51
3.4.3.3.	<i>Dispositivos con movimiento de la membrana</i> ...	52
3.4.3.4.	<i>Dispositivos estáticos (dead-end)</i> .....	54
3.4.4.	Parámetros de operación.....	55
3.4.4.1.	<i>Esfuerzo cortante</i> .....	55
3.4.4.2.	<i>Presión transmembrana (PTM)</i> .....	57
3.4.4.3.	<i>Caudal de fase dispersa</i> .....	58
3.4.4.4.	<i>Coefficiente de transferencia de materia</i> .....	60
3.5.	SISTEMAS PREPARADOS MEDIANTE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS.....	61
3.5.1.	Emulsiones simples.....	61
3.5.2.	Emulsiones múltiples.....	62
3.5.3.	Sistemas reactivos.....	62
3.5.4.	Liposomas y niosomas.....	63
3.6.	APLICACIONES DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS.....	64
3.6.1.	Emulsiones alimentarias.....	64
3.6.2.	Dosificación controlada de fármacos.....	64
3.6.2.1.	<i>Microesferas</i> .....	65
3.6.2.2.	<i>Microcápsulas</i> .....	65
3.6.3.	Otras aplicaciones.....	66
<b>4.</b>	<b>EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS.....</b>	<b>67</b>
4.1.	INTRODUCCIÓN.....	69
4.2.	EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS EN DISPOSITIVO DE TANQUE AGITADO.....	71
4.2.1.	Equipo, materiales y metodología experimental.....	71
4.2.1.1.	<i>Equipo</i> .....	71
4.2.1.2.	<i>Membranas</i> .....	74
4.2.1.3.	<i>Emulsión</i> .....	76
4.2.1.4.	<i>Metodología experimental</i> .....	77
4.2.2.	Resultados experimentales.....	79
4.2.2.1.	<i>Influencia de parámetros de operación</i> .....	79
4.2.2.2.	<i>Influencia de parámetros geométricos</i> .....	84
4.2.3.	Discusión de los resultados.....	98
4.2.3.1.	<i>Números adimensionales</i> .....	98

4.2.3.2.	<i>Modelos de predicción de tamaños de gota</i> .....	101
4.2.3.3.	<i>Hidrodinámica de tanques agitados</i> .....	103
4.2.3.4.	<i>Parámetros de operación</i> .....	108
4.2.3.5.	<i>Parámetros geométricos</i> .....	123
4.2.4.	Paso de escala.....	125
4.2.4.1.	<i>Teoría de paso de escala en tanques agitados</i> ....	125
4.2.4.2.	<i>Resultados de paso de escala</i> .....	130
4.2.4.3.	<i>Discusión de los resultados de paso de escala</i> ....	133
4.2.4.4.	<i>Comparación con un dispositivo comercial (scale- down)</i> .....	135
4.3.	EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS TUBULARES.....	136
4.3.1.	Introducción.....	136
4.3.2.	Equipo, materiales y metodología experimental.....	137
4.3.2.1.	<i>Equipo</i> .....	137
4.3.2.2.	<i>Membranas</i> .....	140
4.3.2.3.	<i>Emulsión</i> .....	140
4.3.2.4.	<i>Metodología experimental</i> .....	141
4.3.3.	Resultados experimentales.....	142
4.3.3.1.	<i>Condiciones de operación</i> .....	142
4.3.3.2.	<i>Variación de la DTG de la emulsión con el tiempo</i> .....	143
4.3.3.3.	<i>Influencia del modo de circulación de las fases continua y dispersa en el módulo</i> .....	145
4.3.3.4.	<i>Influencia del flujo de fase continua</i> .....	146
4.3.3.5.	<i>Influencia de la presión transmembrana (PTM)</i> .....	149
4.3.3.6.	<i>Influencia de la viscosidad de la fase continua</i> ....	150
4.3.4.	Discusión de los resultados.....	151
4.3.4.1.	<i>Influencia del flujo de fase continua</i> .....	151
4.3.4.2.	<i>Comparación con modelos de predicción del tamaño de gota</i> .....	152
4.3.4.3.	<i>Influencia de la presión transmembrana (PTM)</i> .....	154
4.3.4.4.	<i>Comentarios adicionales</i> .....	156
4.4.	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS Y TUBULARES.....	157
4.5.	COMPARACIÓN ENTRE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS Y CON UN HOMOGENEIZADOR TIPO ROTOR-ESTATOR.....	160
4.6.	CONCLUSIONES.....	160
<b>5.</b>	<b>EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS CERÁMICAS.....</b>	<b>163</b>
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	165
5.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	167
5.2.1.	Membranas cerámicas de microfiltración (MF).....	167
5.2.2.	Emulsión.....	170
5.2.3.	Métodos.....	170
5.2.3.1.	<i>Determinación de propiedades</i> .....	170

5.2.3.2.	<i>Procedimiento experimental</i> .....	170
5.2.3.3.	<i>Protocolo de lavado</i> .....	171
5.2.3.4.	<i>Tratamiento previo de la membrana</i> .....	172
5.3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	173
5.3.1.	Condiciones de operación.....	173
5.3.2.	Influencia del protocolo de lavado.....	175
5.3.3.	Influencia del tratamiento previo de la membrana.....	179
5.3.4.	Influencia del caudal de fase continua.....	180
5.3.4.1.	<i>Presión de alimentación de fase dispersa constante</i> .....	181
5.3.4.2.	<i>Presión transmembrana constante</i> .....	181
5.3.5.	Influencia de la alimentación de fase dispersa.....	182
5.3.6.	Variación con el tiempo de la DTG.....	185
5.3.7.	Influencia de la viscosidad de la fase continua.....	189
5.3.8.	Estabilidad de emulsiones preparadas con membranas cerámicas.....	190
5.4.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	192
5.4.1.	Modelos de resistencia hidráulica.....	192
5.4.2.	Modelos de activación de poros.....	194
5.4.3.	Influencia del protocolo de lavado y del tratamiento previo.....	197
5.4.4.	Influencia del caudal de fase continua.....	198
5.4.5.	Influencia de la alimentación de fase dispersa.....	200
5.4.6.	Variación de la DTG con el tiempo y la viscosidad de la fase continua.....	203
5.4.7.	Influencia del tamaño de poro.....	203
5.4.8.	Estudio de la estabilidad.....	205
5.5.	COMPARACIÓN CON OTROS DISPOSITIVOS DE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS CERÁMICAS.....	211
5.5.1.	Dispositivo de tanque agitado con membranas planas.....	211
5.5.2.	Membranas SPG tubulares.....	213
5.6.	CONCLUSIONES.....	216
<b>6.</b>	<b>APLICACIONES DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS.....</b>	<b>217</b>
6.1.	PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS DE SÍLICE MEDIANTE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS.....	219
6.1.1.	Introducción.....	219
6.1.2.	Materiales y métodos.....	221
6.1.2.1.	<i>Emulsión</i> .....	221
6.1.2.2.	<i>Membranas</i> .....	222
6.1.2.3.	<i>Dispositivos de emulsificación</i> .....	223
6.1.2.4.	<i>Determinación de propiedades</i> .....	224
6.1.2.5.	<i>Procedimiento de emulsificación con membranas planas</i> .....	224
6.1.2.6.	<i>Procedimiento de emulsificación con membrana oscilante</i> .....	225
6.1.2.7.	<i>Lavado de las membranas</i> .....	225

6.1.2.8.	<i>Etapa de reacción</i> .....	226
6.1.3.	Resultados experimentales.....	228
6.1.3.1.	<i>Condiciones de operación en el dispositivo de tanque agitado</i> .....	228
6.1.3.2.	<i>Preparación de emulsiones W/O en el dispositivo de tanque agitado</i> .....	229
6.1.3.3.	<i>Preparación de partículas de sílice en el dispositivo de tanque agitado</i> .....	231
6.1.3.4.	<i>Condiciones de operación en el dispositivo de membrana oscilante</i> .....	234
6.1.3.5.	<i>Emulsiones y partículas de sílice preparadas en el dispositivo de membrana oscilante</i> .....	235
6.1.4.	Conclusiones.....	238
6.2.	PREPARACIÓN DE MICROCÁPSULAS CON MICROCANALES MEDIANTE ADSORCIÓN CAPA A CAPA (ACC) A PARTIR DE EMULSIONES MONODISPERSAS.....	239
6.2.1.	Introducción a la encapsulación mediante ACC.....	239
6.2.2.	Materiales y métodos.....	242
6.2.2.1.	<i>Emulsión y polielectrolitos</i> .....	242
6.2.2.2.	<i>Microcanales</i> .....	243
6.2.2.3.	<i>Determinación de propiedades</i> .....	244
6.2.2.4.	<i>Emulsificación premezcla con membranas orgánicas</i> .....	244
6.2.2.5.	<i>Emulsificación con membranas tubulares SPG</i> ....	245
6.2.2.6.	<i>Procedimiento de concentración y lavado de la emulsión</i> .....	246
6.2.2.7.	<i>Procedimiento de operación con los microcanales</i> .....	247
6.2.3.	Resultados experimentales.....	248
6.2.3.1.	<i>Preparación de gotas molde mediante emulsificación con membranas</i> .....	248
6.2.3.2.	<i>Estudio del flujo en los microcanales</i> .....	251
6.2.3.3.	<i>ACC en microcanales</i> .....	255
6.2.4.	Conclusiones.....	258
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES</b> .....	<b>259</b>
	Conclusiones generales.....	261
	General conclusions.....	262
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>263</b>



## AGRADECIMIENTOS

Al Prof. José Coca, por la confianza y los consejos que me ha dado desde mi llegada al Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, y porque la presente Tesis Doctoral es la culminación de un arduo trabajo de años en los que su apoyo ha sido constante.

A la Prof. Carmen Pazos, que me ha permitido formar parte del Grupo de Emulsiones y Fenómenos Interfaciales, por sus conocimientos, sugerencias e ideas acerca de la experimentación y estructura de la presente Tesis Doctoral, así como por sus pacientes y acertadas correcciones.

Al programa de Formación del Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación Cultura y Deporte, cofinanciado por el Fondo Social Europeo, por el apoyo económico para la realización de la presente Tesis Doctoral, así como a los proyectos CTQ2007-65348 y MICINN-10-CTQ2010-20009-C02-01 del Ministerio de Innovación.

A la Dra. Gemma Gutiérrez, María Matos, Daniel Pando y David Allende, compañeros del Grupo de Emulsiones y Fenómenos Interfaciales, por sus consejos sobre las emulsiones, la ayuda en la experimentación y en la interpretación de datos, pero sobre todo, por su amistad, compañía y apoyo a lo largo de los años dedicados al desarrollo de esta Tesis Doctoral, durante los que hemos sido una auténtica familia.

Al Dr. Goran Vladislavjevic y al Prof. Richard Holdich, por permitirme llevar a cabo una breve pero fructífera estancia en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Loughborough (Reino Unido), durante el otoño de 2010, y por los conocimientos adquiridos sobre emulsificación con membranas metálicas y sistemas reactivos. Asimismo, a la Dra. Marijana Dragosavac, por su ayuda en el desarrollo de la experimentación durante dicho periodo y, especialmente, por su amistad.

A la Prof. Karin Schroën y al Dr. Francisco Rossier Miranda, del *Food Process Engineering Group* de la Universidad de Wageningen (Países Bajos), por admitirme en su grupo de investigación, durante el otoño de 2009, así como por sus enseñanzas sobre el uso de microcanales.

A todos los compañeros, que a lo largo de estos años han pasado por el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente y cuyos nombres son tantos que es difícil enumerar, por su compañía y por todos los buenos momentos vividos en este tiempo, así como a los compañeros de las Universidades de Loughborough y Wageningen.

A todos aquellos que de manera directa o indirecta han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

Finalmente, y sobre todo, a mi familia, por apoyarme y animarme incondicionalmente en todos estos años de largas jornadas de trabajo, por confiar siempre en mí, ayudándome en los momentos duros y difíciles.



## RESUMEN

Las emulsiones son dispersiones de un líquido en otro inmisible con el anterior, que presentan una cierta estabilidad con respecto a la coalescencia. Las emulsiones se utilizan en numerosos tipos de industrias, entre las que destacan la química, alimentaria, farmacéutica, cosmética, metalúrgica o de recubrimientos. Para algunas de estas aplicaciones, resulta necesario que las gotas de fase dispersa de las emulsiones presenten un determinado diámetro, lo que implica que la distribución de tamaños deba ser lo más estrecha posible. Sin embargo, los métodos convencionales de preparación de emulsiones, como agitación mecánica, homogeneizadores de alta presión, dispositivos rotor-estator, molinos coloidales y ultrasonidos, no permiten en muchos casos alcanzar los parámetros de calidad exigidos, dando lugar a distribuciones anchas y/o polidispersas de tamaños de gota.

En este sentido, la tecnología de membranas permite mejorar los procesos de preparación de emulsiones, ya que una membrana se puede usar como sistema de contacto entre las dos fases. Aunque inicialmente la membrana separa las fases continua y dispersa, aplicando presión en la dirección adecuada se puede forzar a esta última a atravesar los poros de la membrana, entrar en la fase continua y formar la emulsión. Como los poros tienen un diámetro concreto, se consigue regular el tamaño de las gotas de fase dispersa de la emulsión.

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es la preparación de emulsiones monodispersas a escala piloto utilizando membranas y estableciendo los criterios necesarios para el paso de escala de esta técnica.

Se han utilizado diferentes tipos de membranas y diferentes dispositivos de emulsificación y se ha determinado, con ayuda del análisis dimensional, los parámetros de influencia más importantes. El principal criterio de optimización de la operación fue conseguir gotas pequeñas con una distribución de tamaños lo más estrecha posible. Otros criterios fueron la versatilidad, procurando que un mismo tipo de dispositivo pudiera operar con distintas membranas en diferentes condiciones dando lugar a un amplio intervalo de emulsiones, y la aplicabilidad de la técnica a nivel industrial, de manera que los equipos y membranas fueran resistentes y manejables, para ser manipulados en la industria sin riesgos. Se han tratado de determinar los mecanismos que gobiernan la formación de gotas para controlar el tamaño y optimizarlo.

Los experimentos se iniciaron con un dispositivo de emulsificación con membranas metálicas planas en tanque agitado, estudiando la influencia de los parámetros de operación típicos y las dimensiones geométricas con ayuda del análisis dimensional, para posteriormente determinar el parámetro de paso de escala en este tipo de equipo. Posteriormente, se realizaron experimentos de emulsificación con membranas metálicas tubulares en un dispositivo de flujo cruzado a escala piloto para comparar los resultados.

Se estudió la emulsificación con membranas cerámicas tubulares de microfiltración en el dispositivo de flujo cruzado a escala piloto, con el objetivo de conseguir emulsiones monodispersas con tamaños de gota inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Se determinaron los principales parámetros de influencia en el tamaño de gota y en la amplitud de la distribución, comparando los resultados con los obtenidos en dispositivos y membranas semejantes.

Finalmente, se incluyeron aplicaciones específicas de la emulsificación con membranas, las cuales se desarrollaron durante las estancias en las universidades de Loughborough (Reino Unido) y Wageningen (Países Bajos). Dichas aplicaciones se centraron en la preparación de partículas de sílice con tamaño controlado utilizando membranas metálicas y en la preparación de partículas molde mediante emulsificación con membranas para la posterior producción de microcápsulas en microcanales.

## ABSTRACT

Emulsions, defined as dispersions of one liquid in a second liquid immiscible with the first one, are products with interesting applications in chemical, food, pharmaceutical, cosmetic, metal or coating industries. A specific droplet diameter of the dispersed phase is required for some of these applications, which implies that droplet size distribution should be as narrow as possible. However, conventional emulsification methods, such as mechanical stirring, high pressure homogenizers, rotor-stator devices, colloid mills or ultrasounds, often yield wide and/or polydisperse droplet size distributions, which mean low quality emulsions for the required applications.

Emulsion preparation can be improved by using membranes as contact system between the continuous and the dispersed phase, which allows the production of narrow droplet size distributions and high-quality emulsions. Firstly, both phases are separated by the membrane and if a suitable pressure is applied the dispersed phase is forced to pass through the pores into the continuous phase, yielding an emulsion. Dispersed phase droplet size can be controlled as the pores have a determined diameter.

The aim of this Thesis is the preparation of monodisperse emulsions at pilot-scale using membranes, establishing scale-up criteria for the technique. Different types of membranes and emulsification devices were used and the main influence parameters were determined with help of dimensional analysis. The main optimization parameter was to obtain small droplets with a distribution as narrow as possible. Other important criterion was versatility, so that the same device could be used with different membranes yielding a wide range of emulsions. Moreover, the applicability of the technique in industry was also taken into account, choosing robust equipment and membranes which are easy to handle in industry without risks. The mechanisms ruling droplet formation were determined in order to control and to optimize droplet size.

First experiments were performed with flat metallic membranes in a stirred tank emulsification device. The influence of typical operating parameters and geometrical dimensions were studied in terms of dimensional analysis in order to select the scale-up rule for membrane emulsification in a stirred tank. Experiments with tubular metallic membranes were performed in a crossflow pilot-scale device in order to compare experimental results.

Emulsification with microfiltration tubular ceramic membranes was carried out in the crossflow pilot-scale emulsification device to obtain monodisperse emulsions with droplets smaller than 10  $\mu\text{m}$ . The main influence parameters on droplet size and distribution span were determined and these results were compared to others obtained with similar devices and membranes.

Finally, specific applications of membrane emulsification were included. They were developed during internships in the universities of Loughborough (United Kingdom) and Wageningen (Netherlands). Those applications were the preparation of silica particles with controlled size using metallic membranes and the production of templates by membrane emulsification for subsequent preparation of microcapsules using microchannels.

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.	Terminología utilizada en emulsiones y otros sistemas dispersos .....	8
Tabla 2.2.	Mecanismos de solubilización micelar .....	11
Tabla 2.3.	Principales factores de influencia en emulsificación mediante agitación mecánica.....	25
Tabla 2.4.	Principales características de los dispositivos convencionales de emulsificación.....	27
Tabla 3.1.	Características de los métodos de emulsificación con membranas (EM) [Lambrich & Schubert, 2005].....	35
Tabla 3.2.	Fuerzas que actúan sobre una gota de fase dispersa que se está desprendiendo de una membrana.....	36
Tabla 3.3.	Factores de influencia en emulsificación con membranas.....	45
Tabla 3.4.	Sistemas dispersos preparados mediante emulsificación con membranas [Vladisavljevic & Williams, 2005].....	62
Tabla 4.1.	Principales características de las membranas metálicas planas utilizadas en los experimentos de emulsificación en tanque agitado.....	76
Tabla 4.2.	Dimensiones del dispositivo de emulsificación en tanque agitado utilizado para estudiar la influencia de parámetros de operación.....	80
Tabla 4.3.	Dimensiones de la celda comercial de emulsificación en tanque agitado.....	83
Tabla 4.4.	Equivalencia de velocidades de rotación para dos agitadores de distinto diámetro e igual velocidad terminal.....	90
Tabla 4.5.	Números adimensionales de interés en emulsificación con membranas.....	99
Tabla 4.6.	Modelos basados en balances de fuerzas y de par de fuerza para la estimación del tamaño de gota en emulsificación con membranas.....	102
Tabla 4.7.	Modelos adimensionalizados basados en balances de fuerzas y de par de fuerza para la estimación del tamaño de gota en emulsificación con membranas.....	102
Tabla 4.8.	Valores de radio crítico en el dispositivo de emulsificación con membranas para velocidades de agitación entre 100 y 400 rpm.....	107
Tabla 4.9.	Valores de esfuerzo cortante y número capilar para diferentes velocidades de rotación, calculadas con la Ec. (4.39) y con el modelo de Nagata (valores máximo y promedio) para una FC del 2% en peso de Tween 20 y 0.01% en peso de CMCNa.....	107
Tabla 4.10.	Valores de esfuerzo cortante y número capilar para FC de diferente viscosidad calculados con la Ec. (4.39) y con el modelo de Nagata (valores máximo y promedio) para un agitador de paletas de 0.09 m a una velocidad de 200 rpm.....	108
Tabla 4.11.	Valores de las distintas fuerzas para experimentos con una membrana metálica de 30 $\mu\text{m}$ usando la emulsión modelo.....	110

Tabla 4.12.	Definición de parámetros de dos correlaciones para estimar las condiciones de transición del régimen de formación de gotas [Meyer & Crocker, 2009; Pathak, 2011].....	117
Tabla 4.13.	Estimación del número de We para la transición entre los regímenes de formación regular de gotas y de chorros en emulsificación con una membrana metálica en un tanque agitado. $N = 200$ rpm y $D_i = 0.09$ m.....	118
Tabla 4.14.	Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.45) para una membrana de $30 \mu\text{m}$ de tamaño de poro y diferentes valores de $J_d$ alimentada con bomba peristáltica en un tanque agitado. $N = 200$ rpm, $D_i = 0.09$ m, $H/D_T = 0.7$ .....	118
Tabla 4.15.	Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.46) para membranas de $5$ y $10 \mu\text{m}$ de tamaño de poro, con FD alimentada desde un recipiente presurizado a $20$ y $40$ kPa en un tanque agitado. $N = 600$ rpm, $D_i = 0.06$ m, $H/D_T = 1.0$ .....	119
Tabla 4.16.	Criterios de paso de escala en tanques agitados.....	126
Tabla 4.17.	Condiciones de paso de escala en experimentos de emulsificación con membranas utilizando agitadores de paletas ( $D_i = 0.06$ m y $0.09$ m) en tanques con volúmenes de $1.4$ L y $4.5$ L, respectivamente ( $D_i/D_T=0.5$ ).....	133
Tabla 4.18.	Valores de esfuerzo cortante ( $\tau_w$ ) y de los números capilar ( $Ca_c$ ) y de Reynolds ( $Re_c$ ) de la FC, para los valores de $Q_c$ utilizados en emulsificación con membranas metálicas tubulares.....	151
Tabla 4.19.	Valores de las distintas fuerzas en experimentos con membranas metálicas tubulares para la emulsión modelo. $PTM=40$ kPa.....	153
Tabla 4.20.	Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.46) para membranas metálicas tubulares de $5$ y $10 \mu\text{m}$ de tamaño de poro.....	155
Tabla 5.1.	Dimensiones de las membranas comerciales de MF utilizadas en emulsificación.....	167
Tabla 5.2.	Características de las membranas comerciales de MF utilizadas en emulsificación.....	169
Tabla 5.3.	Protocolos de lavado de membranas cerámicas utilizados en los distintos experimentos de emulsificación.....	171
Tabla 5.4.	Valores de PTM para los distintos caudales de FC utilizados en los experimentos de emulsificación con membranas cerámicas tubulares.....	174
Tabla 5.5.	Valores de la pendiente y ordenada en el origen de las rectas que relacionan la densidad de flujo de FD y la PTM en membranas cerámicas tubulares.....	175
Tabla 5.6.	Resistencias hidráulicas de las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación nuevas y después de lavadas mediante el Protocolo 3.....	179
Tabla 5.7.	Modelos de resistencia hidráulica de la membrana y relación con sus propiedades estructurales.....	193
Tabla 5.8.	Modelos de estimación de la fracción de poros activos ( $k_{act}$ ) en membranas cerámicas de emulsificación y de la máxima fracción de poros activos ( $k_{max}$ ) sin que se produzca coalescencia de gotas de fase dispersa.	194

Tabla 5.9.	Fración de poros activos, calculada según las ecuaciones presentadas en la Tabla 5.8, para las membranas cerámicas tubulares en diferentes condiciones de operación.....	196
Tabla 5.10.	Valores de esfuerzo cortante y número de Reynolds para los caudales de fase continua utilizados en emulsificación con membranas cerámicas tubulares.....	199
Tabla 5.11.	Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.46) para las membranas cerámicas tubulares en diferentes condiciones de operación.....	202
Tabla 5.12.	Valores experimentales y teóricos de la velocidad de decantación, expresada en $\mu\text{m/s}$ , de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación.....	208
Tabla 6.1.	Tiempos de reacción para diferentes valores de pH.....	228
Tabla 6.2.	Tamaños ( $\mu\text{m}$ ) de partículas de sílice obtenidas mediante emulsificación con membranas metálicas planas.....	232
Tabla 6.3.	Tamaños de gota y valores de span de emulsiones preparadas con una membrana tubular SPG de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro en diferentes condiciones de operación.....	249
Tabla 6.4.	Proporciones óptimas de las corrientes de pectina, emulsión y fibra determinadas teóricamente.....	252
Tabla 6.5.	Direcciones del flujo de las corrientes en las conexiones del microchip de 6 capas.....	253
Tabla 6.6.	Direcciones del flujo de las corrientes en las conexiones del microchip de 8 capas.....	254
Tabla 6.7.	Direcciones del flujo de las corrientes en las conexiones del microchip de 10 capas.....	254





## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Tipos de emulsiones según la naturaleza de las fases.....	8
Figura 2.2.	Estructura micelar de un tensioactivo en disolución.....	10
Figura 2.3.	Fotografía de tres emulsiones, una estable (color blanco) y dos desestabilizadas.....	15
Figura 2.4.	Doble capa eléctrica y distribución de potencial eléctrico alrededor de una gota en una emulsión.....	16
Figura 2.5.	Tensiones interfaciales y ángulos de contacto entre dos fluidos y una superficie sólida plana.....	18
Figura 2.6.	Esquema del fenómeno de capilaridad.....	18
Figura 2.7.	Equipo Malvern Mastersizer S de banco largo.....	19
Figura 2.8.	Reómetro Haake RheoStress RS50.....	20
Figura 2.9.	Turbiscan Lab Expert y estación de envejecimiento AGS.....	21
Figura 2.10.	Mecanismos de rotura de los glóbulos de fase dispersa durante la preparación de una emulsión mediante agitación mecánica.....	24
Figura 2.11.	Esquema de un agitador con dientes de sierra (A) y formación del vórtice (B).....	26
Figura 2.12.	Esquema del funcionamiento de un homogeneizador de alta presión.....	26
Figura 3.1.	Esquema del proceso de emulsificación con membranas.....	33
Figura 3.2.	Fuerzas que actúan sobre una gota en emulsificación con membranas....	35
Figura 3.3.	Esquema de la emulsificación premezcla.....	40
Figura 3.4.	Dispositivos discontinuos de emulsificación en tanque agitado con movimiento de la fase continua: membrana plana (A) y membrana tubular (B).....	51
Figura 3.5.	Dispositivos de emulsificación con circulación en flujo cruzado de la fase continua: membrana plana (A) y membrana tubular (B).....	52
Figura 3.6.	Dispositivos de emulsificación con movimiento de la membrana: tubular rotatoria (A), tubular oscilante (B) y plana vibratoria (C).....	53
Figura 3.7.	Dispositivos de emulsificación <i>dead-end</i> : membrana plana (A) y membrana tubular (B).....	54
Figura 4.1.	Dimensiones (mm) de las dos piezas del módulo de membranas.....	72
Figura 4.2.	Diagrama del módulo de emulsificación.....	72
Figura 4.3.	Agitadores utilizados en los experimentos de emulsificación con membranas.....	73
Figura 4.4.	Superficie de membranas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 50 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro.....	74

Figura 4.5.	Membranas metálicas planas utilizadas en los experimentos de emulsificación en tanque agitado: (A) área activa, (B) imagen SEM de la distribución de los poros (50 $\mu\text{m}$ ) de una membrana de acero inoxidable.....	75
Figura 4.6.	Microscopio Electrónico de Barrido convencional modelo MEB JEOL-6100.....	77
Figura 4.7.	Fotografía del dispositivo de emulsificación con membranas planas en tanque agitado.....	78
Figura 4.8.	Influencia de la velocidad de rotación del agitador sobre el tamaño de gota (A) y el span (B) de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado.....	81
Figura 4.9.	Influencia de la viscosidad de la FC en el tamaño de gota (A) y el span (B) de emulsiones preparadas con un homogeneizador rotor-estator y con una membrana metálica de 30 $\mu\text{m}$ en el dispositivo de emulsificación diseñado, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con diferentes concentraciones de CMCNa y aceite de oliva virgen extra como FD. N = 200 rpm.....	82
Figura 4.10.	Influencia de la densidad de flujo de FD en el tamaño de gota y el span de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 30 $\mu\text{m}$ en el dispositivo de emulsificación diseñado, N = 200 rpm.....	83
Figura 4.11.	Influencia de la velocidad de rotación del agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 20 $\mu\text{m}$ en una celda de emulsificación comercial.....	84
Figura 4.12.	Influencia de la velocidad de rotación y del tipo de agitador en el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 50 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado. $D_i = 0.06 \text{ m}$ .....	87
Figura 4.13.	Influencia de la velocidad de rotación y de la relación $H/D_T$ en el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 50 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. $D_i = 0.06 \text{ m}$ .....	88
Figura 4.14.	Influencia de la relación $H/D_T$ en los valores de span de la emulsión modelo preparada utilizando membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. $D_i=0.06\text{m}$ .....	89
Figura 4.15.	Influencia de la velocidad terminal del agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 50 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con dos agitadores de paletas de distinto diámetro. $H/D_T = 1.0$ .....	90
Figura 4.16.	Influencia de la distancia entre la superficie de la membrana y el agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. $D_i = 0.06 \text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , N = 300 rpm.....	91
Figura 4.17.	Influencia del diámetro del tanque sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica plana de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. $D_i = 0.09 \text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , N = 200 rpm.....	92

Figura 4.18.	DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 y 50 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro, con y sin placas deflectoras tras 30 min (A) y variación de la DTG con el tiempo para la misma emulsión preparada con una membrana de 5 $\mu\text{m}$ (B) y 50 $\mu\text{m}$ (C) en un tanque con placas deflectoras y sin placas deflectoras (D). $D_i = 0.06\text{ m}$ , $D_T = 0.15\text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , $N = 600\text{ rpm}$ .....	93
Figura 4.19.	Influencia de la proporción entre los diámetros del agitador y del tanque sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. (A) $u = 0.94\text{ m/s}$ , (B) $D_p = 50\ \mu\text{m}$ . $H/D_T = 1.0$ .....	94
Figura 4.20.	Influencia de la velocidad de rotación sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de distinto material y tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. $D_i = 0.06\text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , $D_i/D_T = 0.5$ .....	95
Figura 4.21.	Influencia de la velocidad de rotación sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 10 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas, alimentando la FD con bomba peristáltica o dispositivo presurizado. $D_i = 0.06\text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , $D_i/D_T = 0.5$ .....	96
Figura 4.22.	Influencia de la velocidad de rotación sobre el span de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 10 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas, alimentando la FD con bomba peristáltica o dispositivo presurizado. $D_i = 0.06\text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , $D_i/D_T = 0.5$ .....	97
Figura 4.23.	DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de níquel con y sin recubrimiento hidrófilo en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. $D_i = 0.06\text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , $D_i/D_T = 0.5$ , $N = 450\text{ rpm}$ .....	97
Figura 4.24.	Números adimensionales de relevancia en emulsificación con membranas planas en un dispositivo de tanque agitado.....	100
Figura 4.25.	Perfil de esfuerzo cortante en función de la distancia al eje de rotación sobre una superficie situada bajo un agitador de paletas en un tanque cilíndrico.....	104
Figura 4.26.	Influencia del esfuerzo cortante sobre el tamaño de gota (A) y del número capilar sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de distinto tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado.....	109
Figura 4.27.	Comparación entre los valores experimentales de tamaño de gota y los estimados con diferentes modelos para la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 30 $\mu\text{m}$ en el dispositivo de emulsificación diseñado.....	112
Figura 4.28.	Influencia del tamaño de poro de la membrana metálica sobre las fuerzas que actúan en el dispositivo de emulsificación diseñado durante la preparación de la emulsión modelo con distintas velocidades de rotación. (A) $N = 300\text{ rpm}$ , (B) $N = 600\text{ rpm}$ .....	113
Figura 4.29.	Influencia del esfuerzo cortante sobre el tamaño de gota (A) y del número capilar sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 30 $\mu\text{m}$ en el dispositivo de emulsificación diseñado. $N = 200\text{ rpm}$ .....	114

Figura 4.30.	Influencia de la viscosidad de la FC en el coeficiente de difusión para disoluciones del 2% de Tween 20 con diferentes concentraciones de CMCNa.....	115
Figura 4.31.	Variación del tiempo de formación, tiempo mínimo y tiempo de desprendimiento de gota (A) y del incremento de volumen de gota (B) con la densidad de flujo de FD para la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 30 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado. N = 200 rpm.....	116
Figura 4.32.	Influencia del número de Euler capilar sobre el diámetro de gota adimensional de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas de distinto tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado. Parámetros geométricos: (A) $H/D_T = 0.7$ y $D_i = 0.09$ , (B) $H/D_T = 1.0$ y $D_i = 0.06$ .....	121
Figura 4.33.	Influencia del número de Euler, definido según la PTM, sobre el diámetro de gota adimensional de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas de distinto tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado. Parámetros geométricos: (A) $H/D_T = 0.7$ y $D_i = 0.09$ , (B) $H/D_T = 1.0$ y $D_i = 0.06$ .....	122
Figura 4.34.	Influencia del número de Froude sobre la presión hidrostática de la columna situada encima de la superficie de la membrana para diferentes valores de la relación $H/D_T$ en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas de 0.06 m de diámetro.....	124
Figura 4.35.	DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 50 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.12$ m y 0.18 m) con agitadores de paletas a dos velocidades terminales diferentes. $D_i/D_T = 0.5$ , $H/D_T = 1.0$ .....	130
Figura 4.36.	DTGs de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica plana de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.18$ m y 0.30 m) con agitadores de paletas a $u = 0.94$ m/s. $D_i/D_T = 0.33$ ; $H/D_T = 1.0$ .....	131
Figura 4.37.	DTGs de emulsiones preparadas con membranas metálicas planas de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 50 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.12$ m y 0.18 m) con agitadores de paletas y dos velocidades terminales diferentes, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con 0.50% de CMCNa y aceite de oliva virgen extra como FD. $D_i/D_T = 0.5$ ; $H/D_T = 1.0$ .....	132
Figura 4.38.	DTGs de emulsiones preparadas con una membrana metálica plana de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.12$ m y 0.18 m) con agitadores de paletas y dos números de Froude diferentes, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con 0.50% CMCNa y aceite de oliva virgen extra como FD. $D_i/D_T = 0.5$ ; $H/D_T = 1.0$ .....	133
Figura 4.39.	Influencia de la velocidad terminal del agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 20 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro en una celda de emulsificación comercial y con membranas metálicas planas de distinto material y tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas.....	136
Figura 4.40.	Esquema del módulo de emulsificación con membranas tubulares con dimensiones en mm.....	138
Figura 4.41.	Sellado de la membrana tubular en el módulo.....	138
Figura 4.42.	Diagrama del dispositivo piloto de emulsificación en flujo cruzado con membranas metálicas tubulares.....	139

Figura 4.43.	Fotografía de dos membranas tubulares metálicas para emulsificación con tamaños de poro de 5 y 10 $\mu\text{m}$ .....	140
Figura 4.44.	Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro. (A) $Q_c = 300 \text{ L/h}$ , $P_d = 50 \text{ kPa}$ y $PTM = 37 \text{ kPa}$ ; (B) $Q_c = 600 \text{ L/h}$ , $P_d = 80 \text{ kPa}$ y $PTM = 35 \text{ kPa}$ .....	144
Figura 4.45.	Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de 10 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro. (A) $Q_c = 300 \text{ L/h}$ , $P_d = 50 \text{ kPa}$ y $PTM = 37 \text{ kPa}$ ; (B) $Q_c = 600 \text{ L/h}$ , $P_d = 80 \text{ kPa}$ y $PTM = 35 \text{ kPa}$ .....	144
Figura 4.46	Influencia de la forma de regulación del caudal de FC sobre la DTG de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de 10 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro. $Q_c = 300 \text{ L/h}$ y $P_d = 20 \text{ kPa}$ .....	145
Figura 4.47.	Influencia del modo de alimentación de las fases sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 10 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro. $Q_c = 600 \text{ L/h}$ , $P_d = 80 \text{ kPa}$ y $t = 20 \text{ s}$ .....	146
Figura 4.48.	Influencia del caudal de FC sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 10 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro. $PTM = 40 \text{ kPa}$ y $t = 20 \text{ s}$ .....	147
Figura 4.49.	Influencia del tamaño de poro sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de distinto tamaño de poro. $Q_c = 150 \text{ L/h}$ , $P_d = 20 \text{ kPa}$ y $t = 20 \text{ s}$	148
Figura 4.50.	Influencia del caudal de FC sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 10 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro. $P_d = 80 \text{ kPa}$ y $t = 20 \text{ s}$ .....	148
Figura 4.51.	Influencia de PTM sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 10 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro. $Q_c = 300 \text{ L/h}$ y $t = 20 \text{ s}$ .....	149
Figura 4.52.	Influencia de la PTM sobre la densidad de flujo de FD (aceite de oliva virgen extra) para membranas tubulares metálicas de distinto tamaño de poro.....	150
Figura 4.53.	Influencia de $\mu_c$ sobre las DTGs de emulsiones preparadas en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con diferentes concentraciones de CMCNa (0.01% y 0.25%) y aceite de oliva virgen extra como FD. $Q_c = 300 \text{ L/h}$ , $P_d = 50 \text{ kPa}$ y $t = 20 \text{ s}$ .....	151
Figura 4.54.	Influencia del esfuerzo cortante sobre el tamaño de gota (A) y del número capilar sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5 $\mu\text{m}$ y 10 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro.....	152
Figura 4.55.	Comparación entre las estimaciones de tamaño de gota con diferentes modelos (Tabla 4.7) y datos experimentales para la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5 $\mu\text{m}$ (A) y 10 $\mu\text{m}$ (B) de tamaño de poro.....	153

Figura 4.56.	Influencia de la PTM sobre el tamaño de gota (A) y de $Eu$ sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5 $\mu\text{m}$ y 10 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro.....	154
Figura 4.57.	Influencia del número capilar (A) y del número de Euler (B) sobre el diámetro de gota adimensional de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas de 5 $\mu\text{m}$ y 10 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro en los dispositivos de emulsificación tubular y de tanque agitado.....	157
Figura 4.58.	DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas y tubulares a una PTM de 40 kPa. $D_i = 0.06\text{ m}$ , $D_i/D_T = 0.5$ , $H/D_T = 1.0$ ....	158
Figura 4.59.	Influencia del número de $Eu$ sobre el diámetro de gota adimensional en emulsificación con membranas metálicas planas en el dispositivo de tanque agitado. $H/D_T = 1.0$ , $D_i/D_T = 0.5$ , con la emulsión modelo y $J_d = 34\text{ L/m}^2\text{h}$ .....	159
Figura 4.60.	DTGs de la emulsión modelo preparada con un homogeneizador rotor-estator y con una membrana metálica plana de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro. $D_i=0.06\text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , $D_i/D_T = 0.5$ y $N=600\text{ rpm}$ .....	160
Figura 5.1.	Fotografía de dos membranas tubulares cerámicas utilizadas para emulsificación en flujo cruzado.....	168
Figura 5.2.	Fotografías SEM del corte transversal de membranas tubulares cerámicas con distinto tamaño de poro. (A) 0.45 $\mu\text{m}$ , (B) 0.80 $\mu\text{m}$ y (C) 1.4 $\mu\text{m}$ .....	168
Figura 5.3.	Variación de la densidad de flujo al agua con la PTM para las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación.....	169
Figura 5.4.	Fotografía del equipo de emulsificación a escala piloto.....	169
Figura 5.5.	Influencia de la PTM sobre la densidad de flujo de FD para membranas cerámicas tubulares.....	174
Figura 5.6.	Influencia del protocolo de lavado de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. (A) Primera serie de experimentos, (B) Segunda serie de experimentos. Protocolo 1, $D_p = 0.80\text{ }\mu\text{m}$ , $P_d = 100\text{ kPa}$	176
Figura 5.7.	Influencia del protocolo de lavado de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. (A) $D_p = 0.45\text{ }\mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80\text{ }\mu\text{m}$ , (C) $D_p = 1.4\text{ }\mu\text{m}$ . Protocolo 2, $P_d = 100\text{ kPa}$ .....	176
Figura 5.8.	Influencia del protocolo de lavado de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. Protocolo 3, $D_p = 0.45\text{ }\mu\text{m}$ , $Q_c = 600\text{ L/h}$ , $P_d = 100\text{ kPa}$ .....	177
Figura 5.9.	Variación de la densidad de flujo al agua con la PTM para las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación después de lavadas mediante el Protocolo 3.....	178
Figura 5.10.	Variación de la densidad de flujo al agua con la PTM para las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación nuevas y después de lavadas mediante el Protocolo 3. (A) $D_p = 0.45\text{ }\mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80\text{ }\mu\text{m}$ .....	178
Figura 5.11.	Influencia del tratamiento previo de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. (A) $D_p = 0.45\text{ }\mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80\text{ }\mu\text{m}$ , (C) $D_p = 1.4\text{ }\mu\text{m}$ . $Q_c = 600\text{ L/h}$ , $P_d = 100\text{ kPa}$ .....	180

Figura 5.12.	Influencia del caudal de fase continua en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares, utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ . $P_d=100 \text{ kPa}$ .....	181
Figura 5.13.	Influencia del caudal de fase continua en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ y $PTM = 40 \text{ kPa}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ y $PTM 20 \text{ kPa}$ . $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	182
Figura 5.14.	Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ . $Q_c=300 \text{ L/h}$ .....	183
Figura 5.15.	Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ . $Q_c=600 \text{ L/h}$ .....	183
Figura 5.16.	Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con una membrana cerámica tubular utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $Q_c = 300 \text{ L/h}$ , (B) $Q_c = 150 \text{ L/h}$ y $Q_c = 600 \text{ L/h}$ . $D_p=1.4 \mu\text{m}$ .....	184
Figura 5.17.	Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada utilizando el protocolo optimizado de operación con una membrana cerámica tubular sometida en experimentos previos a protocolos de operación no optimizados. (A) $300 \text{ L/h}$ , (B) $600 \text{ L/h}$ . $D_p=0.80 \mu\text{m}$ .....	185
Figura 5.18.	Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ . $Q_c=600 \text{ L/h}$ .....	186
Figura 5.19.	Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) Membrana nueva, (B) Membrana vieja. $D_p=0.45\mu\text{m}$ , $Q_c=600 \text{ L/h}$ , $P_d=100 \text{ kPa}$ .....	187
Figura 5.20.	Variación con el tiempo del diámetro de gota medio (A) y del span (B) de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares. $D_p= 0.45\mu\text{m}$ , $Q_c=600 \text{ L/h}$ , $P_d=100 \text{ kPa}$ , Protocolo 3 de lavado.....	188
Figura 5.21.	Influencia sobre la DTG del modo de circulación en el dispositivo experimental de la emulsión modelo preparada con una membrana cerámica tubular utilizando el protocolo optimizado de operación. $D_p= 0.45\mu\text{m}$ , $Q_c=600 \text{ L/h}$ , $P_d=150 \text{ kPa}$ .....	189
Figura 5.22.	Influencia de la viscosidad de la fase continua en la DTG de emulsiones preparadas con membranas cerámicas tubulares empleando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con distintas concentraciones de CMCNa (0.01, 0.25 y 0.50%) y aceite de oliva virgen extra como FD y utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ . $Q_c=600 \text{ L/h}$ .....	190
Figura 5.23.	Perfiles de transmisión de radiación obtenidos con el equipo Turbiscan Lab Expert de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (C) $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ . $Q_c=600 \text{ L/h}$ , $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	191

Figura 5.24.	Perfiles de retrodispersión de radiación obtenidos con el equipo Turbiscan Lab Expert de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (C) $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ . $Q_c=600 \text{ L/h}$ , $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	192
Figura 5.25.	DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. $Q_c=600 \text{ L/h}$ , $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	204
Figura 5.26.	Variación con el tiempo del espesor de la capa de clarificado de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $Q_c = 300 \text{ L/h}$ , (B) $Q_c = 600 \text{ L/h}$ . $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	206
Figura 5.27.	Variación con el tiempo del espesor de la capa de clarificado de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (C) $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ .....	207
Figura 5.28.	Variación con el tiempo de la transmisión de radiación de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $Q_c = 300 \text{ L/h}$ , (B) $Q_c = 600 \text{ L/h}$ . $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	208
Figura 5.29.	Variación con el tiempo del camino libre medio de fotón de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $Q_c = 300 \text{ L/h}$ , (B) $Q_c = 600 \text{ L/h}$ . $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	209
Figura 5.30.	Variación con el tiempo de la transmisión de radiación de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ ....	210
Figura 5.31.	Variación con el tiempo del camino libre medio de fotón de la emulsión preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (B) $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ .....	210
Figura 5.32.	DTGs de la emulsión preparada con membranas cerámicas planas en el equipo de emulsificación de tanque agitado a diferentes velocidades de rotación. (A) $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ y $P_d = 100 \text{ kPa}$ , (B) $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ y $P_d = 50 \text{ kPa}$ . $D_i = 0.06 \text{ m}$ , $H/D_T = 1.0$ , $D_i/D_T = 0.5$ .....	212
Figura 5.33.	Comparación de las DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares y planas. (A) $D_p = 0.80$ , (B) $D_p=1.4 \mu\text{m}$ . $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	213
Figura 5.34.	Influencia del material de la membrana en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas tubulares en el dispositivo piloto. $Q_c = 600 \text{ L/h}$ , $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	214
Figura 5.35.	Influencia del caudal de fase continua en la DTG de la emulsión modelo preparada con una membrana SPG tubular de $20 \mu\text{m}$ de diámetro de poro. (A) $P_d = 30 \text{ kPa}$ , (B) $P_d = 100 \text{ kPa}$ .....	214
Figura 5.36.	Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con una membrana SPG tubular de $20 \mu\text{m}$ de diámetro de poro. (A) $Q_c = 150 \text{ L/h}$ , (B) $Q_c = 270 \text{ L/h}$ .....	215
Figura 6.1.	Membrana tubular metálica oscilante, tipo vela, utilizada en la preparación de partículas de sílice.....	222
Figura 6.2.	Micrografías de las membranas metálicas utilizadas en la preparación de partículas de sílice. (A) Plana, $D_p = 30 \mu\text{m}$ , (B) Tubular oscilante, $D_p = 6 \mu\text{m}$ .....	222



Figura 6.3.	Dispositivos de emulsificación con membranas metálicas utilizados en la preparación de partículas de sílice. (A) Celda de dispersión de tanque agitado, (B) Dispositivo de membrana oscilante.....	223
Figura 6.4.	Micrografía de un cluster en partículas lavadas.....	227
Figura 6.5.	Influencia de la velocidad de rotación sobre el tamaño de gota de emulsiones W/O preparadas con membranas metálicas planas en el dispositivo de tanque agitado, utilizando como FD disolución de silicato de sodio. (A) Sin reacción, (B) Con reacción química catalizada por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	229
Figura 6.6.	Micrografías de emulsiones preparadas con el dispositivo de tanque agitado a 1000 rpm, utilizando como FD disolución de silicato de sodio. (A) Sin reacción, (B) Con disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC, (C) Con disolución de Span 80 al 2% en una mezcla 6:4 de queroseno y aceite de girasol como FC.....	230
Figura 6.7.	Micrografías de partículas de sílice. (A) Deformadas por efecto de la agitación mecánica, (B) Clusters con partículas visibles.....	231
Figura 6.8.	Influencia de la velocidad de agitación en la etapa de emulsificación con membranas metálicas planas en celda de tanque agitado sobre el tamaño de gotas y partículas. (A) Emulsiones W/O y partículas de sílice, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC, (B) Emulsiones W/O y partículas de sílice, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en una mezcla 6:4 de queroseno y aceite de girasol como FC.....	233
Figura 6.9.	Micrografía de partículas de sílice preparadas con membranas metálicas planas en celda de tanque agitado, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en una mezcla 6:4 de queroseno y aceite de girasol como FC. N = 600 rpm en la etapa de emulsificación.....	233
Figura 6.10.	Micrografía de gotas de emulsión fresca preparadas con membranas metálicas planas en celda de tanque agitado, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. N = 600 rpm en la etapa de emulsificación.....	234
Figura 6.11.	Influencia del caudal de FD sobre el tamaño de gotas de emulsión W/O y partículas de sílice preparadas con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. Frecuencia = 10 Hz, Amplitud = 3.5 mm, Volumen celda = 250 mL.....	236
Figura 6.12.	Influencia de la amplitud de oscilación sobre el tamaño de gotas de emulsión W/O preparada con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. Frecuencia = 10 Hz, Amplitud = 3.5 mm, Volumen celda = 100 mL.....	236
Figura 6.13.	Influencia de la amplitud de oscilación y de la frecuencia sobre el tamaño de gotas de emulsión W/O y partículas de sílice preparadas con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. (A) Frecuencia = 10 Hz, (B) Amplitud = 1.75 mm. Volumen celda = 100 mL, Q <sub>d</sub> = 1 mL/min.....	237
Figura 6.14.	Micrografías de la emulsión W/O (A) y de las partículas de sílice (B) a las que dio lugar en el experimento con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. Frecuencia = 40 Hz, Amplitud = 1.75 mm, Volumen celda = 100 mL, Q <sub>d</sub> = 1 mL/min.....	238
Figura 6.15	Esquema del proceso de adsorción capa a capa (ACC).....	241

Figura 6.16	Fotografía de uno de los microchips utilizados en los experimentos de adsorción capa a capa (ACC).....	243
Figura 6.17	Diseño de los microcanales para preparar microcápsulas con distintas capas de polielectrolitos. (A) 6 capas, (B) 8 capas, (C) 10 capas.....	244
Figura 6.18	Esquema del método de emulsificación premezcla.....	245
Figura 6.19	Esquema del dispositivo de emulsificación con membranas tubulares SPG.....	246
Figura 6.20	Fotografía del microscopio y las bombas de jeringa en el dispositivo experimental con microcanales.....	248
Figura 6.21	DTGs de emulsiones preparadas utilizando como FC una disolución de WPI del 0.3% (pH = 3.5) y hexadecano como FD. (A) Membrana SPG tubular de 5 $\mu\text{m}$ de diámetro de poro, (B) Emulsificación premezcla con una membrana orgánica de 5 $\mu\text{m}$ de diámetro de poro.....	249
Figura 6.22	DTGs de emulsiones preparadas mediante emulsificación premezcla con una membrana orgánica de 5 $\mu\text{m}$ de tamaño de poro, utilizando como FC una disolución de WPI del 0.3% (pH = 3.5) y hexadecano como FD.....	250
Figura 6.23	Micrografía de un microchip de 6 capas con superficie modificada con DMDCS durante la preparación de microcápsulas mediante ACC a partir de partículas molde de emulsión monodispersa.....	256
Figura 6.24	Micrografías de microcápsulas preparadas mediante ACC a partir de partículas molde de emulsión monodispersa en microchips con superficie modificada con DMDCS. (A) 6 capas, (B) 10 capas. Magnificación: 50 x 2.5.....	257
Figura 6.25	Potencial zeta en función del número de capas de las microcápsulas preparadas mediante ACC partir de gotas molde de emulsión monodispersa, utilizando el método convencional y microcanales.....	258

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

$a_{GA}$	Constante de Gijsbertsen-Abrahamse en la Ec. (5.6)
A	Amplitud de oscilación de la membrana (m)
$A_m$	Área activa de membrana (m <sup>2</sup> )
ACC	Adsorción Capa a Capa
b	Altura de la paleta del agitador (m)
$b_{GA}$	Constante de Gijsbertsen-Abrahamse en la Ec. (5.5)
B	Profundidad del microcanal (m)
Bo	Número de Bond
$Bo_\tau$	Número de Bond definido según el esfuerzo cortante
BS	Retrodispersión ( <i>Backscattering</i> ) (%)
BRPE	Balance de fuerzas de rozamiento y presión estática
BRTI	Balance de fuerzas de rozamiento y tensión interfacial
$c_1$	Constante en las Ecs. (4.45) y (4.46)
$c_2$	Constante en las Ecs. (4.45) y (4.46)
$\hat{C}_p$	Capacidad calorífica de la fase continua (J/kg K)
Ca	Número capilar
$Ca_c$	Número capilar de la fase continua
$Ca_g$	Número capilar de la fase continua basado en la velocidad en el centro de una gota de fase dispersa
$Ca_\tau$	Número capilar definido según el esfuerzo cortante
CV	Coefficiente de variación (%)
CFD	Dinámica computacional de fluidos ( <i>Computational Fluid Dynamics</i> )
CMC	Concentración micelar crítica
CMCNa	Carboximetilcelulosa sódica
$D_{[3,2]}$	Diámetro equivalente en superficie o diámetro de Sauter (m)
$D_{[4,3]}$	Diámetro equivalente en volumen (m)
$D_{10}$	Diámetro por debajo del cual se encuentra el 10% del volumen total de la distribución (m)
$D_{50}$	Diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen total de la distribución (m)
$D_{90}$	Diámetro por debajo del cual se encuentra el 90% del volumen total de la distribución (m)
$D_g$	Diámetro de gota (m)
$\bar{D}_g$	Diámetro de gota promedio (m)

$D_g^*$	Diámetro adimensional de gota ( $D_g/D_p$ )
$D_{gBRPE}^*$	Diámetro adimensional de gota calculado con el BRPE
$D_h$	Diámetro hidráulico del microcanal (m)
$D_i$	Diámetro del agitador (m)
$D_i/D_T$	Relación de diámetros del agitador y del tanque
$D_j$	Diámetro nominal de un determinado intervalo de la DTG (m)
$D_m$	Diámetro de la membrana, diámetro interior en tubulares o diámetro del área activa en planas (m)
$D_p$	Diámetro de poro (m)
$D_s$	Difusividad del tensioactivo en la fase continua ( $m^2/s$ )
$D_{sol}$	Diámetro de las partículas sólidas que forman la membrana (m)
$D_T$	Diámetro del tanque (m)
DMDCS	Dimetildiclorosilano
DTG	Distribución de tamaños de gota
EM	Emulsificación con membranas
E/O	Etanol en aceite ( <i>Ethanol-in-Oil</i> )
Eu	Número de Euler
$Eu_{cap}$	Número de Euler definido según la presión capilar
$Eu_\tau$	Número de Euler definido según el esfuerzo cortante
E/O/W	Etanol en aceite en agua ( <i>Ethanol-in-Oil-in-Water</i> )
$f_F$	Factor de fricción de Fanning
$F_B$	Fuerza de flotación (N)
$F_D$	Fuerza de rozamiento (N)
$F_{DL}$	Fuerza de empuje dinámico (N)
$F_{ST}$	Fuerza de presión estática (N)
$F_\sigma$	Fuerza de tensión interfacial (N)
FC	Fase continua
FD	Fase dispersa
Fr	Número de Froude
g	Aceleración de la gravedad ( $9.81 m/s^2$ )
$g_a$	Factor de asimetría en la ecuación (2.12)
$h_1$	Elevación del vórtice (m)
$h_2$	Profundidad del vórtice (m)
$h_1^*$	Elevación adimensional del vórtice ( $h_1/ D_i$ )

$h_2^*$	Profundidad adimensional del vórtice ( $h_2/ D_i$ )
$h_k$	Constante de Carman-Kozeny
$h_L$	Coefficiente individual de transmisión de calor del lado de la fase continua ( $W/m^2K$ )
$H$	Altura de fase continua (m)
$H/D_T$	Relación entre altura de fase continua y diámetro del tanque
$H_{cl}$	Espesor de la capa de clarificado (m)
HLB	Balance hidrófilo-lipófilo ( <i>Hydrophillic Lipophilic Balance</i> )
HMP	Pectina con elevado grado de metoxilación ( <i>Highly Methoxylated Pectine</i> )
$j_H$	Coefficiente de Chilton-Colburn para la transmisión de calor
$j_D$	Coefficiente de Chilton-Colburn para la transferencia de materia
$J_d$	Densidad de flujo de fase dispersa ( $m^3/m^2s$ )
$J_w$	Densidad de flujo de agua destilada permeada ( $m^3/m^2s$ )
$k_{act}$	Fracción de poros activos
$k_b$	Constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} J/K$ )
$k_s$	Coefficiente de transferencia de materia del tensioactivo en la FC
$k_x$	Coefficiente de corrección de la ley de Stokes para una esfera en contacto con una superficie impermeable
$K_m$	Permeabilidad de la membrana
$K_{TM}$	Constante en la Ec. (4.55)
$l$	Camino medio libre de fotones (m)
$l^*$	Camino libre medio de transporte de fotones (m)
$L$	Longitud característica en la definición de números adimensionales
$L_j$	Longitud del tramo $j$ del microcanal
$L_m$	Longitud de membrana tubular
$L_p$	Longitud de poro
$M$	Par de fuerza
MF	Microfiltración
$n_b$	Número de paletas del agitador
$n_j$	Número de gotas de diámetro $D_j$ en la DTG
$N$	Velocidad de rotación del agitador (rps)
$N_p$	Número de poros de la membrana
$N_{p act}$	Número de poros activos de la membrana
$Nu$	Número de Nusselt
$Oh$	Número de Ohnesorge
$Oh_d$	Número de Ohnesorge de la fase dispersa

O/W	Aceite en agua ( <i>Oil-in-Water</i> )
O/W/O	Aceite-en-agua-en-aceite ( <i>Oil-in-Water-in-Oil</i> )
p	Exponente del número de Reynolds en la Ec. (4.55)
P	Potencia (W)
P/V	Potencia por unidad de volumen (W/m <sup>3</sup> )
P <sub>c</sub>	Presión de la fase continua. Presión en cualquiera de los puntos en las tubulares o presión hidrostática sobre la superficie de la membrana en las planas (Pa)
P <sub>cap</sub>	Presión capilar (Pa)
P <sub>cr</sub>	Presión crítica (Pa)
P <sub>d</sub>	Presión de alimentación de fase dispersa (Pa)
Pr	Número adimensional de Prandtl
PEEK	Polietiletercetona
PLGA	ácido poli-D,L-láctico-co-glicólico
PTFE	Politetrafluoretileno
PTM	Presión transmembrana (Pa)
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
q	Exponente del número de Prandtl/Schmidt en la Ec.(4.55)
Q/V	Velocidad de transferencia de calor por unidad de volumen (W/m <sup>3</sup> )
Q <sub>c</sub>	Caudal de fase continua (m <sup>3</sup> /s)
Q <sub>d</sub>	Caudal de fase dispersa (m <sup>3</sup> /s)
Q <sub>dp</sub>	Caudal de fase dispersa a través de un único poro (m <sup>3</sup> /s)
Q <sub>j</sub>	Caudal en el tramo j del microcanal (m <sup>3</sup> /s)
Q <sub>s</sub>	Factor de eficacia de esparcimiento en las ecuaciones (2.10) y (2.12)
r	Distancia radial al eje de giro (m)
r <sub>c</sub>	Radio crítico (m)
r <sub>curv</sub>	Radio de curvatura de la superficie en un capilar (m)
r <sub>i</sub>	Radio interior de la celda de Turbiscan (m)
R <sub>ca</sub>	Resistencia de la capa activa de la membrana (m <sup>-1</sup> )
R <sub>g</sub>	Radio de giro de una molécula (m)
R <sub>j</sub>	Resistencia del tramo j del microcanal (Pa s/m <sup>3</sup> )
R <sub>m</sub>	Resistencia hidráulica de la membrana (m <sup>-1</sup> )
R <sub>s</sub>	Resistencia del soporte de la membrana (m <sup>-1</sup> )
Re	Número de Reynolds
Re <sub>c</sub>	Número de Reynolds de la fase continua
Re <sub>τ</sub>	Número de Reynolds definido según el esfuerzo cortante

Sc	Número I de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
SEM	Microscopio electrónico de barrido ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
S/O	Sólido en aceite ( <i>Solid-in-Oil</i> )
S/O/W	Sólido en aceite en agua ( <i>Solid-in-Oil-in-Water</i> )
SPG	<i>Shirasu Porous Glass</i>
t	Tiempo (s)
t <sub>d</sub>	Tiempo de desprendimiento de gota (s)
t <sub>f</sub>	Tiempo de formación de gota (s)
T	Temperatura absoluta (K)
Tr	Transmisión de luz (%)
Tr <sub>0</sub>	Transmisión de luz de la fase continua (%)
u	Velocidad terminal del agitador (m/s)
v <sub>c</sub>	Velocidad lineal de la fase continua (m/s)
v <sub>d</sub>	Velocidad de la fase dispersa (m/s)
v <sub>dp</sub>	Velocidad de la fase dispersa a través de un único poro (m/s)
v <sub>g</sub>	Velocidad de la fase continua dentro de la capa límite a una distancia de la superficie de la membrana igual al radio de la gota (m/s)
v <sub>m</sub>	Velocidad de la fase continua a una distancia del eje de rotación igual al radio de la superficie activa de la membrana (m/s)
v <sub>st</sub>	Velocidad terminal de decantación según la ley de Stokes, ecuación (2.6) (m/s)
v <sub>x</sub>	Velocidad lineal en la dirección x (m/s)
V	Volumen de fase continua (m <sup>3</sup> )
V <sub>g</sub>	Volumen de gota (m <sup>3</sup> )
V <sub>min</sub>	Volumen mínimo de gota (m <sup>3</sup> )
W	Ancho del microcanal (m)
We	Número de Weber
We <sub>d</sub>	Número de Weber de la fase dispersa
We <sub>d tr</sub>	Número de Weber de la fase dispersa en la transición del régimen de formación por gotas regulares al régimen de formación por chorros
W/O	Agua-en-aceite ( <i>Water-in-Oil</i> )
W/O/W	Agua-en-aceite-en-agua ( <i>Water-in-Oil-in-Water</i> )
WPI	Proteína aislada de lactosuero ( <i>Whey Protein Isolate</i> ).
WPIF	Fibras de proteína aislada de lactosuero ( <i>Whey Protein Isolate Fibrils</i> )
Z	Distancia del agitador a la superficie de la membrana plana (m)

## Letras griegas

$\alpha$	Difusividad térmica
$\alpha_k$	Coefficiente en la Ec. (3.16)
$\alpha_m$	Exponente de número de Ohnesorge en la Ec. (4.46)
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizallamiento ( $m^{-1}$ )
$\delta$	Espesor de la capa límite (m)
$\delta^*$	Espesor de la capa límite adimensional ( $\delta/D_p$ )
$\delta_{ca}$	Espesor de la capa activa de la membrana (m)
$\delta_m$	Espesor de la membrana (m)
$\Delta\rho$	Diferencia de densidad entre la fase continua y la fase dispersa ( $kg/m^3$ )
$\Delta P$	Diferencia de presión característica en la definición del número de Euler (Pa)
$\Delta P_{Lap}$	Diferencia de presión de Laplace en la superficie de una gota por capilaridad (Pa)
$\Delta P_c$	Caída de presión de la fase continua entre los dos extremos de una membrana tubular (Pa)
$\varepsilon$	Porosidad
$\zeta$	Potencial zeta (V)
$\theta$	Ángulo de contacto ( $^\circ$ )
$\theta_{23}$	Ángulo de contacto entre el fluido 2 y el sólido 3 ( $^\circ$ )
$\lambda$	Longitud de onda (m)
$\mu$	Viscosidad (Pa s)
$\mu^*$	Relación de viscosidades de fase dispersa y fase continua
$\mu_c$	Viscosidad de la fase continua (Pa s)
$\mu_d$	Viscosidad de la fase dispersa (Pa s)
$\mu_w$	Viscosidad del agua destilada (Pa s)
$\nu$	Viscosidad cinemática ( $m^2/s$ )
$\nu_m$	Frecuencia de oscilación de la membrana (Hz)
$\xi_c$	Radio crítico adimensional ( $2r_c/D_i$ )
$\xi_T$	Diámetro adimensional del tanque ( $D_T/D_i$ )
$\rho$	Densidad ( $kg/m^3$ )
$\rho_c$	Densidad de la fase continua ( $kg/m^3$ )



$\rho_d$	Densidad de la fase dispersa ( $\text{kg/m}^3$ )
$\sigma$	Tensión interfacial ( $\text{N/m}$ )
$\sigma_{12}$	Tensión interfacial entre los fluidos 1 y 2 ( $\text{N/m}$ )
$\sigma_{13}$	Tensión interfacial entre el fluido 1 y el sólido 3 ( $\text{N/m}$ )
$\sigma_{23}$	Tensión interfacial entre el fluido 2 y el sólido 3 ( $\text{N/m}$ )
$\sigma_D$	Desviación estándar
$\tau$	Esfuerzo cortante ( $\text{Pa}$ )
$\tau_{\max}$	Esfuerzo cortante máximo calculado según la Ec. (4.34) ( $\text{Pa}$ )
$\tau_{\text{medio}}$	Esfuerzo cortante medio calculado según la Ec. (4.34) ( $\text{Pa}$ )
$\tau_w$	Esfuerzo cortante en la pared interior de un tubo ( $\text{Pa}$ )
$\phi$	Fracción volumétrica de fase dispersa
$\psi$	Potencial eléctrico ( $\text{V}$ )
$\psi^\circ$	Potencial eléctrico de superficie ( $\text{V}$ )
$\psi_m$	Tortuosidad de la membrana
$\omega_{\text{sol}}$	Factor de forma de las partículas sólidas que forman la membrana



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**



Las emulsiones son dispersiones de un líquido en otro inmiscible con el anterior, que presentan una cierta estabilidad con respecto a la coalescencia. Las emulsiones se utilizan en distintos tipos de industrias, entre las que destacan la química, alimentaria, farmacéutica, cosmética, metalúrgica o de recubrimientos.

Para algunas de estas aplicaciones, es necesario que las gotas de fase dispersa de las emulsiones presenten un determinado diámetro, lo que implica que la distribución de tamaños deba ser lo más estrecha posible.

Entre los métodos convencionales de preparación de emulsiones, se pueden destacar los siguientes: agitación mecánica, homogeneizadores de alta presión, dispositivos rotor-estator, molinos coloidales y ultrasonidos. Estos métodos consisten en la aplicación de un esfuerzo cortante elevado, que provoca la deformación de la interfase y conduce habitualmente a distribuciones de tamaños de gota anchas y polidispersas, lo que da lugar a emulsiones de calidad inapropiada para la finalidad requerida.

Asimismo, los métodos convencionales, que tienen una baja eficacia en relación a su densidad energética, pueden dañar moléculas sensibles al esfuerzo cortante y conducir al fenómeno de inversión de fase. En muchos casos, las emulsiones preparadas tienen un gran valor añadido, como por ejemplo algunos fármacos, cuyas gotas deben presentar un determinado tamaño para poder desarrollar su función sobre determinadas células de manera eficaz. Para muchas formulaciones, los métodos convencionales no permiten alcanzar los parámetros de calidad exigidos, por lo que se hace necesario utilizar técnicas avanzadas, que permitan un adecuado desarrollo de este tipo de productos.

En este sentido la tecnología de membranas consigue mejorar los procesos de preparación de emulsiones, ya que una membrana se puede usar muy fácilmente como sistema de contacto entre las dos fases. Aunque inicialmente la membrana separa las fases continua y dispersa, aplicando presión en la dirección adecuada se puede forzar a esta última a atravesar los poros de la membrana, acceder a la fase continua y formar la emulsión. Como los poros tienen un determinado diámetro, se consigue regular el tamaño de las gotas de fase dispersa de la emulsión.

Otra de las ventajas de las membranas es su potencial para el paso de escala en el desarrollo de procesos industriales. Por tanto, se puede considerar que la emulsificación con membranas es una técnica apropiada para producir emulsiones monodispersas y de tamaño de gota controlado, con escaso consumo energético y bajo esfuerzo cortante aplicado.

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es la preparación de emulsiones monodispersas a escala piloto utilizando membranas, estableciendo los criterios necesarios para la aplicación de la técnica a escala industrial. Se utilizarán distintos

tipos de membranas y diferentes dispositivos de emulsificación, determinando los principales parámetros de influencia y tratando de establecer criterios de paso de escala con ayuda del análisis dimensional.

El principal criterio de optimización es conseguir gotas pequeñas con una distribución de tamaños lo más estrecha posible. Otro importante criterio elegido es la versatilidad, procurando que un mismo tipo de dispositivo pueda operar con diferentes membranas en diferentes condiciones, dando lugar a un amplio abanico de emulsiones, de manera que se puedan reducir los costes de inversión. Asimismo, se pretende conseguir la aplicabilidad de la técnica a nivel industrial, procurando que los equipos y membranas utilizados tengan la suficiente resistencia mecánica y facilidad de manejo, que aseguren una operación industrial exenta de riesgos. En este sentido, se descartarán dispositivos que por su naturaleza resulten demasiado frágiles. Además, se buscará que las técnicas desarrolladas para obtener emulsiones monodispersas tengan costes razonables, evitando la aplicación de dispositivos o membranas de elevado coste y difícil paso de escala.

Los experimentos se iniciarán con el dispositivo de emulsificación, cuyo diseño y desarrollo fueron descritos en el Trabajo de Investigación *Diseño y construcción de un dispositivo de emulsificación con membranas metálicas planas* (2009), y que ha sido el punto de partida para la investigación realizada en la presente Tesis Doctoral. El objetivo principal radica en conocer los mecanismos que gobiernan la formación de gotas, para controlar el tamaño y optimizarlo de cara a su paso de escala.

Asimismo, se utilizarán otros dispositivos para emulsificación con membranas a escala piloto, así como diferentes tipos membranas, que permitan realizar análisis comparativos.

Finalmente, se intentará confirmar la viabilidad de la emulsificación con membranas para alguna aplicación específica. La realización de estos últimos experimentos se programó durante las estancias realizadas por el doctorando en las Universidades de Loughborough (Reino Unido) y Wageningen (Países Bajos).

## CAPÍTULO 2

### EMULSIONES: PROPIEDADES Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN

2.1.	TIPOS DE EMULSIONES.....	7
2.2.	TENSIOACTIVOS.....	9
2.2.1.	Clasificación.....	9
2.2.2.	Propiedades.....	10
2.3.	PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.....	12
2.3.1.	Distribución de tamaños de gota (DTG).....	12
2.3.2.	Viscosidad.....	14
2.3.3.	Estabilidad.....	15
2.3.4.	Potencial Zeta.....	16
2.3.5.	Tensión superficial e interfacial.....	17
2.3.6.	Mojabilidad y ángulo de contacto.....	17
2.3.7.	Capilaridad.....	18
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES.....	19
2.4.1.	Determinación de la distribución de tamaños de gota (DTG).....	19
2.4.2.	Determinación de la viscosidad.....	20
2.4.3.	Determinación de la estabilidad.....	21
2.4.3.1.	<i>Dispositivo experimental</i> .....	21
2.4.3.2.	<i>Consideraciones teóricas sobre medidas ópticas de estabilidad</i> .....	22
2.5.	MÉTODOS CONVENCIONALES DE EMULSIFICACIÓN.....	23
2.5.1.	Agitación mecánica.....	23
2.5.2.	Dispositivos convencionales de emulsificación.....	26
2.6.	OTROS MÉTODOS DE EMULSIFICACIÓN.....	29





## 2.1. TIPOS DE EMULSIONES

Las emulsiones son dispersiones de gotas de un líquido en un segundo líquido inmiscible con el primero, que presentan una cierta estabilidad respecto a la coalescencia. Estas dispersiones son termodinámicamente inestables, por lo que es necesaria la adición de sustancias que impidan la aproximación y coalescencia de las gotas. Estos compuestos, conocidos como *emulsionantes*, *emulgentes* o *emulsificantes*, son normalmente sustancias tensioactivas.

Los líquidos que constituyen la emulsión se denominan de diferente manera en función de su distribución. Como se aprecia en la Fig.2.1, el líquido que se encuentra disgregado en forma de gotas se conoce como *fase dispersa*, *discontinua* o *interna (FD)*, mientras que el líquido matriz, en el seno del cual se encuentran dispersas dichas gotas, se denomina *fase continua* o *externa (FC)*. Una de estas fases es de naturaleza polar y suele identificarse con el agua ( $W = \text{water}$ ), mientras que la otra es de naturaleza no polar o poco polar y suele identificarse con el aceite ( $O = \text{oil}$ ). Aunque las emulsiones pueden no estar constituidas por estos líquidos concretos, son los que se utilizan en la nomenclatura anglosajona para clasificar las emulsiones. De esta manera, según la naturaleza de la FD y la FC se llega a establecer la siguiente clasificación, esquematizada en la Fig. 2.1:

- *Emulsiones aceite-en-agua (O/W)*. Son el tipo de emulsiones más habituales en la industria y en ellas la FD es un aceite o una sustancia hidrófoba (por ejemplo, glóbulos de grasa en la leche), incluida en una disolución acuosa con tensioactivos, que puede contener otros aditivos.
- *Emulsiones agua-en-aceite (W/O) o emulsiones inversas*. En este caso, la FC es una sustancia de tipo hidrófobo, como puede ser un aceite, en el que las gotas de disolución acuosa se encuentran dispersas. Otras variantes son la inclusión de partículas sólidas en el interior de la FC aceitosa, dando lugar a dispersiones sólido en aceite (S/O) o bien el uso de otra sustancia hidrófila diferente del agua como FD, por ejemplo etanol (emulsiones etanol-en-aceite E/O)
- *Emulsiones dobles*. Se trata de emulsiones con una mayor complejidad, ya que la FD es otra emulsión preparada previamente. Este tipo de emulsiones se aplica en la industria farmacéutica para la encapsulación e inclusión de principios activos. En función de la naturaleza de las fases, se puede hablar de emulsiones agua-aceite-agua (W/O/W), donde se dispersa una emulsión W/O en una fase acuosa, y emulsiones aceite-agua-aceite (O/W/O), en las que se dispersa una emulsión O/W en un aceite o líquido hidrófobo. También hay otras emulsiones, como S/O/W o E/O/W.

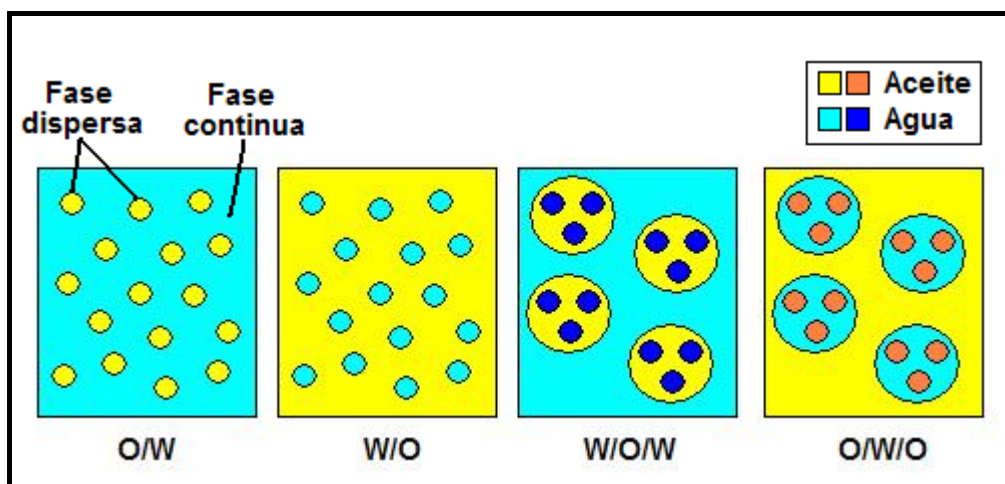


Figura 2.1. Tipos de emulsiones según la naturaleza de las fases

Aunque los sistemas descritos van a centrar la atención de la presente Tesis, conviene aclarar otros términos relacionados con las emulsiones, que aparecen en la bibliografía y se indican en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Terminología utilizada en emulsiones y otros sistemas dispersos

Término	Naturaleza	Tamaño	Características
Macroemulsión	Dispersión líquido-líquido	0.1-500 $\mu\text{m}$	Sedimentan por acción de la gravedad, según la ley de Stokes.
Miniemulsión	Dispersión líquido-líquido	10 nm	A pesar del pequeño tamaño medio de las gotas de fase dispersa, son emulsiones a todos los efectos.
Coloide	Partículas o gotas	<1 $\mu\text{m}$	Velocidad de sedimentación (Stokes) despreciable frente al movimiento browniano. No se separan por acción de la gravedad a no ser que se induzca la agregación de las partículas o gotas.
Micela	Agrupación de macromoléculas	1-10 nm	En su interior pueden incluir otro tipo de sustancias. Afinidad por el disolvente.
Microemulsión	Sistema tridimensional monofásico		Termodinámicamente estables. Red de micelas normales e inversas. Se comportan como una sola fase. Transparentes.

## 2.2. TENSIOACTIVOS

Los tensioactivos son sustancias que permiten modificar las propiedades interfaciales de un sistema, recibiendo, según la acción o el uso, diferentes nombres: jabón, detergente, emulsionante, dispersante, espumante, humectante, etc. La principal característica de estos compuestos es su naturaleza anfífila, es decir, la presencia simultánea en la misma molécula de un grupo **polar** de naturaleza hidrófila y de un grupo **no polar** o poco polar de naturaleza hidrófoba o lipófila. El grupo polar contiene heteroátomos, tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales de tipo alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., mientras que el grupo no polar está generalmente constituido por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede contener halógenos de manera ocasional. En determinados casos, la parte no polar puede estar constituida por una cadena de silicona o de polióxido de propileno.

### 2.2.1. Clasificación

En función de la forma en la que su parte polar se disocia en agua, los tensioactivos se pueden clasificar en [Clint, 1992]:

- *Tensioactivos aniónicos*, se disocian en un anión anfífilo y un catión (metal alcalino o amonio).
- *Tensioactivos catiónicos*, cuando la disociación da lugar a un catión orgánico anfífilo y a un anión (halogenuro).
- *Tensioactivos no iónicos*. A diferencia de los dos anteriores, no se ionizan en disolución porque la polaridad viene dada por grupos alcohol, fenol, éter o amida, en especial las cadenas poliéter (polióxido de etileno). El grupo hidrófobo suele ser un radical alquilo o alquilbenceno o bien un ácido graso de baja toxicidad. Estos tensioactivos presentan la ventaja frente a los aniónicos de ser menos sensibles a los electrolitos y, por tanto, se pueden usar en medios de salinidad elevada.
- *Tensioactivos anfóteros*, que combinan en la misma molécula los caracteres aniónico y catiónico. Un ejemplo de estos tensioactivos son los aminoácidos, las betaínas y los fosfolípidos. Suelen ser catiónicos a pH ácido y aniónicos a pH básico.

## 2.2.2. Propiedades

Los tensioactivos en disolución tienen capacidad para ubicarse en una interfase (*adsorción*) y para asociarse formando polímeros de agregación (*micelas*). Estas dos características determinan su comportamiento.

La adsorción del tensioactivo en la interfase es un fenómeno espontáneo que permite satisfacer su doble afinidad y, aunque se trata de un equilibrio (también hay desorción), éste se encuentra muy desplazado hacia la adsorción, por lo que la interfase no tarda en saturarse de tensioactivo, formándose una monocapa en la que la parte polar está siempre orientada hacia el fluido o sólido con mayor polaridad. Cuando se ha formado esta capa y se sigue aumentando la concentración de tensioactivo, las moléculas tienden a asociarse en forma de micelas, cuya estructura se muestra en la Fig.2.2.

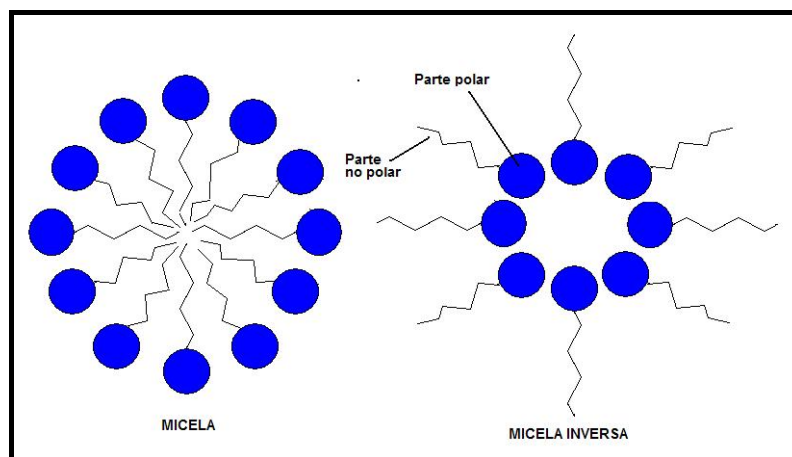


Figura 2.2. Estructura micelar de un tensioactivo en disolución

En estas estructuras (con frecuencia esféricas), las moléculas se orientan de manera que los grupos hidrófobos quedan aislados de la disolución acuosa. Esto sucede a partir de una determinada concentración de tensioactivo, denominada *concentración micelar crítica* (CMC). Debido a la presencia de esos grupos hidrófobos, las disoluciones micelares permiten solubilizar sustancias no polares o anfífilas, lo que es fundamental para la preparación de emulsiones.

Los tensioactivos adsorbidos sobre las gotas de fase dispersa modifican sus propiedades interfaciales y promueven fuerzas repulsivas entre ellas. Como estas fuerzas dependen del área interfacial, su intensidad será tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de la gota. Por este motivo, en la preparación de emulsiones se busca formar en un primer momento gotas de muy pequeño tamaño para que, una vez se adhieran los tensioactivos, la estabilidad sea mayor.

Con respecto al mecanismo de solubilización de compuestos no polares por las disoluciones de tensioactivos, se puede indicar que, si la concentración de tensioactivo es inferior a la CMC, la solubilidad del aditivo será similar a la que se

produce en agua pura, mientras que, si la concentración es superior a la CMC, aumentará de manera considerable. Se distinguen cuatro tipos de solubilización micelar, en función de la naturaleza del compuesto o aditivo, los cuales se indican en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Mecanismos de solubilización micelar

MECANISMO	CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO
Solubilización en el interior lipófilo de las micelas	Solubilización de aceites, hidrocarburos y otros compuestos no polares. Las micelas se hinchan y se convierten en microgotas, dando lugar a microemulsiones.
Comicelización	Solubilización de sustancias anfífilas (alcoholes) con formación de micelas mixtas que contienen tensioactivo y alcohol. Esta situación se da también con mezclas de dos o más tensioactivos diferentes.
Adsorción en la superficie	Se produce cuando la sustancia es insoluble, tanto en la parte externa (agua), como en la parte interna lipófila de la micela, por lo que se adsorbe en la superficie de la misma.
Formación de complejos con tensioactivos no iónicos	Las cadenas de la parte hidrófila de los tensioactivos no iónicos (polioxietileno) pueden llegar a formar complejos con algunos compuestos orgánicos.

Si la disolución micelar se diluye por debajo de su CMC, las sustancias que se encuentran solubilizadas en las micelas se liberan y se produce una separación de fases.

La naturaleza del tensioactivo determina el tipo de sistema que se puede formar, según la denominada **regla de Bancroft**, que afirma que *el líquido en el que el tensioactivo sea más soluble formará la fase continua* [Bancroft, 1913]. No obstante, esta regla deja de cumplirse cuando hay elevadas proporciones de fase interna.

La importancia del tensioactivo en el tipo de emulsión se confirma también mediante el balance hidrófilo-lipófilo (*escala HLB*) [Griffin, 1949; Griffin, 1954], que es una medida de la afinidad relativa del tensioactivo por las fases agua y aceite, cuyos valores dependen del carácter hidrófobo de la sustancia. Esta escala toma valores comprendidos entre 1, para sustancias poco polares (ácido oleico en el trabajo original), y 20, para sustancias polares (oleato sódico en el original), correspondiendo los valores intermedios al comportamiento de mezclas de ambos extremos con distintas proporciones.

El número HLB asignado a un emulsionante comercial es el que más se ajusta al comportamiento de la mezcla de referencia. Así, un valor bajo de HLB significa elevada solubilidad en disolventes no polares (tensioactivos hidrófobos o lipófilos), mientras que valores altos de HLB implican solubilidad elevada en

disolventes polares (tensioactivos hidrófilos o lipófilos). Para formular una emulsión O/W, se utiliza un tensioactivo que sea soluble en agua (elevado HLB), mientras que para formular una emulsión W/O se usa un tensioactivo soluble en aceite (bajo HLB). No obstante, el valor HLB es un indicador de las características emulsionantes, pero no de la eficacia de un tensioactivo. Aunque la escala HLB no tiene en cuenta otras variables de formulación, como la temperatura, el contenido en sales del agua o el tipo de aceite, se ha utilizado y todavía se emplea mucho en la práctica, probablemente debido a su gran sencillez y a que constituye un excelente método de comparación entre sistemas semejantes, por ejemplo tensioactivos de una misma familia. La escala HLB clasifica a los tensioactivos según su estructura química, facilitando su comparación con la estructura química de lo que se desea emulsionar [Gutiérrez, 2011]. Si se usa una mezcla de tensioactivos, el valor HLB de la mezcla es la media ponderada de los valores HLB de todos ellos.

## 2.3. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

### 2.3.1. Distribución de tamaños de gota (DTG)

Se trata de la principal propiedad de las emulsiones a la que se hace referencia en esta Tesis Doctoral y determina en muchos casos las aplicaciones del producto. Se expresa gráficamente representando los diferentes tamaños ( $D_j$ ) y el porcentaje (en volumen o en número) de gotas asociadas a cada uno de ellos. Cuando esta distribución presenta un valor máximo para un determinado tamaño o para un intervalo estrecho de éstos, se dice que es *monodispersa*. Si por el contrario se observan varios picos, se dice que es *polidispersa*. Para el primero de los casos (predominio de un determinado tamaño de gota) es muy útil caracterizar estas distribuciones con un único valor numérico [Bueno de las Heras, 2002]:

- *Diámetro medio en volumen ( $D_{[4,3]}$ )*. Corresponde al diámetro de la esfera cuyo volumen es equivalente al de la gota, como se indica en la siguiente ecuación:

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum_{j=1}^n n_j D_j^4}{\sum_{j=1}^n n_j D_j^3} \quad (2.1)$$

en la que  $n_j$  representa el número de gotas de diámetro igual a  $D_j$ . Este parámetro resulta poco representativo en emulsiones polidispersas con una pequeña proporción de gotas de gran tamaño, ya que el valor obtenido puede ser muy diferente de los tamaños de gota presentes en la distribución.

- *Diámetro medio en superficie o diámetro de Sauter ( $D_{[3,2]}$ )*. Se trata del diámetro de la esfera cuya área superficial es equivalente a la de la gota, tal como se indica en la Ec. (2.1).

$$D_{[3,2]} = \frac{\sum_{j=1}^n n_j D_j^3}{\sum_{j=1}^n n_j D_j^2} \quad (2.2)$$

- *Diámetros de distribución en volumen*. Estos diámetros se aplican a DTGs expresadas en porcentaje en volumen y representan el tamaño de gota por debajo del cual se encuentra la correspondiente proporción del volumen total. Por ejemplo, el diámetro del 50% ( $D_{50}$ ) representa aquel tamaño de gota por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen total de fase dispersa. De manera análoga se definen el  $D_{10}$  y el  $D_{90}$  para porcentajes del 10% y 90%, respectivamente. Para una emulsión monodispersa, el  $D_{50}$  es un parámetro representativo del tamaño de gota y es menos sensible que  $D_{[4,3]}$  a la presencia de pequeñas proporciones de gotas grandes.

Estos parámetros permiten caracterizar el tamaño de las gotas, ya que se puede suponer que la mayoría de las gotas de FD en las emulsiones presentan forma esférica.

La amplitud de la DTG es un indicador de la monodispersividad de la emulsión, de manera que cuanto más estrecha sea, mayor es la probabilidad de que una gota tenga el valor medio. El parámetro utilizado para expresar la amplitud de la DTG depende en muchos casos de la técnica de medida. Un parámetro muy habitual es el *span*, definido según la Ec. (2.3), que se utiliza para DTGs expresadas en porcentaje en volumen.

$$\text{span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (2.3)$$

Cuanto más estrecha sea la DTG, más próximos estarán  $D_{10}$  y  $D_{90}$ , lo que indica que el valor de *span* será menor. Otro parámetro para determinar la amplitud de la DTG surge del análisis estadístico, que suele realizarse cuando se utiliza el análisis de imagen con micrografías de emulsiones. En este caso se utiliza el *coeficiente de variación (CV)*, definido en la forma siguiente:

$$CV = \frac{\sigma_D}{D_g} \times 100 \quad (2.4)$$

El CV es un parámetro estadístico típico que depende del diámetro de gota promedio ( $\bar{D}_g$ ) y de la desviación estándar ( $\sigma_D$ )

### 2.3.2. Viscosidad

Si sobre un líquido en un plano horizontal (x) se aplica una fuerza que hace que se deslice la capa superior, se produce una transferencia de cantidad de movimiento en el plano vertical (y), lo que provoca que cada una de las capas de líquido que se encuentran bajo la más superficial sean arrastradas con una cierta velocidad ( $v_x$ ) inferior a la de la capa inmediatamente superior a cada una de ellas. De esta manera, se desarrolla un perfil de velocidades que finalmente alcanza un estado estacionario y permanece así, siempre que se siga aplicando la misma fuerza sobre la capa superior en la dirección horizontal. La fuerza por unidad de superficie, que da lugar al transporte de cantidad de movimiento, se denomina *esfuerzo cortante* ( $\tau$ ), y se encuentra relacionado con el gradiente de velocidades mediante la ley de Newton:

$$\tau = -\mu \frac{dv_x}{dy} = \mu \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

La constante de proporcionalidad  $\mu$  de la Ec. (2.5) se denomina *viscosidad dinámica* del fluido y es una propiedad física que depende de la temperatura y en menor medida de la presión. Con frecuencia resulta útil la relación entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido,  $\mu/\rho = \nu$ , propiedad denominada *viscosidad cinemática* [McCabe *et al*, 2004] y cuyo valor no varía tanto con la temperatura. El gradiente de velocidad se conoce en muchos casos como *velocidad de cizallamiento* o *shear rate* ( $\dot{\gamma}$ )

Si en un fluido el esfuerzo cortante y la velocidad de cizallamiento guardan una relación lineal, como indica la Ec. (2.5), el fluido se denomina *newtoniano* y su viscosidad dinámica es independiente del esfuerzo cortante. Este comportamiento se da en algunos gases o líquidos de bajo peso molecular (agua, por ejemplo). Sin embargo, existen muchos fluidos para los que la viscosidad varía con el esfuerzo aplicado (comportamiento no newtoniano). En este sentido, las emulsiones suelen presentar un comportamiento pseudoplástico, que se caracteriza porque la viscosidad dinámica disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento. La viscosidad de una emulsión depende de parámetros, como la viscosidad de la FC y la FD, el tamaño medio y DTG, la proporción volumétrica de FD y la formulación. En general, la viscosidad de la emulsión está muy influida por la viscosidad de la FC, y suele ser elevada con proporciones altas de FD y tamaños de gota pequeños.



### 2.3.3. Estabilidad

Con el paso del tiempo, una emulsión se separa en dos fases debido a su propia inestabilidad termodinámica. La desestabilización lleva consigo la aparición de un gradiente de concentración de gotas de FD en el seno de la FC, que se desplazan bajo la acción de la gravedad, de una fuerza centrífuga o bien de campos eléctricos. En el caso de emulsiones O/W, se produce un ascenso de las gotas de aceite hacia la superficie, donde se van acumulando. Este fenómeno se denomina *decantación* o *cremado* (*creaming*) y se puede apreciar en la fotografía mostrada en la Fig.2.3.



Figura 2.3. Fotografía de tres emulsiones, una estable (color blanco) y dos desestabilizadas

Al principio la emulsión presenta un aspecto homogéneo: sin embargo, las gotas van desplazándose hacia la parte superior, debido a la diferencia de densidad entre la FD ( $\rho_d$ ) y la FC ( $\rho_c$ ), con una velocidad ( $v_{st}$ ) que depende del diámetro de la gota ( $D_g$ ), de la viscosidad de la FC ( $\mu_c$ ) y de la aceleración de la gravedad ( $g$ ). Según la ley de Stokes y en ausencia de interacción con otras gotas, se cumple que:

$$v_{st} = \frac{D_g^2 g (\rho_c - \rho_d)}{18 \mu_c} \quad (2.6)$$

Debido al desplazamiento de las gotas, se observa una variación de la DTG y de las propiedades de la emulsión en función de la altura. De esta manera, las gotas más grandes se sitúan en la parte superior. La decantación se ve además favorecida por la coalescencia de las gotas. Finalmente, se aprecia una capa superior de FD, que puede incluir pequeños volúmenes de FC, una capa intermedia con una DTG similar a la de la emulsión inicial y una capa inferior de FC sin FD.

A pesar de que las emulsiones son termodinámicamente inestables, se puede conseguir una cierta estabilidad cinética gracias a interacciones de tipo electrostático o estérico provocadas por la adición de tensioactivos de elevado peso molecular o de polímeros, los cuales se adsorben sobre las gotas retrasando el proceso de desestabilización.

La estabilidad de una dispersión se puede evaluar mediante la teoría DLVO [Derjaguin & Landau, 1941; Verwey & Overbeek, 1948]. Según esta teoría se considera que, cuando se acercan dos interfases, la fuerza resultante es la combinación de las fuerzas atractivas de Van der Waals, las fuerzas de repulsión eléctrica y la fuerza de repulsión de contacto, que aparece cuando la distancia es esencialmente cero, aunque también pueden producirse interacciones estéricas repulsivas. Cuando se aplica la teoría DLVO a dos partículas, la variación de cada una de estas fuerzas con la distancia es muy diferente. Para una emulsión es necesario tener en cuenta las interacciones con todas las gotas, lo que requiere un cálculo integral de las fuerzas que depende de la geometría del sistema. Por otra parte, la teoría DLVO calcula la energía de interacción debida a fuerzas electrostáticas y de presión, pero no tiene en cuenta las interacciones estéricas.

### 2.3.4. Potencial Zeta

En una emulsión, los tensioactivos proporcionan a las gotas de FD una carga superficial que influye en gran medida sobre la distribución de iones a su alrededor. Este exceso de carga en la interfase genera una diferencia de potencial a ambos lados de la misma, lo que provoca la atracción de iones de signo opuesto (contra-iones) y su consiguiente adhesión a la interfase, dando lugar a una capa denominada *capa fija* o *capa de Stern*. En la parte exterior de esta capa se sitúan contra-iones e iones de igual signo (co-iones), dando lugar a la *capa difusa*. Estas dos capas constituyen la *doble capa eléctrica*, que se muestra en la Fig.2.4, donde también se muestra la distribución de potencial eléctrico para una interfase plana líquido-líquido. El potencial eléctrico de la superficie de la gota (incluyendo las moléculas de tensioactivo) se denomina *potencial de superficie* ( $\psi^0$ ) o *potencial de Nernst*.

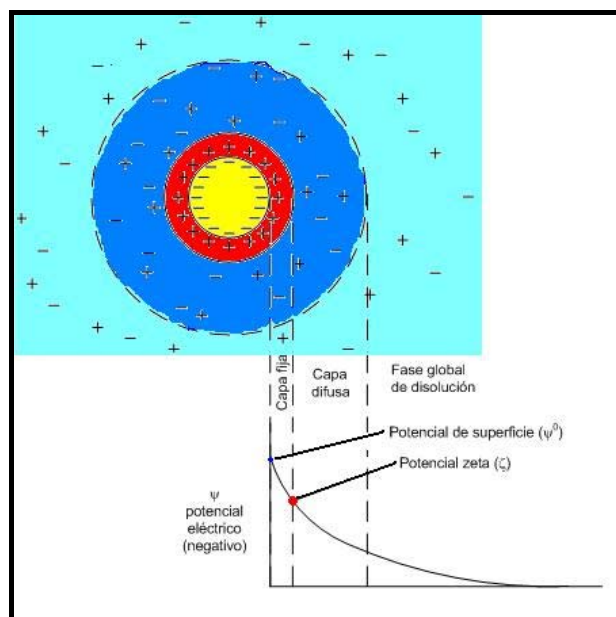


Figura 2.4. Doble capa eléctrica y distribución de potencial eléctrico alrededor de una gota en una emulsión

Debido a la naturaleza de esta doble capa, cuando una gota se desplaza en la FC arrastra consigo la capa fija, provocando un corte en su plano exterior. El potencial eléctrico en este plano entre la capa fija y la difusa se conoce como *potencial zeta* ( $\zeta$ ) [Hunter, 1981]. El potencial zeta permite medir las fuerzas netas entre las gotas y, por tanto, proporciona información sobre la estabilidad de la emulsión.

### 2.3.5. Tensión superficial e interfacial

Las moléculas de un líquido se atraen entre sí y, en el seno del mismo, las fuerzas atractivas son iguales en todas direcciones. Sin embargo, esto no sucede en la superficie del líquido, ya que no hay moléculas de líquido en la parte superior que ejerzan su fuerza atractiva, por lo que tiene lugar una situación de falta de equilibrio que provoca la existencia de una energía libre de superficie. Este exceso de energía en la interfase entre dos fluidos se puede expresar como una fuerza por unidad de longitud, denominada *tensión superficial*, si uno de los fluidos es un gas, y *tensión interfacial*, si ambos fluidos son líquidos. La tensión superficial o interfacial permite cuantificar la energía de cohesión en una interfase. Por tanto, cualquier factor que haga disminuir la fuerza de interacción entre las moléculas de un líquido en una interfase reducirá la tensión superficial o interfacial. Existen diversos factores capaces de alterar la tensión superficial e interfacial, como la temperatura y, en especial, la presencia de tensioactivos.

Los tensioactivos permiten reducir la tensión superficial de un líquido y, por tanto, ayudan a la formación de emulsiones. De esta manera, a medida que se va añadiendo tensioactivo se va reduciendo la tensión superficial, ya que parte de las moléculas del mismo van depositándose en la interfase aire-líquido debido a su carácter anfífilo. Sin embargo, se llega a un punto (CMC) en el cual toda la interfase se cubre de forma que la tensión superficial no puede reducirse más, permaneciendo constante independientemente de la cantidad de tensioactivo añadido [Cambiella, 2007]. El tensioactivo añadido por encima de la CMC, se agrupa en el interior del líquido formando micelas.

### 2.3.6. Mojabilidad y ángulo de contacto

En los sistemas de tres fases, se producen interacciones en las interfases entre cada par de ellas, como en el caso de una gota de líquido depositada sobre un sólido en presencia de aire (dos fluidos y un sólido) que se muestra en la Fig.2.5.

La *mojabilidad* es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido y se expresa de manera cuantitativa mediante el *ángulo de contacto* ( $\theta$ ).

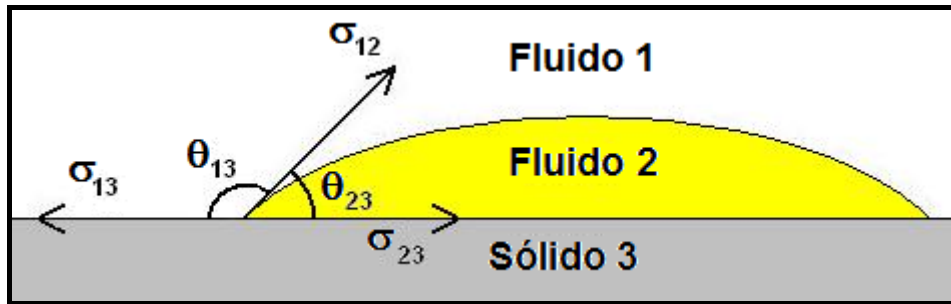


Figura 2.5. Tensiones interfaciales y ángulos de contacto entre dos fluidos y una superficie sólida plana

Cada una de las tres interfases presenta una energía de cohesión determinada, de manera que se produce un equilibrio de fuerzas, que se puede expresar mediante la *ecuación de Young-Dupré*, si la superficie es plana:

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \theta_{23} \quad (2.7)$$

Los valores de  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  y  $\sigma_{23}$  hacen referencia a las energías en las interfases sólido-fluido1, sólido-fluido2 y fluido1-fluido2; mientras que  $\theta_{23}$  es el ángulo de contacto entre el fluido 2 y el sólido. Cuanto menor sea este ángulo, mayor será la afinidad del fluido 2 por el sólido y, por tanto, con mayor facilidad lo moja. Si  $\theta_{23}$  es mayor que  $90^\circ$ , entonces el fluido 1 es el que tiene mayor afinidad por el sólido. Si uno de los fluidos es aire, el ángulo de contacto permite cuantificar si el otro fluido moja al sólido ( $\theta_{23} < 90^\circ$ ) o no ( $\theta_{23} > 90^\circ$ ).

### 2.3.7. Capilaridad

Cuando un fluido está contenido en un tubo cilíndrico de diámetro muy pequeño, Fig.2.6, las interacciones del fluido con la pared del tubo alteran la forma de la interfase con el aire, según un fenómeno similar al descrito en el Apartado 2.3.6.

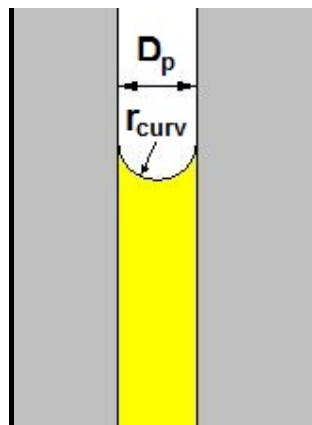


Figura 2.6. Esquema del fenómeno de capilaridad

Si el tubo es suficientemente pequeño, la diferencia de presión producida por la diferencia de altura es despreciable y la interfase adopta una cierta curvatura. Esto implica la existencia de una diferencia de presión a ambos lados de la interfase, que se expresa mediante la *ecuación de Laplace*:

$$\Delta P_{\text{Lap}} = \frac{2\sigma}{r_{\text{curv}}} \quad (2.8)$$

Esta expresión es válida cuando la superficie es una esfera de radio  $r_{\text{curv}}$ , siendo  $\sigma$  la tensión interfacial entre los dos fluidos presentes en el tubo (o tensión superficial si uno de ellos es aire). En el flujo de fluidos a través de medios porosos con canales estrechos, como es el caso de las membranas, la presión es un parámetro importante, por lo que se ha de tener en cuenta la capilaridad.

## **2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES**

### **2.4.1. Determinación de la distribución de tamaños de gota (DTG)**

La propiedad de las emulsiones que centra los experimentos de la presente Tesis Doctoral es la DTG. Esta característica se ha determinado mediante difracción de radiación láser con el equipo Malvern Mastersizer S de banco largo (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), mostrado en la Fig.2.7.



*Figura 2.7. Equipo Malvern Mastersizer S de banco largo*

La muestra de emulsión se bombea desde la unidad de dispersión a una cámara situada junto a la lente. Un haz de radiación láser incide sobre la muestra y tiene lugar la difracción con un cierto ángulo, correspondiente a un tamaño de gota determinado. Tras varias medidas, el equipo cuantifica la cantidad de radiación difractada correspondiente a cada tamaño de gota y lo muestra como una DTG. Los datos se expresan en función de su distribución en volumen.

Se utiliza una unidad de dispersión de muestra de pequeño volumen, cuya velocidad se ajusta a 1500 rpm y, sobre la celda de flujo, se instala la lente 300RF, a la que corresponde un intervalo de medida comprendido entre 0.05 y 880  $\mu\text{m}$ . En las determinaciones realizadas, la unidad contiene agua destilada (aproximadamente 100 mL) en la cual se diluye la muestra de emulsión, que se añade lentamente hasta alcanzar una obscuración mínima de un 10%.

El equipo proporciona los resultados en forma de tabla, en la que se indican los diámetros equivalentes, lo que hace que la amplitud de la DTG se exprese en forma de span, Ec. (2.3). En todos los experimentos realizados en la Universidad de Oviedo, se ha determinado la DTG con este equipo. Sin embargo, la DTG de varios de los experimentos descritos en el Capítulo 6 de esta Memoria se ha obtenido mediante análisis de imagen.

#### **2.4.2. Determinación de la viscosidad**

Esta propiedad se determina utilizando un reómetro Haake RheoStress RS50 rotacional, mostrado en la Fig.2.8.



*Figura 2.8. Reómetro Haake RheoStress RS50*

El equipo dispone de un sistema de medida tipo Searle y puede controlar el esfuerzo cortante y la velocidad de cizallamiento. En las medidas realizadas en la presente Tesis Doctoral, se emplea un sensor de platos paralelos con superficie serrada, de 35 mm de diámetro y una separación entre platos de 1 mm. La muestra se coloca sobre el plato inferior (fijo) y se ajusta la distancia entre los platos, de manera que se cubra totalmente el espacio existente entre ambos.

Posteriormente, se inicia la medida, cuando el rotor conectado al plato superior comienza a girar variando los parámetros programados, de manera que se van generando datos de propiedades reológicas, que se recogen y analizan con el correspondiente software (Rheowin 350). Las medidas se realizan a 25°C, variando la velocidad de cizallamiento entre 0 y 200 s<sup>-1</sup>. Se obtiene la representación del esfuerzo cortante frente a la velocidad de cizallamiento, cuya pendiente se corresponde con el valor de la viscosidad dinámica.

### **2.4.3. Determinación de la estabilidad**

#### **2.4.3.1. *Dispositivo experimental***

Para determinar la estabilidad de las emulsiones frente a la separación de fases, se emplea el equipo Turbiscan Lab Expert (Formulacion, Francia), mostrado en la Fig.2.9, y cuyo funcionamiento se basa en la difracción de luz que tiene lugar cuando una suspensión o emulsión es atravesada por un haz de luz infrarroja ( $\lambda = 880$  nm). El equipo dispone de una estación de envejecimiento AGS que permite realizar el análisis simultáneo de varias muestras a distintas temperaturas.



*Figura 2.9. Turbiscan Lab Expert y estación de envejecimiento AGS*

Este equipo analiza, tanto la transmisión (sensores a 180°), como la retrodispersión (*backscattering*), a 135°, de un haz incidente de fotones. Así, se requieren 20 mL de muestra, que se introducen en una celda cilíndrica de cristal, alcanzando una altura en la misma de unos 40 mm. Una vez iniciado el ensayo, se produce el barrido periódico de la muestra, desde la base hasta la parte superior de la celda, obteniéndose los perfiles de luz transmitida y difractada en función de la altura de la muestra y con isolíneas de tiempo. Los datos de transmisión y retrodispersión de luz se expresan en tanto por ciento respecto a los valores obtenidos en el análisis de dos muestras patrón: una suspensión monodispersa de partículas de látex y una emulsión de aceite de silicona [Mengual *et al*, 1999].

#### 2.4.3.2. Consideraciones teóricas sobre medidas ópticas de estabilidad

A partir de los datos de transmisión y retrodispersión y mediante la aplicación de la teoría Mie [Mie, 1908], el software del equipo (Turbiscan Lab Expert) permite el cálculo de distintos parámetros para la evaluación de la estabilidad de las emulsiones. Un ejemplo es la altura de las capas de distinta turbidez que aparecen en la emulsión o la velocidad de decantación de las gotas de FD.

De los datos de transmisión de luz se puede extraer información sobre la variación del tamaño de gota de la emulsión y de la concentración de FD. Se define como *camino medio libre de fotones* ( $l$ ), a la distancia media que recorren los fotones antes de sufrir un fenómeno de esparcimiento. El equipo permite medir el flujo de luz transmitida (expresada como transmitancia) a partir de los fotones que atraviesan la celda con la muestra sin desviarse, de manera que el parámetro  $l$  se puede determinar mediante la ecuación de Lambert-Beer, si se conoce el radio interno de la celda ( $r_i$ ) y la transmitancia de la FC ( $Tr_0$ ).

$$Tr = Tr_0 \exp\left(-\frac{2r_i}{l}\right) \quad (2.9)$$

Asimismo,  $l$  está relacionado con el tamaño de gota ( $D_g$ ) y con la fracción volumétrica de FD ( $\phi$ ) a través de la Ec. (2.10) [Mengual *et al*, 1999], donde  $Q_s$  es el factor de eficacia de esparcimiento, un parámetro óptico dado por la teoría de Mie [Mie, 1908].

$$l(D_g, \phi) = \frac{2D_g}{3\phi Q_s} \quad (2.10)$$

Existe un valor crítico a partir del cual cambia el comportamiento de la transmisión con el diámetro de gota. Por debajo de ese tamaño, la disminución de la transmisión supone un incremento del tamaño de gota; comportándose de manera opuesta para tamaños de gota superiores al valor crítico, que depende de los índices de refracción de ambas fases. No obstante, para la fracción volumétrica existe un valor máximo a partir del cual la opacidad de la emulsión no permite la transmisión de radiación a través de la muestra, con lo que es necesario utilizar los perfiles de retrodispersión para analizar la estabilidad.

La retrodispersión de luz es algo más compleja, ya que consta de dos componentes: retrodispersión de fotones de corto recorrido, que se sitúa en la parte central donde los fotones se dispersan poco, y retrodispersión de fotones de largo recorrido, que se sitúa en la parte periférica y se caracteriza por la elevada dispersión de los fotones. De manera análoga al parámetro  $l$ , se define el *camino libre medio de transporte de fotones* ( $l^*$ ) como la distancia recorrida por los fotones cuando se independizan de su trayectoria inicial, es decir, la distancia tras la cual la



dirección de la luz se vuelve aleatoria. El Turbiscan analiza la parte central de la celda, que tiene un radio de  $4l^*$ , de manera que el flujo de retrodispersión (BS) se puede relacionar con  $l^*$  mediante la siguiente ecuación:

$$BS \approx \frac{1}{\sqrt{l^*}} \quad (2.11)$$

De manera análoga a como sucedía con la transmisión, la retrodispersión puede relacionarse con el diámetro de las gotas de FD y la fracción volumétrica mediante la Ec. (2.12), donde  $g_a$  es el factor de asimetría, otro parámetro óptico de la teoría de Mie [Mie, 1908].

$$I^*(D_g, \phi) = \frac{2D_g}{3\phi(1-g_a)Q_s} \quad (2.12)$$

Por tanto, a partir de los perfiles de retrodispersión, conociendo los índices de refracción de ambas fases y  $D_g$  o  $\phi$ , se puede determinar el parámetro restante. Como en el caso de la transmisión, tiene lugar un cambio en el comportamiento de los perfiles de retrodispersión en las proximidades de la longitud de onda del haz incidente ( $0.88 \mu\text{m}$ ), de manera que para tamaños de gota inferiores, un incremento de la retrodispersión equivale a un aumento del tamaño, mientras que para valores superiores, el aumento del tamaño se manifiesta como una disminución de la retrodispersión. El comportamiento es similar desde el punto de vista de la fracción volumétrica, existiendo un valor de saturación por encima del cual (concentraciones elevadas) las gotas están muy juntas, se organizan espacialmente y aparecen interferencias debidas a la luz dispersada por otras gotas, lo que origina un incremento de  $l^*$  y una disminución de la retrodispersión. Existe también una fracción volumétrica crítica por debajo de la cual los fotones empiezan a transmitirse (régimen de transmitancia), de manera que los datos de retrodispersión no son representativos y se debería usar sólo el perfil de transmisión. Entre ambos valores (crítico y de saturación) el incremento de retrodispersión supone un incremento de la fracción volumétrica.

## 2.5. MÉTODOS CONVENCIONALES DE EMULSIFICACIÓN

### 2.5.1. Agitación mecánica

La agitación mecánica es el método más simple para preparar emulsiones de diferentes tipos. Generalmente, se realiza en un tanque cilíndrico, en donde se hace girar un rodete, cuya forma y diseño da lugar a un determinado patrón de flujo del líquido en el interior de tanque. Cuando dos líquidos inmiscibles y de diferente densidad, que serán posteriormente la FD y FC de la emulsión, se someten a agitación, la interfase que los separa se ve sometida a cierta inestabilidad, provocada por las corrientes que genera el rodete. En primer lugar, se forman

perturbaciones cilíndricas de la FD, que penetran en la capa de FC y que con el tiempo crecen hasta formar hilos finos, lo que provoca que los glóbulos se dividan en gotas finas. La disgregación de los glóbulos de FD en gotas puede tener lugar mediante deformación de la superficie (irregularidades a partir de las cuales se forman gotas), estiramiento (formación de un cilindro que genera dos gotas) y aplanamiento de la gota (formación de un disco que se rompe en múltiples gotas pequeñas). Estos mecanismos se esquematizan en la Fig.2.10.

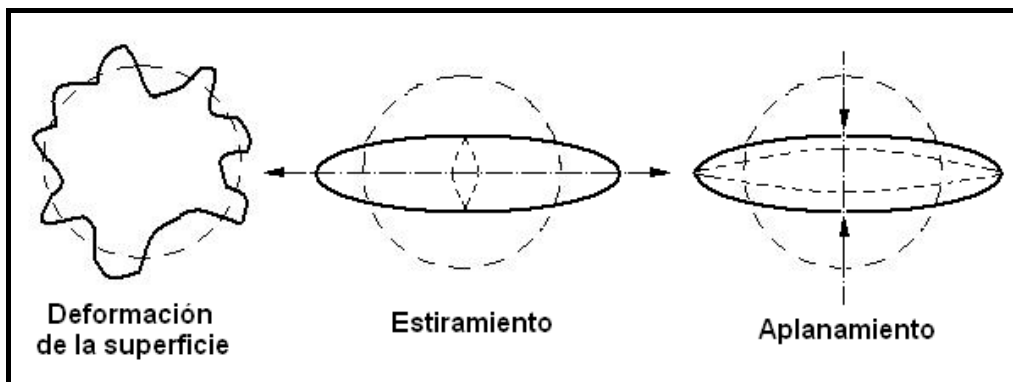


Figura 2.10. Mecanismos de rotura de los glóbulos de fase dispersa durante la preparación de una emulsión mediante agitación mecánica

Las gotas se deforman como consecuencia del esfuerzo cortante, pero debido a la tensión interfacial la gota se rompe para adoptar una forma más compacta. Por tanto, la mayor rotura de gotas se produce en las zonas con mayor esfuerzo cortante, aunque también puede tener lugar la agregación de las gotas en flujo turbulento por efecto de la colisión [Sterbacek & Tausk, 1965]. Como consecuencia de estos efectos contrapuestos, se llega a un estado estacionario en el que se forma una emulsión con un determinado tamaño de gota y cuyas características dependerán de la naturaleza de ambos líquidos y de las condiciones hidrodinámicas. Los principales factores de influencia sobre las características de la emulsión obtenida mediante agitación convencional se indican en la Tabla 2.3.

A nivel industrial, los agitadores tipo rotor-estator (Fig.2.11A) son los que proporcionan emulsiones con menor tamaño de gota. Constan de un dispositivo rotatorio (rotor) rodeado por una carcasa estática, ambos con dientes de sierra, a través de los cuales pasa el fluido y tiene lugar la rotura de las gotas de FD. La distancia entre el rotor y el estator puede reducirse, de manera que se incremente el esfuerzo cortante y se consigan gotas de menor tamaño.

Tabla 2.3. Principales factores de influencia en emulsificación mediante agitación mecánica

FACTOR	CARACTERÍSTICAS
<b>Tipo de agitador</b>	<p>La geometría del agitador determina el patrón de flujo. Si los patrones de flujo son diferentes la mezcla de líquidos es distinta.</p> <p>Con agitadores convencionales (turbinas o hélices) la mayor parte de la energía mecánica se emplea en hacer circular el líquido.</p> <p>Los agitadores rotor-estator producen un elevado esfuerzo cortante y son adecuados para preparar emulsiones.</p> <p>Para incrementar la eficacia, la relación entre los valores de los diámetros del agitador y del tanque ha de encontrarse en el intervalo comprendido entre 1:9 y 1:3, en función de las características del agitador [Holland &amp; Chapman, 1966].</p>
<b>Velocidad de rotación del agitador (N)</b>	<p>A mayor N, mayor esfuerzo cortante y menor tamaño de gota. Se estima que sigue una curva decreciente de tipo potencial, con exponente entre -1 y -2 [Holland &amp; Chapman, 1966].</p> <p>La componente radial de la velocidad del líquido varía exponencialmente con la distancia al agitador y disminuye de manera drástica en las inmediaciones de la pared, debido al choque y al arrastre de las capas de líquido, lo que influye en el esfuerzo cortante y en el tamaño de gota.</p> <p>A N elevadas con líquidos newtonianos de baja viscosidad, se produce la formación de un vórtice (depresión en el nivel del líquido en las inmediaciones del eje), como se observa en la Fig.2.11B. Este fenómeno provoca que el flujo de líquido sea principalmente circular con predominio de la componente tangencial de la velocidad, lo que perjudica la mezcla de los líquidos.</p>
<b>Viscosidad (<math>\mu</math>)</b>	<p>La viscosidad, tanto de la FC como de la FD, tiene una influencia directa en el régimen de flujo, así como en la potencia que es necesario aportar al fluido y, por tanto, en el tipo de agitador más adecuado.</p> <p>La relación de viscosidades de las fases afecta a la forma en la que se genera la interfase, dando lugar a un valor óptimo [Grace, 1982].</p>
<b>Tensión interfacial (<math>\sigma</math>)</b>	<p>Cuanto menor sea la tensión interfacial más fácil será la rotura de la superficie y más pequeñas serán las gotas. Se reduce normalmente mediante la adición de tensioactivo.</p>

Cuando la operación tiene lugar en continuo, en primer lugar se introduce la FC al tanque y se le va añadiendo la FD. Si la densidad de la FC es mayor, la FD se añade por la parte inferior del tanque para aprovechar la fuerza de flotación, mientras que, si la FD es la que tiene mayor densidad, se añade por la parte superior del tanque [Sterbacek & Tausk, 1965].

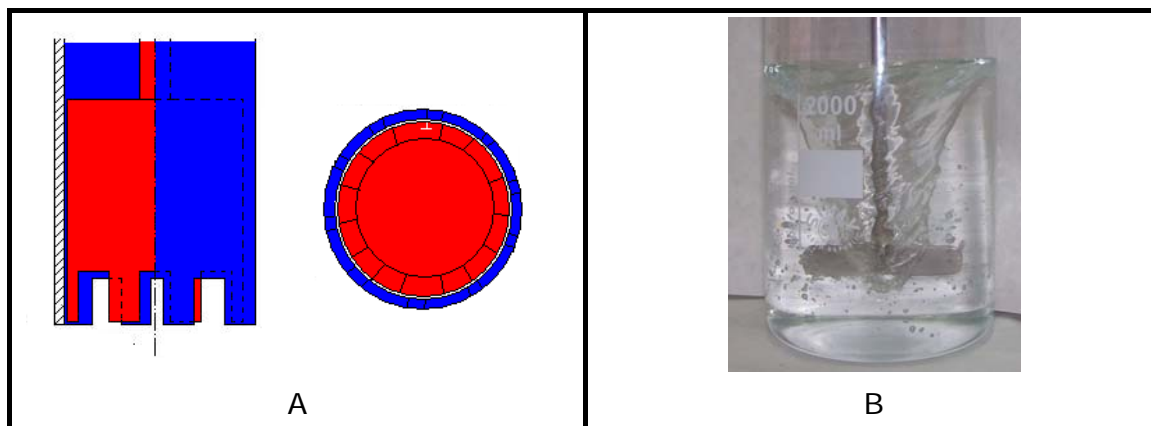


Figura 2.11. Esquema de un agitador con dientes de sierra (A) y formación del vórtice (B)

### 2.5.2. Dispositivos convencionales de emulsificación

Los métodos convencionales de emulsificación (homogeneizadores de alta presión, sistemas rotor-estator, molinos coloidales, ultrasonidos y microfluidizadores) tienen un fundamento mecánico y se basan en la aplicación de un esfuerzo cortante elevado que provoca la deformación de la interfase, similar a la indicada para la emulsificación mediante agitación mecánica. En general, los homogeneizadores y molinos coloidales permiten producir emulsiones a partir de dispersiones ya existentes de gotas grandes, como se muestra en la Fig.2.12.

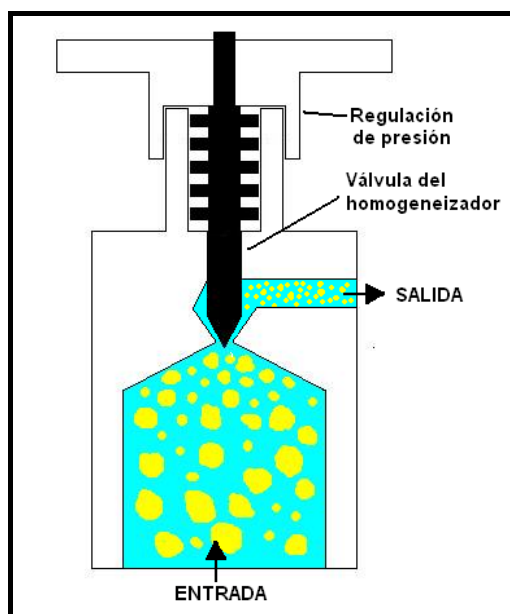


Figura 2.12. Esquema del funcionamiento de un homogeneizador de alta presión

Un método más sofisticado para la preparación de emulsiones consiste en la aplicación de ultrasonidos. Los ultrasonidos son ondas cuya frecuencia se encuentra por encima del umbral de audición (15-20 kHz) y, por tanto, no son perceptibles por el oído humano.

En la Tabla 2.4 se resumen las principales características de los métodos convencionales de emulsificación.

Tabla 2.4. Principales características de los dispositivos convencionales de emulsificación

EQUIPO	CARACTERÍSTICAS
<b>Homogeneizadores</b>	<p>Compresión al pasar por una sección de área reducida, con la ayuda de un pistón, con aumento de la velocidad del fluido y elevado esfuerzo cortante para disminuir el tamaño de gota de la FD.</p> <p>Elevado grado de disipación de energía con dependencia lineal entre el consumo y la producción.</p> <p>Incremento de la producción mediante disposición en paralelo.</p> <p>Otros diseños mediante el choque de dos chorros de diferentes componentes, con rotura de fases por efecto de la turbulencia y la cavitación.</p> <p>Preparación de emulsiones con una viscosidad no muy elevada y emulsiones técnicas en la industria alimentaria, láctea y fitosanitaria.</p>
<b>Molinos coloidales</b>	<p>Parte móvil (rotor) que gira a velocidad muy elevada y está incluida dentro de una estructura fija (estator). La distancia entre el rotor y el estator se puede ajustar en función del tamaño de gota deseado.</p> <p>La dispersión de gotas gruesas pasa por el estrecho espacio entre estator y rotor, de forma que la FD se somete a una elevada fuerza centrífuga. El gran esfuerzo cortante provoca la desestabilización y rotura de las gotas gruesas de FD.</p> <p>Diferentes diseños en función de la producción requerida y de la forma de alimentación de la dispersión al molino: horizontales (para líquidos) y verticales (para pastas).</p>
<b>Sistemas ultrasónicos</b>	<p>Reducción del tamaño de gotas de las dispersiones gruesas, con inyección de la dispersión a través de una boquilla, para entrar en contacto con el cristal.</p> <p>Frecuencias de 40 - 100 kHz.</p> <p>Basados en el efecto piezoeléctrico: un cristal en resonancia genera ondas ultrasónicas que provocan una inestabilidad en las gotas, la cual depende de la amplitud de la onda y hace que se formen gotas de diámetro igual a una fracción de la longitud de onda.</p> <p>Consumo energético bajo.</p> <p>Se pueden conseguir emulsiones con un tamaño de gota &lt;100 µm.</p>

Las principales desventajas de los procesos de emulsificación que utilizan homogeneizadores y sistemas rotor-estator son las siguientes [Williams *et al*, 1998]:

- *Control de la DTG y del tamaño medio de las gotas.* En este tipo de dispositivos a pesar de que se puede llegar al tamaño medio de gota deseado, la DTG suele ser ancha, lo que reduce la calidad de las emulsiones obtenidas. Por otro lado, el tamaño de gota nunca va a ser inferior a 100 nm, debido a que el esfuerzo cortante resulta insuficiente para ello [Mason *et al*, 2006].
- *Consumo energético.* La energía necesaria para aumentar el área interfacial mediante estos métodos es muy elevada. Además, se trata de métodos poco eficaces energéticamente, ya que sólo se aprovecha para la generación de superficie interfacial una pequeña parte de la energía consumida. Así, cuanto mayor sea el tamaño del tanque en el que se realiza la emulsificación, mayores son las pérdidas y, por tanto, más elevados los costes de producción.
- *Reproducibilidad.* Debido a la influencia de los factores geométricos sobre la hidrodinámica, los resultados no son muy reproducibles, cuando se modifica el diseño del tanque. Esto conlleva grandes dificultades para el paso de escala. Por tanto, los equipos empleados no van a tener mucha flexibilidad, lo que incrementa los costes, ya que estos dispositivos son caros y se suelen encontrar infrutilizados.
- *Compuestos sensibles.* El elevado esfuerzo cortante que se genera en estos dispositivos puede dañar algunos compuestos orgánicos sensibles, utilizados en la industria farmacéutica o cosmética.

Para algunas aplicaciones resulta fundamental que la emulsión obtenida presente una DTG lo más estrecha posible. Esta cualidad de la emulsión, denominada monodispersividad, es crítica para la fabricación de ciertos fármacos en los que el tamaño de gota determina la llegada de los principios activos a los órganos a los que se dirigen (*diana*). Por otro lado, algunos de los compuestos presentes en la formulación de estas emulsiones son sensibles al esfuerzo cortante y pueden perder ciertas propiedades o incluso degradarse, si se emplean métodos convencionales de emulsificación. Por estas razones, resulta especialmente atractivo encontrar un método alternativo que permita obtener este tipo de emulsiones sin deteriorar sus componentes.

## 2.6. OTROS MÉTODOS DE EMULSIFICACIÓN

Además de los métodos convencionales de preparación de emulsiones, existen otros más sofisticados, aplicables a la fabricación de productos de elevado valor añadido. De entre ellos y como uno de los más prometedores, se puede destacar la *emulsificación con membranas*, que constituye el tema principal de la presente Tesis Doctoral y al que se dedica la atención de aquí en adelante.

Además de la emulsificación con membranas, existen otros métodos especiales de emulsificación, entre los que se pueden citar:

- *Microcanales (microfluidics)*. Se trata de dispositivos sofisticados, basados en placas de silicio con surcos micromecanizados o bien fabricados mediante deposición de capas. En función de la geometría de los canales, se puede hablar de una gran variedad de dispositivos: uniones en forma de T [Steegmans *et al*, 2009a], uniones en forma de Y [Steegmans *et al*, 2009b], dispositivos de terraza [Kawakatsu *et al*, 1999; Sugiura *et al*, 2001; Sugiura *et al*, 2002], microcanales transversales (*straight through microchannels*) [Kobayashi *et al*, 2003]. Estos dispositivos permiten obtener emulsiones monodispersas con distribuciones de tamaños muy estrechas [Kobayashi *et al*, 2003]. En algunos casos, el mecanismo de funcionamiento es similar a la emulsificación con membranas, aunque no se consideran como tal.
- *Emulsificación mediante microfluidizadores*. Los microfluidizadores son equipos que permiten obtener gotas de tamaño pequeño. Su fundamento consiste en hacer pasar gotas gruesas a presión muy elevada, a través de canales muy estrechos de cierta longitud y tortuosidad. Se consigue así la rotura de las gotas, cuya monodispersividad se incrementa, en especial si la emulsión formada circula varias veces por dichos canales. Este método permite obtener emulsiones de tamaño de gota inferior a 100 nm [Mason *et al*, 2006].
- *Emulsificación de borde (edge emulsification)*. Este método utiliza los fundamentos de los microcanales en terraza para su aplicación a mayor escala. La FC se hace fluir adyacente a una lámina plana. La FD se alimenta por la superficie superior de la lámina (que puede ser de metal), de manera que, al entrar en contacto con la FC y con una formulación adecuada, tiene lugar la formación de gotas [Van Dijke *et al*, 2009; Van Dijke *et al*, 2010]. Este sistema es novedoso y tiene un cierto potencial para su aplicación a escala industrial, ya que la terraza puede estar hecha de material metálico (acero inoxidable).
- *Boquillas*. En este caso, los líquidos se hacen pasar a presión a través de una boquilla de manera que, mediante diferentes mecanismos (vibración, turbulencias con dos fluidos en doble boquilla), se provoca la rotura del

chorro en esferas uniformes, debido a su vibración. Este método se emplea fundamentalmente en la producción de microesferas, de aplicación en operaciones de encapsulación [Herrero *et al*, 2006].

En ciertos casos, las emulsiones se pueden formar de manera espontánea al poner en contacto la FD y la FC cuando el tensioactivo no está originalmente disuelto en la fase en la cual se encuentra en el equilibrio, lo que motiva su transferencia de una fase a la otra, al ponerlas en contacto. La migración del tensioactivo entre las dos fases provoca la liberación de una energía físico-química que se utiliza para producir la emulsificación espontánea.



# CAPÍTULO 3

## EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS

3.1.	INTRODUCCIÓN.....	33
3.2.	MECANISMOS DE FORMACIÓN DE GOTAS.....	35
3.2.1.	Emulsificación provocada por el esfuerzo cortante.....	35
3.2.2.	Emulsificación espontánea.....	38
3.2.3.	Emulsificación premezcla.....	39
3.3.	MATERIALES DE MEMBRANA.....	40
3.3.1.	Membranas de vidrio microporoso (SPG).....	40
3.3.2.	Membranas cerámicas.....	41
3.3.3.	Membranas metálicas.....	43
3.3.4.	Membranas orgánicas.....	44
3.4.	FACTORES DE INFLUENCIA SOBRE EL TAMAÑO MEDIO Y LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA.....	45
3.4.1.	Parámetros de composición.....	45
3.4.1.1.	<i>Viscosidad</i> .....	46
3.4.1.2.	<i>Tensión interfacial</i> .....	46
3.4.1.3.	<i>Estabilidad</i> .....	47
3.4.2.	Características de la membrana.....	47
3.4.3.	Parámetros de equipo.....	49
3.4.3.1.	<i>Dispositivos discontinuos con movimiento de la fase continua</i> .....	50
3.4.3.2.	<i>Dispositivos con flujo cruzado de la fase continua</i> .....	51
3.4.3.3.	<i>Dispositivos con movimiento de la membrana</i> .....	52
3.4.3.4.	<i>Dispositivos estáticos (dead-end)</i> .....	54
3.4.4.	Parámetros de operación.....	55
3.4.4.1.	<i>Esfuerzo cortante</i> .....	55
3.4.4.2.	<i>Presión transmembranar (PTM)</i> .....	57
3.4.4.3.	<i>Caudal de fase dispersa</i> .....	58
3.4.4.4.	<i>Coeficiente de transferencia de materia</i> .....	60
3.5.	SISTEMAS PREPARADOS MEDIANTE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS.....	61
3.5.1.	Emulsiones simples.....	61
3.5.2.	Emulsiones múltiples.....	62

3.5.3.	Sistemas reactivos.....	62
3.5.4.	Liposomas y niosomas.....	63
3.6.	APLICACIONES DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS.....	64
3.6.1.	Emulsiones alimentarias.....	64
3.6.2.	Dosificación controlada de fármacos.....	64
3.6.2.1.	<i>Microesferas</i> .....	65
3.6.2.2.	<i>Microcápsulas</i> .....	65
3.6.3.	Otras aplicaciones.....	66

### 3.1. INTRODUCCIÓN

Mediante los métodos convencionales de preparación de emulsiones, descritos en el capítulo anterior, se obtienen emulsiones con una distribución de tamaños de gota amplia (polidispersa). Tanto el tamaño, como la distribución, determinan las propiedades de la emulsión para algunas aplicaciones, como la dosificación controlada de principios activos, donde se necesita que la distribución de tamaños de gota sea muy estrecha. Los métodos convencionales, que tienen una eficacia menor en términos de densidad energética [Vladisavljevic & Williams, 2005], pueden dañar las moléculas que sean sensibles al esfuerzo cortante y conducir a la inversión de fase [Groeneweg *et al*, 1998].

Una alternativa muy prometedora para la obtención de emulsiones monodispersas es el uso de membranas como sistemas de contacto entre las fases. Los fundamentos de esta técnica, que recibe el nombre de emulsificación con membranas (*membrane emulsification*), se muestran en el esquema de la Fig.3.1.

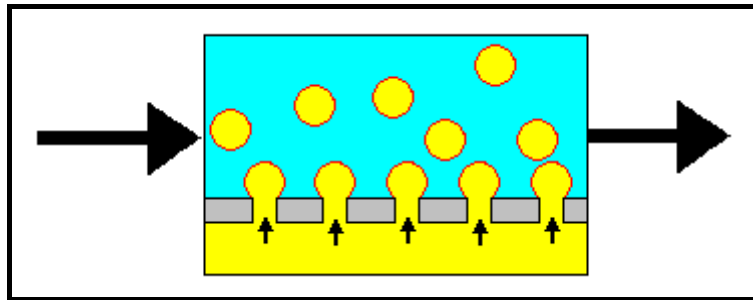


Figura 3.1. Esquema del proceso de emulsificación con membranas

Mediante la emulsificación con membranas, se pueden preparar emulsiones monodispersas con tamaño de gota controlado, bajo consumo energético y pequeño esfuerzo cortante. La emulsificación con membranas se desarrolló por primera vez en Japón, a principios de los años noventa del pasado siglo, con la invención de un tipo de membranas con una distribución de tamaños de poro muy uniforme, denominada *Shirasu Porous Glass, SPG* [Nakashima *et al*, 1991a]. Las membranas SPG se han utilizado mucho en la producción de emulsiones, así como en reacciones químicas en emulsión. Más tarde se empezaron a usar otro tipo de membranas, como las de filtración [Schröder & Schubert, 1999; Williams *et al*, 1998] y los módulos de fibras huecas [Vladisavljevic *et al*, 2002].

En un principio, las dos fases de la emulsión se encuentran separadas por la membrana. La fase dispersa se inyecta mediante una bomba o un recipiente presurizado hacia la fase continua a través de los poros de la membrana, de manera que se forman gotas. La formación de gotas suele tener lugar a causa del esfuerzo cortante producido sobre la superficie de la membrana, generado por el flujo de fase continua, como se puede apreciar en la Fig.3.1. Si la emulsión se obtiene en un solo paso por la membrana, se denomina *emulsificación con*

*membranas directa*. En este caso, el tamaño de gota está determinado por diferentes parámetros de operación y características de la membrana.

Otro paso clave en el desarrollo de la emulsificación con membranas fue el uso de las membranas como método de refinado de dispersiones de gotas gruesas o con una distribución de tamaños de gota ancha. Cuando las gotas gruesas se fuerzan a pasar a través de los poros de la membrana, se rompen por efecto del esfuerzo cortante y se producen gotas más pequeñas con una distribución de tamaños más estrecha. Este método se denomina *emulsificación con membranas premezcla* y fue descrita por primera vez en 1996 por Suzuki *et al*.

Un tercer logro en la emulsificación con membranas fue el diseño de dispositivos especiales de sílice para promover el desprendimiento de gotas en la preparación de emulsiones. Estos dispositivos, denominados *microcanales*, fueron descritos en 1997 por Kawakatsu *et al*. Sus formas son muy variadas y algunos, como los microcanales rectos (*straight-through microchannels*) guardan ciertas semejanzas con las membranas [Kobayashi *et al*, 2003]. No obstante, la emulsificación con microcanales no se considera como una técnica de emulsificación con membranas debido a su diferente fundamento. Sin embargo, se han utilizado microcanales de diseño especial para estudiar los mecanismos de formación y desprendimiento de gotas en emulsificación con membranas directa [Van der Graaf *et al* 2005b; Eisner, 2007; Steegmans *et al*, 2009a; Meyer & Crocker, 2009] y premezcla [Van der Zwan *et al*, 2006].

De manera puntual, se ha descrito también otra técnica de emulsificación utilizando membranas. Este método, conocido como *emulsificación por chorros de líquido*, utiliza un módulo de fibras huecas, circulando la fase dispersa por el interior de las fibras. De manera simultánea, se inyecta fase continua a presión desde la parte externa, lo que provoca la desestabilización del hilo en gotas (inestabilidad de Rayleigh). Al final de la membrana se encuentra un recipiente colector en el que se liberan las gotas de fase dispersa [Hoppe & Melin, 2007]. No obstante, esta técnica no ha alcanzado el mismo grado de desarrollo de las tres indicadas anteriormente.

En la Tabla 3.1 se indican las principales características de los métodos de emulsificación basados en membranas o microcanales [Lambrich & Schubert, 2005].

En las dos últimas décadas son varias las revisiones bibliográficas que han reflejado el estado de la técnica [Joscellyne & Trägård, 2000, Charcosset *et al*, 2004; Gijsbertsen-Abrahamse *et al*, 2004; Lambrich & Schubert, 2005; Vladisavljevic & Williams, 2005; Yuan *et al*, 2010b]. De manera adicional, se han publicado revisiones específicas sobre emulsiones múltiples [Van der Graaf *et al*, 2005a] y emulsificación espontánea [Maan *et al*, 2011].

Tabla 3.1. Características de los métodos de emulsificación con membranas (EM) [Lambrich & Schubert, 2005]

PARÁMETRO	EM DIRECTA	EM POR CHORROS DE LÍQUIDO	EMULSIFICACIÓN PREMEZCLA	EMULSIFICACIÓN CON MICROCANALES
Factor de influencia en el desprendimiento de gotas	Esfuerzo cortante en la superficie	Inestabilidades de Rayleigh	Densidad de flujo	Inestabilidad
Tamaño de gota ( $\mu\text{m}$ )	>0.1	>0.2	0.1-10	>3
Distribución de tamaños de gota	Estrecha	Estrecha	Estrecha	Monodispersa
Densidad de flujo ( $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ )	<0.4 (0.2)	>1	1 - 10	<0.01
Riesgo de ensuciamiento	Medio	Bajo	Elevado	Bajo

### 3.2. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE GOTAS

#### 3.2.1. Emulsificación provocada por el esfuerzo cortante

El mecanismo más simple de formación de gotas está basado en el esfuerzo cortante aplicado a la gota, sobre la cual actúan varias fuerzas, como se indica en la Fig.3.2. En algunos dispositivos de emulsificación, el esfuerzo cortante está producido por el movimiento de la membrana (membranas rotatorias, oscilantes y vibratorias), por lo que la definición de las fuerzas puede variar.

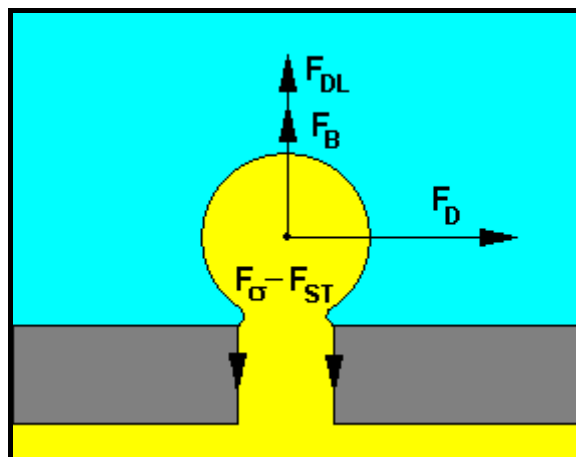


Figura 3.2. Fuerzas que actúan sobre una gota en emulsificación con membranas

Las expresiones de todas estas fuerzas, Ecs. (3.1) a (3.5), se indican en la Tabla 3.2. La mayor parte de las fuerzas depende de los diámetros de gota ( $D_g$ ) y poro ( $D_p$ ) y se puede definir mediante expresiones algebraicas simples [Peng &

Williams, 1998; Schröder & Schubert, 1999; Rayner & Trägård, 2002; Xu *et al*, 2005; Kosvintsev *et al*, 2005]. No obstante y aunque se han desarrollado balances más complejos [De Luca & Drioli, 2006; Christov *et al*, 2008], de cara a una mejor comprensión de las fuerzas implicadas en el mecanismo de desprendimiento de gotas por esfuerzo cortante, se optará por utilizar las expresiones sencillas.

De entre todas estas fuerzas, se ha indicado que la de rozamiento, la de tensión interfacial y la de presión estática son las que tienen mayor influencia en el tamaño de gota [Rayner & Trägård, 2002]. Además de las señaladas en la Tabla 3.2, existe otra fuerza inercial asociada al flujo de la masa de fluido por la abertura del poro, no obstante, al ser 9 ordenes de magnitud inferior a las fuerzas principales para gotas del tamaño de micras [Rayner & Trägård, 2002], no se ha tenido en cuenta .

Tabla 3.2. Fuerzas que actúan sobre una gota de fase dispersa que se está desprendiendo de una membrana

FUERZA	EXPRESIÓN
Tensión interfacial	$F_{\sigma} = \sigma D_p \pi$ (3.1)
Rozamiento	$F_D = \frac{3}{2} \pi k_x D_g^2 \tau \left( \frac{3\mu^* + 2}{3\mu^* + 3} \right)$ (3.2)
Presión estática	$F_{ST} = \sigma \pi \frac{D_p^2}{D_g}$ (3.3)
Fuerza de empuje dinámico	$F_{DL} = 0.761 \frac{\tau^{1.5} D_g^3 \rho_c^{0.5}}{\mu_c}$ (3.4)
Flotación	$F_B = \frac{\pi}{6} \Delta \rho g D_g^3$ (3.5)

- *Fuerza de tensión interfacial ( $F_{\sigma}$ )*. La fuerza de tensión interfacial, que representa la adhesión de la gota de fase dispersa al borde del poro, es la principal fuerza de oposición al desprendimiento. Esta fuerza se debe a la tensión interfacial entre las fases ( $\sigma$ ) y está aplicada a lo largo del borde del poro, de manera que, si el poro es circular de diámetro  $D_p$ , se puede expresar según la Ec. (3.1). Así, todo factor (por ejemplo, un tensioactivo) que haga disminuir la tensión interfacial reducirá la magnitud de esta fuerza y, por tanto, la resistencia de la gota a desprenderse.
- *Fuerza de rozamiento ( $F_D$ )*. La fuerza de rozamiento es de tipo tangencial y en la mayor parte de los sistemas de emulsificación con membranas está producida por el movimiento de la fase continua sobre la superficie de la membrana. Esta fuerza deforma la gota, la estira y normalmente

es la principal causa de su desprendimiento [Timgren *et al*, 2009a].  $F_D$  suele estar definida según la ecuación de Stokes, Ec. (3.2), suponiendo que la formación de la gota tiene lugar en la capa límite laminar adyacente a la superficie de la membrana. El término que incluye la relación de viscosidades entre la fase dispersa y la continua ( $\mu^* = \mu_d/\mu_c$ ) es despreciable, cuando la viscosidad de la fase dispersa es mucho mayor que la de la fase continua, de forma que la Ec. (3.2) se simplifica. Dependiendo del modelo, esta fuerza se puede expresar en términos de esfuerzo cortante [Rayner & Trägård, 2002; Kosvintsev *et al*, 2005] o de velocidad [Peng & Williams, 1998], en el caso de que el fluido sea newtoniano. No obstante, el factor de corrección de pared  $k_x$  es un parámetro clave a la hora de definir la magnitud de la fuerza, existiendo numerosos trabajos que determinan su valor en diferentes casos [Happel & Brenner, 1965; O'Neill, 1965; Keh & Chen, 2001; Godin *et al*, 2002]. En los modelos de predicción de tamaños de gota propuestos en la bibliografía, se utilizan diferentes valores de  $k_x$ , lo que puede llevar a diferentes resultados. Algunos autores [Peng & Williams, 1998; Rayner & Trägård, 2002] toman el valor de 1.7, descrito por O'Neill en 1965 para una esfera simple en contacto con una pared plana impermeable. Otros, sin embargo, toman el valor de 3 [Kosvintsev *et al*, 2005] o 3.4926 [Dragosavac *et al*, 2008].

- *Fuerza de presión estática ( $F_{ST}$ )*. Esta fuerza está causada por el flujo de fase dispersa y se debe a la diferencia de presión entre las fases dispersa y continua, lo que hace crecer a la gota. La  $F_{ST}$  ayuda al desprendimiento de la gota y se opone a  $F_\sigma$ . Su magnitud depende de la relación entre  $D_g$  y el diámetro del estrechamiento que la mantiene unida al poro. Este diámetro suele considerarse igual a  $D_p$  [Xu *et al*, 2005], con lo que  $F_{ST}$  puede expresarse mediante la Ec. (3.3).
- *Fuerza de flotación ( $F_B$ )*. Esta fuerza se debe a la diferencia de densidades entre la fase dispersa y la continua ( $\Delta\rho$ ) y es siempre vertical y ascendente, si la densidad de la fase dispersa ( $\rho_d$ ) es inferior (emulsiones O/W), expresándose mediante la Ec. (3.4). La influencia de esta fuerza es tanto mayor, cuanto mayor sea la gota. No obstante, su magnitud suele ser bastante inferior a la del resto de fuerzas y además introduce dificultades en el cálculo del balance, lo que hace que en algunos modelos se desprecie [Rayner & Trägård, 2002; Kosvintsev *et al*, 2005].
- *Fuerza de empuje dinámico ( $F_{DL}$ )*. Esta fuerza es el resultado del perfil asimétrico de velocidades en la fase continua en las proximidades de la gota [Rayner & Trägård, 2002]. Esta fuerza depende del esfuerzo cortante y de la densidad y viscosidad de la fase continua, según se define en la Ec. (3.5).

El mecanismo de formación por esfuerzo cortante es versátil, porque permite controlar el tamaño de gota mediante un cambio en las condiciones de operación. Es el tipo de mecanismo más habitual en membranas metálicas, aunque se han hecho trabajos en sistemas sin esfuerzo cortante, en donde la formación de gotas está favorecida por la flotación [Kosvintsev *et al*, 2008], y se ha comparado con el mecanismo convencional [Egidi *et al*, 2008].

Diversos autores han propuesto modelos de predicción del tamaño de gota para diferentes sistemas de emulsificación con membranas. Las dos aproximaciones más habituales son el balance de fuerzas [Peng & Williams, 1998; Schröder & Schubert, 1999; De Luca & Drioli, 2006] y el balance de par de fuerza [Xu *et al*, 2005; Hao *et al*, 2008].

Para poder explicar los diferentes fenómenos que tienen lugar durante la emulsificación con membranas, así como para predecir el tamaño de las gotas formadas, se ha modelizado la emulsificación con membranas mediante balances de fuerzas y pares de fuerza. Cada modelo tiene sus propias suposiciones y su expresión depende también de la geometría de la membrana para la definición de los distintos parámetros. No obstante, las principales diferencias entre los balances (ya sean de fuerza o de par) son las fuerzas que se desprecian, las suposiciones sobre la forma de la gota, el diámetro del estrechamiento y algunas constantes empíricas. Comparando ambos grupos de modelos, se ha visto que los balances de fuerzas dan mejores predicciones para poros pequeños y esfuerzo cortante elevado [De Luca *et al*, 2008]. Se ha utilizado también la dinámica de fluidos computacional (CFD) para el modelizado de sistemas basados en el esfuerzo cortante [Abrahamse *et al*, 2001; Timgren *et al*, 2009a; Timgren *et al*, 2010].

Asimismo, se han llevado a cabo simulaciones del flujo de fase dispersa por un microcanal capilar para estudiar el efecto de los parámetros de operación en la formación de gotas [Abrahamse *et al*, 2001; Timgren *et al*, 2009a; Meyer & Crocker, 2009]. Estos estudios están basados, tanto en el análisis de imagen [Abrahamse *et al*, 2002; Van der Graaf *et al*, 2005b; Meyer & Crocker, 2009], como en simulaciones [Timgren *et al*, 2009a; Pathak, 2011]. También se han modelizado equipos con movimiento de la membrana mediante balances de fuerzas [Aryanti *et al*, 2009; Holdich *et al*, 2010].

### **3.2.2. Emulsificación espontánea**

Sugiura *et al*, 2002 descubrieron que se formaban gotas de forma espontánea en microcanales con terraza. Cuando por primera vez se hizo una monitorización óptica de la formación de gotas con membranas SPG [Christov *et al*, 2002; Yasuno *et al*, 2002], se observó que se formaban gotas pequeñas bajo ciertas condiciones, incluso en ausencia de esfuerzo cortante, lo que significaba que el mecanismo de formación no podía depender únicamente del esfuerzo cortante y era diferente. Esta teoría se vio reforzada con los resultados del estudio del efecto de la forma del poro en microcanales [Kobayashi *et al*, 2004], donde se observó



emulsificación espontánea en poros con forma de rendija, incluso en ausencia de esfuerzo cortante, a diferencia de los poros circulares donde no se producía. Se ha propuesto que la emulsificación espontánea es el resultado de la minimización de la energía libre superficial. Cuando la fase dispersa fluye a través de poros tortuosos o por una rendija estrecha, el líquido se deforma, lo que hace que el flujo continuo sea energéticamente desfavorable, de manera que el flujo se rompe en gotas para minimizar la energía libre de superficie [Christov *et al*, 2002; Sugiura *et al*, 2002; Kobayashi *et al*, 2004; Kukizaki, 2007].

Las emulsiones producidas mediante este mecanismo son extremadamente monodispersas, con valores de span de hasta 0.3 - 0.4 [Vladisavljevic *et al*, 2005]. Se ha atribuido también a la emulsificación espontánea los resultados de experimentos en los que el tamaño de gota es menor que el predicho por los balances de fuerza y par de fuerza [Yuan *et al*, 2010]. También se atribuye a la emulsificación espontánea el hecho de que se produzcan gotas en situaciones en las que el balance dinámico no converge [Hao *et al*, 2008]. El mecanismo de formación espontánea puede estar asociado al debido al esfuerzo cortante, dando lugar a zonas de la membrana en donde se producen gotas mayores [Christov *et al*, 2002].

Se han hecho estudios utilizando la misma membrana SPG en condiciones de ausencia y presencia de esfuerzo cortante, observándose que, a pesar de que se obtenían emulsiones monodispersas en ambos casos, los valores de tamaño de gota y de span eran menores cuando se aplicaba esfuerzo cortante [Kukizaki & Goto, 2009]. Esto sugiere una relación con la transferencia de materia del tensioactivo a la gota, como se ha demostrado en los modelos basados en dicho fenómeno [Rayner *et al*, 2004; Rayner *et al*, 2005]. También se ha modelizado la emulsificación espontánea desde el punto de vista de los balances de fuerzas [Christov *et al*, 2002].

### **3.2.3. Emulsificación premezcla**

Consta de dos etapas, en la primera se prepara una emulsión utilizando métodos convencionales (agitación, molinos coloidales, etc.), y en la segunda se afina haciéndola pasar a través de los poros de la membrana, como se muestra en la Fig.3.3. Esta etapa de afino puede repetirse varias veces, aunque tras varios ciclos no es posible reducir más el tamaño de gota [Vladisavljevic *et al*, 2006a]. En este caso, la influencia de la membrana sobre el tamaño de gota de la emulsión no es tan acusada como en la emulsificación directa.

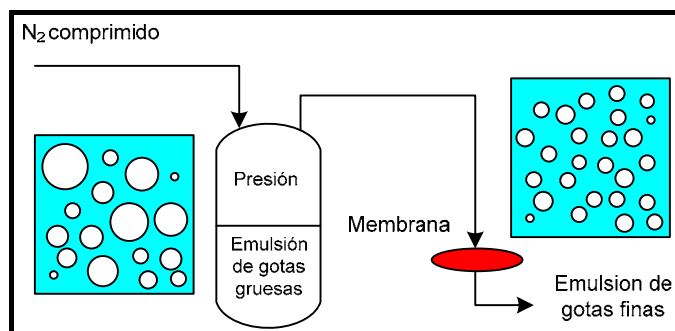


Figura 3.3 Esquema de la emulsificación premezcla

En este caso, si la fase dispersa moja la membrana y se añaden los tensioactivos adecuados, se puede llegar incluso a conseguir una inversión de fase. La emulsificación premezcla es más robusta que la directa, ya que el tamaño final de gota no depende tanto de los parámetros de operación. Su principal desventaja es que el primer paso se lleva a cabo utilizando métodos convencionales, lo que puede dañar moléculas orgánicas sensibles al esfuerzo cortante. La rotura de gotas dentro de la membrana en esta técnica se ha estudiado a partir de la monitorización en microcanales transparentes [Van der Zwan *et al*, 2006].

Se han descrito métodos de emulsificación premezcla en varios trabajos de revisión bibliográfica [Nazir *et al*, 2010] y su comportamiento difiere ligeramente de la emulsificación directa. Se han preparado emulsiones estabilizadas con macromoléculas, mediante emulsificación premezcla con membranas orgánicas [Trentin *et al*, 2009; Rossier-Miranda *et al*, 2010; Trentin *et al*, 2010; Trentin *et al*, 2011], SPG [Vladisavljevic *et al*, 2004b; Vladisavljevic *et al*, 2006a; Vladisavljevic *et al*, 2006b; Surh *et al*, 2008] y metálicas [Nazir *et al*, 2011]. En la actualidad, la emulsificación premezcla con membranas se utiliza bastante en la preparación de microcápsulas [Sawalha *et al*, 2008; Yang *et al*, 2010].

### 3.3. MATERIALES DE MEMBRANA

En función del material con el que están fabricadas, las membranas presentan una serie de características que en parte determinan su aplicabilidad. En emulsificación se suelen utilizar materiales inorgánicos. Por otro lado, interesa que la distribución de tamaños de poro de la membrana sea lo más estrecha posible.

#### 3.3.1. Membranas de vidrio microporoso (SPG)

Las primeras membranas utilizadas en emulsificación se desarrollaron en Japón y se denominan *Shirasu Porous Glass* (SPG). Se obtienen mezclando vidrio triturado con cal, ácido bórico y Shirasu, un tipo especial de ceniza volcánica típica de la isla de Kyushu (Japón), calentando a una temperatura de 1350°C y dejando enfriar. Posteriormente, el vidrio se calienta de nuevo a 650-750°C para producir una separación de fases: una con  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  y otra de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , la primera de las cuales se disuelve fácilmente en ácido. Al tratar el vidrio con ácidos, se consigue la

lixiviación de la fase  $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ , quedando una estructura de  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  con una distribución de poros muy regular [Nakashima *et al*, 1991b] y una porosidad en torno a 0.5 [Vladisavljevic *et al*, 2005]. Si bien las membranas SPG están fabricadas con un material cerámico, debido a su estructura especial y a que su uso se encuentra muy extendido, se suelen clasificar de manera independiente al resto de membranas cerámicas típicas.

Las membranas SPG presentan tamaños de poro que oscilan entre  $0.2\ \mu\text{m}$  y  $20\ \mu\text{m}$  [Vladisavljevic *et al*, 2005] y aunque su superficie puede ser hidrófila o hidrófoba, es más habitual el carácter hidrófilo. Este tipo de membranas se han estudiado en numerosos trabajos [Kandori *et al*, 1991; Katoh *et al*, 1996; Vladisavljevic & Schubert, 2002; Vladisavljevic & Schubert, 2003]. Su microestructura se ha caracterizado mediante diversas técnicas, como difracción de rayos X y microscopía [Yasuno *et al*, 2002; Vladisavljevic *et al*, 2007]. La permeabilidad de las membranas SPG se ha determinado para distintos tamaños de poro mediante flujo al agua [Vladisavljevic *et al*, 2005]. Asimismo, se ha estudiado la influencia de distintos parámetros sobre las distribuciones de tamaños de gota [Katoh *et al*, 1996; Vladisavljevic & Schubert, 2003; Vladisavljevic *et al*, 2006a; Zhang *et al*, 2008]. Aunque generalmente la estructura de la membrana es simétrica, se han fabricado recientemente membranas asimétricas SPG para reducir la resistencia al flujo [Kukizaki & Goto, 2007].

La mayor parte de las aplicaciones de la emulsificación con membranas se han llevado a cabo con membranas SPG, debido a su uniforme distribución de tamaños de poro [Katoh *et al*, 1996; Omi, 1996; Ma *et al*, 1999a] y buena reproducibilidad. Sin embargo, sus principales desventajas son el coste y la disponibilidad, ya que se fabrican exclusivamente en Japón.

### **3.3.2. Membranas cerámicas**

Aunque las membranas de emulsificación más conocidas son las SPG, también se han fabricado y utilizado otro tipo de membranas inorgánicas cerámicas. El primer intento fue con membranas convencionales de microfiltración (MF), que están fabricadas generalmente con óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Las membranas de MF no tienen una distribución de tamaños de poro regular y su estructura es asimétrica. Además, su comportamiento no es tan reproducible como el de las SPG, ya que puede haber diferentes suministradores con distintos diseños.

Suelen consistir de una o varias capas finas que actúan como filtro, con el nombre de capa activa, con un espesor de varias micras y sobre un soporte poroso (espesor de varios milímetros) con poros de mayor tamaño. El soporte confiere a la membrana resistencia mecánica, además de facilitar su procesado y manipulación; ha de tener una resistencia al flujo baja, una resistencia a la compresión adecuada y ser químicamente inerte. Por su parte, la capa activa es la que actúa como filtro y tiene poros más pequeños con una distribución más homogénea, que es la distribución de tamaños de poro característica del tamaño nominal. Estas

membranas están formadas por varias capas de tamaños de partícula y de poro decrecientes, cada una de ellas aplicada y estabilizada en distintas etapas [Noble & Stern, 1995]. Las membranas cerámicas de microfiltración se pueden fabricar mediante calcinación y sinterizado de materiales pulverizados (con conformado mediante extrusión, prensado o procesamiento coloidal) o bien mediante procesos tipo sol-gel, en los que sobre un soporte macroporoso se deposita una suspensión de partículas finas dando lugar a una capa de espesor controlado [Benito *et al*, 2004].

En función del material empleado, se puede disponer de diferentes tamaños de poro, que oscilan entre 0.02 y 3  $\mu\text{m}$  [Vladislavjevic & Williams, 2005]. Debido a la naturaleza de los óxidos metálicos, la superficie de las membranas cerámicas es hidrófila. Desafortunadamente, en la mayor parte de los trabajos publicados la caracterización de las membranas no está demasiado detallada, limitándose a las dimensiones geométricas y al tamaño de poro.

Los experimentos con membranas comerciales de MF se han llevado a cabo desde finales de los noventa del siglo XX [Schröder *et al*, 1998; Schröder & Schubert, 1999] y su comportamiento se ha modelizado en términos de balances de fuerzas [Peng & Williams, 1998; Schröder & Schubert, 1999; Rayner & Trägård, 2002], resistencias hidráulicas [Gijbsbertsen-Abrahamse *et al*, 2004], activación de poros [Vladislavjevic & Schubert, 2002; Gijbsbertsen-Abrahamse *et al*, 2003] y grupos adimensionales [Lepercq-Bost *et al*, 2008]. El comportamiento de las membranas cerámicas comerciales se comparó con las SPG y con los microcanales, encontrándose que son capaces de producir emulsiones monodispersas en ciertas condiciones, con valores de span similares a los descritos para membranas SPG [Vladislavjevic *et al*, 2004a]. Recientemente, se han desarrollado aplicaciones de interés en la fabricación de productos farmacéuticos de alto valor añadido [Charcosset & Fessi, 2006; Limayem *et al*, 2006; Sheibat-Othman *et al*, 2008] y en la preparación de biocombustibles de baja viscosidad [De los Reyes & Charcosset, 2010].

El espaciado entre poros no es tan uniforme como en las membranas SPG y las características de la membrana pueden variar según el suministrador, lo que hace que sean menos reproducibles y estén peor caracterizadas. Además, puede tener lugar coalescencia, según se ha descrito en algunas publicaciones [Vladislavjevic & Schubert, 2002; Gijbsbertsen-Abrahamse *et al*, 2003; Lepercq-Bost *et al*, 2010], que es más difícil de evitar, ya que no hay especificaciones sobre las condiciones óptimas de operación, como en el caso de las SPG [Nakashima *et al*, 1991b]. En cualquier caso, la principal ventaja de las membranas cerámicas de MF es su coste relativamente bajo, así como su disponibilidad y facilidad de paso de escala.

Para mejorar el rendimiento de la membrana y la producción, se han fabricado membranas cerámicas diseñadas específicamente para emulsificación con membranas. Por ejemplo, se han fabricado membranas tubulares con varios

canales para incrementar el área activa para la producción de emulsiones O/W, W/O y microesferas a escala piloto [Peng & Williams, 1998; Williams *et al*, 1998; Yuan *et al*, 2008; Yuan *et al*, 2009c]. Sin embargo, la principal desventaja de la emulsificación con membranas es su baja producción, lo que es un obstáculo para aplicaciones en la industria alimentaria [Gijbetsen-Abrahamse *et al*, 2004]. En los últimos años, se han desarrollado membranas finas de nitruro de silicio, diseñadas específicamente para aplicaciones industriales. Hasta el momento, se han utilizado en dispositivos de flujo cruzado a pequeña escala [Abrahamse *et al*, 2002; Geerken *et al*, 2007a; Wagdare *et al*, 2010] y, aunque proporcionan mayores caudales de fase dispersa, todavía no se han probado a escala piloto [Liu *et al*, 2003; Geerken *et al*, 2008].

### **3.3.3. Membranas metálicas**

Las metálicas no son membranas en el sentido estricto de la palabra. Se trata de placas metálicas con una distribución regular de orificios, por lo que a veces se conocen como *microfiltros* o *microcanales*.

El tamaño de poro depende del metal y de la técnica de fabricación, siendo las más habituales la perforación con láser y la electrodeposición. El tamaño mínimo que se puede alcanzar con perforación láser depende del metal y del procedimiento de mecanizado, por ejemplo, en el caso del acero inoxidable ronda las 25 – 30  $\mu\text{m}$  [Martínez, 2008]. Sin embargo, con otros metales (níquel) se pueden obtener tamaños de poro menores (hasta 3  $\mu\text{m}$ ) mediante la técnica de la electrodeposición. En este caso, se fabrica un molde con la distribución regular de orificios que se introduce en un baño electrolítico, con lo que se van depositando capas sucesivas del metal hasta adquirir el espesor deseado [Kosvintsev *et al*, 2005]. En las publicaciones de emulsificación con membranas metálicas, se ha trabajado con un amplio intervalo de tamaños, que va desde 3  $\mu\text{m}$  en membranas de níquel [Liu *et al*, 2003; Geerken *et al*, 2007b] hasta 150  $\mu\text{m}$  en membranas de acero inoxidable [Dowding *et al*, 2001; Vladislavljevic & Williams, 2005].

La principal ventaja de las membranas metálicas es que la distribución de tamaños de poro se puede controlar, con distribuciones cuadradas [Yuan *et al*, 2009a; Yuan *et al*, 2009b], si la unión de todos los poros alrededor del poro de referencia tiene la forma de un cuadrado; o hexagonales, si la figura descrita es un hexágono [Kosvintsev *et al*, 2005; Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008]. Por otra parte, resulta posible variar la forma de los poros, de manera que, además de circulares, éstos presenten geometría cuadrada o forma de ranura [Yuan *et al*, 2009a].

Otra ventaja de las membranas metálicas es que se pueden conectar a equipos electrónicos en los que se generan movimientos controlados de vibración, oscilación o rotación, que provocan el desprendimiento de las gotas [Vladislavljevic & Williams, 2006; Yuan *et al*, 2009b; Holdich *et al*, 2010]. Por tanto, con membranas metálicas el esfuerzo cortante se puede generar, tanto por el

movimiento de la fase continua (emulsificación convencional), como por el movimiento de la membrana (membranas vibratorias, oscilantes y rotatorias).

Las membranas metálicas de emulsificación presentan geometría plana o tubular, siendo la plana la más habitual en dispositivos con movimiento de la fase continua. Las técnicas de fabricación de membranas tubulares metálicas conllevan mayor dificultad, debido al tratamiento de una superficie cilíndrica o bien plana con posterior conformado hasta obtener la geometría tubular. Las membranas metálicas tubulares se utilizan especialmente en dispositivos con movimiento de membrana (membranas oscilantes y rotatorias), aunque hay algunos trabajos realizados en dispositivos con movimiento de la fase continua [Dowding *et al*, 2001].

Aparte de las típicas placas perforadas, se han utilizado también mallas metálicas para emulsificación [Geerken *et al*, 2008], las cuales están siendo cada vez más habituales, ya que en ellas tiene lugar la emulsificación espontánea [Geerken *et al*, 2008]. Estas mallas ofrecen como poros unas ranuras que también se han utilizado en emulsificación premezcla [Nazir *et al*, 2011].

Las membranas metálicas presentan, además, otras ventajas, como su resistencia mecánica, superior a la de las membranas cerámicas y SPG. Asimismo, su baja resistencia al flujo permite mayores densidades de flujo de fase dispersa. Su principal desventaja es el límite inferior en cuanto a tamaño de poro, que no permite alcanzar tamaños inferiores a una micra.

### **3.3.4. Membranas orgánicas**

Las membranas orgánicas poliméricas no se utilizan tan a menudo en emulsificación con membranas, ya que las comerciales no presentan una distribución regular de tamaños de poro. A principios de la última década, se han utilizado módulos de fibras huecas con membranas de polipropileno [Vladisavljevic *et al*, 2002] y poliamida [Giorno & Drioli, 2003; Giorno *et al*, 2005] en la producción de emulsiones, aunque estas membranas no son tan habituales como las cerámicas o metálicas. Además, se han usado recientemente membranas de polipropileno para la producción de liposomas [Laouini *et al*, 2011] y se han intentado utilizar membranas de PTFE para la preparación de emulsiones [Suzuki *et al*, 1998; Yamazaki *et al*, 2003].

No obstante, las membranas orgánicas están encontrando su aplicación para la etapa de refino en la emulsificación premezcla. Para ello, se han utilizado, tanto membranas de policarbonato con tamaño de poro regular, [Kobayashi *et al*, 2002; Trentin *et al*, 2009] como filtros de jeringa [Rossier-Miranda *et al*, 2010]. Su principal ventaja es que se consiguen resultados reproducibles, tras varios pasos de refino a través de membranas de bajo coste.

### 3.4. FACTORES DE INFLUENCIA SOBRE EL TAMAÑO MEDIO Y LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA

Los principales factores que afectan al tamaño medio de gota y a la distribución de tamaños en emulsificación con membranas son los siguientes [Abrahamse *et al*, 2002]: composición de la emulsión, características de la membrana, tipo de equipo y parámetros de operación.

En la Tabla 3.3 se indican estos factores y su forma de influencia.

Tabla 3.3. Factores de influencia en emulsificación con membranas

Grupo	Grados de libertad	Parámetros afectados
Composición	FC, FD, concentración de tensioactivo, concentración de FD, concentración de co-estabilizantes.	Tensión interfacial, viscosidades de FD y FC, densidades de FD y FC, estabilidad (coalescencia y cremado).
Membrana	Material y forma de la membrana, tamaño y geometría del poro, espesor.	Distancia entre poros, ángulo de contacto de FC y FD, porosidad, tortuosidad, área de membrana, rugosidad superficial, sistema de emulsificación.
Equipo	Dispositivo de emulsificación.	Volumen de emulsión, bomba de FC, alimentación de FD, tuberías, circuito, agitador (tamaño y diseño), dimensiones del tanque, proporciones geométricas del tanque agitado.
Operación	Caudal de FC, PTM, densidad de flujo de FD, velocidad de rotación del agitador.	Esfuerzo cortante, tiempos de crecimiento y de desprendimiento de la gota.

FC = fase continua, FD = fase dispersa, PTM = presión transmembrana

#### 3.4.1. Parámetros de composición

Se trata de parámetros que dependen de la naturaleza de la emulsión. La elección de las fases continua y dispersa, así como del tensioactivo y sus concentraciones, influye de manera significativa sobre la densidad, viscosidad y tensión interfacial [Schröder & Schubert, 1999, Zhang *et al*, 2008; Kukizaki & Goto, 2009; Yuan *et al*, 2009c]. De cara a la aplicabilidad industrial de la emulsificación con membranas, la elección del tipo de emulsión y sus características se debería considerar como una especificación fija. No obstante, a veces resulta posible modificar algunos parámetros, sin que afecten demasiado al comportamiento de la emulsión, caso de la adición de un agente espesante a la fase continua.

#### 3.4.1.1. Viscosidad

La viscosidad de la fase continua está directamente relacionada con el esfuerzo cortante, de manera que, cuanto mayor sea su valor, mayor será el esfuerzo cortante y, por tanto, menor el tamaño de gota. Este comportamiento se ha descrito en algunas publicaciones [Vladisavljevic & Williams, 2006; Vladisavljevic *et al*, 2006a], utilizando un modificador de viscosidad. Sin embargo, también se ha encontrado que el tamaño de gota aumenta en algunos casos [Joscelyne & Trägård, 2000; Christov *et al*, 2008].

La relación entre las viscosidades de las fases dispersa y continua afecta a la fuerza de rozamiento, de acuerdo a la ley de Stokes, Ec. (3.2), [Keh & Chen, 2001], por lo que, cuanto menor sea esta relación, menor será el valor de la fuerza. Esta relación afecta al tamaño de gota en emulsificación convencional [Grace, 1982], y se ha encontrado que, cuanto mayor sea su valor, menor es el tamaño de gota [Charcosset *et al*, 2004; Gutiérrez *et al*, 2011], resultado que coincide con los obtenidos en simulaciones de dinámica de fluidos computacional [Timgren *et al*, 2009a]. Este comportamiento se explica porque, si la viscosidad de la fase dispersa es elevada, la densidad de flujo de fase dispersa es menor y, por tanto, se obtienen gotas más pequeñas.

#### 3.4.1.2. Tensión interfacial

Este parámetro depende del tensioactivo utilizado, que generalmente se disuelve en la fase continua. El tensioactivo cubre la superficie de la gota mientras crece, hasta que se forma un estrechamiento entre la gota y el borde del poro y la gota se desprende. Los tensioactivos hacen disminuir la tensión interfacial entre la gota y la fase continua y, cuanto menor sea su valor, más fácil es el desprendimiento y más pequeña resulta la gota. Este comportamiento se ha comprobado con distintos tipos de tensioactivos [Schröder *et al*, 1998; Christov *et al*, 2002; Yuan *et al*, 2009c] y, además, la tensión interfacial es clave en la emulsificación espontánea [Sugiura *et al*, 2002; Kukizaki & Goto, 2009].

La transferencia de materia del tensioactivo tiene cierta influencia en el valor de la tensión interfacial. Cuando la gota empieza a formarse, la superficie no está cubierta y, por tanto, la tensión interfacial es elevada. A medida que el tensioactivo se adsorbe, la tensión interfacial disminuye y se denomina *tensión interfacial dinámica* [Schröder *et al*, 1998], lo que afecta al balance de fuerzas a través de  $F_{\sigma}$ , hasta alcanzar el valor de *tensión interfacial de equilibrio*. El efecto de la tensión interfacial dinámica se ha estudiado en membranas [Schröder *et al*, 1998] y en microcanales [Van der Graaf *et al*, 2004; Steegmans *et al*, 2009b], encontrándose que los tensioactivos convencionales se adsorben más rápido que las macromoléculas (proteínas), lo que da lugar a gotas más pequeñas [Schröder *et al*, 1998; Christov *et al*, 2002]. La adsorción de tensioactivo tiene gran influencia en la emulsificación con membranas [Rayner *et al*, 2005], de hecho se ha sugerido que la transición entre los dos regímenes de formación de gotas (gotas regulares y



chorros) depende de la tensión interfacial dinámica [Hao *et al*, 2008; Yuan *et al*, 2010].

#### 3.4.1.3. Estabilidad

La estabilidad es una característica de la emulsión, pero no es intrínsecamente un factor que afecte al tamaño de gota en emulsificación con membranas. Se considera que una emulsión es estable, cuando la distribución permanece constante durante el tiempo de almacenamiento, aunque teniendo también en cuenta la decantación o separación de fases. Existen equipos sofisticados basados en la retrodispersión de luz para el estudio de la estabilidad de las emulsiones [Matos *et al*, 2011b]. Se ha estudiado la estabilidad de emulsiones preparadas con membranas tubulares SPG, tanto de tipo O/W [Asano & Sotoyama, 1999; Scherze *et al*, 1999; Vladisavljevic & Schubert, 2003; Zhang *et al*, 2008] como W/O [Sotoyama *et al*, 1999]. La influencia de los iones en la estabilidad se ha analizado con membranas metálicas y cerámicas [Bernat *et al*, 2010].

#### 3.4.2. Características de la membrana

La selección del tipo de membrana resulta fundamental para establecer las características de la emulsión que se va a conseguir, siendo el diámetro de poro el parámetro clave. Para la emulsificación, se pueden utilizar membranas de distinto material y porosidad, con poros de diferentes formas y tamaños. En función del tamaño y distribución necesarios para la aplicación final de la emulsión, se ha de seleccionar la membrana adecuada [Peng & Williams, 1998; Vladisavljevic & Schubert, 2003; Vladisavljevic *et al*, 2004a].

El tamaño de gota varía linealmente con el tamaño de poro [Katoh *et al*, 1996; Mine *et al*, 1996; Vladisavljevic & Schubert, 2002] para membranas SPG, oscilando la pendiente de la recta entre 2 y 10. Por tanto, el tamaño de gota se puede controlar en principio mediante la selección de una membrana con el tamaño de poro adecuado. Sin embargo, los balances de fuerzas muestran que la pendiente de la recta puede cambiar, si el intervalo de tamaños de poro es grande [De Luca & Drioli, 2006]. En general, el tamaño de poro determina el método más adecuado de emulsificación, ya que las gotas grandes pueden sufrir daños por la recirculación con bombas [Aryanti *et al*, 2009].

La forma de la membrana también tiene una importante influencia en la emulsificación, ya que en gran medida determina el tipo de dispositivo empleado y, por tanto, la hidrodinámica, que afecta al desprendimiento de las gotas de fase dispersa. Se suelen utilizar membranas planas o membranas tubulares.

Los parámetros típicos de membrana, como la porosidad y la tortuosidad, también tienen influencia en la activación de poros [Vladisavljevic & Schubert, 2002], efecto que se ha estudiado mediante simulaciones [De Luca *et al*, 2004]. Se ha caracterizado la porosidad y tortuosidad de membranas SPG [Vladisavljevic &

Schubert, 2002; Vladisavljevic *et al*, 2007] y cerámicas [Vladisavljevic *et al*, 2004a]. La porosidad se puede determinar experimentalmente, pero no es un parámetro clave en membranas asimétricas, ya que la capa activa representa solamente una pequeña proporción del volumen total de poros. La tortuosidad se puede determinar teóricamente a partir de datos de resistencia hidráulica ( $R_m$ ) [Vladisavljevic & Schubert, 2003; Vladisavljevic *et al*, 2005], encontrándose disponibles varios modelos para su cálculo [Vladisavljevic & Schubert, 2002; Gijbetsen-Abrahamse *et al*, 2004; Lepercq-Bost *et al*, 2010], que se han obtenido a partir de experimentos de densidad de flujo al agua ( $J_w$ ) a diferentes presiones transmembranas (PTM) y aplicando la ley de Darcy, tal y como se indica en la siguiente ecuación:

$$J_w = \frac{1}{\mu_w R_m} \text{PTM} \quad (3.6)$$

La resistencia de la membrana puede relacionarse también con la activación de poros y se ha propuesto un modelo basado en las resistencias y en el espesor de la membrana [Gijbetsen-Abrahamse *et al*, 2003].

A partir del estudio y modelización de la emulsificación con membranas, se ha llegado a la conclusión de que la distribución de tamaños de poro en la superficie de la membrana, y en especial su espaciado, tiene un importante efecto sobre el tamaño de la gota formada, ya que, si la cantidad de poros es muy elevada y los poros se encuentran muy próximos, se favorece la coalescencia de las gotas, con el consiguiente aumento de la polidispersividad [Rayner & Trägård, 2002; Vladisavljevic & Schubert, 2002].

Si la velocidad de la fase dispersa es baja, el espaciado de poros no afecta demasiado a la monodispersividad de la emulsión, sin embargo, se obtienen emulsiones polidispersas a velocidades elevadas, en cuyo caso la distancia entre poros debería ser mayor [Timgren *et al*, 2009b]. No obstante, el que la distribución de tamaños de poros sea uniforme no implica necesariamente la obtención de buenos resultados, ya que se han obtenido emulsiones polidispersas con membranas de espaciado de poro regular [Abrahamse *et al*, 2002].

Aparte del tamaño de poro, la naturaleza de la superficie de la membrana, en términos de mojabilidad y ángulo de contacto, afecta también a la formación de gotas y es un parámetro clave en la emulsificación con membranas cerámicas y SPG. Para asegurar una correcta operación, resulta necesario que la fase continua moje la superficie de la membrana, mientras que se recomienda que la fase dispersa no la moje para facilitar su desprendimiento del poro.

Cuando la fase dispersa moja los poros, se generan emulsiones polidispersas y con un tamaño de gota superior al deseado. Las membranas hidrófilas son

adecuadas para la preparación de emulsiones O/W, pero pueden dar malos resultados si se utilizan para preparar emulsiones W/O.

Katoh *et al* [Katoh *et al*, 1996; Sotoyama *et al*, 1999; Yuyama *et al*, 2000] prepararon con éxito emulsiones W/O con membranas hidrófilas, sumergiéndolas previamente en la fase continua aceitosa. Se puede conseguir una modificación de la superficie más intensa mediante tratamiento con silanos, si la naturaleza de la membrana y la fase dispersa es similar [Mine *et al*, 1996; Nagashima *et al*, 1998; Cheng *et al*, 2006], aunque esta técnica no parece adecuada para la preparación de emulsiones alimentarias.

Se han llevado a cabo estudios de mojabilidad con membranas SPG [Yuyama *et al*, 2000], estudiando el ángulo de contacto. También se realizaron estudios similares con membranas cerámicas y metálicas diseñadas específicamente [Geerken *et al*, 2008], encontrándose que el agente de modificación más adecuado depende del tipo de emulsión (tensioactivo, fase dispersa). Además de utilizar el tratamiento con silanos, se llega a producir la modificación superficial de membranas planas mediante plasma [Wagdare *et al*, 2010] y mediante polimerización en la superficie [Geerken *et al*, 2007b], caracterizando las modificaciones a través de medidas del ángulo de contacto [Cheng *et al*, 2006; Geerken *et al*, 2007b].

Además, es necesario aplicar un protocolo de lavado adecuado para incrementar la vida útil de la membrana y mejorar la monodispersividad de las emulsiones. Las membranas cerámicas dan buenos resultados cuando se utiliza el protocolo de lavado apropiado [Vladislavjevic *et al*, 2004a].

### **3.4.3. Parámetros de equipo**

Las dimensiones geométricas y las características de los equipos (rodetes, bombas, sistema de alimentación) afectan a la emulsificación con membranas. Los tipos de equipos seleccionados también dependen de las características de la membrana.

Los parámetros de equipo, que son fijos para unidades comerciales [Vladislavjevic *et al*, 2004a], se han estudiado poco en los años de desarrollo de la emulsificación con membranas. Sin embargo, pueden ser aun más importantes que los parámetros típicos, ya que una vez seleccionados no es posible en muchos casos modificarlos. De esta manera, la selección del tipo de bomba o del tipo de agitador y las dimensiones geométricas pueden influir en las características finales de la emulsión. Estos parámetros dependen en gran medida del tipo de membrana que se vaya a utilizar. Así, el uso de una membrana tubular implica la selección de un determinado tipo de bomba para la recirculación de la fase continua, así como del propio circuito. Si la emulsificación tiene lugar en equipos comerciales, gran parte de estos parámetros vienen predeterminados.

Hay básicamente dos geometrías para la emulsificación con membranas: plana y tubular, que están determinadas por el método de fabricación. La geometría plana es típica de las membranas metálicas [Stillwell *et al*, 2007] y SPG [Kukizaki & Goto, 2009] en pequeños dispositivos comerciales a escala de laboratorio. La geometría tubular es más habitual con membranas SPG y cerámicas, resultando más fácil de aplicar a una escala mayor.

La selección del equipo para emulsificación con membranas determina las propiedades relacionadas con los parámetros de operación. Por tanto, y aun siendo el esfuerzo cortante el que provoca el desprendimiento de las gotas, el efecto no es el mismo si lo que se mueve es la fase continua o la membrana.

Según su disposición, los dispositivos de emulsificación se clasifican en: *dispositivos con movimiento de la fase continua*, *dispositivos con movimiento de la membrana* y *dispositivos estáticos (dead-end)*. A su vez, los dispositivos con movimiento de la fase continua se dividen en *discontinuos*, en los que el movimiento se provoca mediante agitación mecánica, y en *continuos*, cuando la fase externa se impulsa mediante una bomba, circulando tangencialmente a la superficie de la membrana, por lo que también se denominan *dispositivos de flujo cruzado* [Vladislavljevic & Williams, 2005]. Para los dos tipos de dispositivos, se utilizan formatos planos y tubulares.

#### 3.4.3.1. Dispositivos discontinuos con movimiento de la fase continua

En los dispositivos discontinuos, la agitación de la fase continua aporta el esfuerzo cortante necesario para el desprendimiento de las gotas de fase dispersa sobre la superficie de la membrana. Se utilizan, tanto con membranas planas, como tubulares. El movimiento de la fase continua se provoca mediante agitación mecánica con un rodete o con un agitador magnético. El agitador se sitúa por encima de la membrana en una celda fija [Kosvintsev *et al*, 2005; Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008] o en el interior de un tanque [Matos *et al*, 2010; Matos *et al*, 2011b], como se indica en la Fig.3.4A. Si se emplean membranas tubulares para emulsificación en discontinuo, el rodete [Jing *et al*, 2005] o el agitador magnético [Ma *et al*, 1999a; Fuchigami *et al*, 2000; Chu *et al*, 2003] se sitúan por debajo de la membrana, como se indica en la Fig.3.4B.

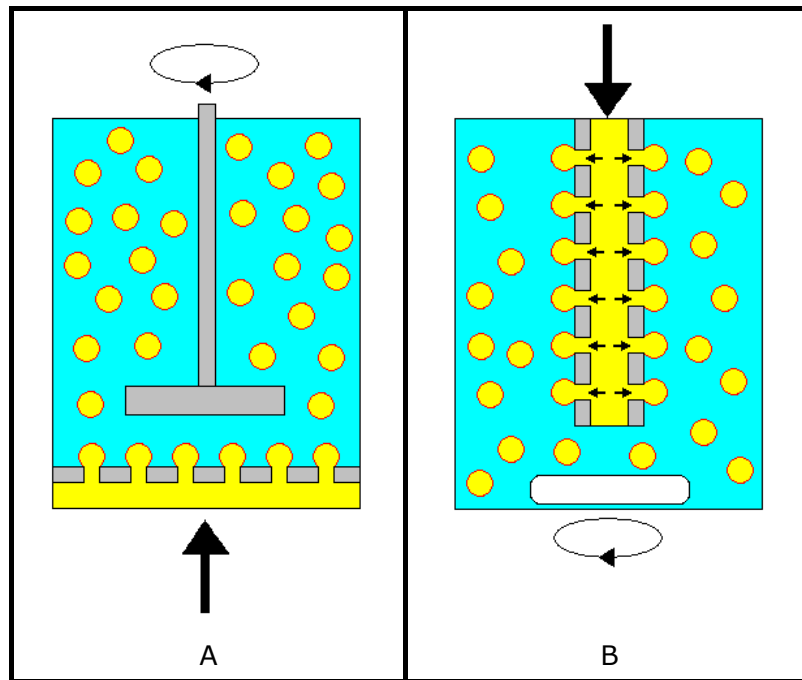


Figura 3.4. Dispositivos discontinuos de emulsificación en tanque agitado con movimiento de la fase continua: membrana plana (A) y membrana tubular (B)

La emulsificación en discontinuo es muy habitual con membranas metálicas [Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008], aunque también se ha llevado a cabo con membranas cerámicas tubulares [Jing *et al*, 2005] y SPG [Asano & Sotoyama, 1999; Ma *et al*, 1999a; Chu *et al*, 2003]. La membrana se sitúa en la parte superior del tanque [Fuchigami *et al*, 2000] o debajo del agitador en función de la emulsión producida.

#### 3.4.3.2. Dispositivos con flujo cruzado de la fase continua

El método más habitual para dispositivos con movimiento de la fase continua es el flujo cruzado. En estos equipos, el esfuerzo cortante, necesario para el desprendimiento de las gotas de fase dispersa, se consigue mediante la circulación de la fase continua paralelamente a la superficie de la membrana. El flujo se genera mediante una bomba y la emulsión se recircula hasta que se alcanza la concentración de fase dispersa requerida. Estos dispositivos, mostrados en la Fig.3.5, se conocen como dispositivos en flujo cruzado y se pueden utilizar, tanto con membranas planas (Fig.3.5A), como con tubulares (Fig.3.5B). El tipo y las condiciones de operación de la bomba deben seleccionarse cuidadosamente, para evitar el deterioro de las gotas ya formadas, la posible degradación del compuesto orgánico o la pérdida de las ventajas inherentes a la emulsificación con membranas.

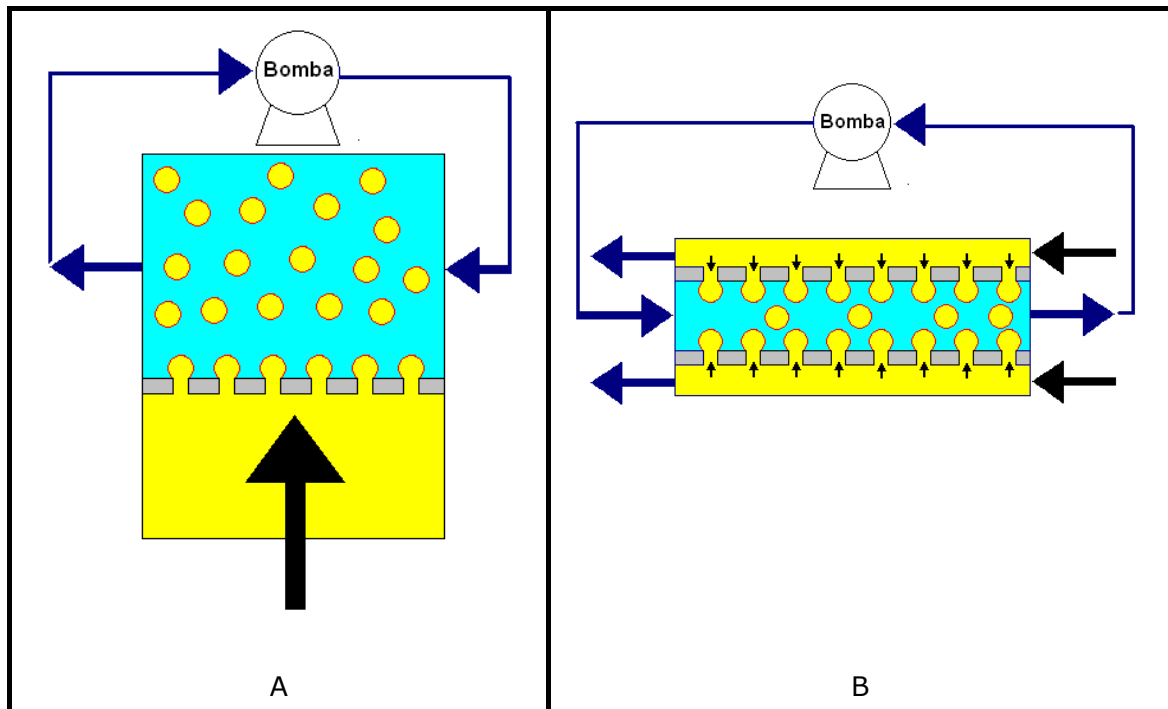


Figura 3.5. Dispositivos de emulsificación con circulación en flujo cruzado de la fase continua: membrana plana (A) y membrana tubular (B)

Los dispositivos en flujo cruzado son los más habituales con membranas tubulares cerámicas y SPG [Kandori *et al*, 1991; Nakashima *et al*, 1991a; Katoh *et al*, 1996; Peng & Williams, 1998; Williams *et al*, 1998; Schröder & Schubert, 1999], proporcionando buenos resultados. No se ha utilizado tanto con tubulares metálicas [Dowding *et al*, 2001], porque se han de seleccionar con gran cuidado, tanto la bomba, como las condiciones de operación para evitar daños en las gotas. Se han utilizado también con membranas planas cerámicas [Abrahamse *et al*, 2002; Geerken *et al*, 2007A; Wagdare *et al*, 2010] y metálicas [Geerken *et al*, 2008] en dispositivos a pequeña escala.

Los dispositivos tubulares se pueden modificar con reductores de sección, como cilindros lisos o tornillos helicoidales [Koris *et al*, 2011], que mejoran el funcionamiento con compuestos sensibles al esfuerzo cortante. Asimismo, se ha desarrollado un nuevo diseño en el que la fase continua se inyecta tangencialmente a la membrana, lo que genera un flujo en remolino [Shimoda *et al*, 2011].

#### 3.4.3.3. Dispositivos con movimiento de la membrana

El esfuerzo cortante para el desprendimiento de las gotas se puede conseguir mediante el movimiento de la membrana. Estos dispositivos suelen ser más complejos y requieren equipo específico. La membrana se conecta a una fuente de movimiento y la fase dispersa fluye a través de los poros hacia la fase continua. Se considera que estos equipos resultan ventajosos para producir emulsiones de tamaño de gota grande con productos frágiles, susceptibles de sufrir daños por la recirculación en dispositivos de flujo cruzado [Aryanti *et al*, 2009].

Según la naturaleza del movimiento, las membranas se clasifican en *rotatorias*, *vibratorias* y *oscilantes*.

Los dispositivos rotatorios se utilizan exclusivamente con membranas metálicas tubulares, que se ajustan a la fuente de giro, como se muestra en la Fig.3.6A. El esfuerzo cortante se controla regulando la velocidad de rotación de la membrana [Vladislavjevic & Williams, 2006; Yuan *et al*, 2008]. Se han utilizado poros de distintos tamaños y formas [Yuan *et al*, 2009a; Yuan *et al*, 2009b], estudiándose la influencia de los parámetros de operación y composición [Yuan *et al*, 2009c].

El dispositivo se ha aplicado con éxito a la producción de emulsiones y sistemas de dosificación de fármacos [Yuan *et al*, 2009c]. Los más frecuentes son los dispositivos en discontinuo sin movimiento de la fase continua [Yuan *et al*, 2008]. Sin embargo, también es posible una modificación en la que la fase continua fluya de manera análoga a los sistemas en flujo cruzado. En este caso, la membrana se sitúa en el interior de un tubo, de manera que el esfuerzo cortante se genera, tanto por movimiento de la membrana, como por el de la fase continua [Schadler & Windhab, 2006; Eisner, 2007].

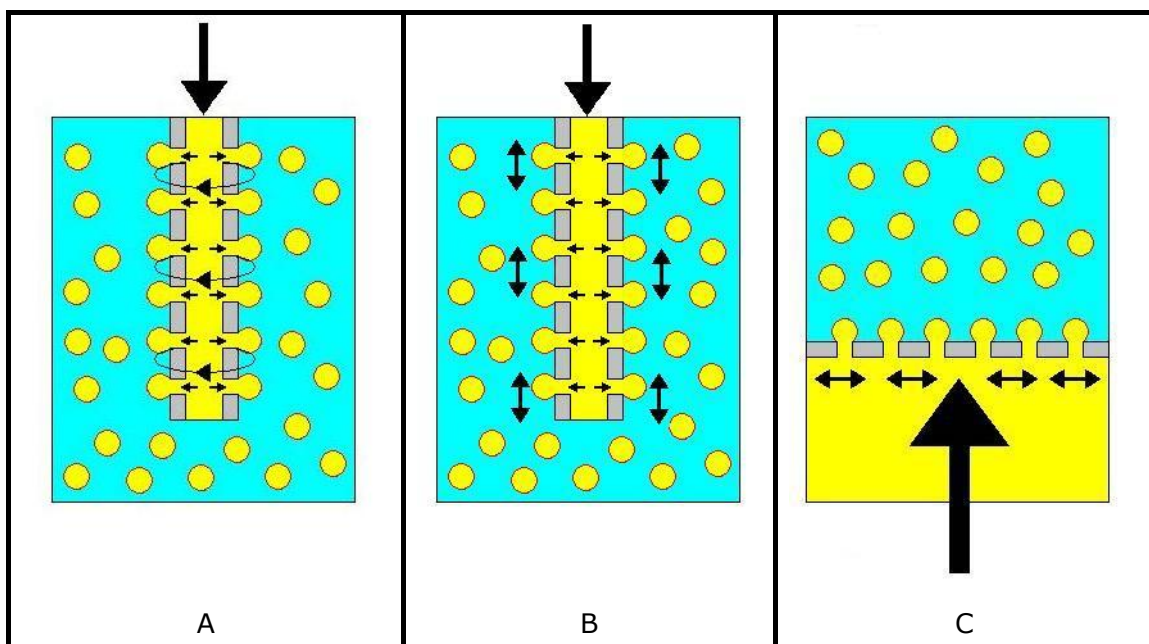


Figura 3.6. Dispositivos de emulsificación con movimiento de la membrana: tubular rotatoria (A), tubular oscilante (B) y plana vibratoria (C)

Si la membrana metálica tubular tiene un movimiento de vaivén, como se muestra en la Fig.3.6B, el dispositivo se denomina de membrana oscilante y ha sido desarrollado recientemente. El esfuerzo cortante se controla modificando la amplitud y frecuencia de la oscilación [Holdich *et al*, 2010]. Las membranas oscilantes se han aplicado con éxito a la producción de emulsiones.

En las membranas vibratorias, el desprendimiento de las gotas de fase dispersa se consigue mediante la vibración de la membrana, utilizando un dispositivo piezoeléctrico. Un equipo vibratorio, como el mostrado en la Fig.3.6C, se aplicó a membranas cerámicas específicamente diseñadas [Zhu & Barrow, 2005; Kelder *et al*, 2007], de manera que el tamaño de gota se controlara mediante la frecuencia de vibración. Aunque los menores tamaños de gota se consiguieron para frecuencias entre 0 y 100 Hz, se detectaron problemas de ensuciamiento con valores muy bajos o demasiado altos de este parámetro [Kelder *et al*, 2007], por lo que esta tecnología no ha continuado su desarrollo.

#### 3.4.3.4. *Dispositivos estáticos (dead-end)*

En los dispositivos estáticos o *dead-end*, la fase dispersa se inyecta a través de los poros de la membrana hacia la fase continua, que permanece quieta. Como se muestra en la Fig.3.7, existen equipos con membranas planas y tubulares.

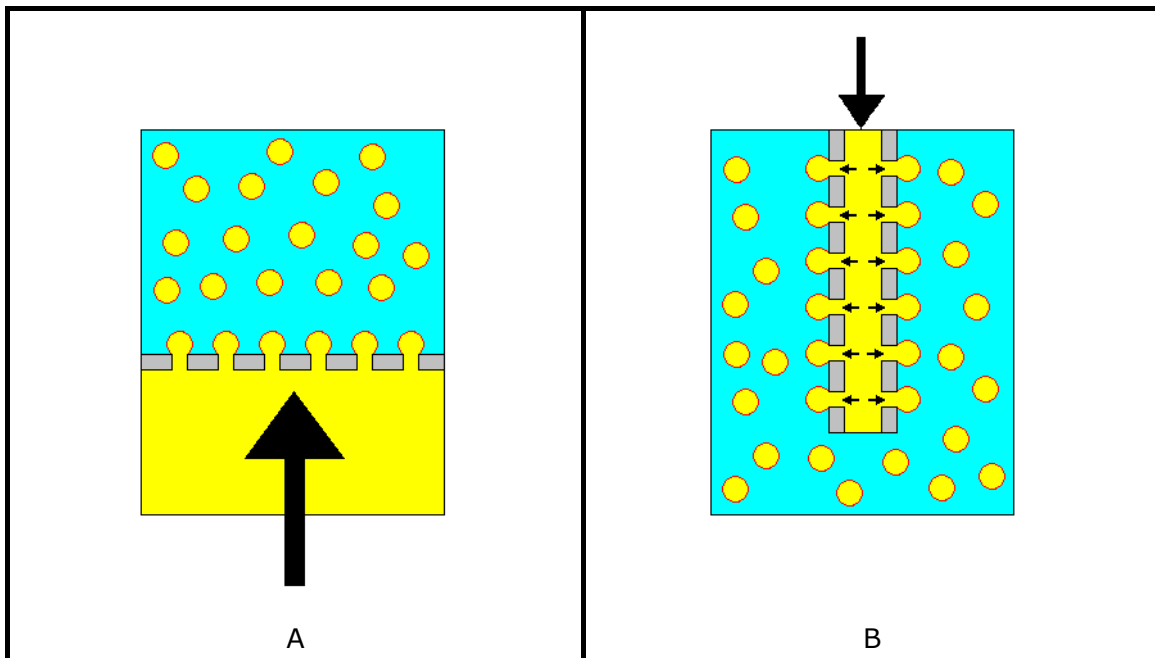


Figura 3.7. Dispositivos de emulsificación *dead-end*: membrana plana (A) y membrana tubular (B)

El funcionamiento de estos dispositivos depende de la composición de la emulsión y de las características de la membrana. Están basados en la emulsificación espontánea, que está causada por la deformación, estrechamiento y desprendimiento de las gotas en el interior de los poros de la membrana. Así, tanto la forma [Kobayashi *et al*, 2004; Kukizaki & Goto, 2009], como la tortuosidad de los poros de la membrana [Yasuno *et al*, 2002], son importantes para el desprendimiento de las gotas de fase dispersa. Sin embargo, se produce coalescencia dependiendo de las condiciones de operación [Christov *et al*, 2002], especialmente para PTMs elevadas.



Se pueden encontrar dispositivos *dead-end* con membranas SPG planas [Kukizaki & Goto, 2009] y tubulares [Christov *et al*, 2002]. Este fundamento se ha utilizado también con membranas metálicas [Kosvintsev *et al*, 2008], aunque el mecanismo de formación de gotas sea en este caso diferente.

#### **3.4.4. Parámetros de operación**

Los parámetros de operación son los grados de libertad disponibles, una vez se ha seleccionado la composición de la emulsión, el tipo de membrana y el dispositivo. Suelen estar relacionados con el esfuerzo cortante (velocidad de rotación de agitador, flujo de fase continua) y la densidad de flujo de fase dispersa (PTM) y permiten obtener emulsiones con diferente tamaño de gota y grado de monodispersividad. Este tipo de parámetros se han estudiado ampliamente para una gran variedad de sistemas de emulsificación [Joscelyne & Trägård, 2000; Gijbsbertsen-Abrahamse *et al*, 2004]. Típicamente, se suele actuar sobre el esfuerzo cortante generado por la fase continua (velocidad de agitación, caudal de fase continua) y sobre la velocidad de alimentación de la fase dispersa (PTM). Cuanto más amplio sea el intervalo de tamaños que se pueda conseguir, más versátil es el dispositivo.

##### **3.4.4.1. Esfuerzo cortante**

Como se ha indicado, el esfuerzo cortante puede estar generado por el movimiento de la fase continua o de la membrana, siendo el primer método el más habitual, ya sea debido al flujo en el interior de una membrana tubular o al movimiento rotacional en un tanque agitado.

El esfuerzo cortante, relacionado con la fuerza de rozamiento, provoca la deformación de la gota y ayuda a su desprendimiento. En general, cuando el esfuerzo cortante es bajo se producen gotas grandes, mientras que el tamaño disminuye a medida que aumenta el valor de ese parámetro. Sin embargo, existe un valor crítico a partir del cual el tamaño de gota no puede disminuir más, por más que se aumente el esfuerzo cortante [Katoh *et al*, 1996; Joscelyne & Trägård, 1999; Scherze *et al*, 1999; Schröder & Schubert, 1999], dependiendo ese valor de la composición de la emulsión y de la naturaleza de la membrana. Este comportamiento se ha observado en muchos dispositivos tubulares con distintos tipos de membranas [Katoh *et al*, 1996; Peng & Williams, 1998; Williams *et al*, 1998; Joscelyne & Trägård, 1999; Scherze *et al*, 1999; Schröder & Schubert, 1999; Vladislavljevic & Williams, 2006], así como en membranas planas [Kosvintsev *et al*, 2005; Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008, Meyer & Crocker, 2009] de diferentes materiales. Los parámetros que afectan al esfuerzo cortante se pueden agrupar en números adimensionales [Kosvintsev *et al*, 2008; Lepercq-Bost *et al*, 2008, Meyer & Crocker, 2009].

Para dispositivos de flujo cruzado con membranas tubulares, el esfuerzo cortante se define según la Ec. (3.7) y depende de la velocidad de la fase continua ( $v_c$ ) y de su densidad ( $\rho_c$ ).

$$\tau_w = \frac{1}{2} \rho_c v_c^2 f_F \quad (3.7)$$

El factor de fricción de Fanning ( $f_F$ ) se define de distinta manera, según el flujo sea laminar o turbulento, dependiendo en este último caso de la rugosidad del tubo. En emulsificación con membranas se prefiere trabajar en flujo turbulento, ya que el esfuerzo cortante es mayor y la transferencia de materia se encuentra más favorecida. Se puede conocer el valor de  $\tau_w$  a partir de datos experimentales de la caída de presión de la fase continua ( $\Delta P_c$ ) entre la entrada y la salida de la membrana de longitud  $L_m$  y diámetro interno del canal  $D_m$  [McCabe *et al*, 2004], mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_w = \frac{\Delta P_c D_m}{4L_m} \quad (3.8)$$

No obstante, su definición en tanques agitados está algo más limitada, correspondiendo la mayor parte de los datos publicados a los trabajos de Nagata [Nagata, 1975]. Basándose en la hidrodinámica convencional de tanques agitados y en su definición de esfuerzo cortante, Kosvintsev *et al* [Kosvintsev *et al*, 2005] lograron modelizar la emulsificación con membranas planas en una celda comercial de tanque agitado. De acuerdo al modelo de Nagata, el esfuerzo cortante ( $\tau$ ) depende de la velocidad de rotación del agitador ( $N$ ) y de la viscosidad de la fase continua ( $\mu_c$ ), además de la distancia ( $r$ ) radial al eje de rotación:

$$\tau = \frac{0.825(2\pi N)\mu_c r}{\delta} \quad (3.9)$$

En esta ecuación,  $\delta$  es el espesor de la capa límite sobre la superficie de la membrana, definido por Landau & Lifshitz en 1959 para una placa plana en el fondo de un tanque agitado, por la ecuación siguiente:

$$\delta = \sqrt{\frac{\mu_c}{2\pi\rho_c N}} \quad (3.10)$$

Sin embargo, esta definición es válida para una determinada región del tanque. En el Capítulo 4 de esta Memoria, se explicará con más detalle la hidrodinámica de tanques agitados y la definición de esfuerzo cortante. De todas formas, se observa que, tanto para tanques agitados, como para dispositivos en flujo cruzado, la velocidad de la fase continua y su viscosidad son parámetros clave para determinar el esfuerzo cortante.

En el caso de que la membrana se mueva, las características del movimiento son las que determinan el esfuerzo cortante (velocidad de rotación en rotatorias, frecuencia y amplitud en oscilantes).

La influencia de la velocidad de la fase continua es menos importante en dispositivos y condiciones en los que tiene lugar la emulsificación espontánea. Sin embargo, los valores de tamaño de gota y span son mayores en ausencia de esfuerzo cortante, que en dispositivos con esfuerzo cortante, aun cuando las gotas se formen espontáneamente [Kukizaki & Goto, 2009].

#### 3.4.4.2. Presión transmembrana (PTM)

El potencial impulsor del flujo de fase dispersa a través de los poros es la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana o presión transmembrana (PTM). El intervalo de presiones de operación en emulsificación con membranas viene dado por dos límites bien definidos. Por un lado, para que la fase dispersa atraviese los poros de la membrana de diámetro  $D_p$  es necesario aplicar una presión mínima para vencer la capilaridad. Este valor viene dado por la ecuación de Laplace, que depende del radio de curvatura ( $r_{curv}$ ) de la gota [Peng & Williams, 1998], que a su vez está relacionado con el ángulo de contacto de la fase dispersa con la membrana ( $\theta$ ), según indica la Ec. (3.11). La presión capilar depende, además de la tensión interfacial y del tamaño de poro.

$$P_{cap} = \frac{2\sigma}{r_{curv}} = \frac{4\sigma \cos \theta}{D_p} \quad (3.11)$$

No obstante, se estima que el valor mínimo de presión para que la fase dispersa permee se consigue cuando el coseno del ángulo de contacto se maximiza, obteniéndose una presión crítica ( $P_{cr}$ ) definida en la forma siguiente [Peng & Williams, 1998]:

$$P_{cr} = \frac{4\sigma}{D_p} \quad (3.12)$$

Generalmente la presión de la fase continua es mayor que la atmosférica debido al bombeo. La PTM está directamente relacionada con la densidad de flujo de fase dispersa a través de la ley de Darcy [Vladislavjevic & Schubert, 2002] y, cuanto mayor sea la PTM, mayor será la densidad de flujo de fase dispersa. Un incremento en la densidad de flujo de fase dispersa supone un incremento del tamaño de gota [Katoh *et al*, 1996; Scherze *et al*, 1999; Schröder & Schubert, 1999], aunque en algunas publicaciones ese cambio es menos acusado [Peng & Williams, 1998; Williams *et al*, 1998].

Sin embargo, se ha encontrado en la emulsificación con microcanales una presión límite a partir de la cual la densidad de flujo y el tamaño de gota aumentan

considerablemente y de manera súbita [Sugiura *et al*, 2002], como también se ha descrito en membranas cerámicas [Schröder & Schubert, 1999]. Este incremento brusco se ha atribuido a la transición entre los mecanismos de emulsificación espontánea y de la basada en el esfuerzo cortante [Geerken *et al*, 2008, Hao *et al*, 2008]. Uno de los motivos es que la PTM está relacionada con la activación de poros en membranas microporosas, que a su vez se relaciona con el riesgo de coalescencia en la superficie de la membrana [Vladislavjevic & Schubert, 2002; Gijbsbertsen-Abrahamse *et al*, 2003; Lepercq-Bost *et al*, 2010], de manera que se produce un flujo excesivo, provocando que varios poros alimenten a la misma gota [Christov *et al*, 2002; Lepercq-Bost *et al*, 2010]. Sin embargo, si la PTM es muy baja sólo se activarán los poros grandes [Christov *et al*, 2002] y la distribución de tamaños de gota puede no ser estrecha. Por tanto, es necesario trabajar siempre en un determinado intervalo de presiones para que la emulsificación tenga lugar de manera adecuada.

La PTM determina la velocidad de la fase dispersa ( $v_d$ ). Suele expresarse en términos de densidad de flujo de fase dispersa ( $J_d$ ), es decir, el flujo de fase dispersa por unidad de área de la membrana. En general, el flujo de fase dispersa se produce en una sección de diámetro muy reducido, lo que hace que se encuentre en régimen laminar, por lo que se define según la ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$\Delta P = \frac{32\mu_d\delta_m v_d}{D_p^2} = \frac{32\mu_d\delta_m J_d}{D_p^2\varepsilon} \quad (3.13)$$

Esta ecuación incluye características de la membrana, como el diámetro de poro ( $D_p$ ), el espesor ( $\delta_m$ ) y la porosidad ( $\varepsilon$ ) y parámetros de composición, como la viscosidad de la fase dispersa ( $\mu_d$ ).

#### 3.4.4.3. Caudal de fase dispersa

El flujo de fase dispersa a través de los poros de la membrana afecta a la distribución de tamaños de gota. Para describir el mecanismo de formación de gotas en emulsificación con membranas, diversos autores [Yasuno *et al*, 2002; Xu *et al*, 2005; Eisner, 2007; Meyer & Crocker, 2009; Steegmans *et al*, 2009a] han utilizado dispositivos ópticos de captura de imágenes, que permiten monitorizar el proceso, tanto en membranas, como en microcanales, cuyo comportamiento se pudiera asimilar al de las membranas. En este último caso, la fase dispersa se inyecta a través de un único poro circular de manera perpendicular al flujo de fase continua. Los resultados de los distintos experimentos sugieren que el régimen de formación de gotas depende de la relación entre las velocidades de las fases dispersa y continua [Meyer & Crocker, 2009; Steegmans *et al*, 2009a], lo que coincide con algunos resultados procedentes de simulaciones [Pathak, 2011]. En este sentido, se diferencian dos regímenes aplicables a todos los sistemas de emulsificación con tamaño de gota controlado:

- *Formación regular de gotas (dripping)*. En este régimen, tras sufrir un estrechamiento del cuello que las une al poro, las gotas se desprenden del borde una a una, en intervalos iguales de tiempo y con gran uniformidad. Este régimen tiene lugar cuando la relación de velocidades entre la fase dispersa y la continua es baja. Este es el tipo de régimen más recomendable para la emulsificación con membranas y se considera que tiene lugar en la emulsificación convencional basada en el esfuerzo cortante.
- *Formación de chorros (jetting)*. En esta situación, la velocidad de la fase dispersa es muy elevada respecto a la de la fase continua [Williams *et al*, 1998] y no da tiempo a que se produzca el estrechamiento del cuello al salir del poro. En estas condiciones, se genera un chorro de fase dispersa y las gotas se forman a posteriori debido a inestabilidades de Rayleigh [Meyer & Crocker, 2009]. Las fuerzas de expansión de superficie son, en este caso, mayores que las de contracción.

Diversos autores describieron, tanto a partir de datos experimentales (con sistema de captura de imágenes), como de simulaciones, la transición de regímenes en un microcanal plano, modelizándola en términos de correlaciones de números adimensionales [Meyer & Crocker, 2009; Pathak, 2011]. Por su parte, Eisner, utilizando un microcanal similar con captura de imágenes, describió la transición entre ambos regímenes, representando la velocidad de la FC frente al flujo de FD, y aunque ajustó con éxito sus datos a una curva potencial del tipo  $y=ax^{-b}$ , no llegó a expresar esa transición mediante números adimensionales [Eisner, 2007]. No se apreciaba un cambio brusco en el tamaño de las gotas en la transición al modificar la velocidad de la FC, aunque ese cambio sí tenía lugar cuando se modificaba el caudal de FD, lo que ya se había descrito en otros casos similares [Meyer & Crocker, 2009].

En el régimen de formación por gotas regulares, debe existir un volumen mínimo de gota ( $V_{\min}$ ) correspondiente a un desprendimiento muy rápido. Por tanto, el volumen de gota depende de ese volumen mínimo y de un segundo término relacionado con el crecimiento, tal y como indica la Ec. (3.14) [Peng & Williams, 1998; Xu *et al*, 2005; Steegmans *et al*, 2009a]:

$$V_g = V_{\min} + Q_{dp}t_d \quad (3.14)$$

Para cada poro, el tamaño de gota depende linealmente del producto entre el flujo de FD ( $Q_{dp}$ ) y el tiempo de desprendimiento de la gota ( $t_d$ ). Sin embargo, es importante diferenciar entre tiempo de formación de gota y tiempo de desprendimiento, ya que el primero incluye, además, el tiempo necesario para alcanzar el volumen mínimo y se puede estimar a partir de datos experimentales utilizando la siguiente ecuación [Schröder & Schubert, 1999]:

$$t_f = \frac{V_g}{Q_{dp}} = \frac{\frac{\pi}{6} D_g^3}{\frac{\pi}{4} D_p^2 \frac{J_d}{\varepsilon k_{act}}} = \frac{2\varepsilon k_{act} D_g^3}{3D_p^2 J_d} \quad (3.15)$$

Donde  $D_g$  es el diámetro de la gota,  $D_p$  el del poro,  $\varepsilon$  la porosidad de la membrana y  $k_{act}$  la fracción de poros activos.

#### 3.4.4.4. Coefficiente de transferencia de materia

A pesar de las numerosas publicaciones existentes sobre emulsificación con membranas, hay pocas referencias explícitas al coeficiente de transferencia de materia del tensioactivo hacia la gota en formación ( $k_s$ ). Se han propuesto dos expresiones diferentes para  $k_s$  en membranas tubulares [Rayner *et al*, 2005], según cuál sea el valor del parámetro  $\delta^2/D_s t_f$ , que agrupa el espesor de la capa límite, dada por la Ec. (3.10), la difusividad del tensioactivo,  $D_s$ , y el tiempo de formación de la gota,  $t_f$ , que se calcula mediante la Ec. (3.15).

Para valores medios y elevados de esfuerzo cortante, este número es inferior a  $\pi$  y, por tanto, se puede utilizar la analogía de Reynolds para describir  $k_s$ , Ec. (3.16). En este caso, se considera que la transferencia de materia tiene lugar en dos etapas: una correspondiente al transporte del tensioactivo hasta la capa límite laminar y otra de difusión en dicha capa, donde  $\alpha_k$  es la relación entre la velocidad media del fluido y la del borde de la capa límite laminar. Esta relación de velocidades se puede determinar para flujo en tuberías, pero no se conoce para el flujo sobre el fondo de un tanque agitado, que es el que está presente en emulsificación con membranas planas.

$$\text{Si } \frac{\delta^2}{D_s t_f} < \pi \quad k_s = \frac{\tau_w}{\rho V_c} \frac{1}{1 + \alpha_k (Sc - 1)} \quad (3.16)$$

$$\text{Si } \frac{\delta^2}{D_s t_f} > \pi \quad k_s = \sqrt{\frac{D_s}{\pi t_f}} \quad (3.17)$$

En caso de esfuerzos cortantes bajos, se utiliza la Ec. (3.17), que es una modificación de la expresión típica de la teoría de penetración, tomando como tiempo característico el de formación de la gota.

Aunque éstas son las únicas expresiones explícitas del coeficiente de transferencia de materia en emulsificación con membranas, hay muchas otras de aplicación a distintas operaciones básicas en ingeniería química. La mayoría de estas correlaciones están expresadas en términos de números adimensionales.

### 3.5. SISTEMAS PREPARADOS MEDIANTE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS

#### 3.5.1. Emulsiones simples

El primer paso en el desarrollo de esta técnica fue la producción de emulsiones simples O/W y W/O con distintos dispositivos, para lo que se utilizaron tensioactivos convencionales [Schröder & Schubert, 1999; Vladisavljevic & Schubert, 2002], así como proteínas naturales de la leche [Scherze *et al*, 1999; Schröder & Schubert, 1999; Christov *et al*, 2002] o fosfolípidos de la yema de huevo [Mine *et al*, 1996]. Como fase dispersa en emulsiones O/W, se han empleado aceites minerales [Peng & Williams, 1998; Williams *et al*, 1998], cera de parafina [Vladisavljevic & Williams, 2006; Yuan *et al*, 2009b] e hidrocarburos [Abrahamse *et al*, 2002; Kukizaki & Goto, 2009], debido a que están bien caracterizados. Sin embargo, también se ha trabajado con aceites naturales, como girasol [Kosvintsev *et al*, 2005; Zhang *et al*, 2008], colza [Vladisavljevic & Schubert, 2003; Gutiérrez *et al*, 2009], soja [Lepercq-Bost *et al*, 2008], maíz [Suzuki *et al*, 1996; Suzuki *et al*, 1998], oliva [Matos *et al*, 2011b] y calabaza [Dragosavac *et al*, 2008]. Los tensioactivos hidrosolubles, tanto aniónicos, como no iónicos, son los preferidos para la preparación de emulsiones O/W. Los tensioactivos catiónicos no son recomendables, ya que al tener una carga opuesta a la de la superficie de las membranas, la fase dispersa se extiende sobre la superficie dando lugar a emulsiones polidispersas. [Kobayashi *et al*, 2002].

En emulsiones W/O se utilizan disoluciones acuosas como fase dispersa. La fase continua puede ser un hidrocarburo, como el keroseno [Stillwell *et al*, 2007], o un aceite vegetal, como el girasol [Katoh *et al*, 1996]. En estos casos, el tensioactivo debe ser soluble en aceite. Para mejorar la monodispersividad y teniendo en cuenta el tipo de emulsión, la fase dispersa no debería mojar la membrana.

Otra opción, indicada en la Tabla 3.4, es que la fase orgánica sea un lípido sólido, lo que da lugar a dispersiones S/O, que se prepararon con membranas SPG [Kandori *et al*, 1991]. También es posible preparar emulsiones convencionales a alta temperatura, con un posterior enfriamiento y solidificación de las gotas para producir partículas sólidas lipídicas [D'Oria *et al*, 2009]. Asimismo, se han preparado emulsiones estabilizadas con partículas sólidas (*emulsiones Pickering*), utilizando membranas cerámicas en dispositivos de flujo cruzado o con membranas rotatorias [Yuan *et al*, 2010a].

Tabla 3.4. Sistemas dispersos preparados mediante emulsificación con membranas [Vladisavljevic & Williams, 2005]

PRODUCTO	FASE DISPERSA	FASE CONTINUA
Emulsiones O/W	Fase aceitosa	Fase acuosa
Emulsiones W/O	Fase acuosa	Fase aceitosa
Dispersiones W/O	Fase acuosa	Grasa sólida
Emulsiones W/O/W	Emulsión W/O	Fase acuosa
Emulsiones O/W/O	Emulsión O/W	Fase aceitosa
Dispersiones O/W/O	Emulsión O/W	Lípido
Emulsiones E/O/W	Emulsión de etanol en aceite	Fase acuosa
Dispersiones S/O/W	Dispersión sólido en aceite	Fase acuosa

### 3.5.2. Emulsiones múltiples

Se han utilizado también membranas para la preparación de emulsiones múltiples [Van der Graaf *et al*, 2005a], mediante un proceso que consta de al menos dos etapas. En la primera, se obtiene una emulsión con tamaño de gota pequeño, generalmente mediante un método convencional (homogeneizador rotor-estator, ultrasonidos). En la segunda, que suele requerir una distribución estrecha de tamaños de gota, la emulsión primaria (O/W o W/O) se dispersa en la fase continua, dando lugar a emulsiones O/W/O o W/O/W. El empleo de membranas en esta segunda etapa previene, además, la rotura de la emulsión primaria. Asimismo, también resulta posible usar membranas para la preparación de la emulsión primaria [Nakashima *et al*, 2000]. Se han publicado estudios en los que la fase dispersa de la emulsión primaria no era una disolución acuosa. Así, utilizando etanol (E/O), se obtuvieron emulsiones E/O/W [Vladisavljevic & Williams, 2005], mientras que la inclusión de sólidos (S/O), dio lugar a emulsiones S/O/W [Supsakulchai *et al*, 2002].

Se han preparado emulsiones múltiples con membranas metálicas [Dragosavac *et al*, 2012a; Gasparini *et al*, 2008] y SPG [Mine *et al*, 1996; Vladisavljevic *et al*, 2006a]. La dosificación de fármacos es una aplicación importante de las emulsiones múltiples, estando el fármaco disuelto en la fase dispersa de la emulsión primaria [Higashi *et al*, 1999]. Otra aplicación destacable es su uso como precursores de microcápsulas.

### 3.5.3. Sistemas reactivos

La emulsificación con membranas se puede aplicar a cualquier proceso químico que implique el uso de emulsiones en cualquiera de sus etapas, aunque se trate de procesos complejos [Kamio *et al*, 2008]. Esta afirmación resulta especialmente importante si se requiere que la distribución de tamaños de gota de



la emulsión sea estrecha. Como ejemplo, se puede citar la preparación de una emulsión con membranas y su posterior concentración por evaporación [Gutiérrez *et al*, 2011].

Una aplicación típica es la polimerización en emulsión, en la que se lleva utilizando la emulsificación con membranas desde los años noventa del pasado siglo, para preparar microesferas monodispersas con membranas SPG [Omi, 1996].

En primer lugar, se prepara una emulsión monodispersa, en la que la fase dispersa, que contiene el monómero, puede incluir también un iniciador y un agente de entrecruzamiento, si se requiere una estructura porosa. La función de la fase continua es mantener las gotas separadas, cada una con su propia identidad, de manera que se transformen posteriormente en perlas poliméricas.

La polimerización se induce mediante un cambio en alguna de las condiciones ambientales. Según las condiciones del experimento, la reacción puede tener lugar en toda la gota o solamente en la superficie, dando lugar a diferentes estructuras. Mediante este método se han fabricado microtransportadores para dosificación de fármacos y perlas para columnas de cromatografía. La reacción también puede tener lugar en una emulsión doble [Ma *et al*, 2004].

En la bibliografía, se encuentran datos publicados relativos a la utilización de membranas SPG [Omi, 1996; Nagashima *et al*, 1998; Ma *et al*, 1999a; Makino *et al*, 2000; Ma *et al*, 2004; Ito *et al*, 2008] y cerámicas [Charcosset & Fessi, 2006; Limayem *et al*, 2006; Yuan *et al*, 2009c]. Asimismo, se han llevado a cabo polimerizaciones con membranas metálicas planas [Gasparini *et al*, 2008], tubulares [Dowding *et al*, 2001] y rotatorias [Yuan *et al*, 2008].

#### **3.5.4. Liposomas y niosomas**

Recientemente, se han aplicado membranas como dispositivos para la preparación de liposomas y niosomas. Estos sistemas son estructuras vesiculares formadas por capas dobles de fosfolípidos (liposomas) o tensioactivos no iónicos (niosomas), dentro de las cuales se pueden encapsular principios activos. La preparación de liposomas [Hwang *et al*, 2011; Pham *et al*, 2012] y niosomas [Pham *et al*, 2012] se ha realizado con membranas SPG, aunque también se ha conseguido preparar liposomas, empleando un módulo de fibras huecas de polipropileno, operando en flujo cruzado y con bajo caudal de fase continua [Laouini *et al*, 2011].

### **3.6. APLICACIONES DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS**

#### **3.6.1. Emulsiones alimentarias**

La emulsificación con membranas es una técnica que desde hace años ha despertado interés en la industria alimentaria, habiéndose suscitado debates sobre su aplicabilidad [Gijsbertsen-Abrahamse *et al*, 2004]. Debido a ello, se han desarrollado numerosos trabajos con membranas SPG, utilizando proteínas de la leche [Katoh *et al*, 1996; Scherze *et al*, 1999; Christov *et al*, 2002] y de la yema de huevo [Mine *et al*, 1996] como estabilizantes para la preparación de emulsiones O/W y W/O. Asimismo, se han inyectado aceites vegetales a leche desnatada, utilizando membranas SPG [Gutiérrez *et al*, 2009] y cerámicas [Joscelyne & Trägård, 1999].

Una de las principales dificultades de esta metodología se encontró en la preparación de emulsiones W/O, ya que las membranas no se pueden modificar con silanos, si la emulsión se prepara para uso alimentario. En este sentido, la inmersión previa de la membrana en fase continua [Katoh *et al*, 1996; Sotoyama *et al*, 1999; Yuyama *et al*, 2000] mejora el rendimiento y el carácter monodisperso de las emulsiones W/O obtenidas. No obstante, el principal inconveniente a la hora de aplicar la emulsificación con membranas a la obtención de emulsiones alimentarias es su baja producción, ya que, como consecuencia de los bajos flujos de fase dispersa, se necesita mucho tiempo para alcanzar la concentración deseada [Katoh *et al*, 1996; Gijsbertsen-Abrahamse *et al*, 2004]. Por este motivo, se han diseñado membranas específicas para operar con mayores caudales de fase dispersa [Abrahamse *et al*, 2002; Geerken *et al*, 2007b; Wagdare *et al*, 2010]. Aparte de la preparación de emulsiones alimentarias convencionales, en los últimos años ha crecido el interés para la encapsulación de principios activos en alimentos funcionales.

#### **3.6.2. Dosificación controlada de fármacos**

La encapsulación de fármacos es uno de los temas de investigación más importantes de la industria farmacéutica, debido a su potencial para la dosificación con liberación controlada. El fármaco se introduce en un microtransportador que lo conduce al órgano dónde debe desempeñar su función. Este concepto es muy importante en quimioterapia y otras aplicaciones médicas. Aunque hay algunos ejemplos de fármacos directamente disueltos en la fase dispersa de una emulsión simple [Ebrahimi *et al*, 2008] y en la fase dispersa de la emulsión primaria de una doble [Higashi *et al*, 1999], normalmente se suelen necesitar transportadores más complejos. Estos transportadores se clasifican en microesferas y microcápsulas en función de su estructura [Vladislavljevic & Williams, 2005], aunque en algunos casos ambos términos se usan de manera indistinta.

### 3.6.2.1. *Microesferas*

Las microesferas son partículas con tamaño del orden de micras en las cuales se transporta un determinado compuesto, que en circunstancias normales no podría llegar al lugar donde debe desempeñar su función. Los principios activos se encuentran embebidos dentro de una matriz homogénea, cuya naturaleza suele ser lipídica para facilitar la absorción a través de la piel.

Si la matriz es lipídica y el principio activo es un sólido, éste puede estar incluido en los poros de una matriz porosa, inmerso en la matriz lipídica o en disolución acuosa en una emulsión W/O. Son muy habituales las microesferas basadas en productos naturales, como alginato [You *et al*, 2001; Liu *et al*, 2003], quitosano [Wu *et al*, 2008; Zhang *et al*, 2011] o albúmina [Vladisavljevic & Williams, 2005]. No obstante, también es muy frecuente el uso de polímeros, como la *n*-isopropilacrilamida [Ma *et al*, 1999b; Makino *et al*, 2000; Cheng *et al*, 2008] o el copolímero de acrilamida y ácido acrílico [Nagashima *et al*, 1998]. La mayor parte de las microesferas que se han preparado mediante emulsificación con membranas ha sido utilizando membranas SPG.

Asimismo, se han fabricado microesferas sensibles al pH [Sheibat-Othman *et al*, 2008; Wu *et al*, 2008], que liberan su carga al modificar este parámetro, y también se han incluido sólidos en la matriz lipídica porosa o no porosa. Los trabajos más recientes hacen referencia a la fabricación de microesferas magnéticas con membranas rotatorias [Yuan & Williams, 2007], cerámicas [Wagdare *et al*, 2011] y mediante emulsificación premezcla [Yang *et al*, 2010].

### 3.6.2.2. *Microcápsulas*

Las microcápsulas son sistemas de transporte con un núcleo lipídico, en el que la molécula se encuentra encapsulada y que está protegido por una capa externa sólida. En la preparación de microcápsulas, se han utilizado membranas SPG [Ma *et al*, 1999b; Ma & Omi, 2002; Ito *et al*, 2008], cerámicas [Limayem *et al*, 2006] y metálicas [Dowding *et al*, 2001; Gasparini *et al*, 2008]. La capa se puede preparar mediante polimerización de una emulsión simple o mediante la polimerización interfacial de emulsiones múltiples [Dowding *et al*, 2001; Chu *et al*, 2003]. En el primer caso, la estructura se controla mediante la composición de la fase dispersa, de manera que se llega a producir una separación de fases en el interior de la gota, dando lugar a una microesfera o a una microcápsula [Ma *et al*, 1999b]. Esta capa se prepara también mediante secado por congelación o mediante gelificación. Los materiales utilizados son muy variados, como polilactato [Sawalha *et al*, 2008], PLGA [Gasparini *et al*, 2008; Ito *et al*, 2008] o policaprolactona [Charcosset & Fessi, 2006; Limayem *et al*, 2006]. El líquido del interior de la microcápsula suele ser un aceite en el que se disuelven fármacos, como la espironolactona [Limayem *et al*, 2006] o la vitamina E [Khayata *et al*, 2012].

También se pueden encapsular sólidos, como el  $\text{TiO}_2$ , [Supsakulchai *et al*, 2002] o incluso microorganismos [Song *et al*, 2003].

Asimismo, resulta factible la preparación de microcápsulas huecas para su posterior carga con disolución de fármaco [Ma & Omi, 2002]. Suelen tener una estructura porosa de manera que, al cambiar las condiciones ambientales (pH), se abran y carguen con el fármaco, para posteriormente volver a cerrarse al cambiar de nuevo las citadas condiciones. Estas estructuras se consiguen mediante adsorción competitiva de tensioactivos sobre una gota molde de emulsión, combinada con polimerización interfacial [Kamio *et al*, 2008]. Este concepto de la gota de emulsión como molde para la fabricación de la capa externa de la microcápsula se aplica también a la adsorción capa a capa de polielectrolitos [Sagis *et al*, 2008; Rossier-Miranda *et al*, 2010], donde la gota inicial se elimina posteriormente para dar lugar a una microcápsula hueca.

### **3.6.3. Otras aplicaciones**

Entre otras posibles aplicaciones de la emulsificación con membranas, destaca la polimerización en emulsión para fabricar esferas poliméricas monodispersas de aplicación en cromatografía [Zhou *et al*, 2007; Vladisavljevic & Williams, 2005]. Asimismo, se pueden fabricar partículas de sílice para su posterior funcionalización. En este sentido, se debe señalar la preparación de sílice monodispersa con membranas SPG [Kandori *et al*, 1992], cerámicas [Yanagishita *et al*, 2004] y metálicas planas [Dragosavac *et al*, 2011; Dragosavac *et al*, 2012b]. Otra interesante aplicación es la preparación de tóner de impresora [Ha *et al*, 1999; Kiatkamjornwong *et al*, 2000; Supsakulchai *et al*, 2002], así como la obtención de partículas huecas utilizadas en pigmentos plásticos, para aportar opacidad e incrementar el brillo [Vladisavljevic & Williams, 2005].

El fundamento de la emulsificación con membranas se ha aplicado también a procesos híbridos de extracción combinados con reacciones enzimáticas. Estas reacciones tienen lugar empleando una enzima como estabilizador de las gotas de emulsión [Giorno *et al*, 2008] o bien mediante la inmovilización de la enzima en el interior de los poros de la membrana, de manera que la reacción ocurre en su interior y el producto se recoge como gotas del lado de la fase continua [Giorno *et al*, 2007; Mazzei *et al*, 2010].

# CAPÍTULO 4

## EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS

4.1.	INTRODUCCIÓN.....	69
4.2.	EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS EN DISPOSITIVO DE TANQUE AGITADO.....	71
4.2.1.	Equipo, materiales y metodología experimental.....	71
4.2.1.1.	<i>Equipo</i> .....	71
4.2.1.2.	<i>Membranas</i> .....	74
4.2.1.3.	<i>Emulsión</i> .....	76
4.2.1.4.	<i>Metodología experimental</i> .....	77
4.2.2.	Resultados experimentales.....	79
4.2.2.1.	<i>Influencia de parámetros de operación</i> .....	79
4.2.2.2.	<i>Influencia de parámetros geométricos</i> .....	84
4.2.3.	Discusión de los resultados.....	98
4.2.3.1.	<i>Números adimensionales</i> .....	98
4.2.3.2.	<i>Modelos de predicción de tamaños de gota</i> .....	101
4.2.3.3.	<i>Hidrodinámica de tanques agitados</i> .....	103
4.2.3.4.	<i>Parámetros de operación</i> .....	108
4.2.3.5.	<i>Parámetros geométricos</i> .....	123
4.2.4.	Paso de escala.....	125
4.2.4.1.	<i>Teoría de paso de escala en tanques agitados</i> ....	125
4.2.4.2.	<i>Resultados de paso de escala</i> .....	130
4.2.4.3.	<i>Discusión de los resultados de paso de escala</i> ....	133
4.2.4.4.	<i>Comparación con un dispositivo comercial (scale-down)</i> .....	135
4.3.	EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS TUBULARES.....	136
4.3.1.	Introducción.....	136
4.3.2.	Equipo, materiales y metodología experimental.....	137
4.3.2.1.	<i>Equipo</i> .....	137
4.3.2.2.	<i>Membranas</i> .....	140
4.3.2.3.	<i>Emulsión</i> .....	140
4.3.2.4.	<i>Metodología experimental</i> .....	141
4.3.3.	Resultados experimentales.....	142
4.3.3.1.	<i>Condiciones de operación</i> .....	142
4.3.3.2.	<i>Variación de la DTG de la emulsión con el tiempo</i> .....	143

4.3.3.3.	<i>Influencia del modo de circulación de las fases continua y dispersa en el módulo.....</i>	145
4.3.3.4.	<i>Influencia del flujo de fase continua.....</i>	146
4.3.3.5.	<i>Influencia de la presión transmembrana (PTM).....</i>	149
4.3.3.6.	<i>Influencia de la viscosidad de la fase continua....</i>	150
4.3.4.	Discusión de los resultados.....	151
4.3.4.1.	<i>Influencia del flujo de fase continua.....</i>	151
4.3.4.2.	<i>Comparación con modelos de predicción del tamaño de gota.....</i>	152
4.3.4.3.	<i>Influencia de la presión transmembrana (PTM).....</i>	154
4.3.4.4.	<i>Comentarios adicionales.....</i>	156
4.4.	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS Y TUBULARES.....	157
4.5.	COMPARACIÓN ENTRE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS Y CON UN HOMOGENEIZADOR TIPO ROTOR-ESTATOR.....	160
4.6.	CONCLUSIONES.....	160

## 4.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral es la preparación de emulsiones monodispersas, utilizando membranas con potencial para realizar su paso de escala.

En la bibliografía se pueden encontrar los resultados de numerosos trabajos [Nakashima *et al*, 1991; Kandori *et al*, 1991; Katoh *et al*, 1996], que han sido realizados con membranas cerámicas de vidrio poroso Shirasu (SPG), las cuales se caracterizan por tener una distribución de poros uniforme. Sin embargo, su fragilidad y limitada disponibilidad, ya que sólo se fabrican en Japón, hace que su aplicación a escala industrial resulte más limitada.

Por este motivo, se ha decidido utilizar membranas metálicas, cuya principal ventaja es su contrastada resistencia mecánica, en comparación con la fragilidad de las membranas cerámicas y microporosas. Esta resistencia implica que su vida útil puede ser muy larga, si se aplican los correctos protocolos de limpieza, más sencillos que los necesarios con membranas de tipo cerámico, lo que supone una gran ventaja para el paso de escala.

Las membranas metálicas son placas de diferentes geometrías que presentan una serie de orificios (poros) con una distribución uniforme. El tamaño de poro de las membranas metálicas depende, en gran medida, del metal elegido y de la técnica empleada en su fabricación. La distribución de poros puede tener diferentes diseños y, aun siendo la cuadrada y la hexagonal las más habituales, lo que se busca es que sea regular (situados a igual distancia unos de otros) y con un espaciado que prevenga la coalescencia entre las gotas, el cual se suele estimar en 10 veces el tamaño del poro [Timgren *et al*, 2009]. Al conocer exactamente la forma de los poros y su patrón de distribución, se calcula fácilmente la porosidad de la membrana y con ella la velocidad en el interior de los poros, sin necesidad de recurrir a medidas experimentales, lo que supone una ventaja frente a otro tipo de membranas.

Debido a que el espesor de las membranas metálicas suele ser de unas micras, su resistencia al flujo es bastante baja, con lo que la presión de alimentación de la fase dispersa requerida no es muy elevada. Así, en los dispositivos a menor escala se pueden utilizar bombas peristálticas o bombas de jeringa, lo que reduce el consumo energético. Además, otra característica de la baja resistencia es que se alcanzan elevadas densidades de flujo de fase dispersa (según PTM), lo que supone una reducción en el tiempo de preparación de la emulsión.

La resistencia mecánica de las membranas metálicas y su bajo espesor hace que sean más manejables y que los procedimientos de limpieza resulten más sencillos y rápidos que los de las membranas cerámicas.

Las membranas metálicas de emulsificación se presentan en geometría plana o tubular. Los dispositivos de emulsificación con membranas metálicas con movimiento de la fase continua se clasifican en dos tipos:

- *Dispositivos discontinuos en tanque agitado.* Estos dispositivos, como ya se comentó en el Capítulo 3 de esta Memoria, utilizan membranas planas en la parte inferior de un recipiente cilíndrico y el esfuerzo cortante se consigue mediante el giro de un agitador (Figura 3.4A). Este tipo de sistema es el más utilizado, como se aprecia en los trabajos publicados en la bibliografía, especialmente por la existencia de celdas comerciales, que permiten la fácil y rápida realización de ensayos a escala de laboratorio [Kosvintsev *et al*, 2005; Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008; Egidi *et al*, 2008; Gasparini *et al*, 2008]. Estos sistemas operan con volúmenes pequeños de fase continua (100 mL), lo que asegura condiciones de mezcla perfecta.
- *Dispositivos en flujo cruzado.* En este caso, la fase continua circula de forma tangencial a la superficie de la membrana, mediante el bombeo y recirculación de la fase continua (Figura 3.5). Este esquema se utiliza, tanto con membranas planas [Geerken *et al*, 2008], como con tubulares [Dowding *et al*, 2001].

Las membranas metálicas han permitido preparar emulsiones monodispersas, tanto O/W [Kosvintsev *et al*, 2005; Dragosavac *et al*, 2008], como W/O [Stillwell *et al*, 2007; Geerken *et al*, 2008]. Asimismo, este tipo de membranas resulta aplicable a sistemas con reacción química, donde destacan los trabajos sobre polimerizaciones en emulsión [Egidi *et al*, 2008; Gasparini *et al*, 2008; Dowding *et al*, 2001].

Debido a la facilidad de manejo y a su mayor potencial para el paso de escala, se ha elegido la emulsificación en tanque agitado con membranas metálicas planas, como método de referencia para el estudio de la influencia de los parámetros de operación y parámetros geométricos sobre la distribución de tamaños de gota (DTG) de emulsiones O/W.



## **4.2. EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS EN DISPOSITIVO DE TANQUE AGITADO**

### **4.2.1. Equipo, materiales y metodología experimental**

#### **4.2.1.1. *Equipo***

Para realizar la comparación de distintos tipos de membranas (metálicas y cerámicas), con vistas a determinar cuáles son más adecuadas para su paso de escala, es necesario utilizar un dispositivo que permita trabajar, tanto con membranas metálicas, como con membranas cerámicas.

Las celdas comerciales de tanque agitado resultan muy útiles, ya que son fáciles de manejar y consiguen obtener emulsiones monodispersas de forma rápida con una DTG muy reproducible. Por otro lado, las dimensiones de las celdas comerciales están predeterminadas, por lo que no resulta factible conocer la influencia que tienen los parámetros geométricos típicos de los tanques agitados (tipo de agitador, proporciones, placas deflectoras, etc.) sobre las emulsiones, lo que resulta clave para un posible paso de escala.

Por todo ello, fue necesario diseñar, construir y poner a punto un dispositivo de emulsificación con membranas planas en tanque agitado más versátil, que permitiera estudiar estas condiciones. Este dispositivo opera con tanques de volumen superior al de las celdas comerciales, por lo que se asemeja más a los que operan a escala industrial, ya que los perfiles de flujo pueden diferir de la mezcla perfecta y afectar a las DTGs.

Asimismo, este dispositivo facilita la utilización de tanques de diferentes tamaños, diámetros, geometrías y materiales, así como agitadores de distintos tamaños y diseños, de manera que se puede analizar la influencia de distintos patrones de esfuerzo cortante dentro del tanque. Los pormenores de la construcción y puesta a punto de este equipo, por parte del Grupo de Emulsiones y Fenómenos Interfaciales del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Oviedo, ya han sido detallados con anterioridad [Suárez Valdés, 2009]. En el presente apartado se hará una breve descripción del dispositivo.

#### **➤ *Módulo***

El dispositivo empleado para soportar las membranas corresponde a la modificación de un módulo comercial de ultrafiltración para membranas cerámicas circulares planas (TAMI, Francia). El módulo consta de dos piezas, cuya estructura y dimensiones (mm) se detallan en la Fig.4.1.

El sistema de alimentación del aceite se conecta a la primera de ellas, a través de un orificio de 5 mm de diámetro. En la segunda pieza se coloca la membrana sobre la abertura circular, que tiene el mismo diámetro (31.5 mm) que la superficie activa de la membrana. La membrana se sujeta al módulo mediante una junta rectangular de caucho, cuyas dimensiones son las correspondientes al área anular inactiva de la membrana. Esta junta permite sellar la membrana y evitar fugas de fase dispersa (FD). Adicionalmente se complementa con otra junta tórica, como se muestra de manera esquemática en la Fig.4.2.

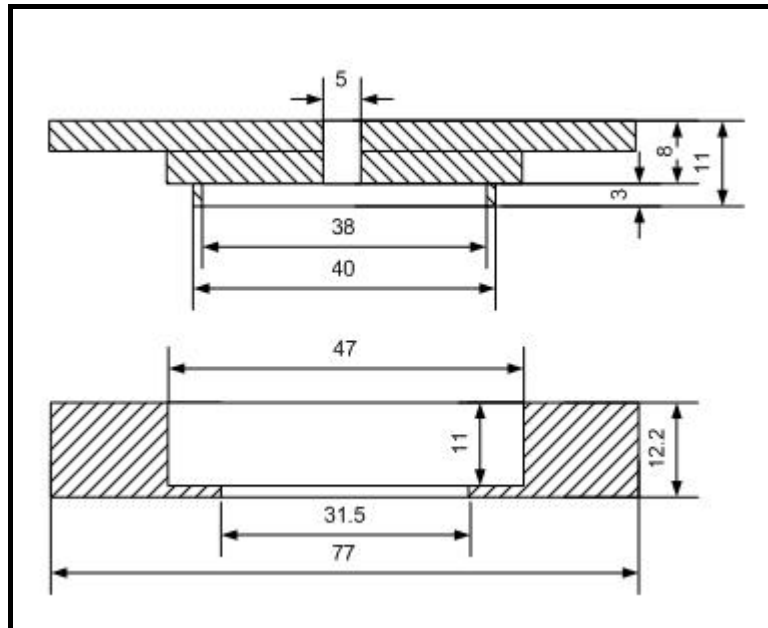


Figura 4.1. Dimensiones (mm) de las dos piezas del módulo de membranas

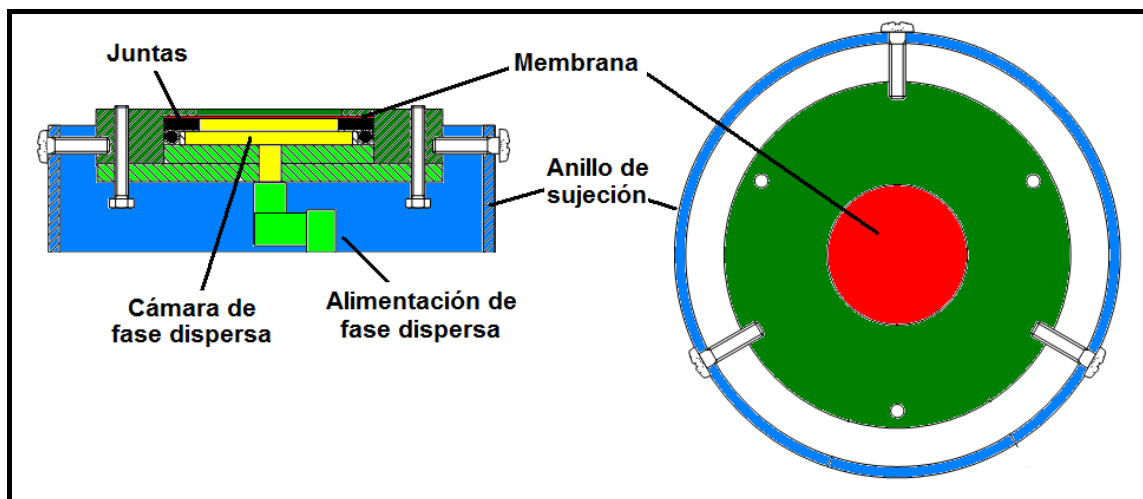


Figura 4.2 Diagrama del módulo de emulsificación

Las dos piezas del módulo se conectan mediante tres tornillos que, una vez roscados, dan lugar a una cámara interior entre la membrana y la entrada de FD (Fig.4.2). El módulo ensamblado se sujeta mediante una estructura anular en la

cual se disponen tres tornillos, que se roscan al módulo y lo mantienen suspendido, como se muestra en la Fig.4.2.

➤ **Agitadores**

El esfuerzo cortante para el desprendimiento de las gotas se consigue mediante agitadores impulsados por un motor Heidolph 2102 RZR, con control de la velocidad de rotación y medida del par de fuerza. En el estudio de los parámetros geométricos, se utilizan dos rodetes de paletas de diámetros ( $D_i$ ) 0.09 m y 0.06 m, y alturas ( $b$ ) 0.03 m y 0.015 m, respectivamente (Fig.4.3).

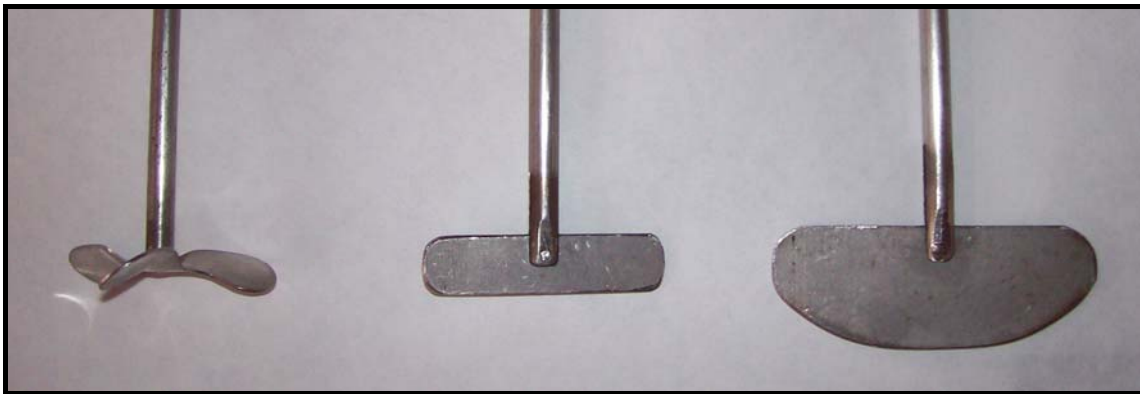


Figura 4.3. Agitadores utilizados en los experimentos de emulsificación con membranas

La selección de este tipo de agitador para el estudio de los parámetros de operación se basó en su idoneidad para la emulsificación con membranas, ya que dan lugar a un patrón de flujo radial [Holland & Chapman, 1966]. El tercer rodete, utilizado en el estudio de parámetros geométricos, es una hélice marina de tres palas, con un diámetro de 0.06 m y un paso de hélice igual a 1.7.

➤ **Alimentación de la fase dispersa**

La FD se alimenta al módulo mediante una bomba peristáltica Masterflex 7554-60 (Cole Parmer Instrument Co., Chicago), empleando una goma tipo TYGON L/S 13, con un diámetro interno de 1.6 mm. En estas condiciones, la bomba proporciona caudales de FD en el intervalo 0.2-1.6 g/min (17-137 L/m<sup>2</sup>h), permitiendo que todos los poros de las membranas se encuentren activos, como se observa en las fotografías de la Fig.4.4.

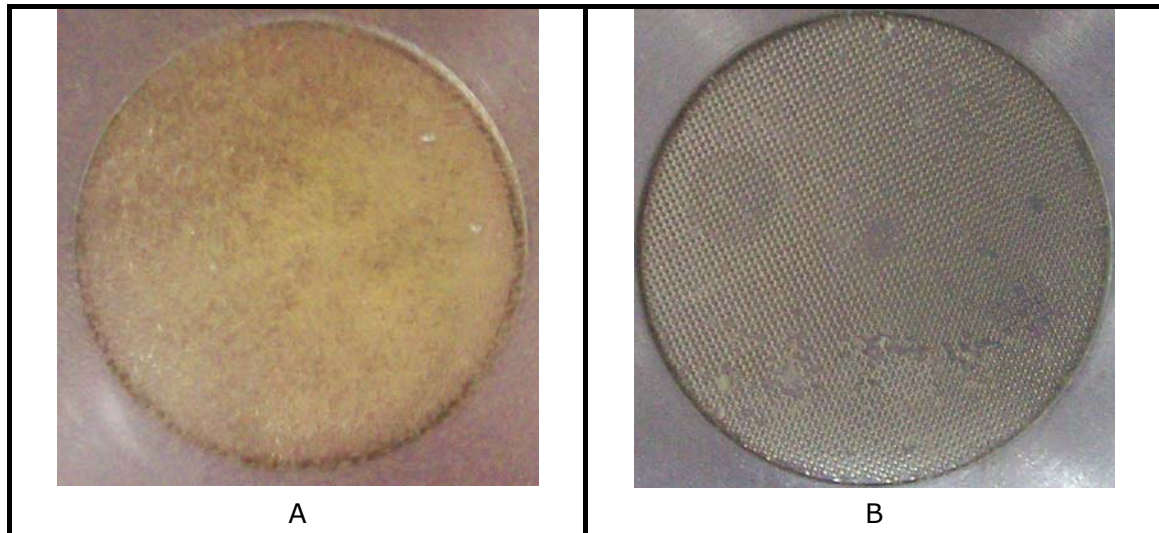


Figura 4.4. Superficie de membranas planas de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 50  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro

De manera alternativa, la FD se puede alimentar desde un recipiente presurizado (Millipore, Reino Unido) de un galón de capacidad, que opera con una presión manométrica en el intervalo comprendido entre 20 y 80 kPa. Este dispositivo se utiliza para alcanzar caudales más elevados que los proporcionados por la bomba peristáltica, lo que permite comparar los resultados experimentales con los obtenidos con membranas tubulares.

#### ➤ **Tanques**

La mayor parte de los experimentos, relativos al estudio de los parámetros de operación y geométricos, se llevaron a cabo en un tanque cilíndrico de 2 L de capacidad y 0.12 m de diámetro. Además, algunos experimentos del estudio de parámetros geométricos se realizaron en un tanque de 5 L de capacidad y 0.18 m de diámetro. De manera puntual, también se utilizó un tanque de 0.15 m de diámetro para estudiar la influencia de placas deflectoras.

#### 4.2.1.2. Membranas

Las membranas utilizadas en los experimentos fueron diseñadas y fabricadas a medida para el módulo de emulsificación descrito anteriormente. Como se aprecia en la Fig.4.5A, cada membrana tiene una parte activa de 31.5 mm de diámetro ( $D_m$ ) en la que se encuentran los poros, que se corresponde con la abertura del módulo, y una parte anular inactiva, que se corresponde con la zona de apoyo. Se emplearon dos tipos de membranas metálicas planas: membranas de acero inoxidable y membranas de níquel.

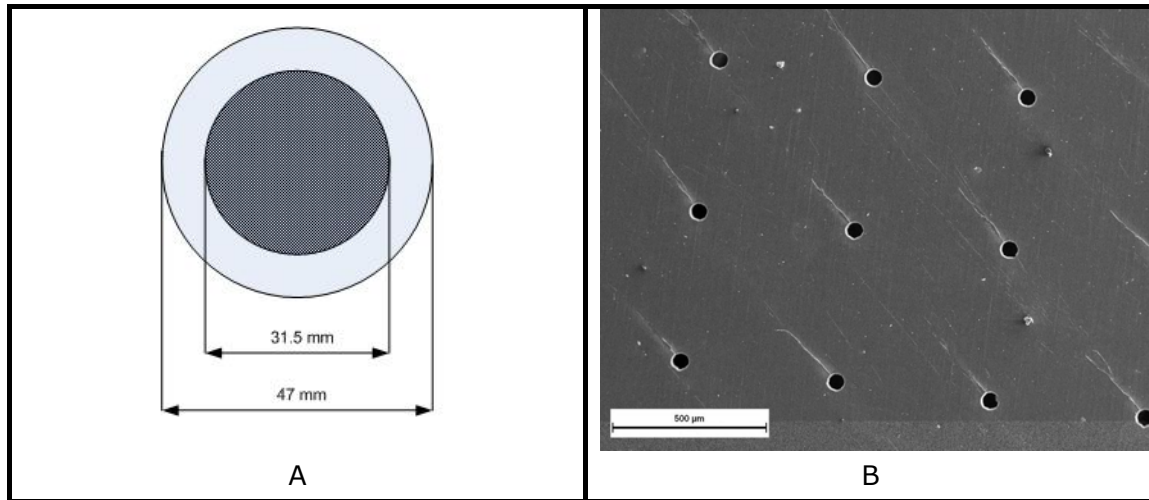


Figura 4.5. Membranas metálicas planas utilizadas en los experimentos de emulsificación en tanque agitado: (A) área activa, (B) imagen SEM de la distribución de los poros (50  $\mu\text{m}$ ) de una membrana de acero inoxidable

Las membranas de acero inoxidable 302 4/4 duro, con espesor ( $\delta_m$ ) de 50  $\mu\text{m}$ , fueron fabricadas por la empresa Pantur S.L. (Barcelona, España) mediante microperforación con láser. Los poros son cilíndricos, con diámetros ( $D_p$ ) de 30  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , distribuidos de manera regular en una ordenación cuadrada, con una distancia ( $L_p$ ) de 10 veces el diámetro de poro, como se aprecia en la fotografía realizada con microscopio electrónico de barrido (SEM), mostrada en la Fig.4.5B. Las distribuciones de poros son tales que la velocidad de la FD dentro de los mismos es igual en ambas membranas.

Por su parte, las membranas de níquel, con espesor de 200  $\mu\text{m}$ , fueron suministradas por la empresa Micropore Technologies (Hatton, Reino Unido). Estas membranas tienen poros cilíndricos, con diámetros de 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , con una distribución cuadrada regular a una distancia de 200  $\mu\text{m}$  entre ellos. Las membranas pueden suministrarse con o sin recubrimiento hidrófilo.

Adicionalmente, se realizaron experimentos en una celda comercial con una membrana de níquel de tamaño de poro de 20  $\mu\text{m}$  con una distribución hexagonal. Las características de todas las membranas metálicas planas utilizadas en los experimentos se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Principales características de las membranas metálicas planas utilizadas en los experimentos de emulsificación en tanque agitado

$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Material	Distribución	$L_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\delta_m$ ( $\mu\text{m}$ )	$\varepsilon$	$N_p$	$D_m$ (mm)
50	Inox.	Cuadrada	500	50	$7.85 \times 10^{-3}$	3117	31.5
30	Inox.	Cuadrada	300	50	$7.85 \times 10^{-3}$	8659	31.5
20	Ni	Hexagonal	140	200	$18.5 \times 10^{-3}$	50389	33.0
10	Ni	Cuadrada	200	200	$1.96 \times 10^{-3}$	19483	31.5
5	Ni	Cuadrada	200	200	$4.91 \times 10^{-4}$	19483	31.5

La porosidad ( $\varepsilon$ ) se determina a partir del diseño de la distribución de poros, estableciendo como unidad de área la que se genera uniendo los centros de los poros. De esta manera, para una distribución cuadrada, como se ve en la Fig.4.5B, esta unidad es el cuadrado que une los cuatro centros de poros contiguos. La porosidad será por tanto el cociente del área de poro que hay en esa unidad (en este caso es  $\frac{1}{4}$  de círculo por cada uno de los cuatro poros) entre el área del cuadrado. Para el caso de la distribución hexagonal, la unidad es un triángulo equilátero y la cantidad de poros en la unidad es 0.5. El número de poros,  $N_p$ , se determina a partir del área activa de la membrana,  $A_m$ , utilizando la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{A_m \varepsilon}{\frac{\pi}{4} D_p^2} \quad (4.1)$$

La Ec. (4.1) es aplicable si la sección de poro es circular, como es el caso de las membranas utilizadas en los experimentos. Si la sección no fuera circular, se utilizaría en el denominador el área apropiada.

#### 4.2.1.3. *Emulsión*

Las emulsiones se prepararon empleando aceite de oliva virgen extra de grado alimentario (MasyMas) como fase dispersa ( $\mu_d = 51$  mPa s,  $\rho_d = 886$  kg/m<sup>3</sup>, índice de refracción = 1.4677, a 25°C, y grado de acidez <0.8). Las emulsiones estaban estabilizadas con un tensioactivo no iónico, Tween 20<sup>®</sup>. Este se añadía en una concentración del 2% en peso al agua destilada que constituía la fase continua (FC). La FC contenía distintas concentraciones, según los experimentos, de carboximetilcelulosa sódica (CMCNa) de viscosidad media y grado de polimerización 1100, que actuaba como agente espesante. Ambos productos fueron suministrados por Sigma Aldrich. La emulsión con la composición indicada y una concentración de CMCNa del 0.01% en peso se denotará como *emulsión modelo*. Esta formulación, seleccionada por su estabilidad [Suárez Valdés, 2009], destaca porque la DTG no

varía durante periodos prolongados de tiempo a pesar de su elevada velocidad de decantación (*creaming*).

#### 4.2.1.4. Metodología experimental

##### ➤ **Determinación de propiedades**

La DTG de las emulsiones se mide mediante difracción de radiación láser con el equipo Malvern Mastersizer S de banco largo (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), siguiendo el protocolo detallado en el Capítulo 2 de esta Memoria. Resulta importante señalar que, para la velocidad de agitación utilizada en la unidad de dispersión (1500 rpm), se observa una disminución del tamaño de gota con el tiempo, para emulsiones de diámetro medio igual o superior a 250  $\mu\text{m}$ . Para diámetros medios inferiores, la velocidad de agitación en la celda no altera el tamaño de las gotas de la emulsión.

La viscosidad dinámica de las fases continuas se determina utilizando un reómetro Haake RheoStress RS50 rotacional, con sistema de medida tipo Searle, empleado un sensor de platos paralelos con superficie serrada, de 35 mm de diámetro y una separación entre platos de 1 mm, siguiendo el protocolo indicado en el Capítulo 2 de esta Memoria.

Para analizar la superficie de las membranas, se utiliza la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo empleado es un microscopio convencional, disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, modelo MEB JEOL-6100, con microanálisis, cañón electrónico de filamento de wolframio, de 0.3 a 30 kV, y 4 nm de resolución teórica (imágenes hasta  $\times 50000$ ) a 8 mm de WD. El equipo está provisto de detectores de electrones secundarios y retrodispersados, así como de cámara fotográfica, con película de 6x7, y fotoimpresora térmica Sony (UP-890 CE). En la Fig.4.6 se muestra una fotografía de este dispositivo.



Figura 4.6. Microscopio Electrónico de Barrido convencional modelo MEB JEOL-6100

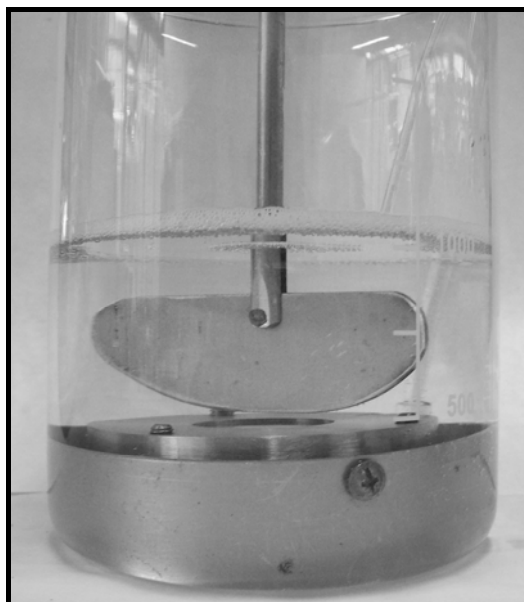
➤ ***Lavado de las membranas***

Las membranas se lavan, después de cada experimento y durante 10 minutos, por inmersión en un baño de ultrasonidos que contiene agua destilada y una pequeña cantidad de un detergente lavavajillas convencional. A continuación, se eliminan los restos de detergente con acetona mediante sonicación durante otros 10 minutos. Finalmente, las membranas se secan con aire comprimido y se sumergen en FC antes de su uso.

➤ ***Procedimiento experimental***

El módulo se ensambla de la forma anteriormente explicada, habiendo estado la membrana sumergida previamente en FC. El tubo flexible o manguera de la bomba peristáltica se conecta a la entrada de alimentación del módulo, mediante las reducciones apropiadas, que se aseguran con cinta de PTFE para evitar fugas. La manguera se hace pasar por el hueco entre el módulo y el anillo de sujeción para asegurar la horizontalidad.

El módulo se dispone en el fondo de un tanque cilíndrico, dejando hacia arriba el área activa de la membrana, como se observa en la Fig.4.7. Por encima de la superficie de la membrana, se coloca el rodete, conectado al motor mediante una varilla.



*Figura 4.7. Fotografía del dispositivo de emulsificación con membranas planas en tanque agitado*

El modulo tiene que estar situado en el centro del tanque y alineado en la medida de lo posible con la varilla del agitador, que a su vez ha de encontrarse bien alineada con el eje de rotación del motor para evitar cualquier excentricidad que pudiera afectar a los patrones de flujo.



Una vez situado el módulo se alimenta la FD, llenando progresivamente el interior de la cámara (Fig.4.2) con la bomba peristáltica hasta alcanzar la membrana (unos 4.5 minutos a 1 g/min). Una vez llenada la cámara, se añade la cantidad correspondiente de FC, se fija la velocidad de rotación y se comprueba el peso de FD en el vaso de alimentación. A continuación, se empieza a alimentar FD.

Cuando ha transcurrido el tiempo necesario, se para la bomba y se toma muestra de la emulsión, deteniendo la agitación si fuera necesario. Posteriormente, se determina la DTG y se pesa la cantidad de FD en el vaso de alimentación, obteniéndose el flujo mediante un balance de materia.

➤ **Preparación de emulsiones mediante agitación mecánica**

Las emulsiones preparadas con membranas se comparan con otras obtenidas mediante agitación mecánica con un homogeneizador rotor-estator convencional. Para ello, se utiliza el procedimiento descrito por Zhang *et al* en 2008 para emulsiones de aceite de girasol, el cual consta de dos etapas:

1. *Preparación de una dispersión de tamaño de gota grande.* En un vaso de precipitados de 150 mL de forma alta, se añade la FC (50 mL) y se somete a agitación magnética (900 rpm). A continuación y sin parar la agitación, se adiciona la FD lentamente. Esta etapa dura unos 10 minutos.
2. *Reducción del tamaño de gota mediante agitación mecánica.* La dispersión preparada en la etapa anterior, se agita mecánicamente durante 45 s, empleando un agitador Heidolph DiAx 900 a una velocidad de 7500 rpm (posición 1), que proporciona un elevado esfuerzo cortante adecuado para la preparación de sistemas emulsionados.

## **4.2.2. Resultados experimentales**

### **4.2.2.1. Influencia de parámetros de operación**

➤ **Condiciones experimentales**

En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos dirigidos a estudiar el efecto de los parámetros de operación típicos, que se encuentran relacionados con el esfuerzo cortante, según la Ec. (3.9), especialmente la velocidad de rotación del agitador ( $N$ ) y la viscosidad de la FC ( $\mu_c$ ). Otro importante parámetro de operación, como se ha indicado en el Capítulo 3 de esta Memoria, es la densidad de flujo de FD a través de la membrana ( $J_d$ ).

El objetivo de esta serie de experimentos era verificar el comportamiento del dispositivo diseñado, ya que la presencia del módulo sumergido en FC y el mayor volumen del tanque podrían afectar a los patrones de flujo y, por tanto, al tamaño de gota y monodispersividad de la emulsión. Estos resultados se compararon con los de celdas comerciales de pequeño volumen.

Los experimentos se llevaron a cabo con membranas de acero inoxidable de 30  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, con un agitador de paletas y las dimensiones indicadas en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Dimensiones del dispositivo de emulsificación en tanque agitado utilizado para estudiar la influencia de parámetros de operación

Diámetro del agitador (m)	0.09
Diámetro del tanque (m)	0.12
Volumen de fase continua (L)	1.0
Distancia del agitador a la superficie de la membrana (m)	0.005
Diámetro del área activa de membrana (m)	0.0315

La DTG es la principal característica de las emulsiones que se ha tenido en cuenta en el presente trabajo. Se ha prestado especial atención al tamaño de gota y a la amplitud de la distribución, expresada en términos de span, Ec. (2.3). Como criterio para expresar el tamaño de gota, se ha elegido el  $D_{[4,3]}$ , Ec. (2.1), ya que permite detectar problemas de coalescencia, debido a su elevada sensibilidad frente a la presencia de gotas de gran tamaño.

No se ha estudiado la estabilidad ya que, como se había comprobado con anterioridad, debido al tamaño de las gotas la velocidad de decantación es tan elevada que no permite obtener perfiles representativos con el Turbiscan [Suárez Valdés, 2009]. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado, con una variabilidad en el tamaño de gota inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

Para estudiar la influencia de la velocidad de rotación y de la densidad de flujo de FD, se utilizó la emulsión descrita en el Apartado 4.2.1.3, con una concentración de CMCNa del 0.01% en peso, mientras que, para el estudio de la viscosidad de la FC, se utilizaron concentraciones de CMCNa entre 0.01% y 1.10% en peso. En los experimentos programados para determinar la influencia de la velocidad de rotación y de la viscosidad de FC, se trabajó con un flujo de aceite de 0.4 g/min (34 L/m<sup>2</sup>h), alcanzándose una concentración final de FD en torno al 1.5% en peso.

➤ **Velocidad de rotación del agitador**

Se estudiaron velocidades de rotación comprendidas entre 100 rpm y 400 rpm, utilizando membranas planas de acero inoxidable con tamaños de poro de 30 y 50  $\mu\text{m}$ . Los resultados se muestran en la Fig.4.8 donde se observa, para ambas

membranas, una disminución del tamaño de gota al aumentar la velocidad de rotación. Esta disminución del tamaño de gota se hace más acusada para valores bajos de velocidad (100 y 200 rpm), aunque es mucho menor para valores elevados (300 y 400 rpm), con los que incluso no se llega a producir disminución del tamaño (Fig.4.8A). Como se había observado en trabajos previos [Suárez Valdés, 2009], no se aprecia rotura de las gotas desprendidas por efecto de la agitación.

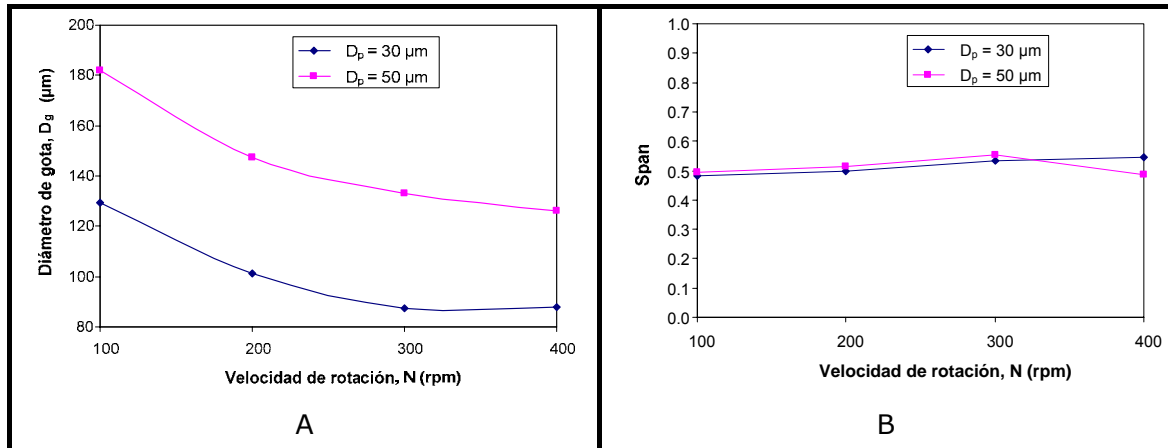


Figura 4.8. Influencia de la velocidad de rotación del agitador sobre el tamaño de gota (A) y el span (B) de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado

Los valores de monodispersividad obtenidos, expresados en términos de span, eran de  $0.51 \pm 0.03$  para todos los experimentos (Fig.4.8B). Como se puede comprobar, la variación de span con la velocidad de rotación es muy poco significativa, como para establecer una tendencia. Asimismo, de los resultados obtenidos se desprende la importancia del tamaño de poro de la membrana en el diámetro medio final de gota de la emulsión generada.

#### ➤ Viscosidad de fase continua

Se prepararon emulsiones con la membrana de acero inoxidable de 30 μm de tamaño de poro, utilizando fases continuas con viscosidades crecientes entre 1.14 y 41.6 mPa s, a una velocidad de rotación de 200 rpm. Se obtuvieron los tamaños de gota de la Fig.4.9A, donde se comparan con los obtenidos mediante un homogeneizador tipo rotor-estator. Se observa que, para viscosidades inferiores a 15.6 mPa s (concentración de CMCNa 0.75% en peso), el tamaño de gota disminuye con la viscosidad. Sin embargo, para valores superiores de  $\mu_c$ , se produce un incremento en el tamaño de gota de la emulsión preparada con la membrana, a diferencia de la preparada mediante el homogeneizador rotor-estator, en la que se produce una reducción de tamaño, aunque en menor medida que para valores bajos de viscosidad. También se observó que los tamaños de gota eran mayores que los obtenidos mediante agitación mecánica con el homogeneizador.

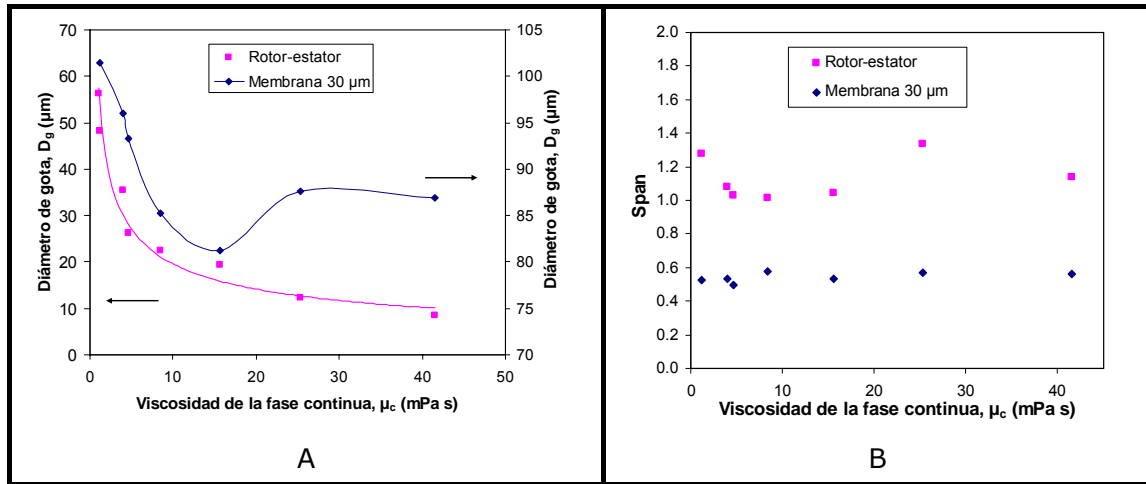


Figura 4.9. Influencia de la viscosidad de la FC en el tamaño de gota (A) y el span (B) de emulsiones preparadas con un homogeneizador rotor-estator y con una membrana metálica de 30  $\mu\text{m}$  en el dispositivo de emulsificación diseñado, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con diferentes concentraciones de CMCNa y aceite de oliva virgen extra como FD.  $N=200$  rpm

Los valores de span obtenidos en estos experimentos de viscosidad fueron de  $0.54 \pm 0.03$  y no se encontró relación entre el span y la viscosidad, como se aprecia en Fig.4.9B. En todo caso, el valor de span fue inferior al conseguido mediante el homogeneizador rotor-estator.

#### ➤ Densidad de flujo de fase dispersa

Se prepararon emulsiones con la membrana de acero inoxidable de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, utilizando en la FC una concentración de 0.01% CMCNa, a una velocidad de rotación de 200 rpm. Se emplearon densidades de flujo de FD comprendidas en el intervalo 17-137  $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$  (0.2-1.6 g/min). En los experimentos se constató que todos los poros de la membrana se encontraban activos.

En la Fig.4.10 se observa que el tamaño de gota se incrementa al aumentar el valor de  $J_d$ . No obstante, este incremento no es muy importante, ya que se estima en 35  $\mu\text{m}$  (un 40% de aumento de tamaño), aun cuando el valor máximo de la densidad de flujo es 8 veces mayor que el mínimo de 0.2 g/min.

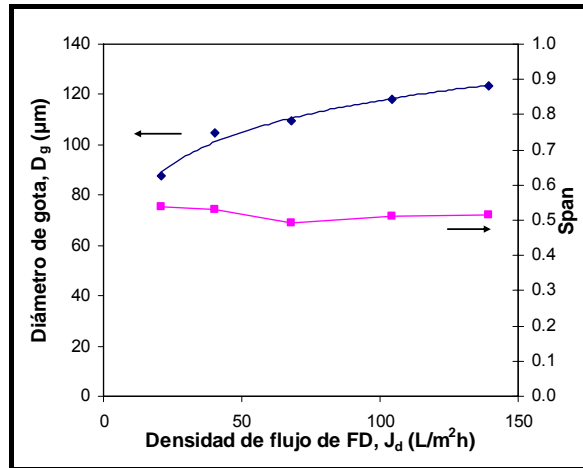


Figura 4.10. Influencia de la densidad de flujo de FD en el tamaño de gota y el span de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 30 µm en el dispositivo de emulsificación diseñado.  $N = 200$  rpm

Por su parte, el span se encuentra comprendido en un intervalo de  $0.51 \pm 0.02$ , como se aprecia en la Fig.4.10, aunque no se detecta relación entre este parámetro y la  $J_d$  para el intervalo estudiado.

#### ➤ Comparación con un dispositivo comercial

Para comparar los resultados obtenidos en el dispositivo diseñado, se llevaron a cabo experimentos de emulsificación con un dispositivo comercial Micropore Dispersion Cell<sup>®</sup> (Derbyshire, Reino Unido), en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Loughborough (Reino Unido). La emulsión preparada fue la misma en ambas series de experimentos. Las dimensiones geométricas de la celda comercial se indican en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Dimensiones de la celda comercial de emulsificación en tanque agitado

Diámetro del agitador (m)	0.032
Diámetro del tanque (m)	0.040
Volumen de fase continua (L)	0.130
Distancia del agitador a la superficie de membrana (m)	0.005
Diámetro del área activa de membrana (m)	0.033

Estos experimentos se centraron en comparar la forma de la curva de la velocidad de rotación del agitador frente al tamaño de gota de la emulsión, utilizando para ello una membrana de níquel con recubrimiento hidrófilo, con tamaño de poro 20 µm, cuyas características ya se han indicado en la Tabla 4.1. El flujo de FD utilizado fue de 1 g/min (78 L/m<sup>2</sup>h).

La tendencia observada en la Fig.4.11 es muy similar a la de la Fig.4.8, ya que la variación del tamaño de gota es más acusado para velocidades bajas, llegando a un punto en que esa disminución es menor. Por tanto, el

comportamiento del dispositivo diseñado no difiere demasiado del comercial, a pesar de tener el módulo sumergido dentro del tanque y operar con un volumen de FC notablemente superior.

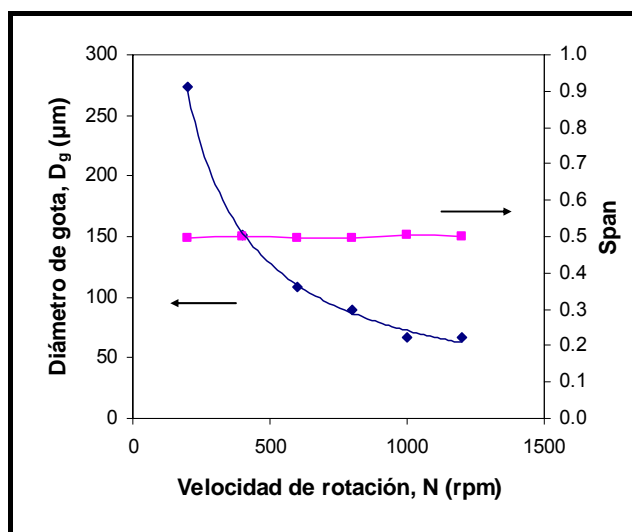


Figura 4.11. Influencia de la velocidad de rotación del agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de  $20\ \mu\text{m}$  en una celda de emulsificación comercial

Estos resultados se compararán más adelante con los obtenidos en el dispositivo diseñado para establecer criterios adecuados de paso de escala.

En este apartado, se ha visto el efecto que tienen los parámetros de operación típicos, sobre el tamaño de gota de las emulsiones preparadas con membranas metálicas planas en el dispositivo diseñado. De los resultados obtenidos, se puede deducir que el comportamiento frente a la velocidad de rotación es análogo al de los dispositivos comerciales. Una tendencia similar se observa con respecto a la  $J_d$ . Por otro lado, al modificar la viscosidad de la FC se aprecia que el comportamiento varía en función del intervalo estudiado. No obstante, toda variable que afecte a la composición de la emulsión, aun cuando no afecte a la tensión interfacial, no se debería considerar como un parámetro a modificar, ya que, para una posible aplicación industrial, las composiciones no se pueden modificar. Por otro lado, se observa que la influencia del tamaño de poro sobre el tamaño de gota puede ser muy importante (Fig.4.8A). En cualquier caso, el efecto del diámetro de poro se verá más adelante, cuando se utilicen membranas con otros tamaños.

#### 4.2.2.2. Influencia de parámetros geométricos

##### ➤ **Selección de parámetros geométricos**

La principal ventaja del dispositivo diseñado es que permite modificar los parámetros geométricos de cara a su optimización y paso de escala. Los experimentos del apartado anterior se llevaron a cabo fijando unas proporciones

geométricas arbitrarias que no tienen por qué ser las óptimas, ya que el objetivo era determinar el comportamiento frente a una serie de parámetros de operación.

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la influencia de varios parámetros y proporciones geométricos sobre el tamaño de gota y el span de las emulsiones. La ausencia de dispositivos comerciales, que permitieran el estudio de estos parámetros para su aplicación a emulsificación con membranas, hace que algunas de las condiciones estudiadas se hayan elegido, según la teoría general de tanques agitados para operaciones de mezcla.

En general, se ha establecido el tamaño de gota como principal criterio para comparar los resultados de cada experimento, de manera que se considerarán como condiciones óptimas aquellas en las que, utilizando la misma membrana, se obtengan emulsiones con gotas de menor tamaño. También se ha tenido en cuenta la monodispersividad expresada como valor de span.

En operaciones de mezcla en ingeniería química hay una serie de proporciones entre los distintos elementos de un tanque agitado, conocidas como proporciones estándar, que aseguran unas buenas condiciones de mezcla y un consumo mínimo de potencia [Holland & Chapman, 1966]. Sin embargo, debido a que en emulsificación con membranas el criterio de optimización es otro, es posible que las proporciones óptimas difieran de las estándar.

En algunos trabajos [Kosvintsev *et al*, 2005; Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008] se han utilizado agitadores de paletas, debido a que proporcionan un patrón de flujo radial [Holland & Chapman, 1966] en el tanque agitado, lo que promueve la componente tangencial de la velocidad, que se considera especialmente adecuada para el desprendimiento de las gotas. En los experimentos realizados se ha querido comprobar este hecho utilizando dos agitadores de igual tamaño pero con diseños diferentes: un agitador de paletas y una hélice marina. El agitador de hélice proporciona un patrón de flujo axial, muy diferente del recomendado para emulsificación con membranas, aunque adecuado para operaciones de mezcla. Además del diseño, se ha estudiado la influencia del tamaño del agitador, aplicando un factor corrector para hacer comparables los resultados.

Se puede deducir que la altura de FC (H) tiene influencia sobre el tamaño de gota, ya que está relacionada con la presión hidrostática de líquido sobre la superficie de la membrana y con la altura del vórtice. Este parámetro geométrico se expresa mediante la relación entre H y el diámetro del tanque ( $D_T$ ), indicada como  $H/D_T$ . Esta proporción se puede modificar variando el diámetro del tanque o variando el volumen de FC.

En operaciones de mezcla, la posición del agitador es una variable importante [Oldshue, 1983]. Teniendo en cuenta que en este dispositivo el eje de rotación se encuentra alineado con el centro de la membrana, la posición se

expresa como la distancia entre la parte inferior del agitador y la superficie de la membrana. En operaciones de agitación y mezcla en tanques agitados, se toma como superficie de referencia el fondo del tanque, aunque aquí se considera la membrana como referencia, ya que es el lugar donde se forman las gotas de la emulsión.

Otro parámetro geométrico típico en las operaciones de mezcla es la relación entre el diámetro del agitador y el diámetro del tanque ( $D_i/D_T$ ). Se sabe que, si esta proporción es elevada (agitadores grandes), el flujo de fluido es elevado y la velocidad de cizallamiento baja (especialmente porque con los agitadores grandes se utilizan velocidades de giro bajas), lo que podría afectar al tamaño de gota. Además, valores elevados de  $D_i/D_T$  proporcionan valores elevados del par y bajos consumos de potencia. Asimismo, siempre hay una proporción  $D_i/D_T$  óptima para agitadores de diferente tipo y tamaño.

Los experimentos se realizaron con dos membranas muy diferentes: una membrana de níquel de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y una membrana de acero inoxidable de 50  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Al utilizar dos membranas con tamaño de poro tan diferente y de distintos materiales, se puede estudiar mejor el efecto de los parámetros geométricos, viendo cuál es la tendencia con ambas membranas. El diámetro de gota ( $D_g$ ) representado es el  $D_{[4,3]}$ . Por otro lado, como se ha podido comprobar, la velocidad de agitación tiene una gran influencia en el tamaño de gota, por lo que, para algunos de los parámetros geométricos estudiados, los experimentos se llevaron a cabo a distintas velocidades. La emulsión preparada tenía como FC una disolución acuosa de Tween 20 y CMCNa, del 2% y 0.01% en peso, respectivamente, y aceite de oliva virgen extra como FD, alimentado con un flujo entre 0.2 y 0.4 g/min (17 y 34 L/m<sup>2</sup>h), de manera que se alcanzaron concentraciones de aceite en torno al 1.5% en peso. Todos los poros se encontraban activos en las condiciones de operación. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente por triplicado, con una desviación inferior a 5  $\mu\text{m}$ .

#### ➤ ***Influencia del tipo de agitador***

Se utilizaron dos agitadores de 0.06 m de diámetro, uno de paletas y otro tipo hélice marina con paso 1.7, cuyo comportamiento se caracterizó en un intervalo de velocidades comprendido entre 300 y 600 rpm. Los experimentos se realizaron en un tanque de 2L de capacidad y un diámetro igual a 0.12 m. Los resultados se muestran en la Fig.4.12.



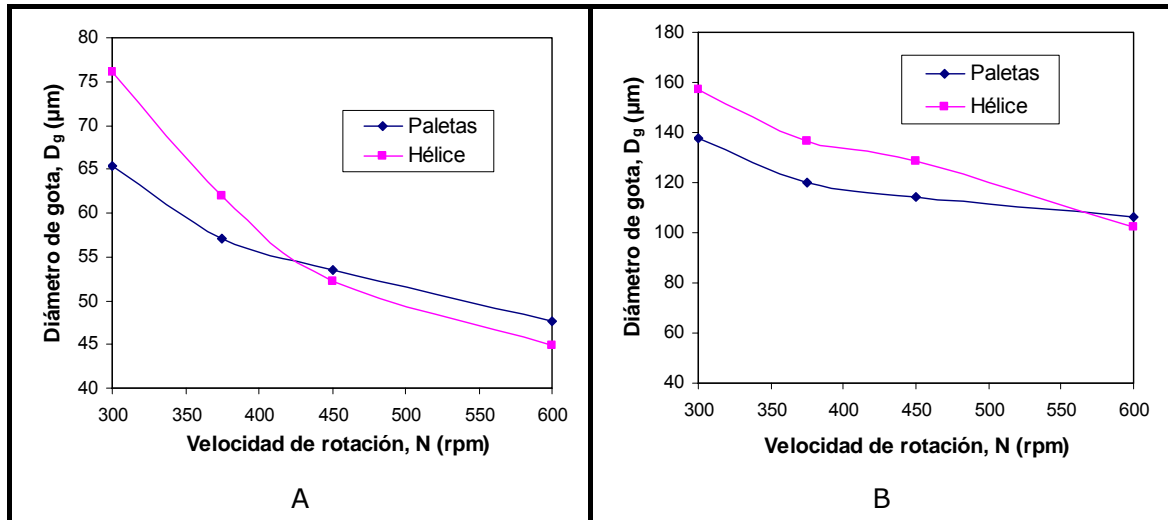


Figura 4.12. Influencia de la velocidad de rotación y del tipo de agitador en el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 50  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado.  $D_i = 0.06\text{ m}$

Se puede comprobar que el agitador de paletas proporciona en ambos casos gotas de menor tamaño que la hélice marina. Este efecto es más acusado en la membrana de 5  $\mu\text{m}$  a velocidades bajas de agitación. Sin embargo, apenas se observan diferencias para valores elevados de la velocidad de agitación. No obstante, en la Fig.4.12 se aprecia que la hélice es más sensible a la velocidad de agitación, ya que se produce una importante disminución del tamaño de gota con un ligero aumento de la velocidad, lo que hace que el agitador de paletas sea más recomendable, ya que con él resulta más sencillo el control del tamaño de gota.

La hélice marina proporciona valores mayores de span (0.69 y 0.61 para las membranas de 5 y 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente) que el agitador de paletas (0.60 y 0.55 para las mismas membranas).

➤ ***Influencia de la relación entre la altura de fase continua y el diámetro del tanque***

Nuevamente, la caracterización se realizó con cuatro velocidades de agitación, entre 300 y 600 rpm, con un agitador de paletas de 0.06 m de diámetro, en un tanque de 0.12 m de diámetro y con las membranas 5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Los valores de  $H/D_T$  seleccionados fueron 0.7, 0.85, 1.0 y 1.3, correspondientes a volúmenes de FC de 1.0, 1.2, 1.4 y 1.8 L, respectivamente. Los resultados se muestran en la Fig.4.13.

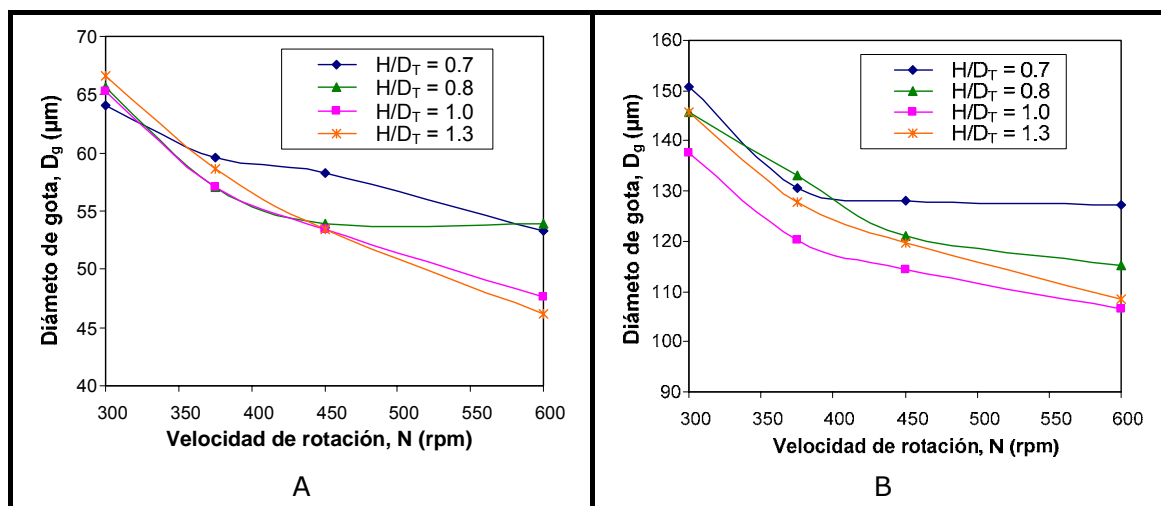


Figura 4.13. Influencia de la velocidad de rotación y de la relación  $H/D_T$  en el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 50  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas.  $D_i = 0.06\text{ m}$

No se aprecian diferencias significativas de la relación  $H/D_T$  para valores bajos de velocidad de agitación. Sin embargo, se observa que, para valores elevados de velocidad, se obtienen gotas de diferente tamaño, siendo mayores cuanto más baja es la proporción  $H/D_T$ . Este comportamiento se aprecia en ambas membranas, estimándose la diferencia en 10  $\mu\text{m}$  para la membrana de 5  $\mu\text{m}$  y en 20  $\mu\text{m}$  para la membrana de 50  $\mu\text{m}$ . Se observa, también, que las gotas obtenidas con proporciones de 1.0 y 1.3 eran de tamaño similar. Con la finalidad de optimizar el proceso, se considera óptima aquella proporción que consiga el menor tamaño de gota con el mínimo volumen posible. Por tanto, se puede decir que el valor óptimo es  $H/D_T = 1.0$ , que en este caso coincide con el valor de las proporciones estándar para operaciones de mezcla [Holland & Chapman, 1966; Oldshue, 1983].

Para el span, se aprecia un comportamiento similar al del tamaño de gota en ambas membranas, como muestra la Fig.4.14. Se produce una disminución lineal del span hasta  $H/D_T = 1.0$ , valor a partir del cual no se observa ninguna variación significativa.

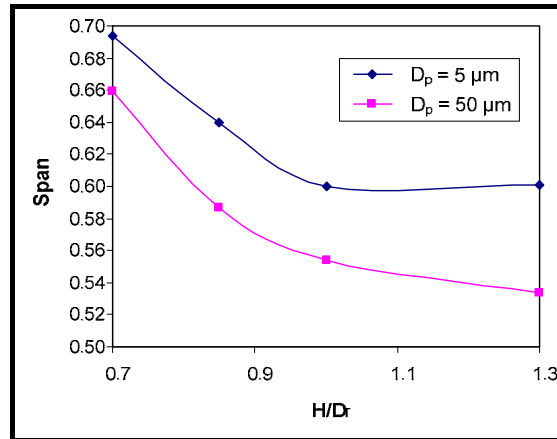


Figura 4.14. Influencia de la relación  $H/D_T$  en los valores de span de la emulsión modelo preparada utilizando membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas.  $D_i = 0.06$  m

### ➤ Influencia del tamaño del agitador

Para estudiar el efecto del tamaño del agitador sobre el tamaño de gota de las emulsiones, se utilizaron dos agitadores de paletas, uno de 0.06 y otro de 0.09 m de diámetro (Fig.4.3), que se disponían en un tanque de 0.12 m de diámetro, y dos membranas de 5 μm y 50 μm de tamaño de poro.

Nuevamente, se caracterizaron los agitadores utilizando diferentes velocidades de rotación ( $N$ ). Sin embargo, debido a la diferencia de diámetros, los intervalos elegidos para cada uno de ellos fueron distintos. Como criterio de selección se fijó la velocidad terminal ( $u$ ) del agitador, relacionada con la componente tangencial de la velocidad, y definida en la forma siguiente:

$$u = \pi N D_i \quad (4.2)$$

La velocidad terminal es un parámetro de paso de escala muy habitual en operaciones de mezcla, de ahí su elección para este estudio. La correspondencia de valores de velocidad de agitación para los dos agitadores estudiados, se muestra en la Tabla 4.4, mientras que los resultados de estos experimentos se presentan en la Fig.4.15.

Se comprueba que las emulsiones preparadas con el agitador de 0.09 m tienen gotas mayores, especialmente con la membrana de 5 μm a velocidades bajas. No obstante, la diferencia de tamaños no resulta significativa a velocidades terminales altas para ninguna de las membranas.

Tabla 4.4. Equivalencia de velocidades de rotación para dos agitadores de distinto diámetro e igual velocidad terminal

$u$ (m/s)	$N$ (rpm) $D_i = 0.06$ m	$N$ (rpm) $D_i = 0.09$ m
0.94	300	200
1.18	375	250
1.42	450	300
1.88	600	400

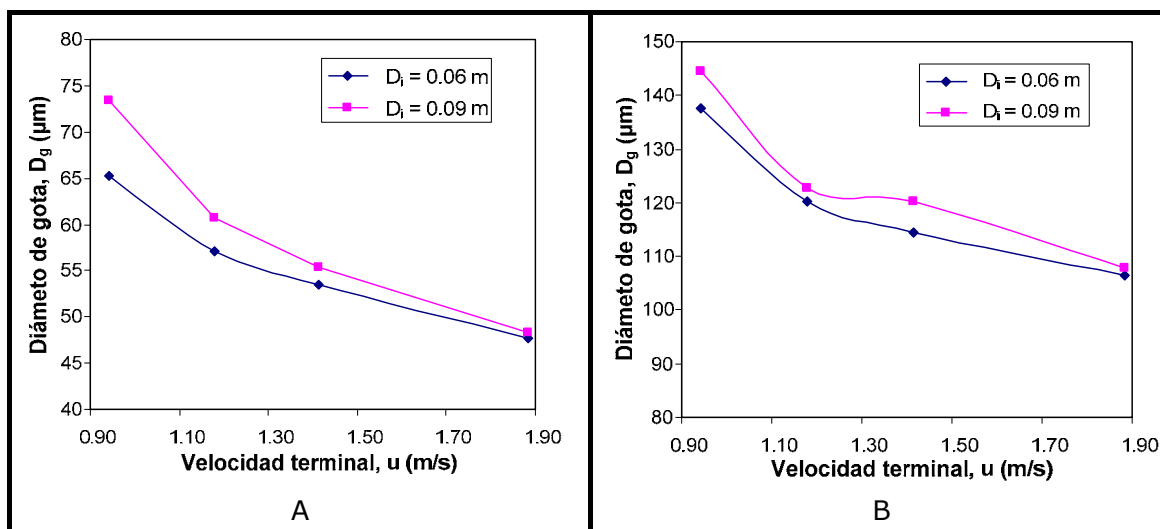


Figura 4.15. Influencia de la velocidad terminal del agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de  $5 \mu\text{m}$  (A) y  $50 \mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con dos agitadores de paletas de distinto diámetro.  $H/D_T = 1.0$

Los valores de span son prácticamente los mismos para ambos agitadores con la membrana de  $50 \mu\text{m}$  (0.52 y 0.55 con 0.06 y 0.09 m, respectivamente), pero mayores para el agitador de 0.09 m (0.73) con la membrana de  $5 \mu\text{m}$ , en comparación con el de 0.06 m (0.60)

#### ➤ Influencia de la posición vertical del agitador

En estos experimentos, se analizó el efecto ejercido por la distancia, con relación a la superficie de la membrana, a la que situaba el rodete. Se utilizó el agitador de paletas de 0.06 m, operando a una velocidad de 300 rpm y con las membranas 5 y  $50 \mu\text{m}$  de tamaño de poro. Se seleccionó esta velocidad de giro porque permitía tener tres valores de  $Z$  bien diferenciados, con la relación óptima  $H/D_T = 1.0$ . Las distancias elegidas fueron las siguientes: 5 mm (valor con el que se hicieron los experimentos anteriores), 20 mm y 40 mm. Los resultados se recogen en la Fig.4.16.

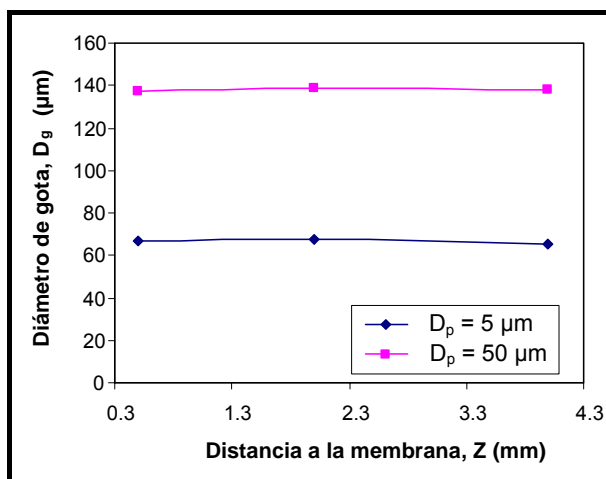


Figura 4.16. Influencia de la distancia entre la superficie de la membrana y el agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas.  $D_i = 0.06$  m,  $H/D_T = 1.0$ ,  $N = 300$  rpm

Aunque no se aprecia ninguna variación significativa, ni del tamaño de gota, ni de los valores de span de la emulsión, con  $Z$  para ninguna de las membranas, cuanto menor sea  $Z$ , mayor será la distancia entre el agitador y la superficie de la FC. Por tanto, un valor bajo de  $Z$  supone que se puede operar en un intervalo de velocidades de agitación más amplio, sin que el vórtice llegue al agitador, resultando más adecuado para el óptimo funcionamiento de la emulsificación con membranas metálicas planas.

#### ➤ **Influencia del diámetro del tanque**

El efecto del diámetro del tanque sobre el tamaño de gota de la emulsión se enmarca dentro del estudio de la influencia de la importante relación  $D_i/D_T$  y se complementa con el análisis del efecto del tamaño del agitador. Por tanto, se mantuvo constante el tamaño del agitador (paletas de 0.09 m de diámetro) y se prepararon emulsiones en tres tanques de diferentes tamaños.

Se seleccionaron las condiciones más desfavorables encontradas en el estudio del diámetro del agitador, que se corresponden con la membrana de 5 μm de tamaño de poro y una velocidad terminal de 0.94 m/s (200 rpm), ya que de esa manera se podría apreciar más claramente el efecto del parámetro estudiado. Los tres tanques tenían diámetros de 0.12, 0.18 y 0.30 m, lo que corresponde a 1.4, 4.5 y 25 L, respectivamente, de acuerdo a la proporción óptima  $H/D_T$ . Los resultados se presentan en la Fig.4.17.

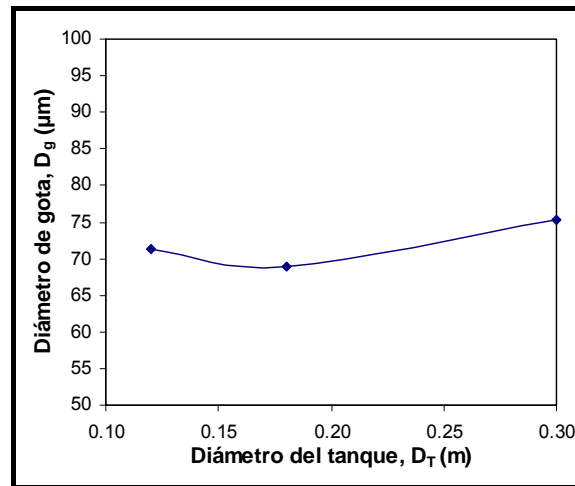


Figura 4.17. Influencia del diámetro del tanque sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica plana de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas.  $D_i = 0.09 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$ ,  $N = 200 \text{ rpm}$

Se observa que la diferencia de tamaño entre el tanque más pequeño y el mayor es inferior a  $5 \mu\text{m}$ , lo que significa que un incremento del tamaño del tanque no supone un empeoramiento sustancial de la operación. En la Fig.4.17 el tamaño mínimo se alcanza en un tanque de  $0.18 \text{ m}$  de diámetro ( $D_i/D_T = 0.5$ ). Además, no se aprecia la existencia de ninguna relación entre los valores de span ( $0.65 \pm 0.05$ ) y el tamaño del tanque.

#### ➤ Influencia de las placas deflectoras

Al operar con velocidades de agitación elevadas, se observa la formación de vórtice lo que supone un problema, ya que no se transmite al fluido la totalidad de la potencia desarrollada por el agitador. El vórtice está ocasionado por la componente tangencial de la velocidad [Sterbacek & Tausk, 1965; Holland & Chapman, 1966] de la FC, que está a su vez relacionada con el desprendimiento de gotas [Peng & Williams, 1998].

Para comprobar el grado de influencia de la componente tangencial de la velocidad de agitación, se llevaron a cabo experimentos en un tanque agitado con y sin placas deflectoras. Los experimentos se realizaron con las membranas de  $5$  y  $50 \mu\text{m}$  de tamaño de poro, a una velocidad de rotación de  $600 \text{ rpm}$  y con un agitador de paletas de  $0.06 \text{ m}$  de diámetro. Las placas deflectoras empleadas tienen una altura de  $0.17 \text{ m}$  y una anchura de  $0.014 \text{ m}$ . La duración del experimento fue de  $30$  minutos y los resultados se presentan en la Fig.4.18A.

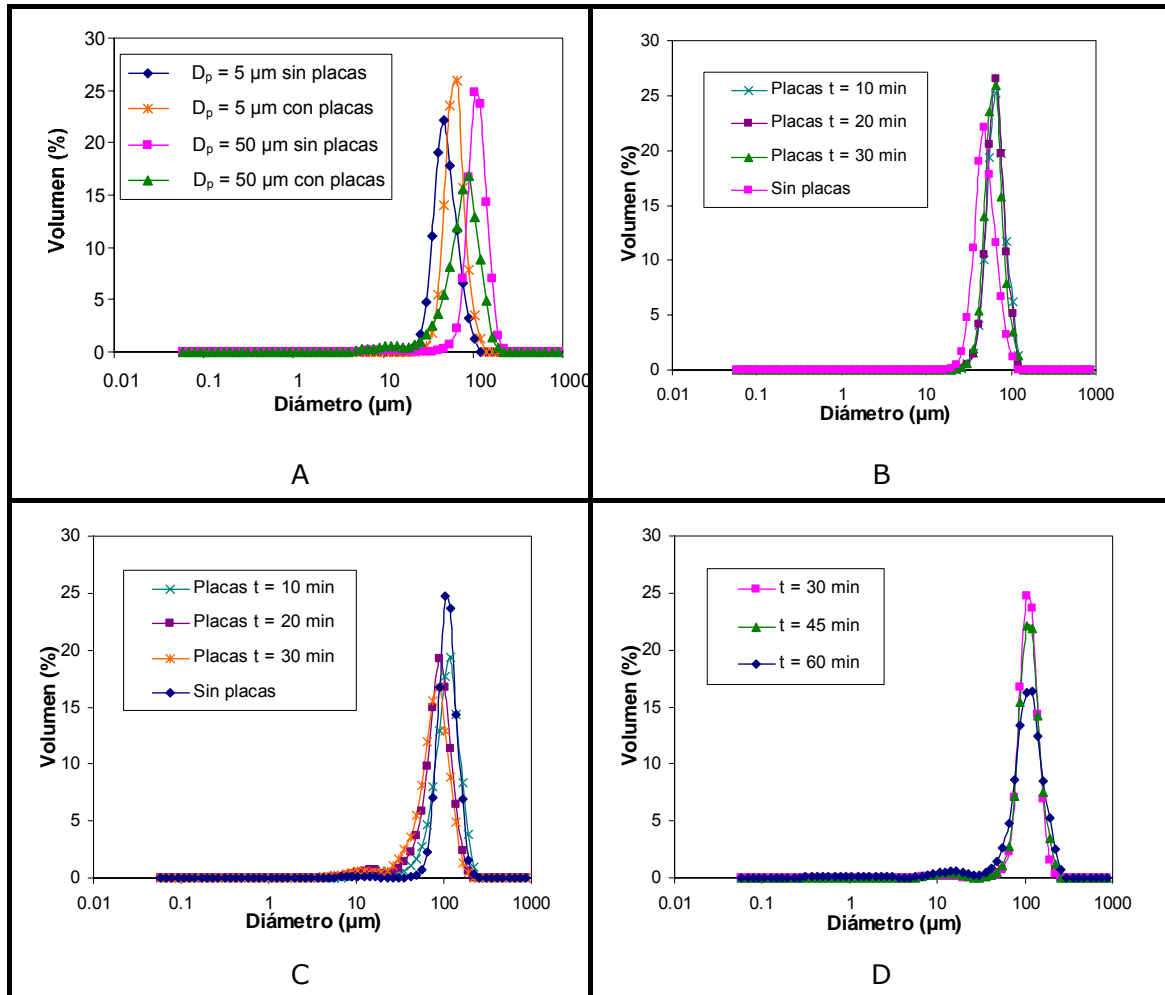


Figura 4.18. DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5 y 50  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, con y sin placas deflectoras tras 30 min (A) y variación de la DTG con el tiempo para la misma emulsión preparada con una membrana de 5  $\mu\text{m}$  (B) y 50  $\mu\text{m}$  (C) en un tanque con placas deflectoras y sin placas deflectoras (D).  $D_i = 0.06$  m,  $D_T = 0.15$  m,  $H/D_T = 1.0$ ,  $N = 600$  rpm.

Se observa que, para la membrana de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro es ligeramente mayor el tamaño de las gotas en el tanque con placas deflectoras. Sin embargo, la diferencia es muy importante para la membrana de 50  $\mu\text{m}$  tras 30 minutos, apreciándose una distribución más ancha y con gotas más pequeñas en el tanque con placas deflectoras.

En las Figs.4.18B y 4.18C, se muestra la evolución con el tiempo de las emulsiones preparadas con ambas membranas y se comprueba que se produce la rotura de las gotas de la emulsión preparada con la membrana de 50  $\mu\text{m}$  (Fig.4.18C), lo que no sucede con la de 5  $\mu\text{m}$  (Fig.4.18B). Tampoco se observa rotura de las gotas en el tanque sin placas deflectoras (Fig.4.18D). Este comportamiento se puede deber al elevado tamaño de gota de las emulsiones producidas con la membrana de 50  $\mu\text{m}$ , lo que las hace más sensibles al esfuerzo cortante que se genera en las proximidades de las placas [Holland & Chapman,

1966]. Por tanto, las gotas se van rompiendo con el tiempo y la distribución de tamaños se ensancha.

➤ **Influencia de la relación entre los diámetros del agitador y del tanque**

Los experimentos presentados en el estudio de  $D_T$  corresponden a valores de la proporción  $D_i/D_T$  de 0.3, 0.5 y 0.75. Estos datos se completaron utilizando la membrana de  $50\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro con dos velocidades terminales diferentes: 0.94 y 1.42 m/s, para comprobar si la velocidad de agitación influye en los resultados, los cuales se muestran en la Fig.4.19.

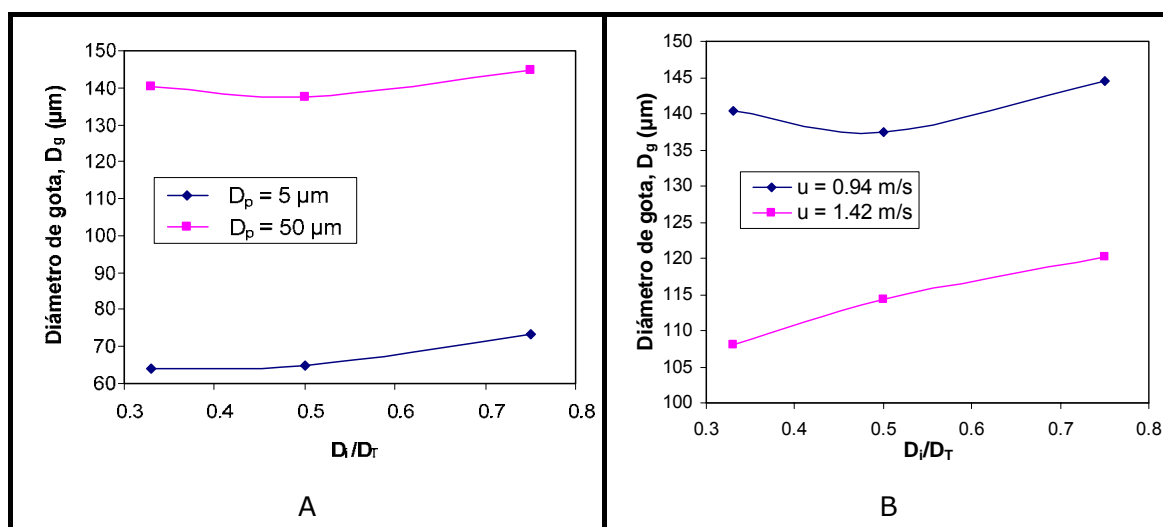


Figura 4.19. Influencia de la proporción entre los diámetros del agitador y del tanque sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas. (A)  $u = 0.94\ \text{m/s}$ , (B)  $D_p = 50\ \mu\text{m}$ .  $H/D_T = 1.0$

Se observa claramente que la serie de experimentos realizada con la velocidad terminal de 0.94 m/s sigue una tendencia parecida a la de la membrana de  $5\ \mu\text{m}$  al variar  $D_T$  (Fig.4.17), con un valor mínimo para  $D_i/D_T = 0.5$  y poca diferencia entre los tres valores estudiados. Por el contrario, los experimentos realizados a la velocidad terminal de 1.42 m/s presentan un comportamiento diferente, con un incremento progresivo del tamaño de gota a medida que se incrementa la proporción  $D_i/D_T$ , alcanzándose el valor mínimo para 0.3, que coincide con el valor de las proporciones estándar para operaciones de mezcla.

Por tanto, se ha podido comprobar que la proporción óptima  $D_i/D_T$  para emulsificación con membranas depende del tipo de agitador y de las condiciones de operación. No parece existir relación entre los valores de span (0.50-0.55) y la proporción  $D_i/D_T$ .



➤ **Influencia del tamaño de poro de la membrana**

Una vez determinados los valores más adecuados de los parámetros geométricos, se puede estudiar el efecto del tamaño de poro de las membranas metálicas sobre el tamaño de las gotas de la emulsión. Para ello, se trabajó con diferentes velocidades de agitación con cuatro membranas: las dos membranas de acero inoxidable con poros de 30 y 50  $\mu\text{m}$ , utilizadas en el estudio de parámetros de operación, y otras dos membranas de níquel con tamaños de poro de 5 y 10  $\mu\text{m}$ . Los resultados se muestran en la Fig.4.20.

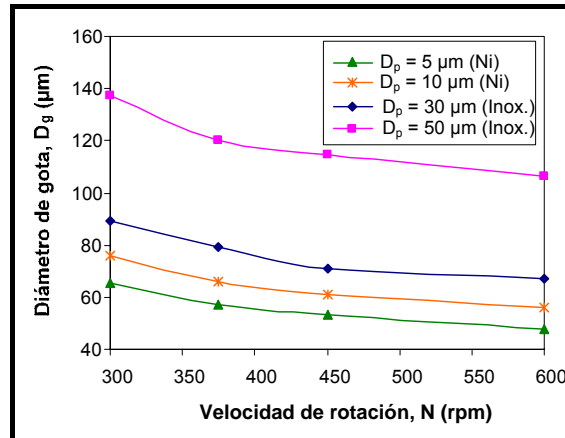


Figura 4.20. Influencia de la velocidad de rotación sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de distinto material y tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas.  $D_i = 0.06 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$ ,  $D_i/D_T = 0.5$

Es importante señalar que las porosidades de las membranas de 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  son diferentes de las membranas de acero inoxidable, cuya distribución de poros asegura que la velocidad a través de los mismos sea igual.

Como se puede comprobar, el tamaño de poro es el parámetro clave para determinar el tamaño de gota de la emulsión. De esta manera, para las membranas de níquel (con poros de menor tamaño), el efecto de la velocidad de agitación tiene poca importancia, si se compara con el del tamaño de poro. En el caso de las membranas con tamaños de poro mayores, el tamaño de las gotas es más significativo y la influencia del esfuerzo cortante resulta, por tanto, mayor. El tamaño de poro es el parámetro que mejor permite controlar el tamaño de gota, pero implica un cambio de la membrana, lo que significa que si hay que producir emulsiones con diferentes tamaños de gota es necesario contar con membranas de distintos tamaños de poro o bien modificar los parámetros de operación con una de ellas para conseguir la emulsión deseada.

➤ **Otros parámetros**

De manera adicional, se analizó la influencia del tipo de dispositivo de alimentación de FD. Para ello, se compararon las DTGs obtenidas con la bomba peristáltica y las obtenidas con un recipiente presurizado. Se utilizaron las membranas de 5 y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro (las membranas de 30 y 50  $\mu\text{m}$  darían lugar a gotas demasiado grandes) y las condiciones geométricas óptimas determinadas previamente. La  $J_d$  fue de 34  $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$  con la bomba peristáltica, mientras que con el recipiente presurizado se operó con presiones de 20 kPa y 40 kPa, que corresponden a unos 172 y 773  $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ , con la membrana de 5  $\mu\text{m}$ , así como 515 y 1031  $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ , con la membrana de 10  $\mu\text{m}$ . Los resultados se muestran en la Fig.4.21.

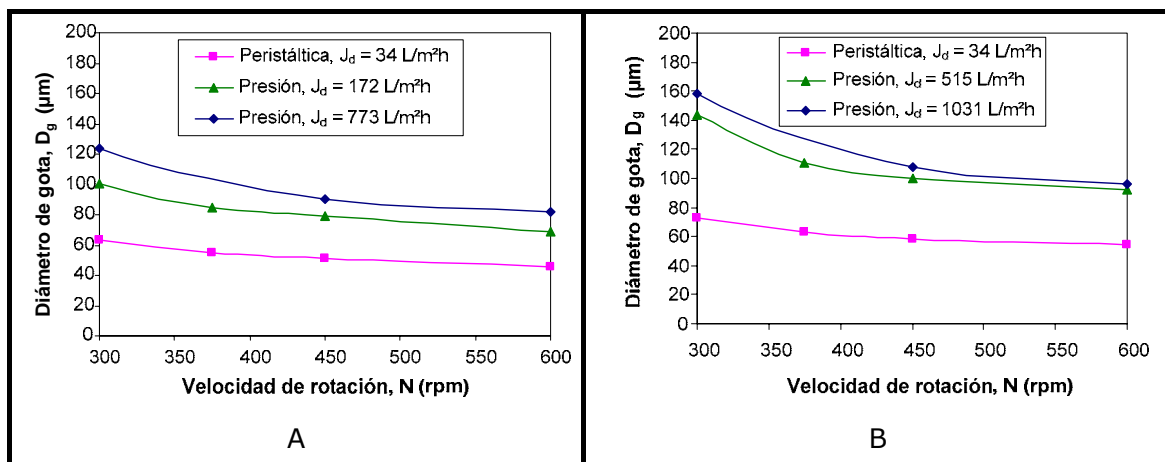


Figura 4.21. Influencia de la velocidad de rotación sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 10  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas, alimentando la FD con bomba peristáltica o dispositivo presurizado.  $D_i = 0.06 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$ ,  $D_i/D_T = 0.5$

Se aprecia que los tamaños de gota obtenidos con la bomba peristáltica son notablemente inferiores a los obtenidos con el recipiente presurizado para ambas membranas. Por otro lado, se observa un incremento de los valores de span al aumentar la velocidad de entrada de la FD (Fig.4.22).

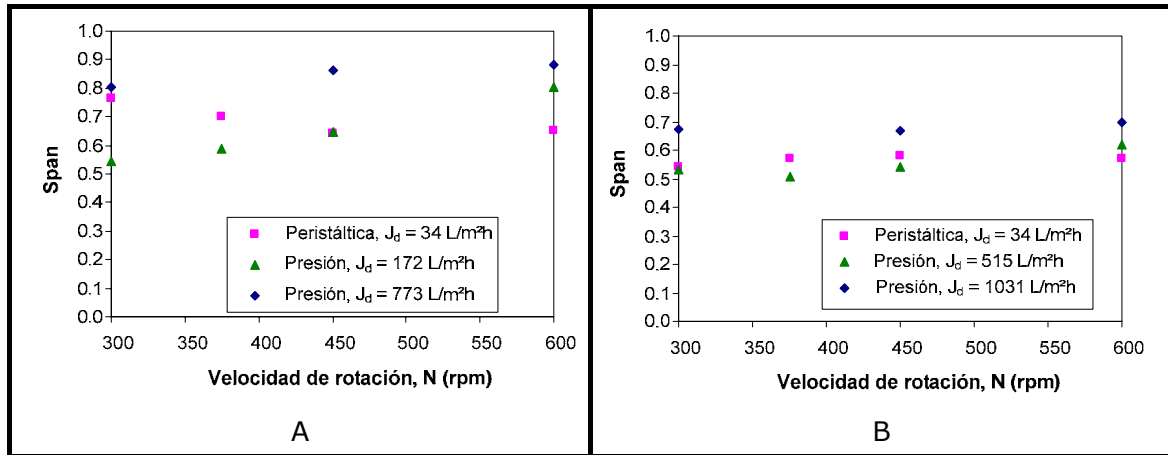


Figura 4.22. Influencia de la velocidad de rotación sobre el span de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de  $5 \mu\text{m}$  (A) y  $10 \mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas, alimentando la FD con bomba peristáltica o dispositivo presurizado.  $D_i = 0.06 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$ ,  $D_i/D_T = 0.5$

Asimismo, se estudió el efecto de un recubrimiento hidrófilo en las membranas de níquel, realizando los experimentos en las mismas condiciones para poder comparar los resultados, los cuales se muestran en la Fig.4.23.

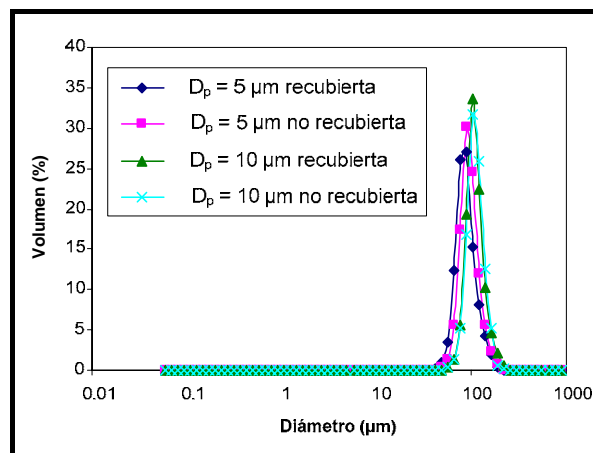


Figura 4.23. DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de níquel con y sin recubrimiento hidrófilo en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas.  $D_i = 0.06 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$ ,  $D_i/D_T = 0.5$ ,  $N = 450 \text{ rpm}$

Se puede observar que los resultados son muy similares, especialmente en el caso de las membranas de  $10 \mu\text{m}$ , para las que la DTG es idéntica. No obstante, en el caso de las membranas de  $5 \mu\text{m}$ , las gotas son más pequeñas que con la membrana recubierta. La diferencia entre ambas se estima en  $8 \mu\text{m}$ , aproximadamente.

### 4.2.3. Discusión de los resultados

#### 4.2.3.1. Números adimensionales

El análisis dimensional permite agrupar los parámetros que influyen en una determinada operación en números adimensionales. Aunque se trata de una herramienta que depende en gran medida del criterio elegido y de la experiencia, se ha buscado aplicar el análisis dimensional al funcionamiento del dispositivo de emulsificación con membranas planas, con el objetivo de determinar los números adimensionales de mayor influencia, que pudieran ayudar en un posterior paso de escala.

El análisis dimensional se realizó desde dos puntos de vista distintos: en el primero, se obtuvieron los números adimensionales de interés en emulsificación con membranas partiendo de los parámetros de influencia típicos; en el segundo, a partir de algunos modelos sencillos de predicción de tamaños de gota y una vez expresados en forma adimensional, se seleccionaron los números adimensionales más significativos a efectos de analizar los resultados de los distintos experimentos.

Mediante un análisis dimensional a los diferentes factores de influencia sobre el tamaño de gota en emulsificación con membranas y microcanales, se pueden obtener diferentes parámetros adimensionales [Sugiura *et al*, 2002; Lepercq-Bost *et al*, 2008; Steegmans *et al*, 2009]. De esta manera, se han establecido diferentes números, entre los cuales destaca el número capilar ( $Ca$ ), que relaciona las fuerzas viscosas con la tensión interfacial entre las fases dispersa y continua utilizando solamente tres magnitudes: la viscosidad de la FC, la velocidad de la FC y la tensión interfacial. Asimismo, se puede considerar que  $Ca$  es la proporción entre los números de Reynolds ( $Re$ ) y de Weber ( $We$ ). Estos números relacionan las fuerzas inerciales con las fuerzas viscosas o la tensión interfacial, respectivamente.

Por otro lado, la relación entre la diferencia de densidades de ambas fases y la tensión interfacial [Sugiura *et al*, 2002] se puede cuantificar a través del número de Bond ( $Bo$ ), aunque este número no incluye parámetros de operación.

Por su parte, los efectos gravitatorios, que son claves en la emulsificación en celdas de tanque agitado, se agrupan en el número de Froude ( $Fr$ ).

Todos estos números adimensionales se encuentran recogidos en la Tabla 4.5. El análisis dimensional indica que las diferentes magnitudes se pueden definir de distinta manera en función del sistema dimensional empleado. De esta manera, si se utiliza un sistema con las magnitudes fundamentales masa, longitud y tiempo, todas las magnitudes se expresan como una combinación de tres parámetros básicos. En el caso particular de los tanques agitados [Holland & Chapman, 1966], la longitud típica que se suele emplear es el diámetro del agitador ( $D_i$ ), mientras que la velocidad utilizada no tiene las unidades típicas de longitud entre tiempo, sino la de velocidad rotacional ( $N$ ). Por este motivo, la definición de algunos

números adimensionales típicos, como por ejemplo el  $Re$ , es diferente para sistemas tubulares y para tanques agitados. La tercera magnitud con que se definirían todos los parámetros adimensionales en tanques agitados es la densidad. Por tanto, en la Tabla 4.5 se aprecian las expresiones de los números adimensionales indicados para el caso concreto de tanques agitados.

Tabla 4.5. Números adimensionales de interés en emulsificación con membranas

Número adimensional	Definición general	Definición para tanques agitados	Definición en función de $\rho_c$ , $D_p$ y $\tau$
Reynolds	$Re = \frac{\rho_c v_c L}{\mu_c}$ (4.3)	$Re = \frac{\rho_c N D_i^2}{\mu_c}$ (4.8)	$Re_\tau = \frac{\rho_c \tau D_p^2}{\mu_c^2}$ (4.13)
Weber	$We = \frac{\rho_c v_c^2 L}{\sigma}$ (4.4)	$We = \frac{\rho_c N^2 D_i^3}{\sigma}$ (4.9)	
Capilar	$Ca = \frac{\mu_c v_c}{\sigma}$ (4.5)	$Ca = \frac{\mu_c N D_i}{\sigma}$ (4.10)	$Ca_\tau = \frac{D_p \tau}{\sigma}$ (4.14)
Bond	$Bo = \frac{\rho_c g L^2}{\sigma}$ (4.6)		$Bo_\tau = \frac{\Delta \rho g D_p^2}{\sigma}$ (4.15)
Froude		$Fr = \frac{N^2 D_i}{g}$ (4.11)	
Euler	$Eu = \frac{\Delta P}{\rho_c v_c^2}$ (4.7)	$Eu = \frac{\Delta P}{\rho_c N^2 D_i^2}$ (4.12)	$Eu_\tau = \frac{\Delta P \mu^2}{\rho_c (\tau D_p)^2}$ (4.16)

Por otro lado, ya que las tres magnitudes con las que se describen las demás son arbitrarias, sería posible utilizar otras variables típicas de la emulsificación con membranas. De esta manera, sabiendo que el esfuerzo cortante y el diámetro de poro son parámetros críticos a la hora de definir el tamaño de gota de las emulsiones, todos los parámetros adimensionales se podrían definir como una función del esfuerzo cortante ( $\tau$ ), el diámetro de poro ( $D_p$ ) y la densidad de la FC ( $\rho_c$ ). De esta manera, se obtienen las definiciones indicadas en la Tabla 4.5. Asimismo, las longitudes se pueden definir dividiendo entre el diámetro de poro, lo que es de especial interés para el diámetro de gota y el espesor de capa límite. Esta relación se denotará con un asterisco como superíndice en su definición ( $D_p^*$  y  $\delta^*$ , respectivamente).

Asimismo, la diferencia de presión a ambos lados de la membrana tiene influencia sobre el tamaño de gota [Peng & Williams, 1998; Schröder & Schubert, 1999; Rayner & Trägård, 2002; Vladisavljevic & Schubert, 2002]. Esta diferencia de presión está directamente relacionada con la velocidad de alimentación de FD. La PTM ha de ser tal que venza la presión capilar, que es la presión mínima necesaria para hacer fluir un líquido a través de un canal de pequeño diámetro. La presión capilar,  $Ec$  (3.11), depende de propiedades interfaciales, tales como la tensión interfacial ( $\sigma$ ) y el ángulo de contacto entre la FD y la membrana ( $\theta$ ).

Por tanto, existe la posibilidad de incluir una magnitud de presión entre los parámetros de influencia sobre el tamaño de gota en emulsificación con membranas, ya sea a través de la propia presión capilar, en cuyo caso se denominaría número de Euler capilar ( $Eu_{cap}$ ), o bien de la PTM, que se calcula mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille, Ec. (3.13). Resulta evidente, a la vista de la Tabla 4.5, que las presiones se pueden expresar en términos adimensionales en función del número de Euler, definido mediante las Ecs. (4.7), (4.12) y (4.16).

$Eu$  puede resultar un número adimensional de gran interés en emulsificación con membranas, ya que relaciona la velocidad de alimentación de la FD con la velocidad de la FC, responsable del esfuerzo cortante que provoca el desprendimiento de las gotas, con lo que los principales parámetros de operación quedarían incluidos. En la Fig.4.24 se presenta un esquema mostrando la interrelación de números adimensionales.

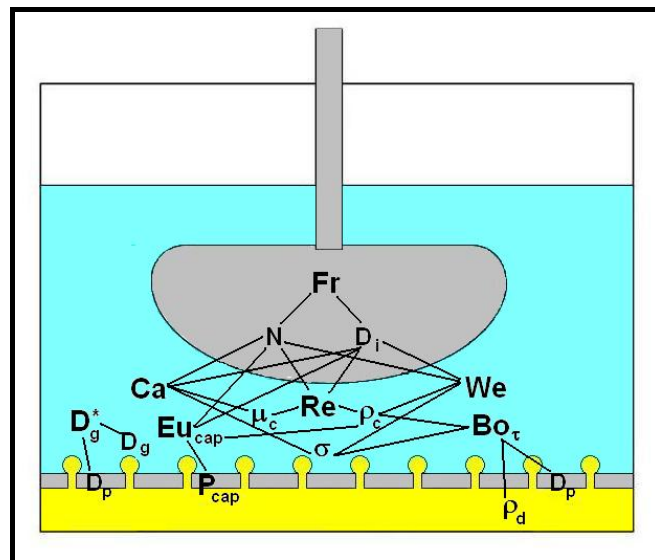


Figura 4.24. Números adimensionales de relevancia en emulsificación con membranas planas en un dispositivo de tanque agitado

$Ca$ , que corresponde a la relación entre  $We$  y  $Re$ , depende de la velocidad de la fase continua, que es un parámetro de operación. Si se quisiera tener un número adimensional que solo dependiera de parámetros de composición, se podría obtener a través de la relación entre  $We^{-0.5}$  y  $Re$ , lo que hace que la velocidad se cancele, de manera que se llega al número de Ohnesorge ( $Oh$ ):

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho D_p \sigma}} \quad (4.17)$$

A pesar de que no está definido de manera explícita en el análisis dimensional, la emulsificación con membranas conlleva una cierta transferencia de materia del tensioactivo, como se indicó en el Capítulo 3 de esta Memoria. De

manera complementaria, se puede definir el coeficiente de transferencia de materia del tensioactivo ( $k_s$ ) en función de números adimensionales, de los cuales el más habitual en operaciones de transferencia de materia es el número de Sherwood (Sh), definido a través de la siguiente ecuación:

$$Sh = \frac{k_s L}{D_s} \quad (4.18)$$

siendo L una longitud característica, que en el caso de tanques agitados puede corresponder al diámetro del agitador, y  $D_s$  la difusividad de la molécula estudiada en el medio o coeficiente de difusión (en este caso el tensioactivo). Se suele calcular  $k_s$  a partir de correlaciones con números adimensionales, en función de Re y del número de Schmidt (Sc), definido en la Ec. (4.19), que expresa la relación entre la viscosidad del medio y la difusividad de la molécula en el mismo.

$$Sc = \frac{\mu_c}{\rho_c D_s} \quad (4.19)$$

#### 4.2.3.2. Modelos de predicción de tamaños de gota

Se seleccionaron cuatro modelos de predicción del tamaño de gota de la bibliografía, tres de ellos basados en el balance de fuerzas y el cuarto basado en el balance de par de fuerza, los cuales se indican en la Tabla 4.6. De los tipos de modelos se eligió el más sencillo, que es el que establece un balance entre la fuerza de tensión interfacial, Ec. (3.1), y la de rozamiento, Ec. (3.2), de manera que, considerando ambas como las más importantes, el diámetro de gota se obtiene despejando el balance entre ellas. A este tipo de modelo se le ha denominado balance rozamiento-tensión interfacial (BRTI) y se ha aplicado una ecuación propuesta para membranas tubulares [Rayner & Trägård, 2002] y otra propuesta para una celda de tanque agitado [Kosvintsev *et al*, 2005]. Ambos difieren en la definición de la distancia de la gota a la superficie de la membrana, que en el caso de la Ec. (4.20) supone que es igual al radio de una gota esférica y en el caso de la Ec. (4.22) no incluye el casquete delimitado por el poro. Otra diferencia importante entre ambos es el factor de corrección  $k_x$  de la ecuación de Stokes, 1.7 en la Ec. (4.20) y 3 en la Ec. (4.22). Un tercer balance con más términos es el propuesto en la Ec. (4.21) [Peng & Williams, 1998], donde se incluye la fuerza de flotación y se toma  $k_x = 1.7$ .

Tabla 4.6. Modelos basados en balances de fuerzas y de par de fuerza para la estimación del tamaño de gota en emulsificación con membranas

Fuerzas	Expresión del modelo
$F_D$ y $F_\sigma$ [Rayner & Trägård, 2002]	$D_g = \sqrt{\frac{4D_p\sigma}{6k_x\tau}} \quad (4.20)$
$F_D$ , $F_B$ y $F_\sigma$ [Peng & Williams, 1998]	$F_D + F_B = F_\sigma \quad (4.21)$
$F_D$ y $F_\sigma$ [Kosvintsev <i>et al</i> , 2005]	$D_g = \frac{1}{3\tau} \sqrt{\frac{9}{2}\tau^2 D_p^2 + 2\sqrt{\frac{81}{16}\tau^4 D_p^4 + (\sigma\tau D_p)^2}} \quad (4.22)$
Par de fuerza [Xu <i>et al</i> , 2005]	$\left[ F_\sigma - F_{ST} - F_B - F_{DL} \right] \frac{D_p}{2} = F_D \frac{D_g}{2} \quad (4.23)$

También se ha incluido un balance de par de fuerza, basado en el propuesto por Xu *et al* en 2005, utilizando diferentes fuerzas (rozamiento, tensión interfacial, presión estática, empuje dinámico y flotación) y tomando, como distancias de aplicación del par, el radio de poro y el radio de gota, como indica la Ec. (4.23). El resultado es un balance complejo que debe resolverse numéricamente. En cualquier caso, este modelo no aplica corrección a la ley de Stokes y se desarrolló para membranas tubulares. Transformando las expresiones de la Tabla 4.6, se llega a las expresiones adimensionales de la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Modelos adimensionalizados basados en balances de fuerzas y de par de fuerza para la estimación del tamaño de gota en emulsificación con membranas

Referencia	Expresión adimensional
Ec. (4.20) [Rayner & Trägård, 2002]	$D_g^* = \sqrt{\frac{2}{3k_x Ca_\tau}} \quad (4.24)$
Ec. (4.21) [Peng & Williams, 1998]	$\frac{3}{2} k_x Ca_\tau D_g^{*2} + \frac{1}{6} Bo D_g^{*3} - 1 = 0 \quad (4.25)$
Ec. (4.22) [Kosvintsev <i>et al</i> , 2005]	$D_g^* = \sqrt{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{2}{3k_x Ca_\tau}\right)^2}} \quad (4.26)$
Ec. (4.23) [Xu <i>et al</i> , 2005]	$\left[ \frac{Bo}{6} + \frac{0.761}{\pi} Ca_\tau Re_\tau^{0.5} \right] D_g^{*3} + 3Ca D_g^{*2} + \frac{1}{D_g^*} - 1 = 0 \quad (4.27)$

A la vista de la Tabla 4.7, se puede comprobar que la mayor parte de las ecuaciones dependen del número capilar, expresado en función del esfuerzo cortante, Ec. (4.14). No obstante, conviene señalar que el modelo basado en el par está pensado para membranas tubulares, con lo que resulta necesario incluir una corrección para poder aplicarlo a tanques agitados, ya que afecta a la expresión del número capilar, que se ha de definir según una velocidad lineal. En este caso, para



la definición del número capilar ( $Ca_g$ ) se utiliza la velocidad que actúa sobre la gota a una distancia de la membrana igual al radio de la gota ( $v_g$ ). Se supone que la formación de la gota tiene lugar en una capa límite laminar de espesor  $\delta$ , Ec. (3.10), y que el perfil de velocidades es lineal [Peng & Williams, 1998]. Las velocidades en los extremos de la membrana serían 0 sobre la superficie y una velocidad lineal característica  $v_m$  en el límite de la capa. La transformación se muestra en la siguiente ecuación:

$$3Ca_g D_g^{*2} = 3 \frac{\mu_c v_g}{\sigma} D_g^{*2} = 3 \frac{\mu_c v_m}{\sigma} \frac{0.5 D_g^*}{\delta^*} D_g^{*2} \quad (4.28)$$

Asimismo, se supone que la velocidad  $v_m$  es la velocidad lineal de la fase continua a una distancia del eje igual al radio de la membrana. Esta velocidad se puede relacionar con la velocidad terminal del rodete a través de la relación entre los diámetros de la superficie activa de la membrana ( $D_m$ ) y del agitador ( $D_i$ ). Como la definición de velocidad terminal, Ec. (4.2), incluye la velocidad de rotación, la expresión se transforma en la siguiente ecuación:

$$3Ca_g D_g^{*2} = \frac{3}{2} \frac{\mu_c v_m}{\sigma} \frac{D_g^{*3}}{\delta^*} = \frac{3}{2} \frac{\mu_c U}{\sigma} \left( \frac{D_m}{D_i} \right) \frac{D_g^{*3}}{\delta^*} = \frac{3}{2} \frac{\mu_c N D_i \pi}{\sigma} \left( \frac{D_m}{D_i} \right) \frac{D_g^{*3}}{\delta^*} \quad (4.29)$$

Por tanto, el término  $3Ca$  ya puede expresarse según la definición del número capilar para tanques agitados, Ec. (4.10), de manera que el segundo término de la Ec. (4.27) [Xu *et al*, 2005] se transforma en la ecuación siguiente:

$$3Ca_g D_g^{*2} = \frac{3}{2} \pi \left( \frac{D_m}{D_i} \right) \frac{D_g^{*3}}{\delta^*} Ca \quad (4.30)$$

Los diámetros de gota, que se predicen mediante las ecuaciones adimensionales de estos cuatro modelos, se compararán con los datos experimentales obtenidos con el fin de determinar el que da lugar al mejor ajuste.

#### 4.2.3.3. Hidrodinámica de tanques agitados

##### ➤ **Vórtice libre y vórtice forzado**

Se sabe que el esfuerzo cortante es un parámetro clave a la hora de provocar el desprendimiento de las gotas de FD en emulsificación con membranas y que, a su vez, determina el tamaño de las mismas. No obstante, su definición en tanques agitados se basa en la hidrodinámica convencional.

La distribución del flujo en un tanque sin placas deflectoras se puede dividir en dos regiones: vórtice libre y vórtice forzado, con una expresión diferente del

esfuerzo cortante para cada una de ellas, como se observa en la Fig.4.25. La zona cilíndrica interior, situada alrededor del eje de rotación, se conoce como *región de vórtice forzado*, y en ella el fluido se comporta como un cuerpo rígido que se mueve a la velocidad angular del agitador, de manera que el esfuerzo cortante es nulo en el eje de rotación y va aumentando con la distancia al mismo. Por el contrario, en la zona exterior, conocida como *región de vórtice libre*, la pared influye en el movimiento del fluido, el momento angular permanece constante y el esfuerzo cortante disminuye, especialmente cuando se encuentra cerca de la pared. El límite entre ambas corresponde a una distancia radial con respecto al eje de giro, que se denomina *radio crítico* ( $r_c$ ), para el cual el esfuerzo cortante es máximo (Fig.4.25).

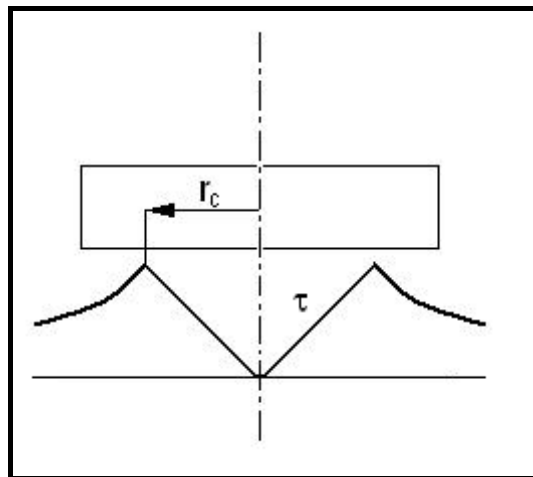


Figura 4.25. Perfil de esfuerzo cortante en función de la distancia al eje de rotación sobre una superficie situada bajo un agitador de paletas en un tanque cilíndrico

Para determinar el radio crítico, Yamamoto propuso una correlación empírica para tanques agitados con paletas [Nagata, 1975] con una  $D_i/D_T$ , comprendida entre 0.3 y 0.7:

$$r_c = \frac{D_i}{2} 1.23 \left( 0.57 + 0.35 \frac{D_i}{D_T} \right) \left( \frac{b}{D_T} \right)^{0.036} n_b^{0.116} \frac{Re}{1000 + 1.43 Re} \quad (4.31)$$

En donde  $b$  y  $n_b$  son la altura de la paleta y el número de paletas del agitador, respectivamente, mientras que  $Re$  es el número de Reynolds para tanques agitados, definido según la Ec. (4.8).

La Ec. (4.31) es aplicable en las condiciones geométricas indicadas anteriormente y podría no resultar apropiada, si se estudian distintas proporciones geométricas y diferentes agitadores. En este caso, el radio crítico puede obtenerse empíricamente a partir de las Ecs. (4.32) y (4.33) de elevación y caída del vórtice, respectivamente, indicadas por Ciofalo en 1996:

$$h_1^* = \pi^2 Fr \left[ \xi_c^2 - \frac{\xi_c^4}{\xi_T^2} \left[ 0.75 - \ln \frac{\xi_c}{\xi_T} \right] \right] \quad (4.32)$$

$$h_2^* = \pi^2 Fr \frac{\xi_c^4}{\xi_T^2} \left[ 0.25 - \ln \frac{\xi_c}{\xi_T} \right] \quad (4.33)$$

En estas ecuaciones,  $h_1^*$  y  $h_2^*$  son, respectivamente, la elevación y caída del vórtice adimensionales.  $\xi_c$  y  $\xi_T$  son el radio crítico y el diámetro del tanque adimensionales (todos estos valores se encuentran divididos por  $D_i$ ). El efecto gravitacional está cuantificado mediante el número adimensional de Froude, definido según la Ec. (4.11). De esta manera, se puede conseguir estimar el radio crítico para cualquier valor de  $D_i/D_T$ , lo que permite seleccionar la ecuación a utilizar para el cálculo del esfuerzo cortante. En general, se puede afirmar que el radio crítico está determinado por la naturaleza del líquido agitado y por la geometría del tanque y del agitador. Por tanto, cuanto mayor sea el agitador, mayor será el radio crítico.

➤ **Definición de esfuerzo cortante**

De acuerdo al modelo de Nagata, corregido por Smit y Düring en 1991 con datos experimentales en tanques de gran volumen y  $D_i/D_T = 0.8$ , el esfuerzo cortante en la zona de vórtice forzado, definido según la Ec. (3.9), varía de forma lineal en función de la distancia ( $r$ ) radial al eje de rotación. Esta ecuación es aplicable, si el tamaño de gota es menor que el espesor de la capa límite.

Introduciendo el espesor, dado por la Ec. (3.10), en la Ec. (3.9), se obtienen las expresiones (4.34) y (4.35) para el esfuerzo cortante en las zonas de vórtice forzado y libre, respectivamente:

$$\text{Si } r < r_c \quad \tau = 0.825(2\pi)^{1.5} \rho_c^{0.5} \mu_c^{0.5} N^{1.5} r \quad (4.34)$$

$$\text{Si } r > r_c \quad \tau = 0.825(2\pi)^{1.5} \rho_c^{0.5} \mu_c^{0.5} N^{1.5} r_c^{1.6} r^{-0.6} \quad (4.35)$$

No obstante, estas expresiones son válidas para las proporciones geométricas indicadas con anterioridad. En el dispositivo de emulsificación empleado en este trabajo, la presencia del módulo en el interior del tanque puede modificar ligeramente los patrones de flujo, con lo que resultaría más conveniente utilizar una expresión del esfuerzo cortante basada en parámetros experimentales, especialmente si la relación de diámetros fuera diferente de la definida anteriormente.

Para líquidos newtonianos en régimen turbulento, se puede obtener una expresión del esfuerzo cortante basada en el consumo de potencia por unidad de volumen ( $P/V$ ). Para un tanque cilíndrico, con una altura de líquido  $H$ , la  $P/V$  se expresa en términos de la velocidad de rotación del agitador y del par de fuerza ( $M$ ):

$$\frac{P}{V} = \frac{2\pi NM}{\frac{\pi}{4}HD_T^2} = \frac{8NM}{HD_T^2} \quad (4.36)$$

Por su parte, la velocidad de cizalla media o *shear rate* ( $\dot{\gamma}$ ) se puede expresar en función de P/V y de la viscosidad del líquido [Henzler & Kauling, 1985; Sánchez Pérez *et al*, 2006], utilizando la Ec. (4.7):

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{P}{V\mu_c}} \quad (4.37)$$

Como para líquidos newtonianos el esfuerzo cortante es el producto entre  $\dot{\gamma}$  y la viscosidad dinámica, la Ec. (4.37) se transforma en:

$$\tau = \sqrt{\mu_c \frac{P}{V}} \quad (4.38)$$

Sustituyendo la Ec. (4.36) en la Ec. (4.38) se llega a:

$$\tau = \sqrt{\frac{8\mu_c NM}{HD_T^2}} \quad (4.39)$$

La Ec. (4.39) permite determinar el esfuerzo cortante para tanques con diferentes proporciones geométricas y con líquidos newtonianos en régimen turbulento. Tanto P/V como el par de fuerza (M) son parámetros medibles. Si el volumen de líquido y el diámetro del tanque permanecen constantes para un mismo agitador, el esfuerzo cortante dependerá de la velocidad de rotación y la viscosidad del líquido. Por otro lado, el consumo de potencia puede estimarse para una gran variedad de agitadores con diferentes proporciones geométricas, a partir de gráficas que relacionan los números adimensionales de Reynolds y de potencia [Holland & Chapman, 1966].

En primer lugar, se buscó verificar si la superficie activa de la membrana se hallaba en la región de vórtice forzado o libre. Se determinó experimentalmente el radio crítico, midiendo la elevación y caída del vórtice y utilizando las Ecs. (4.32) y (4.33). Las soluciones se indican en la Tabla 4.8 junto a los valores que predice la correlación de Yamamoto, Ec. (4.31).

Tabla 4.8. Valores de radio crítico en el dispositivo de emulsificación con membranas para velocidades de agitación entre 100 y 400 rpm

Radio crítico de Yamamoto (mm)	31.3 – 32.5
Radio crítico experimental (mm)	37.7 – 32.5
Radio del área activa de la membrana (mm)	15.7

Como se puede comprobar, a pesar de que el valor predicho por Yamamoto difiere del experimental, el radio crítico es siempre mayor que el de la superficie activa de la membrana, lo que significa que el experimento tiene lugar dentro de la región de vórtice forzado. Esta circunstancia hace que se esperen DTGs más anchas que si el radio crítico fuera menor que el radio de área activa, ya que no se produce el efecto de compensación del esfuerzo cortante por parte de las paredes del tanque.

Se estimaron los valores de esfuerzo cortante en el intervalo de velocidades de agitación utilizado, empleando la fórmula de Nagata, Ec. (4.34), y la derivada del consumo de potencia, Ec. (4.39), recogiendo los resultados en la Tabla 4.9. Dado que el modelo de Nagata toma valores distintos según la distancia al eje de rotación, se calcularon, tanto el valor máximo ( $\tau_{\max}$ ), correspondiente a una distancia igual al radio de la superficie activa de la membrana, como el promedio entre el máximo y el mínimo.

Tabla 4.9. Valores de esfuerzo cortante y número capilar para diferentes velocidades de rotación, calculadas con la Ec. (4.39) y con el modelo de Nagata (valores máximo y promedio) para una FC del 2% en peso de Tween 20 y 0.01% en peso de CMCNa

<b>N (rpm)</b>	<b><math>\tau_{\text{medio}}</math> Nagata (Pa)</b>	<b><math>\tau_{\text{max}}</math> Nagata (Pa)</b>	<b><math>\tau</math> Ec. (4.39) (Pa)</b>	<b><math>Ca_r</math> (30 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>Ca_r</math> (50 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Ca</b>
100	0.23	0.46	0.60	0.0040	0.0067	0.038
200	0.65	1.31	0.94	0.0063	0.0104	0.076
300	1.20	2.40	1.24	0.0083	0.0138	0.114
400	1.85	3.70	1.52	0.0101	0.0169	0.152

También se estimaron los valores del esfuerzo cortante para FC con diferentes concentraciones de CMCNa, que presentan diferente valor de viscosidad ( $\mu_c$ ). Los resultados se recogen en la Tabla 4.10.

Como se puede comprobar, el esfuerzo cortante calculado con la Ec. (4.39) es de un orden de magnitud similar al predicho mediante la hidrodinámica convencional de tanques agitados, situándose entre el valor promedio y el valor máximo. No obstante, es importante señalar que las Ecs. (4.34) y (4.35) fueron obtenidas para tanques agitados, en los que no está presente ningún tipo de elemento en su interior, con excepción del agitador. El módulo diseñado está situado en el fondo del tanque, lo que tiene una cierta influencia en el patrón de flujo que puede provocar discrepancias respecto al modelo de Nagata. Por ese motivo, se ha preferido utilizar el esfuerzo cortante definido según la Ec. (4.39), ya

que permite a priori hacer una estimación más fiable con respecto al volumen de líquido y a la presencia de elementos en el interior del tanque.

Tabla 4.10. Valores de esfuerzo cortante y número capilar para FC de diferente viscosidad calculados con la Ec. (4.39) y con el modelo de Nagata (valores máximo y promedio) para un agitador de paletas de 0.09 m a una velocidad de 200 rpm

Concentración de CMCNa (% peso)	$\mu_c$ (mPa s)	$\tau_{\text{medio Nagata}}$ (Pa)	$\tau_{\text{max Nagata}}$ (Pa)	$\tau$ Ec. (4.39) (Pa)	$Ca_\tau$	Ca
0.01	1.14	0.66	1.31	0.94	0.0063	0.08
0.10	3.93	1.21	2.43	1.82	0.0121	0.26
0.25	4.60	1.31	2.62	2.03	0.0135	0.31
0.50	8.40	1.79	3.58	2.73	0.0182	0.56
0.75	15.6	2.39	4.77	3.63	0.0242	1.04
1.00	25.3	3.03	6.05	4.65	0.0310	1.69
1.10	41.6	3.88	7.76	6.10	0.0407	2.77

Como se deduce de la adimensionalización de los modelos de predicción de tamaño de gota, el número capilar, definido según el esfuerzo cortante, es en teoría un importante número adimensional para describir el comportamiento del dispositivo de emulsificación. Por ese motivo, los valores presentados en las Tablas 4.9 y 4.10 se determinaron utilizando la definición de esfuerzo cortante de la Ec. (4.39). De manera adicional, y para evitar que el parámetro se vea afectado por esta definición, también se calculó Ca definido para tanques agitados, Ec. (4.10).

#### 4.2.3.4. Parámetros de operación

##### ➤ **Influencia de la velocidad de rotación**

En la Fig.4.8A, se pudo apreciar una disminución del tamaño de gota con la velocidad de rotación, lo que concordaba con resultados publicados para celdas comerciales de emulsificación con membranas planas [Kosvintsev *et al*, 2005; Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008; Egidi *et al*, 2008,]. Esta tendencia se corroboró, posteriormente, en los experimentos realizados con una emulsión de la misma composición en una celda comercial, tal y como se mostraba en la Fig.4.11.

Estos resultados se suelen interpretar desde el punto de vista del esfuerzo cortante, ya que éste aumenta al incrementarse la velocidad de rotación. El aumento en el esfuerzo cortante hace que la magnitud de la fuerza de rozamiento sea mayor y, en consecuencia, se facilite el desprendimiento de las gotas desde la superficie de la membrana. Representando los tamaños de gota frente a los valores de esfuerzo cortante de la Tabla 4.9, como se muestra en la Fig.4.26A, se aprecia una tendencia muy similar a la observada con la velocidad de rotación.

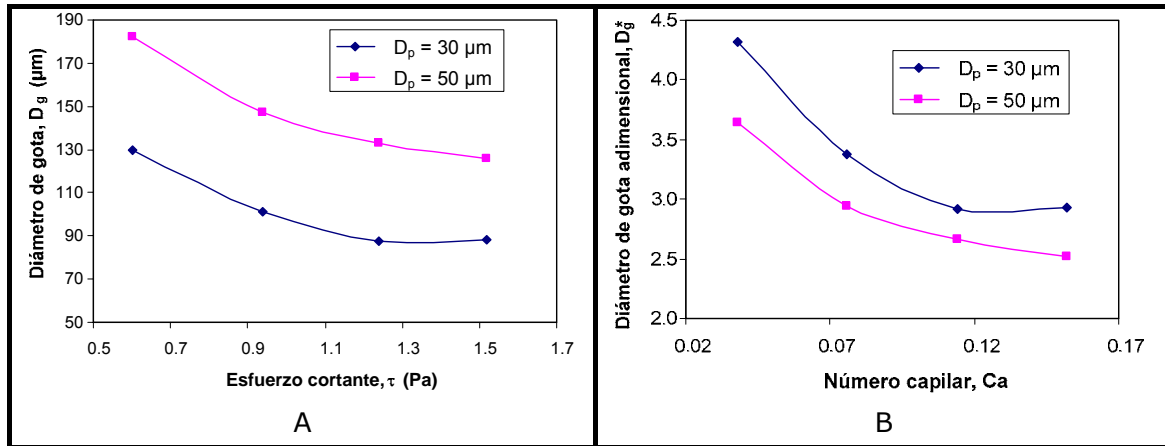


Figura 4.26. Influencia del esfuerzo cortante sobre el tamaño de gota (A) y del número capilar sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de distinto tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado

Estos resultados concuerdan con los publicados para experimentos realizados en celdas comerciales con membranas metálicas planas [Kosvintsev *et al*, 2005; Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008], así como con los observados en dispositivos tubulares [Williams *et al*, 1998; Joscelyne & Trägårdh, 1999; Vladisavljevic & Schubert, 2002; De Luca *et al*, 2004; Sheibat *et al*, 2008]. Por tanto, si el esfuerzo cortante no es suficientemente elevado para desprender la gota, ésta crece hasta alcanzar el tamaño necesario para que se produzca su desprendimiento. La disminución del tamaño de gota es mucho menor a velocidades de rotación elevadas (300 y 400 rpm), ya que la gota no tiene tiempo para crecer antes del desprendimiento, debido al elevado esfuerzo cortante.

Desde el punto de vista del análisis dimensional, si se representase el diámetro de gota adimensional frente a  $Ca_\tau$  se obtendría la misma gráfica que la de la Fig.4.26A. Por ello, ese parámetro se representó frente a  $Ca$ , definido para tanques agitados según la Ec. (4.10), observándose una tendencia muy similar (Fig.4.26B). No obstante, se debe resaltar que la disminución es más acusada para valores de  $Ca$  inferiores a 0.1. A partir de ese valor, la disminución es menor o sencillamente el diámetro de gota adimensional se mantiene constante. La tendencia resulta similar a la encontrada por Lepercq *et al* [Lepercq-Bost *et al*, 2008] con membranas tubulares cerámicas, aunque los valores para los que se produce la transición son diferentes, debido a que la definición de  $Ca$  es distinta.

Los valores de span son similares a los obtenidos en celdas comerciales [Stillwell *et al*, 2007; Dragosavac *et al*, 2008], como se deduce del análisis de los resultados de la Fig.4.8B, aun cuando el tanque es mayor y sólo opera en la región de vórtice forzado. Los valores también resultan semejantes a los publicados con otras formulaciones.

➤ **Comparación con modelos de predicción del tamaño de gota**

Para los resultados experimentales mostrados en la Fig.4.8A, se calcularon los valores de las distintas fuerzas de acuerdo a las ecuaciones indicadas en la Tabla 3.2. La fuerza de rozamiento ( $F_D$ ) se calculó utilizando la expresión de esfuerzo cortante propuesta en esta Tesis Doctoral, Ec. (4.39), con un coeficiente de corrección  $k_x = 3$ . Este coeficiente se eligió a partir de datos de gotas esféricas moviéndose lentamente, lo que tiene en cuenta la naturaleza líquida de la gota [Keh & Chen, 2001]. Se despreció la corrección de la relación de viscosidades, ya que la diferencia entre ambas viscosidades es suficientemente elevada. Los resultados se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Valores de las distintas fuerzas para experimentos con una membrana metálica de 30  $\mu\text{m}$  usando la emulsión modelo

<b>N (rpm)</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>
<b><math>F_D</math> (N)</b>	$1.42 \times 10^{-7}$	$1.36 \times 10^{-7}$	$1.34 \times 10^{-7}$	$1.66 \times 10^{-7}$
<b><math>F_\sigma</math> (N)</b>	$4.24 \times 10^{-7}$	$4.24 \times 10^{-7}$	$4.24 \times 10^{-7}$	$4.24 \times 10^{-7}$
<b><math>F_{ST}</math> (N)</b>	$9.83 \times 10^{-8}$	$1.26 \times 10^{-7}$	$1.45 \times 10^{-7}$	$1.45 \times 10^{-7}$
<b><math>F_{DL}</math> (N)</b>	$2.06 \times 10^{-8}$	$1.94 \times 10^{-8}$	$1.89 \times 10^{-8}$	$2.61 \times 10^{-8}$
<b><math>F_B</math> (N)</b>	$4.90 \times 10^{-10}$	$2.35 \times 10^{-10}$	$1.51 \times 10^{-10}$	$1.54 \times 10^{-10}$

Se puede comprobar que las fuerzas de flotación ( $F_B$ ) y empuje dinámico ( $F_{DL}$ ) son significativamente menores que las fuerzas principales, lo que coincide con la información disponible en la bibliografía [Rayner & Trägård, 2002].

Utilizando los valores de las distintas fuerzas, mostrados en la Tabla 4.11, se compararon los resultados con los obtenidos con los modelos de predicción de tamaño de gota de la Tabla 4.7.

De manera adicional, se propuso una aproximación diferente al balance de fuerzas, mediante el balance entre las fuerzas de rozamiento y presión estática (BRPE). La principal condición de los balances considerados en la Tabla 4.6 es que las fuerzas o pares de fuerza se igualen para un determinado valor del diámetro de gota. No obstante, en muchos de ellos se hace la suposición de que el diámetro del cuello, que conecta la gota con el poro, es igual al del poro. Se ha descrito que, a partir de un determinado momento, este cuello sufre un estrechamiento [Schröder *et al*, 1998], lo que hace que, para valores de tamaño de gota próximos a la solución, el balance pierda sentido, ya que ni  $F_\sigma$  ni  $F_{ST}$  se pueden definir según las Ecs. (3.1) y (3.3).

Por otro lado, tanto  $F_D$ , como  $F_{ST}$ , actúan sobre la gota: la primera deforma la gota en la dirección paralela a la superficie de la membrana, mientras que la segunda la empuja en sentido perpendicular, mientras la gota crece. Para las primeras etapas de crecimiento de la gota, la  $F_{ST}$  es considerablemente mayor que



$F_D$ , de manera que es improbable que tenga lugar el estrechamiento del cuello. Para poros circulares, el estrechamiento del cuello se ve favorecido por  $F_D$  (para otras geometrías el desprendimiento puede ser espontáneo), de manera que es poco probable que empiece a producirse, si  $F_{ST}$  es superior. Por tanto, se propone que el desprendimiento de la gota no va a tener lugar hasta que al menos  $F_D$  y  $F_{ST}$  se igualen, con lo que una aproximación al tamaño mínimo de gota sería el expresado por la siguiente ecuación:

$$D_{gBRPE}^* = \left( \frac{2\sigma}{3k_x D_p \tau} \right)^{1/3} = \left( \frac{2}{3k_x Ca_\tau} \right)^{1/3} \quad (4.40)$$

Esta suposición es una aproximación nueva para obtener el tamaño de gota mínimo. Esta ecuación no tiene en cuenta el efecto de la alimentación de la FD, por lo que solamente sería aplicable para valores bajos de velocidad de FD en los que no tuvieran lugar efectos dinámicos.

Los resultados de la aplicación de los distintos modelos se indican en la Fig.4.27. Como se puede comprobar, los modelos basados en un balance de fuerzas simple entre  $F_D$  y  $F_\sigma$  (BRTI) proporcionan datos diferentes, según el valor de  $k_x$  y la expresión de esfuerzo cortante utilizada. Cuando se emplea la Ec. (4.24) [Rayner & Trägård, 2002] con la expresión de esfuerzo cortante de la Ec. (4.39), se obtiene una curva de forma similar a la experimental, pero con valores sobreestimados, debido al uso de  $k_x = 1.7$ .

El otro modelo basado en este balance, Ec. (4.26) [Kosvintsev *et al*, 2005], también proporciona una curva similar al usar la expresión del esfuerzo cortante, Ec. (4.39), pero con menor error por sobreestimación. Si se utiliza la expresión del máximo esfuerzo cortante de Nagata, Ec. (4.34), indicada en la Tabla 4.9, la forma de la curva es diferente y se aproxima bien para velocidades elevadas, aunque el error es importante para velocidades bajas, como muestra la Fig.4.27.

Si se aplica el modelo de Peng, Ec. (4.25), con  $k_x = 1.7$ , el resultado es prácticamente idéntico al obtenido con el BRTI, Ec. (4.24), porque la única diferencia entre ellos es  $F_B$ , que como se puede comprobar en los valores de la Tabla 4.11 es insignificante. Este modelo ha de resolverse de manera iterativa.

Por otra parte, se encontró que el modelo basado en el balance de par de fuerza, Ec. (4.27), presenta problemas de convergencia, si no se aplican las correcciones anteriormente indicadas, en cuyo caso la Ec. (4.27) converge y proporciona valores próximos a los experimentales, como se puede observar en la Fig.4.27, a pesar de que la forma no sea la misma y no se utilice  $k_x$ .

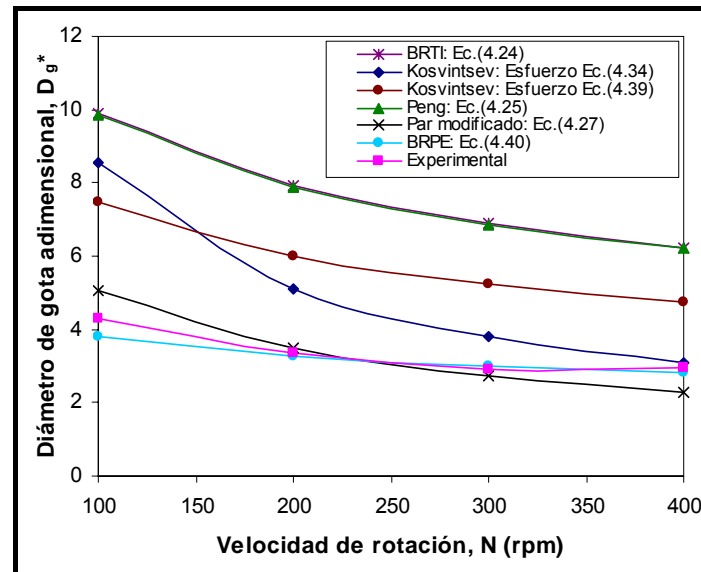


Figura 4.27. Comparación entre los valores experimentales de tamaño de gota y los estimados con diferentes modelos para la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de  $30 \mu\text{m}$  en el dispositivo de emulsificación diseñado

Asimismo, si se aplica el BRPE, Ec. (4.40), con  $k_x = 3$ , se obtienen datos muy similares a los experimentales, lo que se puede explicar debido a los bajos caudales de FD empleados y al gran tamaño de poro.

En experimentos realizados posteriormente, para el estudio de la influencia del diámetro de poro ( $D_p$ ), una vez optimizados los parámetros geométricos, se pudo tener una visión más amplia del balance de fuerzas. En la Fig.4.27 se aprecia la importante influencia que sobre los resultados tiene la elección de  $k_x$  y de la expresión del esfuerzo cortante. No obstante,  $D_p$  afecta de manera notable a la magnitud de algunas fuerzas, especialmente  $F_\sigma$  y  $F_{ST}$ , lo que hace que el cambio en sus valores pueda afectar al equilibrio de fuerzas. Por ese motivo, se calcularon los valores de las distintas fuerzas en los experimentos realizados. A pesar de que las membranas utilizadas tienen un diseño diferente, apenas ninguno de los parámetros que las diferencian (porosidad, espesor, material) afecta directamente a la definición de las fuerzas, a excepción del propio tamaño de gota. Los resultados se muestran en la Fig.4.28 para dos velocidades de rotación muy diferentes.

Se comprueba que  $F_{ST}$  varía de manera significativa en el intervalo considerado, lo que se debe a su dependencia del cuadrado de  $D_p$ . Destaca el hecho de que, para tamaños de poro pequeños, su magnitud es significativamente inferior a  $F_\sigma$  y  $F_D$ , mientras que, para tamaños mayores ( $30$  y  $50 \mu\text{m}$ ), su valor es muy similar al de  $F_D$ . Estos resultados explican que la predicción de tamaño de gota realizada con el BRPE sea más exacta que con otros balances de fuerzas.

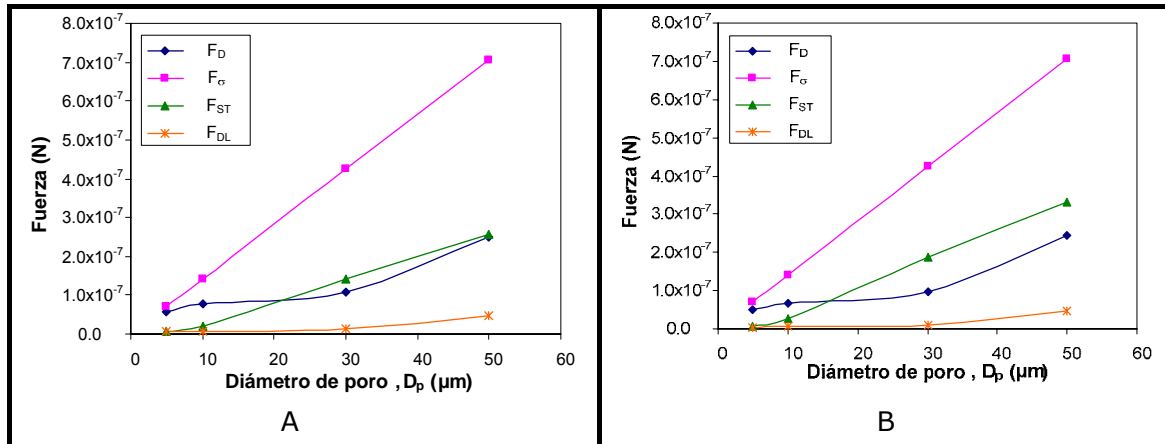


Figura 4.28. Influencia del tamaño de poro de la membrana metálica sobre las fuerzas que actúan en el dispositivo de emulsificación diseñado durante la preparación de la emulsión modelo con distintas velocidades de agitación. (A)  $N = 300 \text{ rpm}$ , (B)  $N = 600 \text{ rpm}$

Por el contrario, para tamaños de poro más pequeños, el valor de  $F_{ST}$  disminuye tanto que alcanza un valor similar al del empuje dinámico ( $F_{DL}$ ), que es al menos un orden de magnitud inferior al de  $F_\sigma$  y  $F_D$ . De acuerdo a estos datos, parece más razonable utilizar la Ec. (4.26) para la predicción del tamaño de gota con la membrana de  $5 \mu\text{m}$  y la Ec. (4.40) (BRPE) para valores de  $30 \mu\text{m}$  o superiores. Por otro lado, el BRPE será más exacto para valores bajos de la velocidad de rotación, ya que se aprecia una mayor diferencia entre  $F_{ST}$  y  $F_D$  para velocidades elevadas.

#### ➤ Influencia de la viscosidad de la fase continua

Si se representan los tamaños de gota frente al esfuerzo cortante indicado en la Tabla 4.10, la tendencia es muy similar a la observada con la viscosidad de la FC.

En la Fig.4.29A, se aprecia que un incremento del esfuerzo cortante provoca una disminución del tamaño de gota, lo que es consistente con algunos resultados de la bibliografía [Vladislavljevic & Williams, 2006] y se explica por el hecho de que un mayor esfuerzo cortante facilita el desprendimiento a través del incremento del valor de  $F_D$ , lo que hace que las gotas crezcan menos.

Esta disminución del tamaño de gota coincide con lo observado en emulsiones preparadas mediante agitación mecánica (Fig.4.9A). No obstante, a partir de un determinado valor, se constata un aumento del tamaño de gota de la emulsión, a pesar de que el esfuerzo cortante aumenta.

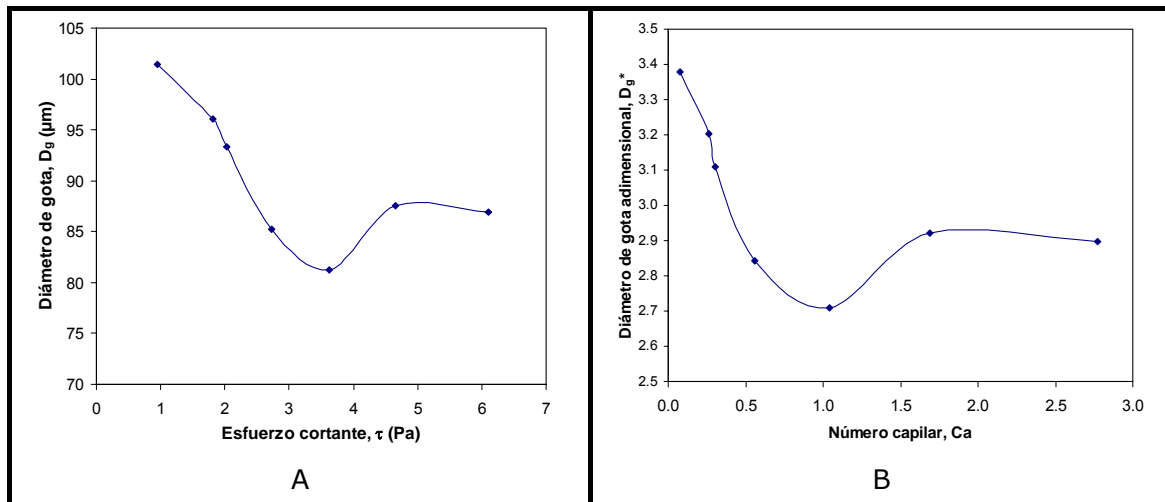


Figura 4.29. Influencia del esfuerzo cortante sobre el tamaño de gota (A) y del número capilar sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de  $30 \mu\text{m}$  en el dispositivo de emulsificación diseñado.  $N = 200 \text{ rpm}$

Si se representa el diámetro de gota adimensional frente a  $Ca$ , Fig.4.29B, la tendencia es similar a la observada con la viscosidad (Fig.4.9A). Sin embargo, llama la atención que la disminución del tamaño de gota con  $Ca$  tiene lugar hasta un valor de 1.0, mientras que para los valores de la Figura 4.26B la asíntota de tamaño se alcanzaba en 0.12. Esta importante discrepancia hace pensar que puedan estar teniendo lugar diferentes fenómenos, como pudiera ser un posible efecto del vórtice en el caso de la serie de velocidad.

La presencia de un mínimo en la Fig.4.9A puede explicarse porque las gotas deben recubrirse con tensioactivo, el cual tiene que difundir desde la fase global hasta la superficie de la gota. En operaciones de transferencia de materia, el coeficiente de transferencia de materia ( $k_s$ ) se suele calcular a partir de correlaciones adimensionales que incluyen los números  $Re$ ,  $Sh$ , y  $Sc$ , definidos en las Ecs. (4.3), (4.18) y (4.19). De acuerdo a la teoría de capa límite,  $k_s$  sobre una placa plana depende de la viscosidad y de la difusividad, y se expresa en la forma siguiente [Cussler, 1994]:

$$Sh = 0.626Re^{0.5} Sc^{0.33} \Rightarrow k_s \propto \mu_c^{-0.167} D_s^{0.67} \quad (4.41)$$

El coeficiente de difusión del tensioactivo,  $D_s$ , depende a su vez de las características de la molécula (radio de giro  $R_g$ ) y de la viscosidad del medio (en este caso la FC) [Schröder *et al*, 1998; Rayner *et al*, 2005], según la ecuación de Stokes-Einstein [Cussler, 1994; Rayner *et al*, 2005]:

$$D_s = \frac{k_b T}{6\pi\mu_c R_g} \quad (4.42)$$

Donde  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta en K. Sustituyendo en la Ec. (4.41), se obtiene que el exponente al que se halla elevada

la viscosidad no es  $-0.167$  sino  $-0.833$ . Por tanto, si  $\mu_c$  es alta puede haber dificultades para la difusión de tensioactivo, dando lugar a un aumento de la tensión interfacial y a un incremento del tamaño de gota. Para el Tween 20,  $R_g=7.1 \times 10^{-8}$  m [Rayner *et al*, 2005], lo que significa que, en el caso modelo (0.01% CMCNa),  $D_s=2.7 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. Al incrementarse  $\mu_c$ , se produce un descenso muy acusado de la difusividad, como se muestra en la Fig.4.30. Por otro lado, cuanto mayor es  $D_p$ , mayor es la superficie de gota a recubrir y, por tanto, mayor es la influencia de la difusión en el tamaño de gota final.

Con respecto al efecto sobre Ca, los problemas de difusión hacen que la tensión interfacial real sea mayor que la de equilibrio, con lo que el Ca real tendría un valor menor, dependiendo de la tensión interfacial dinámica.

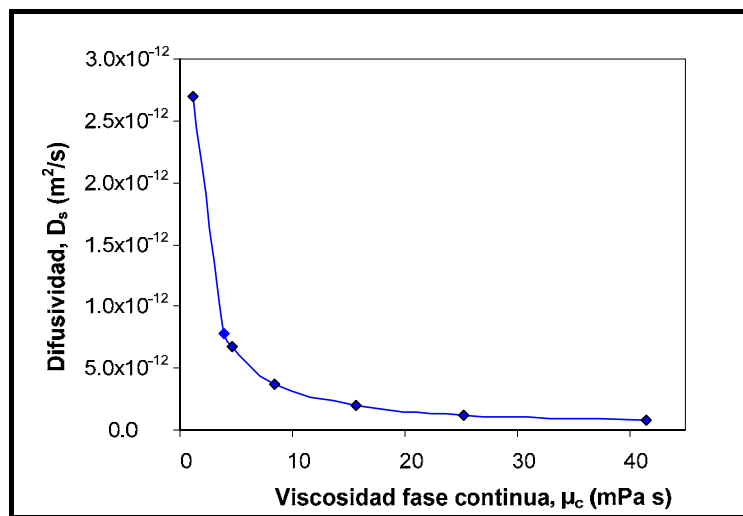


Figura 4.30. Influencia de la viscosidad de la FC en el coeficiente de difusión para disoluciones del 2% de Tween 20 con diferentes concentraciones de CMCNa

Este fenómeno se puede interpretar también desde el punto de vista del espesor de la capa límite. En 2005, Rayner *et al* propusieron dos expresiones diferentes para  $k_s$ , Ecs. (3.16) y (3.17) en membranas tubulares, según cuál fuera el valor del parámetro adimensional  $\delta^2/D_s t_f$ , como se había indicado en el Capítulo 3 de esta Memoria. En el primero de los casos, Ec. (3.16),  $k_s$  se incrementa de forma lineal con el esfuerzo cortante, con lo que el tamaño de gota disminuye, lo que coincide con el primer tramo de la curva experimental. Por el contrario, según la teoría de penetración, Ec. (3.17),  $k_s$  solamente depende de la difusividad y del tiempo de formación de gota, lo que implica que un aumento de la viscosidad conduzca a una disminución de  $k_s$  y a un aumento del tamaño de gota, como se observa en el segundo tramo de la curva experimental (Fig.4.9A). Según la Ec. (3.10), el espesor de la capa límite es mayor, cuanto mayor sea la viscosidad, de manera que al depender  $\delta^2/D_s t_f$  del cuadrado del espesor puede tener lugar un cambio en el régimen de difusión, lo que explicaría la existencia del mínimo en la curva experimental.

➤ **Influencia de la densidad de flujo de la fase dispersa**

Los resultados de estos experimentos coinciden con los obtenidos por otros investigadores [Dragosavac *et al*, 2008; Egidi *et al*, 2008] empleando celdas comerciales, donde el tamaño de gota se incrementa al aumentar  $J_d$ . No obstante, dicho aumento resulta muy pequeño en los experimentos realizados con la bomba peristáltica. Esto puede deberse a que las gotas generadas con el flujo mínimo ya son relativamente grandes debido a las dimensiones del poro. Por tanto, un ligero incremento del tamaño de gota necesita que el flujo de FD aumente muy considerablemente. Además, la bomba peristáltica utilizada para alimentar la FD no proporciona elevadas presiones. Xu *et al* publicaron en 2005 resultados similares para filtros con poros de 45  $\mu\text{m}$  de diámetro. En esos experimentos se observaba una escasa influencia del flujo de FD sobre el tamaño de gota, especialmente para condiciones con elevado esfuerzo cortante del lado de la FC.

En estos experimentos, se selecciona una velocidad de agitación de 200 rpm, lo que significa que el esfuerzo cortante no es elevado (0.94 Pa) y, por tanto, se debería poder observar mejor la influencia. Según la Ec. (3.14) [Peng & Williams, 1998; Xu *et al*, 2005; Steegmans *et al*, 2009], existe una relación entre el caudal de FD y el tamaño de gota. Este volumen depende a su vez de un volumen mínimo de gota ( $V_{\min}$ ) y del tiempo de desprendimiento ( $t_d$ ). Suponiendo que el  $V_{\min}$  se alcance para 400 rpm y teniendo en cuenta que los experimentos se realizan a 200 rpm, a partir de los datos de la Fig.4.8A se puede deducir que  $V_{\min}$  corresponde a 75  $\mu\text{m}$ . Para estimar  $t_d$ , se calculó el tiempo de formación de la gota ( $t_f$ ) a partir de los datos experimentales y del tiempo para obtener el  $V_{\min}$ . Todos estos valores se muestran en la Fig.4.31.

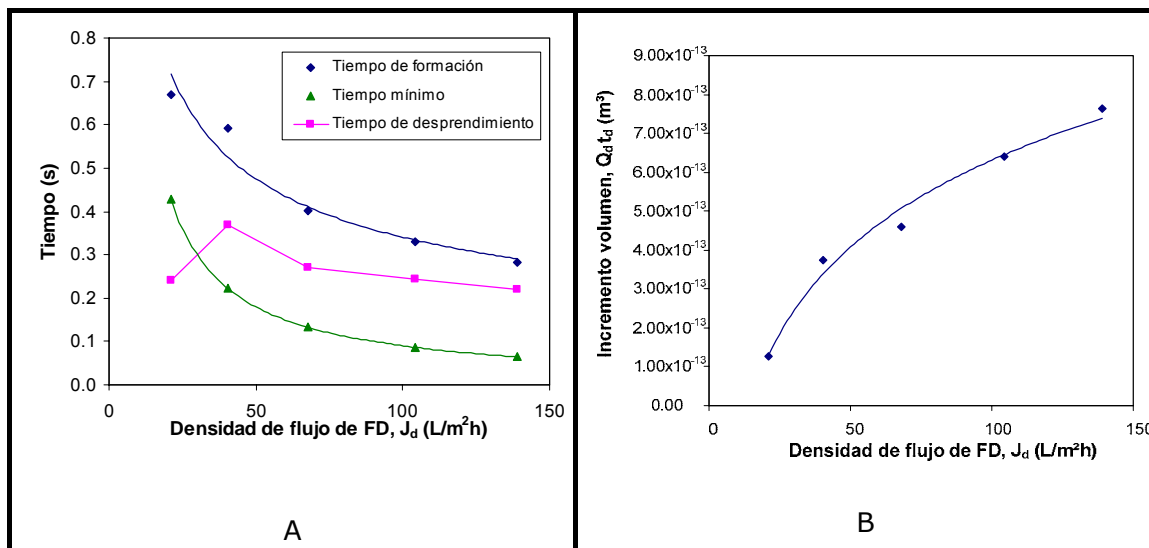


Figura 4.31. Variación del tiempo de formación, tiempo mínimo y tiempo de desprendimiento de gota (A) y del incremento de volumen de gota (B) con la densidad de flujo de FD para la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado.  $N = 200$  rpm

La Fig.4.31A muestra que, al aumentar  $J_d$ , disminuye, tanto el tiempo de formación ( $t_f$ ), como el tiempo necesario para alcanzar el volumen mínimo. Sin embargo, para valores elevados de  $J_d$ , también disminuye el tiempo de desprendimiento ( $t_d$ ). Estos resultados podrían parecer contradictorios con la Ec. (3.14), aunque si se tiene en cuenta que el término de incremento de volumen es el producto del caudal de FD y  $t_d$ , se obtiene la representación de la Fig.4.31B, que se asemeja mucho más a la mostrada en la Fig.4.10.

Las Ecs. (3.14) y (3.15) tienen sentido cuando la formación de gotas se produce en un régimen determinado, por ese motivo resulta interesante confirmar cuál de los regímenes de formación de gotas, indicados en el Apartado 3.4.4.3 de esta Memoria, tiene lugar en los experimentos en los que se analiza la influencia de  $J_d$ .

La transición de régimen se modeliza en términos de números adimensionales [Meyer & Crocker, 2009; Pathak, 2011], utilizando el número de Weber para describir el flujo de FD, el número capilar para describir el flujo de FC y ajustando los datos a una curva de forma similar, según se indica en la Tabla 4.12. En ambos casos, se hace referencia al caudal ( $Q_{dp}$ ) y velocidad ( $v_{dp}$ ) de FD a través de un único poro. En el modelo de Meyer, las características de composición se han descrito según el número de Ohnesorge para la FD ( $Oh_d$ ), definido en la Ec. (4.17) mediante los valores de viscosidad y densidad de la misma. El criterio de transición se alcanza en el punto en que la longitud del cuello es mayor que el diámetro de gota.

Tabla 4.12. Definición de parámetros de dos correlaciones para estimar las condiciones de transición del régimen de formación de gotas [Meyer & Crocker, 2009; Pathak, 2011]

Parámetro	Modelo de Pathak [Pathak, 2011]	Modelo de Meyer [Meyer & Crocker, 2009]
Weber (FD)	$We_d = \frac{\rho_d v_{dp}^2 D_p}{\sigma}$ (4.43)	$We_d = \frac{\rho_c Q_{dp}^2}{\sigma D_p^3}$ (4.44)
Número capilar (FC)	$Ca_c = \frac{\mu_c v_c}{\sigma}$	$Ca_\tau = \frac{D_p \tau}{\sigma}$
Constantes	$c_1 = 1.188$ $c_2 = 3455$	Si $Oh_d \geq 0.03$ , $c_1=0.10$ , $\alpha_m=0.89$ Si $Oh_d < 0.03$ , $c_1=2.27$ , $\alpha_m=0$ , $c_2=860$

Bajo estas condiciones, se obtienen el número de Weber de transición, según Pathak y según Meyer, con las Ecs. (4.45) y (4.46) respectivamente:

$$We_{dtr} = c_1 \left[ 1 + c_2 Ca_c^2 - \sqrt{(1 + c_2 Ca_c^2)^2 - 1} \right]^2 \quad (4.45)$$

$$We_{dtr} = \left[ c_1 Oh_d^{-\alpha_m} \right] \left[ 1 + c_2 Ca_c^2 - \sqrt{(1 + c_2 Ca_c^2)^2 - 1} \right] \quad (4.46)$$

En un principio, en la Ec. (4.45) y ante la dificultad de determinar la velocidad de la FC ( $v_c$ ), se utilizó la definición de Ca para tanques agitados  $Ca = \mu_c ND_i / \sigma$ . Los valores de We de transición calculados se indican en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Estimación del número de We para la transición entre los regímenes de formación regular de gotas y de chorros en emulsificación con una membrana metálica en un tanque agitado.  $N = 200 \text{ rpm}$  y  $D_i = 0.09 \text{ m}$

	Ca	Oh <sub>d</sub>	We <sub>d tr</sub>
<b>Pathak Ec. (4.45)</b>	0.076		0.55
<b>Meyer Ec. (4.46)</b>	0.0063	4.55	0.032

En el caso de la Ec. (4.45), la elección de la definición de Ca resulta de gran importancia, ya que está pensada para flujo cruzado y se expresa en función de  $v_c$ . Por tanto, es interesante considerar una corrección similar a la aplicada en la Ec. (4.27), explicada en las Ecs. (4.28) a (4.30), en cuyo caso el número capilar se denotaría como  $Ca_g$ . Por tanto,  $We_{dtr}$  se modifica en función del tamaño de gota, de la forma indicada en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.45) para una membrana de  $30 \mu\text{m}$  de tamaño de poro y diferentes valores de  $J_d$  alimentada con bomba peristáltica en un tanque agitado.  $N = 200 \text{ rpm}$ ,  $D_i = 0.09 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 0.7$

$J_d$ (L/m <sup>2</sup> h)	$D_g$ ( $\mu\text{m}$ )	$Q_{dp}$ (L/h)	$v_{dp}$ (m/s)	$We_d$	$Ca_g$	$We_{dtr}$	Régimen
21.05	87.6	$1.9 \times 10^{-6}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-6}$	0.030	0.73	Gotas
40.39	104.6	$3.6 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-5}$	0.036	0.69	Gotas
67.88	109.3	$6.1 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-5}$	0.038	0.69	Gotas
104.4	118.2	$9.4 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-3}$	$8.1 \times 10^{-5}$	0.041	0.67	Gotas
139.2	123.6	$1.3 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-4}$	0.043	0.66	Gotas

Se puede observar que, en el intervalo de  $J_d$  utilizado con la membrana de  $30 \mu\text{m}$ , las velocidades de la FD a través de los poros son bajas. Comparando con los valores de transición predichos, según las Ecs. (4.45) y (4.46), se comprueba



que en ambos casos tiene lugar el régimen de formación regular de gotas (*dripping*).

En el caso de las membranas de 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , la porosidad es menor y la velocidad que alcanzan las gotas es mayor, con lo que la probabilidad de entrada en régimen de formación de chorros aumenta. No obstante, cuando se utiliza una bomba peristáltica, el caudal es muy bajo, lo que asegura la formación regular de gotas. Tras un estudio similar, se obtuvo que, para el intervalo de  $J_d$  utilizado con dichas membranas (17 – 34  $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ ), el valor de  $We_d$  era siempre inferior al valor de transición calculado con las Ecs. (4.45) y (4.46).

Sin embargo, en los experimentos realizados alimentando la FD desde un recipiente presurizado, los cálculos muestran resultados diferentes. Se estimaron unos flujos de FD en torno a 2  $\text{g}/\text{min}$  y 6  $\text{g}/\text{min}$ , respectivamente, para las membranas de 5 y 10  $\mu\text{m}$ , operando con una presión de 20 kPa.

Si se analizan los valores de la Tabla 4.15, se puede comprobar que en este caso, según la Ec. (4.46), las gotas se forman de manera regular, aunque el valor de  $We_d$  es prácticamente el de transición, lo que no permite asegurar con certeza que las gotas no se estén produciendo por chorros, ya que la mínima desviación podría provocar la transición al régimen de formación por chorros.

En cuanto al valor de presión de 40 kPa, se estiman unos flujos respectivos de aceite de 9 y 12  $\text{g}/\text{min}$ , lo que implica que la formación de gotas tiene lugar por chorros. Esto explica en cierta medida la mayor influencia de la velocidad de rotación, puesto que las gotas se forman lejos de la superficie de la membrana y dependerán en mayor medida de las condiciones de agitación. Asimismo, la Fig.4.21 muestra que la diferencia en el tamaño de gota, entre las presiones de 20 y 40 kPa, es menor entre ellas que respecto a los tamaños obtenidos utilizando una bomba peristáltica, lo que refuerza la hipótesis de la formación por chorros, ya que en tal caso la formación de gotas dependería fundamentalmente de las condiciones de agitación de la FC.

Tabla 4.15. Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.46) para membranas de 5 y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, con FD alimentada desde un recipiente presurizado a 20 y 40 kPa en un tanque agitado.  $N = 600 \text{ rpm}$ ,  $D_i = 0.06 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$

$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$W_d$ ( $\text{g}/\text{min}$ )	$J_d$ ( $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ )	$Q_{dp}$ ( $\text{L}/\text{h}$ )	$v_{dp}$ ( $\text{m}/\text{s}$ )	$We_d$	$We_{dtr}$	Régimen
5	2	172	$6.9 \times 10^{-6}$	0.097	0.0094	0.011	Gotas
10	6	515	$2.1 \times 10^{-5}$	0.073	0.011	0.014	Gotas
5	9	773	$3.1 \times 10^{-5}$	0.44	0.191	0.011	Chorros
10	12	1031	$4.1 \times 10^{-5}$	0.15	0.042	0.014	Chorros

En cualquier caso, a pesar de encontrarse en régimen de chorros y de obtenerse mayores tamaños de gota, el span de las emulsiones preparadas a una presión de entrada de FD de 40 kPa no son significativamente peores que los obtenidos en condiciones de gotas regulares. Esto puede deberse en parte a las condiciones de mezcla perfecta en el tanque, que hacen que siempre haya una cantidad suficiente de tensioactivo, como para que la gota no se forme muy lejos. Muy probablemente en tanques de mayores dimensiones o utilizando una FC más viscosa, los valores de span serían significativamente peores, si se utilizaran los flujos de FD alimentados con el recipiente presurizado.

Conviene destacar también que los balances de fuerzas no tienen en cuenta el tiempo. Como se ha visto en estos dos últimos apartados, los efectos dinámicos tienen una influencia importante en la difusión del tensioactivo y, por tanto, en el valor de la tensión interfacial dinámica. Si la inyección de FD es lo suficientemente lenta como para que la gota se recubra, la misma se formará mediante un mecanismo de gotas regulares, que es el más recomendable para obtener una emulsión monodispersa. Si la FD se inyecta demasiado rápidamente, aumenta la probabilidad de formación de un chorro, lo que da lugar a tamaños de gota mayores. Esta situación puede darse también, aun utilizando una velocidad de inyección de FD baja, en el caso de que la FC presente una viscosidad elevada debido a la dificultad de difusión del tensioactivo.

➤ ***Influencia del número de Euler***

La representación del diámetro de gota adimensional frente a Ca (Fig.4.26B) seguía una tendencia similar a la observada con la velocidad de rotación (Fig.4.8A). Sin embargo, el número Ca no tiene en cuenta la posible influencia de otros parámetros de operación.

A la vista de los resultados del balance de fuerzas y de la exactitud comprobada al aplicar el BRPE, puede ser de interés tratar de representar los datos experimentales frente a un número adimensional que incluya ambas fuerzas. En este sentido, ni Re ni We permiten tener en cuenta un posible efecto de la presión, ya que se puede considerar que Ca es el cociente entre ambos.

Por este motivo, se decidió representar los datos experimentales frente al número de Euler (Eu). Eu tiene en cuenta, tanto la velocidad de la FC, como un posible efecto de la FD, que se cuantifica en forma de presión. A la vista de los resultados mostrados en las Figs.4.27 y 4.28, parece lógico utilizar Eu con las membranas de 30 y 50  $\mu\text{m}$ . Como para estos experimentos se empleó una bomba peristáltica, la presión de alimentación de la FD es baja y estará próxima a la presión capilar. Si se utilizara un recipiente presurizado, sería más correcto el uso de la PTM. En ese sentido, se define el número de Euler capilar para tanques agitados en la forma siguiente:

$$Eu_{cap} = \frac{P_{cap}}{\rho_c N^2 D_i^2} = \frac{4\sigma \cos \theta}{\rho_c D_p N^2 D_i^2} \quad (4.47)$$

Los valores de  $P_{cap}$  para las membranas de 30 y 50  $\mu\text{m}$  son iguales a 582 y 349 Pa, respectivamente. Los valores de los diámetros de gota adimensionales para las dos series de experimentos consideradas (con diferentes parámetros geométricos) se representan en la Fig.4.32.

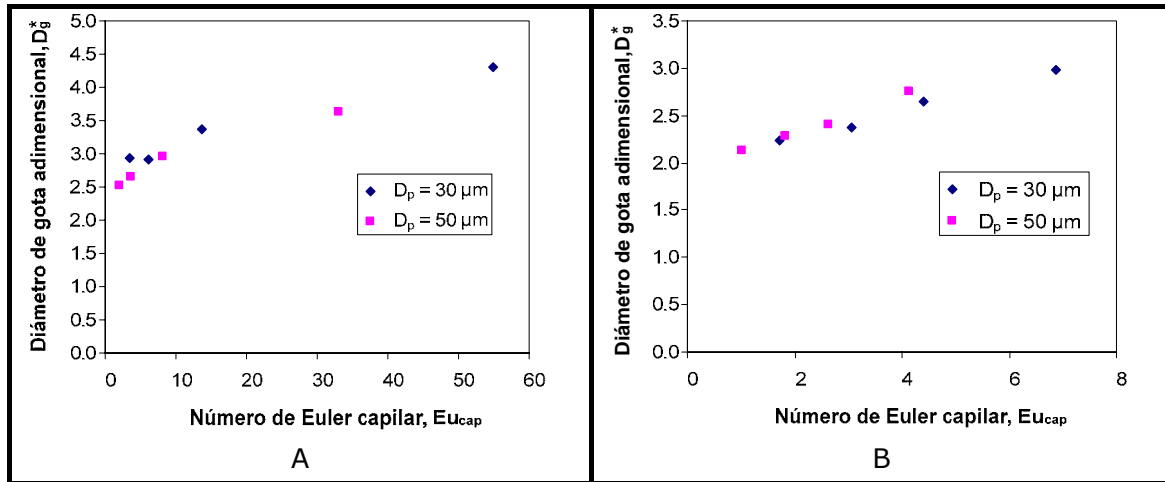


Figura 4.32. Influencia del número de Euler capilar sobre el diámetro de gota adimensional de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas de distinto tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado. Parámetros geométricos: (A)  $H/D_T = 0.7$  y  $D_i = 0.09$ , (B)  $H/D_T = 1.0$  y  $D_i = 0.06$

Los resultados para las dos geometrías muestran que los valores para las dos membranas con distinto diámetro de poro parecen estar alineados. En el caso de la Fig.4.32A, la relación resulta de tipo potencial, como se aprecia en la ecuación siguiente resultante del ajuste de los valores experimentales:

$$D_g^* = 2.26 Eu_{cap}^{0.15} \quad (4.48)$$

En la Fig.4.32B se muestra una relación más lineal, lo que se puede deber a que el intervalo de velocidades considerado es más reducido. No obstante, si se representan los datos de la Fig.4.32A equivalentes a los de la Fig.4.32B también se observa que se ajustan a una línea recta, aunque dichos puntos no coinciden con los obtenidos en la serie, debido al efecto de los parámetros geométricos.

El número de Euler puede definirse también en términos de la PTM, calculada a partir de datos de  $J_d$  mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille. Además de incluir los resultados de los experimentos de la velocidad de rotación ( $N$ ), se pueden incluir también los experimentos de  $J_d$ . El resultado se muestra en la Fig.4.33.

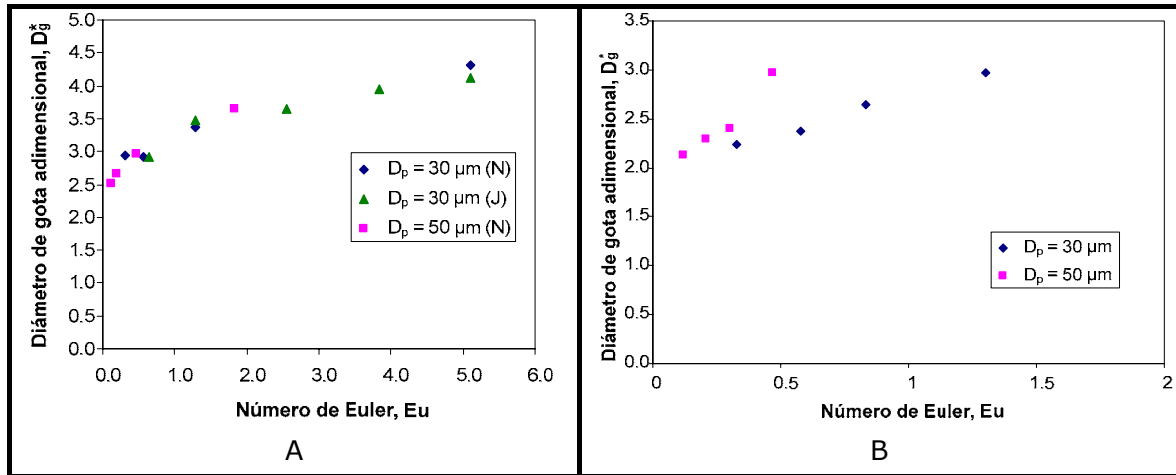


Figura 4.33. Influencia del número de Euler, definido según la PTM, sobre el diámetro de gota adimensional de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas de distinto tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado. Parámetros geométricos: (A)  $H/D_T = 0.7$  y  $D_i = 0.09$ , (B)  $H/D_T = 1.0$  y  $D_i = 0.06$

En la Fig.4.33A, se aprecia un alineamiento de las tres series y ajustando los datos se llega nuevamente a una correlación de tipo potencial:

$$D_g^* = 3.30 Eu^{0.14} \quad (4.49)$$

Sin embargo, este alineamiento no tiene lugar cuando se representan los mismos datos utilizando proporciones geométricas diferentes y con otro agitador (Fig.4.33B). Esta diferencia se puede deber en parte a que el intervalo de velocidades utilizado es más estrecho. En cualquier caso, el punto que se desvía de la tendencia general corresponde a la membrana de  $50 \mu\text{m}$  con la velocidad de rotación mínima. Hay que tener en cuenta que la superficie de gota que debe recubrirse con el tensioactivo es mayor y, por tanto, es más sensible a los efectos difusionales, que pueden empezar a tener lugar, si la velocidad de rotación no es muy elevada. Además, el esfuerzo cortante, en el caso de la Fig.4.33B es menor, ya que el volumen de FC empleado es mayor, según la Ec. (4.39).

Los coeficientes y exponentes de las correlaciones en función del número de Euler pueden depender de la formulación de la emulsión (viscosidad, tensión interfacial) y del diseño de la membrana, así como de parámetros geométricos, como se aprecia al comparar las Figs.4.33A y 4.33B.

Las correlaciones en función de Eu podrían ampliarse introduciendo otros parámetros adimensionales, caso del número de Ohnesorge, en el que se recogen varios parámetros de composición, así como proporciones geométricas. También sería interesante representar los resultados obtenidos operando a mayores presiones. No obstante, una mayor presión de alimentación con las membranas de  $30$  y  $50 \mu\text{m}$  de tamaño de poro daría lugar a emulsiones con tamaños de gota muy elevados, susceptibles de dificultar la determinación experimental de la DTG.

#### 4.2.3.5. Parámetros geométricos

Como en la bibliografía no se encuentran estudios acerca de la influencia de los parámetros geométricos sobre el tamaño de gota en emulsificación con membranas, no se puede acudir a un modelo ni a una teoría específica que permita interrelacionarlos. En este sentido, se ha buscado interpretar los resultados experimentales, tanto desde el punto de vista del esfuerzo cortante, como de la PTM.

La altura de líquido sobre la superficie de la membrana guarda una relación directa con la PTM, ya que determina la presión hidrostática sobre la misma. En los experimentos realizados con diferentes alturas de FC y diversas velocidades de agitación, llega un momento en que el vórtice cae hasta las proximidades de la parte central de la superficie de la membrana, aunque todavía haya FC en la zona de la membrana más alejada del eje de rotación. El vórtice puede influir de dos maneras en la formación de gotas: por una parte, cuanto mayor sea el vórtice, menor será la presión de la columna sobre la superficie de la membrana, lo que hace que la PTM sea mayor; por otro lado, si el vórtice cae por debajo del nivel del agitador y una parte del mismo queda al descubierto, esa superficie no estaría transmitiendo potencia al líquido y disminuiría el esfuerzo cortante, según la Ec. (4.38). No obstante, según la misma ecuación, cuanto mayor sea la altura sobre la superficie de la membrana, mayor es el volumen de FC y el esfuerzo cortante disminuye. Por tanto, se tienen dos efectos contrapuestos: un volumen elevado hace disminuir el esfuerzo cortante y conduce a que las gotas sean mayores, mientras que un volumen muy bajo provoca un incremento de la PTM y hace crecer el tamaño de las gotas. Por lo que este razonamiento explicaría la existencia de un valor óptimo para la relación  $H/D_T = 1.0$ .

El vórtice se relaciona con el número adimensional de Froude ( $Fr$ ) y si se representa la presión del la FC ( $P_c$ ) frente a este parámetro, se obtiene una línea recta, según se observa en la Fig.4.34. Como se puede apreciar, la variación de la presión hidrostática con  $Fr$  sigue una relación lineal, cuya ordenada en el origen depende de la altura de FC sobre la superficie de la membrana. Al disminuir la altura inicial, se produce un incremento en la PTM, tanto más acusado cuanto mayor sea la velocidad de agitación.

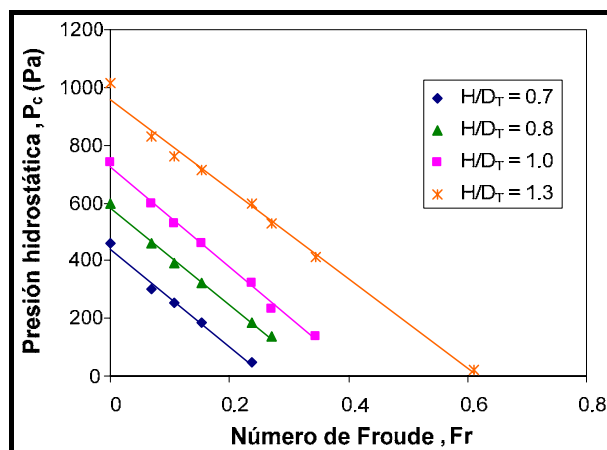


Figura 4.34. Influencia del número de Froude sobre la presión hidrostática de la columna situada encima de la superficie de la membrana para diferentes valores de la relación  $H/D_T$  en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas de 0.06 m de diámetro

La influencia del vórtice también parece explicar los resultados de la Fig.4.19, donde el efecto de la proporción  $D_i/D_T$  es diferente, según el valor de la velocidad de rotación del agitador. Se observa que, para velocidades moderadas, cuanto más pequeño sea el agitador menor es el tamaño de gota, lo que coincide con la mayor probabilidad de que el vórtice caiga por debajo del nivel del agitador para proporciones medias y elevadas. Esta tendencia, sin embargo, no tiene lugar cuando la velocidad de rotación es baja (0.94 m/s), donde la proporción media parece ser más adecuada. Esto se puede deber a que, para velocidades bajas, influya más el hecho de que el agitador sea capaz de mover toda la masa de FC y en ningún caso el vórtice desciende por debajo del nivel del agitador. Aparte de esto, en la bibliografía [Oldshue, 1983] se indica que, cuanto mayor es  $D_i/D_T$ , menor es la velocidad de cizallamiento promedio, lo que podría ocasionar que el tamaño de gota se incremente.

En esa misma situación, en la que no se produce caída del nivel del líquido, se puede estudiar mejor la influencia de la distancia del agitador a la superficie, confirmándose en la Fig.4.16 que apenas existe variación en el tamaño de gota.

Según estos razonamientos, parece que la eliminación del vórtice permitiría reducir el tamaño de gota de las emulsiones. El método típico utilizado en operaciones de mezcla es la instalación de placas deflectoras, no obstante, como se puede ver en la Fig.4.18, su uso no supone ninguna ventaja para la máxima velocidad de rotación del agitador. Esto parece confirmar la influencia de la componente tangencial de la velocidad en el desprendimiento de las gotas sobre la superficie de la membrana, ya que las placas eliminan esa contribución.

Esta influencia de la componente tangencial se observa también en los experimentos con distintos agitadores, especialmente al comparar el agitador de paletas con la hélice marina (Fig.4.12). La hélice promueve principalmente la

componente axial de la velocidad, lo que hace que las gotas obtenidas sean de mayor tamaño que las producidas con el agitador de paletas, que promueve una distribución de flujo radial. No obstante, la pequeña diferencia existente entre ambos se explica porque, aun cuando los agitadores de paletas proporcionan flujo radial, existe una cierta componente vertical en el flujo de fluido debido a la diferencia de presión que existe entre el centro y el extremo de la paleta [Oldshue, 1983]. El hecho de que para velocidades muy elevadas no exista mucha diferencia entre la hélice y la paleta se debe en parte a la caída del vórtice, que alcanza antes el nivel del agitador en la paleta que en la hélice.

#### **4.2.4. Paso de escala**

##### **4.2.4.1. Teoría de paso de escala en tanques agitados**

###### **➤ Criterios de paso de escala**

Una vez estudiada la emulsificación con membranas planas a pequeña escala y optimizados los parámetros geométricos, se han realizado experimentos en tanques de mayor tamaño y con agitadores mayores, con el objetivo de establecer los criterios de paso de escala para una posible aplicación de la técnica a nivel industrial. Existen numerosas referencias bibliográficas [Sterbacek & Tausk, 1965; Holland & Chapman, 1966; Oldshue, 1983] sobre el paso de escala en tanques agitados, que corresponden fundamentalmente a operaciones de mezcla.

Como suele suceder en el paso de escala de operaciones de mezcla, la semejanza geométrica es el primero de los criterios que se busca mantener, de manera que las proporciones utilizadas en el equipo pequeño de tanque agitado se han de mantener constantes en un tanque mayor, lo que es importante, ya que si varían las proporciones pueden producirse modificaciones en el patrón de flujo. Existen diferentes criterios de paso de escala, reuniéndose los principales en la Tabla 4.16. Estos criterios implican cambiar las condiciones de operación del tanque de pequeño volumen ( $V_1$ ) con un agitador pequeño ( $D_{i1}$ ), tales como la potencia ( $P_1$ ) y la velocidad de rotación del agitador ( $N_1$ ), a unas condiciones nuevas ( $P_2$ ,  $N_2$ ) en un tanque de mayor volumen ( $V_2$ ) con un agitador más grande ( $D_{i2}$ ).

La igualdad de uno de los tres primeros parámetros de la Tabla 4.16 corresponde a alguno de los criterios de paso de escala habituales en operaciones de mezcla. No obstante, si la operación conlleva transmisión de calor y/o transferencia de materia, a los criterios anteriores se les puede añadir el del coeficiente de transferencia (de calor o de materia) o la velocidad de transferencia ( $Q/V$ ).

Tabla 4.16. Criterios de paso de escala en tanques agitados

Parámetro	Condiciones en el tanque grande
Velocidad terminal del agitador, $u$	$N_2 = N_1 \frac{D_{i1}}{D_{i2}}$ (4.50)
Potencia por unidad de volumen, $P/V$	$P_2 = P_1 \frac{V_2}{V_1}$ (4.51)
Número de Reynolds, $Re$	$N_2 = N_1 \left( \frac{D_{i1}}{D_{i2}} \right)^2$ (4.52)
Coefficiente de transferencia (calor o materia)	$N_2 = N_1 \left( \frac{D_{i1}}{D_{i2}} \right)^{\frac{2p-1}{p}}$ (4.53)
Velocidad de transferencia por unidad de volumen	$N_2 = N_1 \left( \frac{D_{i2}}{D_{i1}} \right)^{\frac{2(1-p)}{p}}$ (4.54)

La emulsificación con membranas implica transferencia de materia, ya que es necesaria la difusión del tensioactivo hasta la interfase entre la FC y la FD. En la Tabla 4.16, se supone que el coeficiente de transferencia de materia  $k_s$  se puede obtener a partir de una correlación de  $Sh$ , Ec. (4.18), en función de  $Re$  y  $Sc$  análoga a la Ec. (4.41). Por tanto,  $k_s$  se expresa mediante la siguiente ecuación, donde  $L$  es una longitud característica:

$$k_s = K_{TM} Re^p Sc^q \frac{D_s}{L} \quad (4.55)$$

Los exponentes  $p$  y  $q$  son parámetros empíricos, que dependen del tipo de correlación utilizada para obtener  $Sh$  según el tipo de operación, y son a los que se hace referencia en las Ecs. (4.53) y (4.54) de la Tabla 4.16.

En un principio, se busca que la FC sea la misma en el equipo a escala piloto que en el equipo a pequeña escala, ya que modificar la composición de la FC supondría cambios sustanciales en la naturaleza del sistema. Por tanto,  $Sc$  es constante en el paso de escala, de forma que la dependencia reside en  $Re^p$  y en la longitud característica. De aquí se deduce que la selección de la correlación es fundamental, ya que define el exponente  $p$  y, por tanto, determina el criterio de paso de escala. En general,  $p$  oscila entre 0.5 y 0.67, en función de la correlación elegida, que depende a su vez del tipo de agitador y geometría, ya que suele tratarse de expresiones empíricas.

Oldshue propone la igualdad de velocidad terminal, como un posible criterio de paso de escala para sistemas con transferencia de materia [Oldshue, 1983]. Sin embargo, existen otras opciones en la bibliografía basadas en los distintos sistemas



de transferencia de materia con agitación, entre los que destacan las operaciones de extracción y la disolución de partículas sólidas.

➤ ***El coeficiente de transferencia de materia en tanques agitados***

Si se opta por los criterios típicos de paso de escala en sistemas de mezcla, no hay ninguna complicación añadida, pero si se elige el coeficiente de transferencia de materia, la tarea de encontrar la relación de paso de escala puede adquirir gran complejidad, ya que, a pesar del elevado número de publicaciones sobre emulsificación con membranas, hay pocas referencias explícitas al coeficiente de transferencia de materia del tensioactivo hacia la gota en formación, salvo la mencionada en el Apartado 3.4.4.4 de esta Memoria.

La dificultad se debe también a la propia definición de  $k_s$ , que además de expresarse mediante la Ec. (4.55), se puede obtener a partir de otras ecuaciones en función de las condiciones. En este sentido,  $k_s$  se estima tomando en consideración distintas teorías [Cussler, 1994]: la teoría de película, la teoría de penetración, la teoría de renovación de superficie, la teoría de capa límite, la teoría de Graetz-Nusselt o incluso correlaciones particularizadas para extracción o para disolución de partículas.

En tanques agitados, las correlaciones análogas a la de la Ec. (4.55) en función de  $Sh$  [Sterbacek & Tausk, 1965; Oldshue, 1983] son habituales para operaciones de dispersión de sólidos en un líquido. No obstante, resulta importante señalar que generalmente se han obtenido a partir de datos experimentales y varían en función del tipo de agitador empleado e incluso del líquido considerado. Asimismo, puede variar de unas a otras la longitud característica que define  $Re$ . Muchas de estas correlaciones proceden del análisis dimensional y tienen una cierta antigüedad, con lo que en muchas ocasiones los exponentes a los que se encuentran elevados  $Re$  y  $Sc$  son arbitrarios y tienden a repetirse.

Es importante tener en cuenta los sistemas para los que están obtenidas estas correlaciones y tratar de identificar el más semejante a la emulsificación con membranas. Por ejemplo, las correlaciones para sistemas líquido-líquido se han obtenido generalmente para operaciones de extracción y el coeficiente de transferencia no tiene la forma de la Ec. (4.55). De hecho, el tamaño de gota y el área interfacial tienen tanta importancia, que suele incluirse el número de Weber utilizando el tamaño de gota como longitud característica [Sterbacek & Tausk, 1965].

Otra opción es utilizar la analogía con la transmisión de calor, tratando de buscar alguna operación que se asemeje a la transferencia de tensioactivo hasta la gota sobre la membrana. Esto puede ser interesante, ya que uno de los criterios utilizados en el paso de escala en operaciones de transmisión de calor es el coeficiente de transmisión de calor, que se define de manera análoga a la Ec. (4.55), sustituyendo  $Sh$  por el número de Nusselt ( $Nu$ ) y  $Sc$  por el número de

Prandtl (Pr), siendo Re el mismo. A través de la analogía de Chilton-Colburn, resulta factible la obtención de una expresión de  $k_s$  a partir de correlaciones del coeficiente de transmisión de calor del lado del líquido ( $h_L$ ). Esta analogía se define a partir de los coeficientes  $j_H$  y  $j_D$  [Cussler, 1994], según se indica a continuación:

$$j_H = \frac{h_L}{\rho \hat{c}_p v_c} Pr^{2/3} \quad (4.56)$$

$$j_D = \frac{k_s}{v_c} Sc^{2/3} \quad (4.57)$$

Donde  $\hat{c}_p$  es la capacidad calorífica específica y  $v_c$  la velocidad del fluido. Si ambos factores se igualan, se obtiene la siguiente expresión:

$$k_s = \frac{h_L}{\rho \hat{c}_p} \left( \frac{D_s}{\alpha} \right)^{2/3} \quad (4.58)$$

Siendo  $\alpha$  la difusividad térmica del fluido. Esta analogía permitiría estimar  $k_s$  a partir del coeficiente individual de transmisión de calor y de algunas propiedades térmicas. Como el líquido utilizado en el tanque pequeño y el grande es el mismo,  $k_s$  se convierte en una función de  $h_L$ , que a su vez se puede calcular a través de su correspondiente correlación. No obstante, lo verdaderamente interesante es que el exponente  $p$  de Re, que es el que determina el criterio de paso de escala, sería el mismo para las correlaciones de transferencia de materia y para la transmisión de calor.

#### ➤ *Paso de escala de operaciones con transferencia de materia*

El paso de escala de operaciones con transferencia de materia se ha abordado en la bibliografía de manera particular. Cuando se estudian los sistemas líquido-líquido, principalmente la extracción, suelen indicarse algunos criterios. No obstante, se debe señalar que en extracción la superficie de transferencia depende del tamaño de las gotas, que a su vez depende de las condiciones de agitación y mezcla, lo que hace que  $P/V$  suela ser el criterio recomendado [Oldshue, 1983]. Por tanto, como el desarrollo de la operación depende de las condiciones de mezcla, es normal que el criterio elegido sea el que se aplicaría para el paso de escala de mezcla en tanques agitados. Sin embargo, en emulsificación con membranas, la superficie de transferencia no depende de forma tan crítica de las condiciones de mezcla, ya que viene determinada por la membrana, aunque sí influye algo en el tamaño de gota.

En el caso de operaciones de dispersión de sólidos en un líquido, cuya definición del coeficiente de transferencia se expresa según Re y Sc, se indica [Sterbacek & Tausk, 1965] que el exponente  $p$  de Re depende de la partícula y del líquido, tendiendo hacia 0.67, cuando la densidad del sólido es notablemente mayor

que la del líquido (lo que puede hacer que la tendencia a depositarse en el fondo sea mayor). No obstante, el número de correlaciones para determinar  $Sh$  en dispersión de sólidos es tal, que los criterios de paso de escala son demasiados y no se puede considerar uno en concreto.

Sin embargo, a la hora de analizar de manera crítica la aplicabilidad de las correlaciones es necesario recordar cómo tiene lugar la emulsificación con membranas en comparación con la extracción y la dispersión. La transferencia tiene lugar en el fondo del tanque y no en la masa de líquido, por lo que aquellos criterios de paso de escala que se centren en mantener las partículas en suspensión o bien en obtener gotas de un determinado tamaño pueden fallar en emulsificación con membranas. La emulsificación con membranas podría asemejarse más a una operación que tiene lugar en las paredes del tanque, aunque en este caso sea en el fondo. No existen muchas operaciones de transferencia de materia de este tipo, pero sí hay operaciones de transmisión de calor por lo que, utilizando la analogía de Chilton-Colburn, se puede llegar a un criterio de paso de escala basado en la transmisión de calor.

La transmisión de calor en tanques agitados mediante un encamisado puede ser una operación de naturaleza semejante a la emulsificación con membranas, ya que la transferencia tiene lugar en las paredes. Teniendo en cuenta que en todas las correlaciones para tanques encamisados el exponente de  $Re$  es  $2/3$  [Holland & Chapman, 1966], esto podría determinar la relación de paso de escala, cuando se utilice como criterio  $k_s$ . Conviene, además, resaltar que el coeficiente de transmisión de calor es un criterio de paso de escala bastante habitual [Sterbacek & Tausk, 1965]. Como el líquido es el mismo en el tanque grande y el tanque pequeño, se obtiene la ecuación siguiente:

$$\frac{Sh_1}{Sh_2} = \frac{Nu_1}{Nu_2} = \left( \frac{Re_1}{Re_2} \right)^p \quad (4.59)$$

Teniendo en cuenta que para tanques encamisados  $p = 0.67 \approx 2/3$  en casi todas las correlaciones [Holland & Chapman, 1966], la relación de coeficientes se expresa tal y como se muestra a continuación:

$$\frac{k_{s1}}{k_{s2}} = \left( \frac{N_1 D_{i1}^2}{N_2 D_{i2}^2} \right)^p \frac{D_{i2}}{D_{i1}} = \left( \frac{N_1}{N_2} \right)^p \left( \frac{D_{i2}}{D_{i1}} \right)^{2p-1} \quad (4.60)$$

Por tanto, si se utiliza  $k_s$  como criterio de paso de escala, y se asemeja la difusión del tensioactivo hacia la superficie de la membrana a la transmisión de calor hacia un encamisado mediante el cual se esté refrigerando el tanque agitado ( $p = 2/3$ ), la Ec. (4.53) se transforma en la Ec. (4.61):

$$N_2 = N_1 \left( \frac{D_{i2}}{D_{i1}} \right)^{\frac{2p-1}{p}} = N_1 \left( \frac{D_{i2}}{D_{i1}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.61)$$

Esta relación es análoga a mantener constante el número de Fr y es la que se utilizará, si se considera  $k_s$  para el paso de escala.

#### 4.2.4.2. *Resultados de paso de escala*

##### ➤ *Sistemas de viscosidad baja*

Se realizaron experimentos en tanques de diferente capacidad y distintos diámetros (0.12 m y 0.18 m), correspondientes a 1.4 y 4.5 L de FC, de acuerdo a la relación óptima  $H/D_T = 1$  establecida en experimentos previos. Se usaron los agitadores de paletas de 0.06 y 0.09 m de diámetro, respectivamente ( $D_i/D_T=0.5$ ). Para evitar posibles interferencias de los parámetros de membrana, se programaron los experimentos con dos membranas diferentes: las membranas de níquel de 5  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro y las de acero inoxidable de 50  $\mu\text{m}$ , descritas anteriormente.

El primer criterio que se probó fue el de la igualdad de velocidad terminal, empleando valores de 0.94 y 1.42 m/s, mostrándose los resultados en la Fig.4.35. Esta elección obedece a los resultados obtenidos, cuando se utilizó como factor de corrección en los experimentos en los que se estudió la influencia del diámetro del agitador.

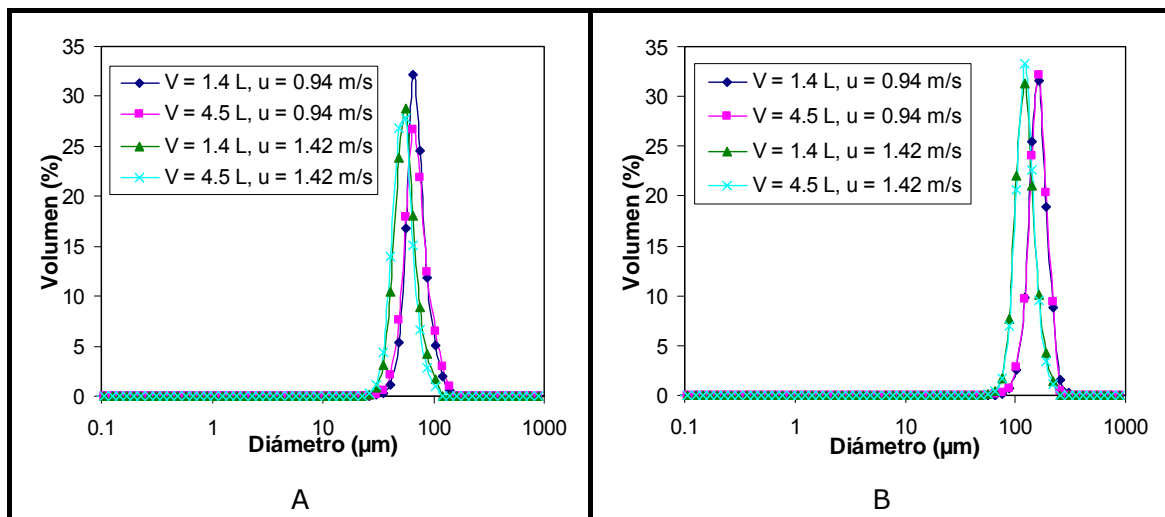


Figura 4.35. DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 50  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.12$  m y 0.18 m) con agitadores de paletas a dos velocidades terminales diferentes.  $D_i/D_T = 0.5$ ,  $H/D_T = 1.0$

Se observa con claridad que las DTGs de las emulsiones preparadas con la misma velocidad terminal del agitador son iguales para tanques de diferentes tamaños con semejanza geométrica. Este comportamiento se observó con ambas

membranas a pesar de sus importantes diferencias morfológicas, lo que permite concluir que los patrones de flujo de FC son equivalentes en ambos tanques.

No obstante, el criterio de la velocidad terminal se considera poco conservador en operaciones de mezcla [Holland & Chapman, 1966]. Para confirmar que este criterio sea adecuado para el paso de escala, se programó otro experimento en condiciones más extremas. Se utilizaron dos tanques cuya diferencia de volumen fuera significativamente mayor (4.5 L y 25 L), siendo el diámetro del agitador en el mayor 0.09 m y el del tanque 0.30 m ( $D_i/D_T = 0.33$ ) y  $H/D_T = 1.0$ . Se utilizó la membrana de  $D_p = 5 \mu\text{m}$ , descrita anteriormente, la velocidad en el tanque menor fue de 300 rpm y de 200 rpm en el mayor. Los resultados correspondientes a las DTGs se muestran en la Fig.4.36.

Se puede comprobar que un incremento significativo del tamaño del tanque no afecta al tamaño de gota, si se conservan las proporciones geométricas y la velocidad terminal. Aun cuando este parámetro no se considera el más adecuado para las operaciones de mezcla, parece ser el mejor para la emulsificación con membranas.

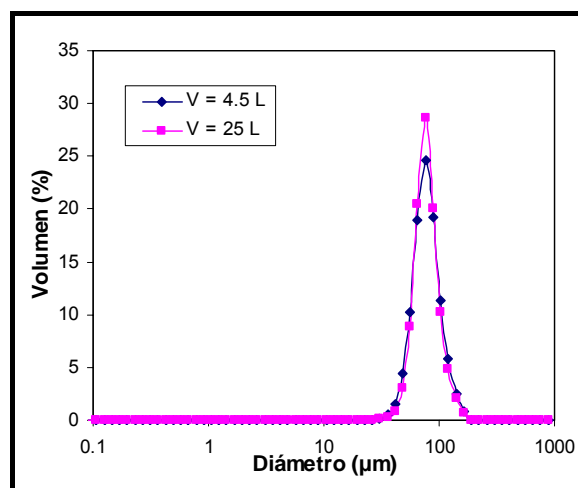


Figura 4.36. DTGs de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica plana de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.18 \text{ m}$  y  $0.30 \text{ m}$ ) con agitadores de paletas a  $u = 0.94 \text{ m/s}$ .  $D_i/D_T = 0.33$ ;  $H/D_T = 1.0$

En cualquier caso, es preciso señalar que la FC presenta una viscosidad baja ( $1.14 \text{ mPa s}$ ), por lo que el transporte de tensioactivo desde la FC hasta la gota de fase dispersa se ve favorecido y no se observan efectos difusionales.

#### ➤ **Sistemas de viscosidad elevada**

Se ha comprobado que, para sistemas con FC de baja viscosidad, la velocidad terminal es un criterio adecuado de paso de escala. Con el objetivo de comprobar la influencia de los efectos difusionales, en el paso de escala en emulsificación con membranas, se realizaron los mismos experimentos utilizando

una FC de elevada viscosidad. Para ello, se aumentó el contenido de CMCNa hasta un 0.5% (8.40 mPa s). Los resultados se presentan en la Fig.4.37.

Se puede observar en la Fig.4.37B que para la membrana de 50  $\mu\text{m}$  se obtienen DTGs muy similares, si se mantiene la misma velocidad terminal, aunque la DTG es más ancha en el tanque grande. En el caso de la membrana de 5  $\mu\text{m}$ , las distribuciones son muy similares para  $u = 1.42$  m/s; sin embargo, se observa una discrepancia importante para velocidades más bajas, por lo que en ese caso la velocidad terminal no sería un criterio adecuado.

Teniendo en cuenta las consideraciones ya mencionadas sobre paso de escala en sistemas con transferencia de materia, se decidió utilizar como criterio el  $k_s$  calculado según la analogía con la transmisión de calor en tanques encamisados. Las condiciones de paso de escala vienen determinadas por la Ec. (4.61), utilizando como velocidades en el tanque grande 200 y 300 rpm y en el pequeño 245 y 370 rpm, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo con la membrana de 5  $\mu\text{m}$ , ya que presentaba la mayor discrepancia, según los resultados mostrados en la Fig.4.37A.

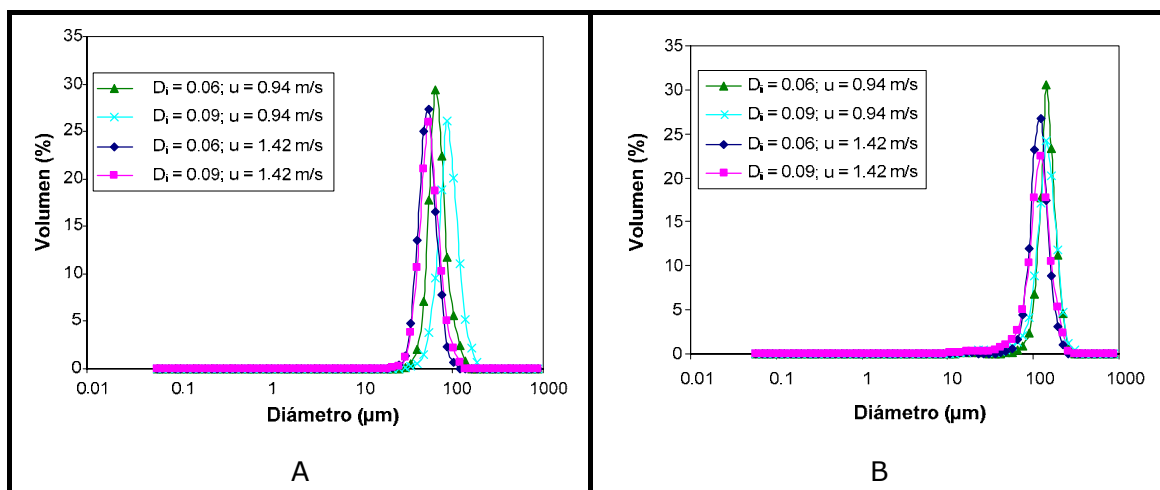


Figura 4.37. DTGs de emulsiones preparadas con membranas metálicas planas de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 50  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.12$  m y 0.18 m) con agitadores de paletas y dos velocidades terminales diferentes, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con 0.50% de CMCNa y aceite de oliva virgen extra como FD.  $D_i/D_T = 0.5$ ;  $H/D_T = 1.0$

Los resultados se presentan en la Fig.4.38, en donde se aprecia que se ha considerado la igualdad del número de Froude, ya que este criterio coincide con la igualdad de valores de  $k_s$ .

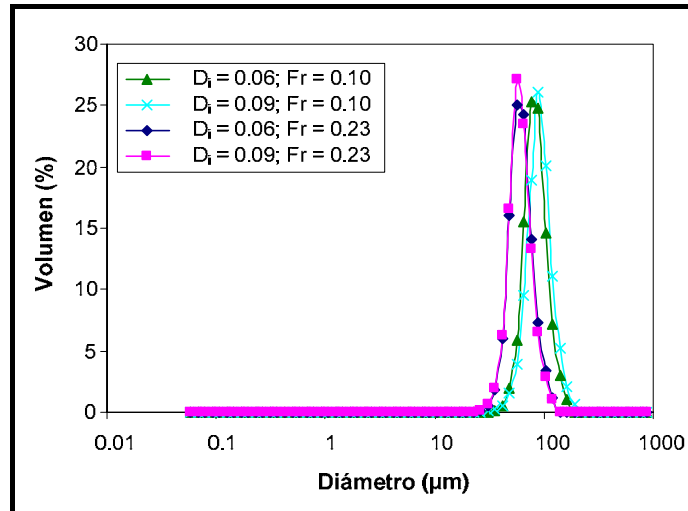


Figura 4.38. DTGs de emulsiones preparadas con una membrana metálica plana de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro en dos tanques diferentes ( $D_T = 0.12\text{ m}$  y  $0.18\text{ m}$ ) con agitadores de paletas y dos números de Froude diferentes, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con 0.50% CMCNa y aceite de oliva virgen extra como FD.  $D_i/D_T = 0.5$ ;  $H/D_T = 1.0$

Se observa que, para una velocidad de rotación elevada, las distribuciones son prácticamente idénticas, siguiendo el criterio del coeficiente de transferencia de materia. Sin embargo, para velocidades de rotación bajas, aún sigue existiendo una cierta discrepancia, aunque mucho menor que al hacer igual la velocidad terminal.

#### 4.2.4.3. Discusión de los resultados de paso de escala

En los experimentos con FC de baja viscosidad, el resultado obtenido con el criterio de igualdad de la velocidad terminal condicionó notablemente la aplicación de los criterios de igualdad de  $P/V$  y de  $Re$ . Por ello, se recogen en la Tabla 4.17 las condiciones de velocidad de agitación para estos dos criterios en ambos tanques.

Tabla 4.17. Condiciones de paso de escala en experimentos de emulsificación con membranas utilizando agitadores de paletas ( $D_i = 0.06\text{ m}$  y  $0.09\text{ m}$ ) en tanques con volúmenes de 1.4L y 4.5L, respectivamente ( $D_i/D_T = 0.5$ )

Criterio	Tanque pequeño	Tanque grande
$u$	$N_1 = 300\text{ rpm}$ ( $P_1 = 1.08\text{ W}$ )	$N_2 = 200\text{ rpm}$ ( $P_1 = 0.79\text{ W}$ )
$P/V$	$P_1 = 1.08\text{ W}$ ( $N_1 = 300\text{ rpm}$ )	$P_2 = 3.65\text{ W}$ ( $N_2 > 400\text{ rpm}$ )
$Re$	$N_1 = 300\text{ rpm}$	$N_2 = 133\text{ rpm}$

De los resultados de la Tabla 4.17, se puede deducir que  $P/V$  no es un criterio adecuado para el paso de escala en emulsificación con membranas para sistemas de baja viscosidad, porque requiere utilizar velocidades de agitación muy elevadas, a pesar de que es el criterio recomendado para las operaciones de mezcla en tanques agitados [Holland & Chapman, 1966]. Si la velocidad en el pequeño es

de 300 rpm, la velocidad en el tanque grande debería ser mayor de 400 rpm, aunque se puede comprobar que el tamaño de gota obtenido con el agitador grande ya es distinto con velocidades de sólo 300 rpm. Tampoco la igualdad de  $Re$  es un buen criterio para el paso de escala, ya que en este caso se subestima la velocidad para el tanque grande.

La velocidad terminal está relacionada con la máxima velocidad de cizallamiento [Oldshue, 1983], lo que podría significar que el máximo esfuerzo cortante sea el parámetro clave en el tamaño de gota en emulsificación con membranas. Sin embargo, considerando los números adimensionales de interés en emulsificación con membranas, se puede comprobar que, cuando se utiliza el mismo fluido, la igualdad de velocidad terminal implica igualdad de número capilar, si éste está definido para tanques agitados. La igualdad de velocidad terminal también implica igualdad del número de Euler, cuando el flujo de FD (y, por tanto, la PTM) es el mismo en ambos tanques, como en los casos estudiados.

La difusión no parece tener demasiada influencia, cuando la FC utilizada en los experimentos es de baja viscosidad, pero sí se aprecia alguna diferencia al emplear una FC de mayor viscosidad. Con la membrana de 50  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro las diferencias son pequeñas, ya que, aunque la superficie de gota a recubrir es mayor, las diferencias en el diámetro son menos significativas, porque debido a su tamaño la gota necesita más tiempo para formarse.

Sin embargo, con la membrana de 5  $\mu\text{m}$  las gotas son más pequeñas y además la FD circula a mayor velocidad en el poro, lo que implica que el tiempo de formación se reduce. Cuando se produce el desprendimiento, puede suceder que el tensioactivo no haya tenido tiempo a difundir para alcanzar la tensión interfacial de equilibrio [Hao *et al*, 2008; Yuan *et al*, 2010b], por lo que la gota resulta más grande y, tanto mayor, cuanto menor sea la velocidad de agitación. Por tanto, al incrementar la velocidad de agitación, la presencia de fenómenos difusionales puede alterar el criterio óptimo de paso de escala. En este caso, se decidió utilizar el coeficiente de transferencia de materia, basado en una analogía con la transmisión de calor en tanques encamisados, llegando a resultados satisfactorios.

Es importante señalar la posible existencia de un efecto adicional al de la transferencia de materia: la presión sobre la superficie de la membrana, a la que afecta el vórtice. Debido a que la velocidad de la FD en la membrana de 5  $\mu\text{m}$  es mayor que en la de 50  $\mu\text{m}$  para un mismo caudal de FD, podría ser más sensible a las diferencias de presión, si se encuentra en el régimen de producción regular de gotas. Existe una relación directa entre la presión hidrostática sobre la membrana y el número de Froude, como se ha visto en la Fig.4.34, de manera que si se seleccionara la igualdad de  $Fr$  como criterio de paso de escala, se debería utilizar una relación que coincide con la propuesta para  $k_s$ , Ec. (4.61).

Sin embargo, aún hay una cierta diferencia en el resultado obtenido para el tanque a una velocidad de rotación baja. Esta discrepancia puede deberse a que en



dichas condiciones el líquido en el tanque grande no se encuentra totalmente mezclado, lo que añadiría una resistencia a la transferencia de materia del lado de la masa de FC, y la situación en ambos tanques sería diferente. En ese caso, se precisaría una velocidad algo mayor en el tanque grande para conseguir el mismo tamaño de gota y el criterio de paso de escala dependería de factores empíricos. No obstante, aunque se ha estudiado este caso, las condiciones de viscosidad de la FC y de agitación consideradas no son adecuadas para obtener emulsiones monodispersas y tenderán a evitarse de cara a un desarrollo del proceso a escala industrial. Asimismo, la combinación de  $D_p$  grandes con viscosidades elevadas no es tampoco la más recomendable y, en su caso, se buscarán otro tipo de condiciones que permitan obtener gotas grandes.

Por otro lado, se debe señalar que, tanto la superficie activa de la membrana, como la  $J_d$ , han sido las mismas en todos los experimentos. Si se utilizaran módulos diferentes o áreas mayores sería necesario tener en cuenta una corrección para mantener constante  $J_d$  y, por tanto, la velocidad de la FD en los poros. Para el incremento del área activa con una membrana ( $A_2$ ) de la misma porosidad ( $\epsilon$ ) es necesario aumentar el caudal de FD ( $Q_{d2}$ ) para mantener constante  $J_d$ , ya que al aumentar el número de poros ( $N_{p2}$ ) por los que debe fluir, su velocidad disminuye, lo que daría lugar a una disminución del tamaño de gota. Por ese motivo es necesario corregir el caudal en la forma siguiente:

$$Q_{d2} = Q_{d1} \frac{A_2}{A_1} \quad (4.62)$$

No obstante, como ya se ha señalado, el área activa de la membrana se encuentra dentro de la región de vórtice forzado, donde el esfuerzo cortante no se ve afectado por las paredes [Sterbacek & Tausk, 1965; Holland & Chapman, 1966; Kosvintsev *et al*, 2005]. Si se incrementa la superficie activa de la membrana, ésta puede estar sometida a flujo, tanto en vórtice forzado, como en vórtice libre. En cualquier caso, algunos resultados de la bibliografía [Dragosavac *et al*, 2008] sugieren que este efecto puede ser despreciable, ya que se obtenían iguales resultados para una membrana entera, que para una membrana donde solamente estuviera activa una corona circular en el entorno del radio crítico.

#### 4.2.4.4. Comparación con un dispositivo comercial (scale-down)

Anteriormente, se presentaron los experimentos de emulsificación realizados en un dispositivo comercial, cuyas dimensiones se indicaban en la Tabla 4.3, y con una membrana de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. Para comprobar la idoneidad de la velocidad terminal como criterio de paso de escala, se representan los diámetros de gota adimensionales, obtenidos con el dispositivo diseñado y con el dispositivo comercial, en función de la velocidad terminal del agitador, según se muestra en la Fig.4.39.

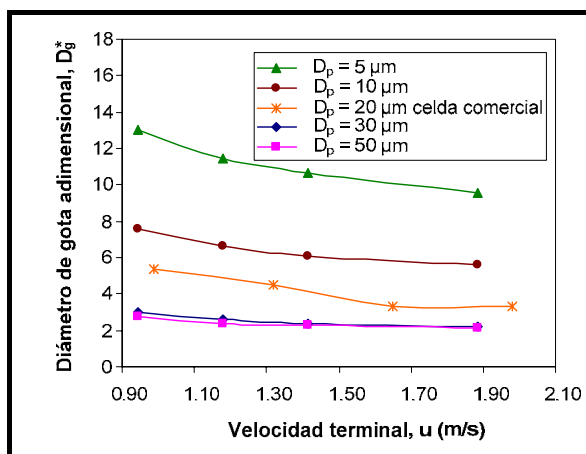


Figura 4.39. Influencia de la velocidad terminal del agitador sobre el tamaño de gota de la emulsión modelo preparada con una membrana metálica de 20  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro en una celda de emulsificación comercial y con membranas metálicas planas de distinto material y tamaño de poro en el dispositivo de emulsificación diseñado con agitador de paletas

Se observa que la tendencia que presenta la serie de experimentos realizada con el dispositivo comercial es igual que con el dispositivo diseñado y con otras membranas.

Asimismo, para cada uno de los valores de velocidad terminal, los resultados siguen una tendencia similar en función del tamaño de poro. Se aprecia que los valores se sitúan en el intervalo entre las membranas de 30  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , lo que confirma la idoneidad de la velocidad de terminal como criterio de paso de escala en sistemas de viscosidad baja.

### 4.3. EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS TUBULARES

#### 4.3.1. Introducción

En el apartado anterior, se han descrito y comentado los resultados de los experimentos de emulsificación con membranas metálicas planas.

En lo que respecta a la geometría tubular, su desarrollo ha sido mucho menor para materiales metálicos debido a ciertas dificultades inherentes a su fabricación, ya sea mediante taladrado o mediante electrodeposición y conformado, así como a algunos problemas de operación [Aryanti *et al*, 2009].

En general, la mayor parte de los trabajos realizados con membranas metálicas tubulares en emulsificación corresponden a dispositivos con movimiento de las membranas. Existen pocas referencias para membranas tubulares en flujo cruzado y en las pocas disponibles el tamaño de poro es bastante grande [Dowding *et al*, 2001]. Por tanto, la emulsificación con membranas tubulares metálicas en

flujo cruzado es un campo en el que ha habido menos investigaciones que con otro tipo de membranas.

El esfuerzo cortante es un parámetro de operación de gran influencia a la hora de determinar el tamaño de gota y se ha visto que, en sistemas de tanque agitado, se encuentra limitado por diversos factores, como el tipo de agitador, el volumen de líquido o las proporciones geométricas. Asimismo, en tanques agitados la formación de vórtices termina afectando a las gotas formadas, debido a que se transmite menos potencia al fluido, como se ha podido comprobar experimentalmente durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Por el contrario, los dispositivos de flujo cruzado con membranas tubulares permiten alcanzar valores de esfuerzo cortante muy elevados.

Se han utilizado con frecuencia membranas tubulares cerámicas y SPG en dispositivos a escala piloto [Williams *et al*, 1998; Schröder & Schubert, 1999; Yuan *et al*, 2009c], lo que hace que sea de especial interés comparar el comportamiento de las membranas tubulares metálicas con el de metálicas planas, en volúmenes grandes como los utilizados en este trabajo. Esta comparación permitirá determinar cuál es la geometría más adecuada para el desarrollo de la técnica a escala piloto. Además, la geometría tubular permitirá disponer de una mayor área activa de membrana.

### **4.3.2. Equipo, materiales y metodología experimental**

#### 4.3.2.1. Equipo

##### ➤ **Módulo**

El dispositivo donde se inserta la membrana es un módulo comercial de ultrafiltración (TAMI, Francia), diseñado para membranas cerámicas de 25 cm de longitud ( $L_m$ ) y 1 cm de diámetro externo ( $D_m$ ). En la Fig.4.40 se muestra un esquema del módulo, que está fabricado en acero inoxidable.

El módulo consta de un canal central donde se dispone la membrana, en el que se aprecian los orificios de salida para el permeado de ultrafiltración. En los extremos el módulo se ensancha, dejando espacio para dos anillos de sujeción, que presentan tres orificios con rosca. Así, una vez situada la membrana, el módulo se cierra fijando los anillos en cada extremo mediante tres tornillos. Además, el módulo dispone de dos juntas de goma para sujetar la membrana, como se muestra en la Fig.4.41, y para cerrar los orificios de permeado, si no se ha insertado la membrana. Estas juntas están taladradas para dejar pasar los tornillos de sujeción.

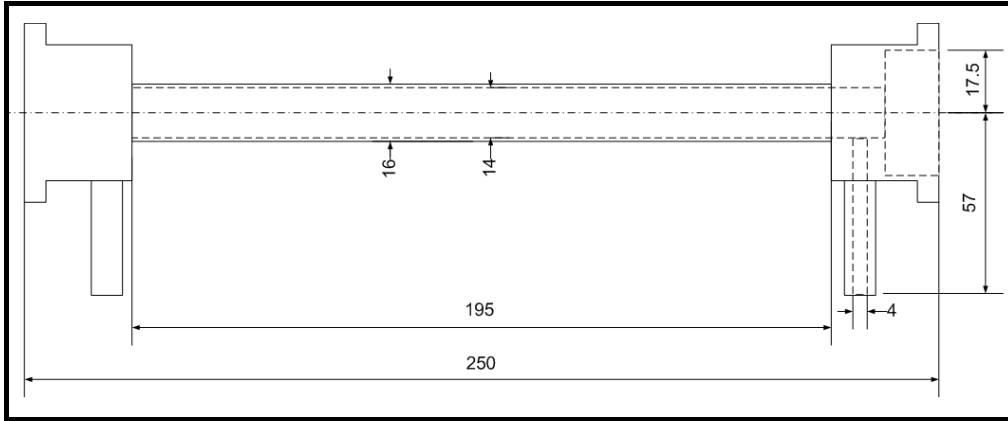


Figura 4.40. Esquema del módulo de emulsificación con membranas tubulares con dimensiones en mm

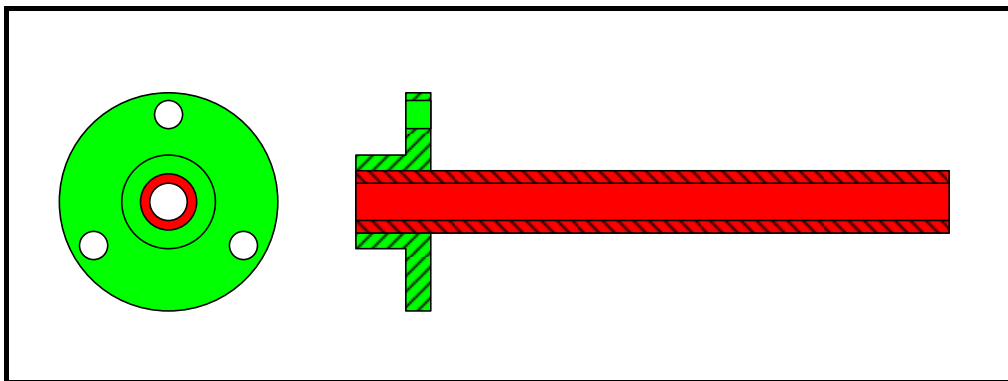


Figura 4.41. Sellado de la membrana tubular en el módulo

El módulo se encuentra unido al resto del circuito mediante bridas, de manera que la FC fluye longitudinalmente de un extremo a otro del módulo. Por su parte, la FD se alimenta por uno de los orificios de permeado, funcionando el otro como purga de aire.

Para facilitar la operación, se insertan gomas en los orificios de permeado y se coloca en el de purga una válvula, que permanece cerrada durante el transcurso del experimento.

#### ➤ Alimentación de la FD y la FC

La FC se impulsa mediante una bomba de tornillo helicoidal (1C6F PCM, Francia), que proporciona un intervalo de caudales entre 50 y 650 L/h mediante un variador de su velocidad de rotación (VARMECA). La selección de este tipo de bomba se justifica por ser de aplicación habitual en la industria cosmética y porque proporciona un esfuerzo cortante menos elevado que el de otros tipos de bombas (bombas de engranajes o bombas centrífugas).

Debido a que la FC tiende a introducirse en los poros de la membrana, la FD debe vencer ese empuje por lo que se alimenta desde el recipiente presurizado de 1 galón, descrito anteriormente. El recipiente dispone de una entrada de aire

comprimido, de forma que, una vez presurizado, se conecta al módulo a través de tubo flexible asegurado con bridas desechables.

#### ➤ **Circuito de la FC-emulsión**

Los experimentos de emulsificación con membranas metálicas tubulares se realizaron en un dispositivo a escala piloto en flujo cruzado. Este dispositivo es análogo a los utilizados en emulsificación con membranas SPG [Nakashima *et al*, 1991; Katoh *et al*, 1996; Vladislavljevic & Schubert, 2002] y con membranas cerámicas [Peng & Williams, 1998; Schröder & Schubert, 1999; Charcosset & Fessi, 2006], así como a los dispositivos convencionales de ultrafiltración con membranas tubulares [Lobo *et al*, 2006a; Lobo *et al*, 2006b; Gutiérrez *et al*, 2008; Matos *et al*, 2008; Matos *et al*, 2011a].

El módulo, la bomba y el recipiente presurizado están integrados en el dispositivo, que se muestra en la Fig.4.42, el cual consta de dos líneas principales: una correspondiente a la FC y a la emulsión que se va formando, y otra correspondiente a la FD.

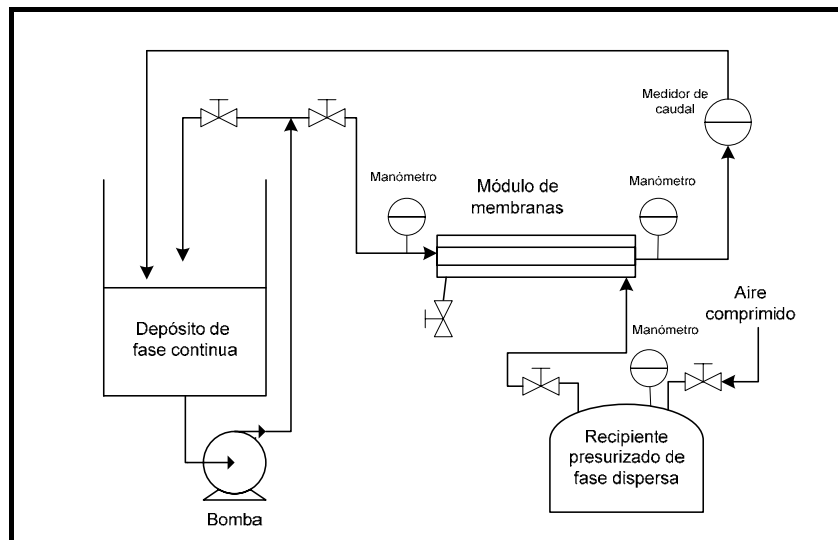


Figura 4.42. Diagrama del dispositivo piloto de emulsificación en flujo cruzado con membranas metálicas tubulares

La FC está contenida en un tanque de 10 L de capacidad, 21 cm de diámetro y 28 cm de altura. El tanque está situado justo encima del punto de succión de la bomba y cuenta con salidas para su descarga, así como con una válvula para cerrar la alimentación a la bomba, si fuera necesario.

La descarga de la bomba se bifurca en dos ramas: una que retorna al tanque y otra que continúa hacia el resto del circuito, lo que permite regular el caudal mediante diferentes relaciones de recirculación. A continuación, la FC entra en el módulo, fluye a través de su canal central y recibe la FD, dando lugar a una emulsión. La rama que sale del módulo se bifurca por otras dos de medida de

caudal y retorna al tanque. Todo el circuito está fabricado en acero inoxidable 312, con tubería de ½" 40s.

El caudal se determina mediante un contador mecánico de tipo volumétrico (Burkert 8035, Alemania) con pantalla electrónica. De manera adicional, el circuito cuenta con un rotámetro que permite además visualizar el grado de turbidez de la emulsión. La instrumentación del circuito se completa con dos sondas de presión a la entrada y a la salida del módulo (WIKA A-10, Alemania) y con una sonda de temperatura en la rama de retorno de la emulsión.

#### 4.3.2.2. Membranas

Se han empleado dos membranas metálicas tubulares, que constan de una parte activa con poros cilíndricos de 5 y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño, con espaciado entre poros de 200  $\mu\text{m}$  en distribución hexagonal, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y un recubrimiento hidrófilo, fabricadas a medida por Micropore Technologies (Hatton, Reino Unido). La parte activa es una lámina de níquel de 20 cm de longitud enrollada y soldada, que da lugar a una superficie cilíndrica de 1 cm de diámetro externo, como se aprecia en la Fig.4.43.



*Figura 4.43. Fotografía de dos membranas tubulares metálicas para emulsificación con tamaños de poro de 5 y 10  $\mu\text{m}$*

La parte activa está acoplada a dos extremos cilíndricos de acero inoxidable [Stillwell, 2011].

#### 4.3.2.3. Emulsión

Para los experimentos de emulsificación con membranas metálicas tubulares, se seleccionó el mismo sistema de FC y FD, ya utilizado en los experimentos con membranas metálicas planas: una disolución acuosa de Tween 20 al 2% en peso con 0.01% en peso de CMCNa y aceite de oliva virgen extra, respectivamente.

#### 4.3.2.4. *Metodología experimental*

##### ➤ ***Procedimiento de operación***

Las membranas, previamente sumergidas en FC, se insertan en el módulo y éste se conecta al circuito. El recipiente de FD se presuriza y, manteniendo la válvula cerrada, se conecta el tubo flexible de alimentación al módulo, sujetándolo con bridas. Con la válvula de purga del módulo abierta, se abre con cuidado la válvula de alimentación del aceite, de manera que se elimina la mayor parte del aire presente en el tubo y el aceite prácticamente llega al módulo, tras lo cual se cierra de nuevo la válvula.

La FC (5L) se vierte en el depósito, se activa la bomba y se espera hasta que todo el circuito se llene con FC, cerrando las válvulas de entrada y salida de la rama del rotámetro, con lo que todo el caudal pasa por el medidor volumétrico de flujo. Posteriormente, se incrementa la velocidad de rotación de la bomba mediante el variador de velocidad, observando el valor de caudal en el medidor.

Inicialmente, es recomendable subir el caudal de FC hasta 600 L/h para eliminar posibles embolsamientos de aire en el interior del circuito y luego regularlo hasta obtener el valor deseado. Una vez fijado el caudal, se vuelve a abrir la rama del rotámetro. En ese momento, se abre la válvula del recipiente presurizado y se pone en marcha el cronómetro, una vez el aceite entra en el módulo. En función de las condiciones de caudal de FC y de la presión de FD, se toman muestras de la emulsión en intervalos de tiempo (generalmente a los 20, 40, 60 y 120 s), tras los cuales se detiene la alimentación de FD. Posteriormente, se determina la DTG de las muestras en el equipo de difracción de radiación láser Malvern Mastersizer S de banco largo (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), ya utilizado en anteriores experimentos.

##### ➤ ***Lavado del circuito***

Para el lavado del circuito, la emulsión se retira del equipo utilizando las válvulas de purga situadas en el lateral de la alimentación a la bomba y en el extremo inferior de la rama del rotámetro. Posteriormente, se desconecta el módulo y se extrae la membrana para su limpieza, tras lo que se vuelve a conectar el módulo al circuito. En una primera etapa, se eliminan los restos de emulsión del circuito, mediante circulación de agua de red, hasta que no se detecta turbidez. En la segunda, el equipo se lava durante 30 minutos con una disolución de detergente básico P3-Ultrasil-10 al 0.5% en agua caliente (unos 40°C). Finalmente, el circuito se aclara con agua de red hasta eliminar todos los restos de detergente.

##### ➤ ***Lavado de las membranas***

El protocolo de limpieza de las membranas metálicas tubulares es semejante al de las planas. Así, después de cada experimento, las membranas se limpian con

detergente lavavajillas convencional y se tratan con ultrasonidos en una disolución de agua destilada y detergente, durante dos etapas de 10 minutos cada una. Posteriormente, se eliminan los restos de detergente con acetona y ultrasonidos, en otras dos etapas de 10 minutos. Finalmente, las membranas se secan con aire comprimido y se mantienen sumergidas en FC hasta su uso.

➤ ***Determinación de la materia seca de la emulsión***

El caudal de FD se determina mediante diferencia de pesada del recipiente presurizado, al inicio y al final de cada experimento de duración conocida.

Asimismo, también se analiza la materia seca de la emulsión preparada. Para ello, se toman cinco muestras de la emulsión a intervalos de tiempo conocidos en recipientes cerrados. En una balanza de precisión, se pesan cinco celdas de porcelana, previamente secadas en estufa a 110°C y tras unos minutos de enfriamiento a vacío para evitar que absorban humedad ambiente.

Posteriormente, las celdas se llenan con la muestra de emulsión y se pesan inmediatamente en la balanza. A continuación, las celdas se introducen en una estufa a 110°C, donde permanecen al menos 24 horas. Transcurrido ese tiempo, las celdas se guardan en un desecador a vacío para que enfríen y tras unos cinco minutos se pesan. La diferencia entre las dos pesadas corresponde al contenido de materia seca de la emulsión, que se considera corresponde al de su contenido en FD. Relacionando la diferencia de concentración de aceite para cada intervalo de tiempo, se puede conocer el flujo de FD.

### **4.3.3. Resultados experimentales**

#### **4.3.3.1. *Condiciones de operación***

En el sistema a pequeña escala de tanque agitado, se había comprobado cómo el esfuerzo cortante era un parámetro clave para establecer el tamaño de gota en emulsificación con membranas metálicas. Por ello, el primer parámetro estudiado fue el propio esfuerzo cortante, determinado por el flujo de FC ( $Q_c$ ).

El objetivo de este estudio fue tratar de conseguir gotas con tamaños menores que los obtenidos en el dispositivo de tanque agitado, donde existía un límite debido en parte a la formación del vórtice, que no se solucionaba con la instalación de placas deflectoras. Parece evidente, a priori, que con el dispositivo tubular se podrían conseguir mayores esfuerzos cortantes y se eliminaría el problema del vórtice.

El otro parámetro estudiado fue el flujo de FD, el cual se modificó variando la PTM. Además, también se debe tener en cuenta el incremento de la superficie activa de la membrana, con respecto a las membranas planas utilizadas en el módulo en tanque agitado.



Se había comprobado, asimismo, que el diámetro de poro tenía gran influencia en el tamaño final de gota de la emulsión, obteniéndose un valor mínimo del orden de 50  $\mu\text{m}$  con las membranas planas de  $D_p$  igual a 5  $\mu\text{m}$ .

Como el principal objetivo de los experimentos con membranas tubulares era obtener gotas más pequeñas, solamente se consideraron tamaños de poro de 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , ya que los tamaños que pudieran proporcionar la de 30  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  se podrían conseguir con membranas planas de poros más pequeños. Otro motivo para no considerar estas dos membranas es la dificultad operacional que supone la soldadura de acero inoxidable [Martínez, 2008] y más de las características de las membranas consideradas. Asimismo, tanto a partir de los resultados indicados por Dowding *et al* en 2001, como de los resultados observados con placas deflectoras, se deduce que, con membranas de gran tamaño de poro, un elevado esfuerzo cortante puede provocar la rotura de las gotas producidas [Aryanti *et al*, 2009].

#### 4.3.3.2. Variación de la DTG de la emulsión con el tiempo

En primer lugar, se estudió la variación con el tiempo de la DTG de la emulsión. El objetivo de estos experimentos era determinar, si tanto el circuito de la FC, como la bomba, ocasionaban rotura en las gotas de emulsión producida.

El recipiente presurizado y la baja resistencia al flujo de la membrana metálica permiten alcanzar elevados flujos de FD, de manera que se pueden conseguir concentraciones elevadas en periodos de tiempo relativamente cortos. Por este motivo, los experimentos de la variación de la DTG tuvieron una duración de 2 minutos. Los estudios se llevaron a cabo con las membranas de 5  $\mu\text{m}$ , utilizando caudales de FC ( $Q_c$ ) de 300 L/h y 600 L/h. Los resultados se presentan en la Fig.4.44.

Como se puede comprobar en la Fig.4.44, a los 20 s de comenzar la inyección de FD (concentración baja, pero suficiente para alcanzar la obscuración necesaria para poder medir la DTG), se observa una distribución estrecha que se mantiene a los 40 s. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo y se va incrementando la concentración de FD, la distribución varía.

Para el caudal de 300 L/h (Fig.4.44A), la variación del tamaño de gota y del span de la emulsión durante los 2 minutos considerados es casi imperceptible. Sin embargo, sí se observa una variación significativa cuando se trabaja con un caudal de 600 L/h (Fig.4.44B). Se aprecia una reducción del tamaño de gota y un ensanchamiento de la distribución con su correspondiente incremento del span, caracterizándose por la presencia de una cola para valores bajos de tamaño de gota.

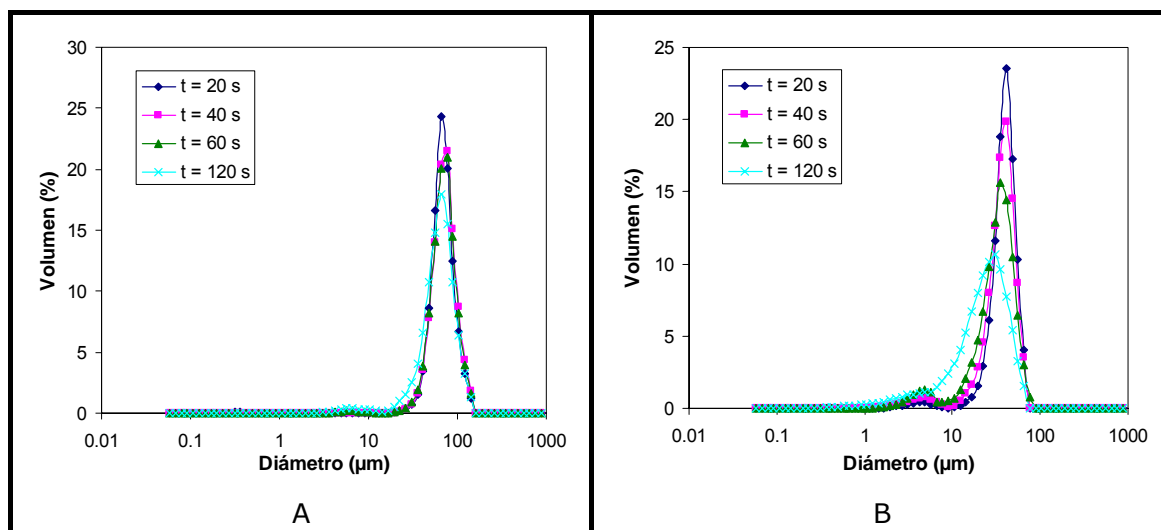


Figura 4.44. Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. (A)  $Q_c = 300$  L/h,  $P_d = 50$  kPa y  $PTM = 37$  kPa; (B)  $Q_c = 600$  L/h,  $P_d = 80$  kPa y  $PTM = 35$  kPa

Asimismo, se realizaron experimentos en las mismas condiciones con la membrana de 10  $\mu\text{m}$ , mostrándose los resultados en la Fig.4.45.

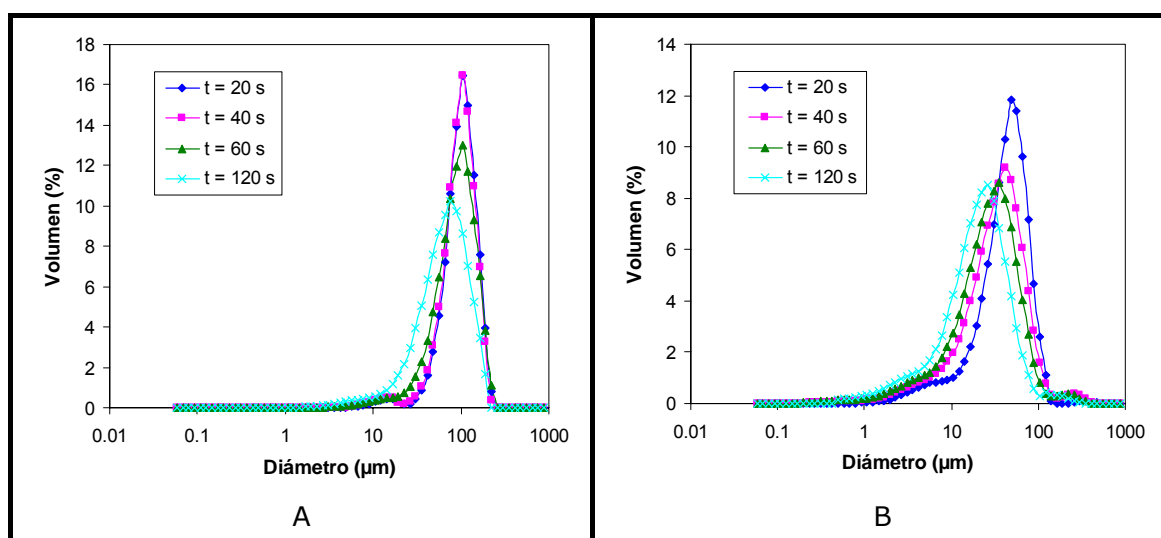


Figura 4.45. Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. (A)  $Q_c = 300$  L/h,  $P_d = 50$  kPa y  $PTM = 37$  kPa; (B)  $Q_c = 600$  L/h,  $P_d = 80$  kPa y  $PTM = 35$  kPa

En la Fig.4.45A se aprecia que, para un caudal de FC de 300 L/h, ya se produce un ensanchamiento de la distribución, que va acompañado de una reducción del tamaño de gota. Además, esta reducción se hace mucho más acusada con el caudal de 600 L/h (Fig.4.45B). En el caso de la membrana de 10  $\mu\text{m}$ , la aparición de las colas resulta más evidente aún que con la de 5  $\mu\text{m}$ .

A la vista de los resultados mostrados en las Figs.4.44 y 4.45, se deduce que hay una cierta limitación al estudiar el comportamiento de las membranas

tubulares metálicas. Por tanto, será necesario tomar muestras de la emulsión a tiempos diferentes, usando como referencia la DTG de la muestra tomada a los 20 s. Esto se debe a que, a tiempo 0, no hay suficiente cantidad de gotas para medir, mientras que si se espera demasiado la emulsión puede haber visto ya modificada su DTG. En todo caso, se tomaron muestras a los 20, 40, 60 y 120 s.

Por otro lado, el caudal de FC se puede fijar de dos maneras, bien estableciendo un régimen elevado de giro de la bomba y regulando la recirculación de FC al tanque, o bien modificando la velocidad de giro de la bomba, mediante el variador de velocidad. La diferencia entre ambas condiciones se muestra en la Fig.4.46.

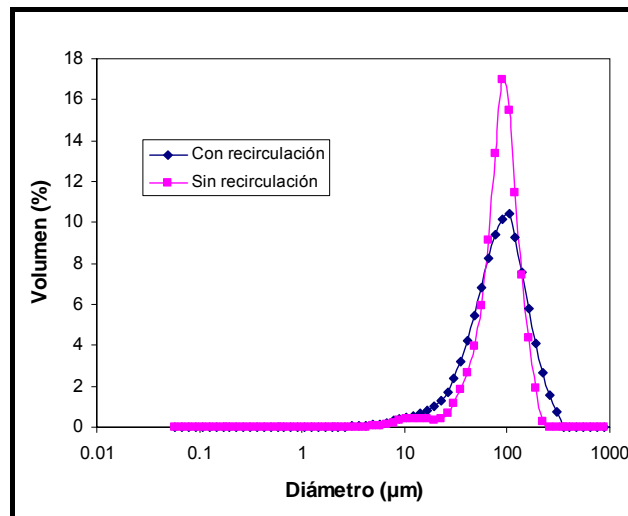


Figura 4.46 Influencia de la forma de regulación del caudal de FC sobre la DTG de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de  $10\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro.  $Q_c = 300\ \text{L/h}$  y  $P_d = 20\ \text{kPa}$

La variación de las DTGs con el tiempo sugiere que, para caudales más bajos, es recomendable disminuir la velocidad de giro del rodete de la bomba, ya que la variación es mucho más rápida y acusada con caudales altos (velocidad de giro elevada) que con caudales bajos. Esto se observa con mayor claridad en las Figs.4.44A y 4.45A, donde  $Q_c$  es igual a  $300\ \text{L/h}$  y la velocidad de rotura de las gotas es menor, a pesar de que el tamaño de gota inicial sea mayor ( $65$  y  $100\ \mu\text{m}$ , respectivamente). Por tanto, todos los experimentos posteriores de emulsificación con membranas metálicas tubulares se van a llevar a cabo sin recirculación de parte de la descarga de la bomba al tanque.

#### 4.3.3.3. Influencia del modo de circulación de las fases continua y dispersa en el módulo

En emulsificación con membranas, se ponen en contacto dos corrientes: una de FC y otra de FD. Debido a que se produce una caída de presión a lo largo de la membrana, la operación a contracorriente, que se utilizó en los experimentos anteriores, hace que el punto de inyección de la FD (salida de la membrana)

coincida con el de menor presión de la FC. Como consecuencia, la PTM en el punto de alimentación de la FD, que corresponde al primer contacto con la continua, es mayor que el promedio para toda la longitud de la membrana, lo que conduce a un mayor flujo de FD y a un mayor tamaño de gota. Por este motivo, se realizaron experimentos alimentando la FD en corrientes paralelas con el objetivo de que al reducir la PTM en el punto de alimentación disminuyera el tamaño de gota.

Los experimentos se llevaron a cabo con caudales de FC de 300 L/h para ambas membranas y se seleccionaron las DTGs a los 20 s. Los resultados se muestran en la Fig.4.47.

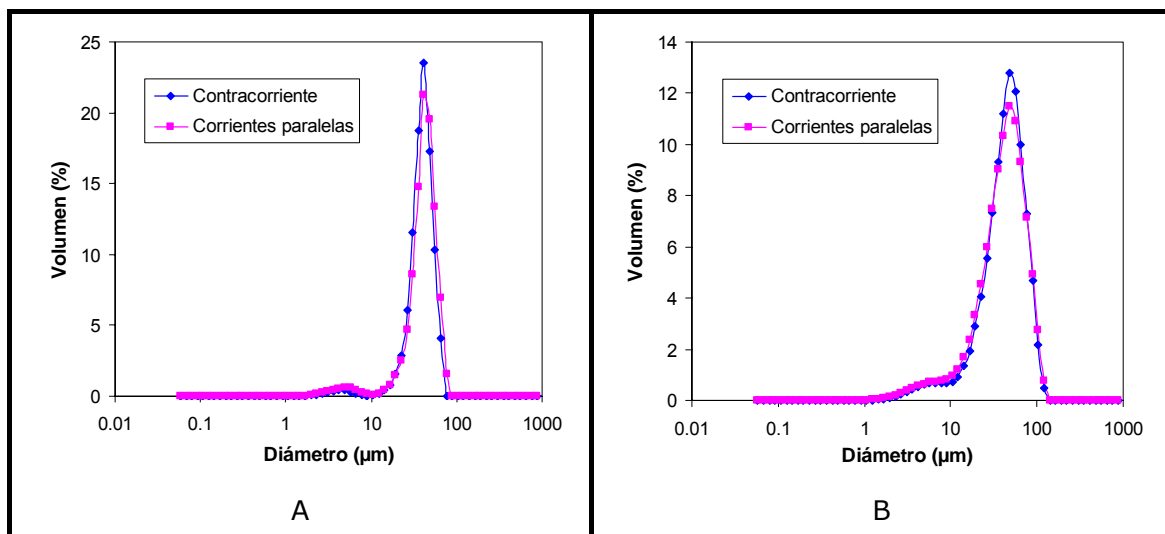


Figura 4.47. Influencia del modo de alimentación de las fases sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 10  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro.  $Q_c = 600$  L/h,  $P_d = 80$  kPa y  $t = 20$  s

Como se puede comprobar, a pesar de la reducción de la PTM local en el punto de inyección de la FD, el tamaño de gota de la emulsión obtenida es el mismo. Se concluye que el modo de alimentación de las fases no afecta a las características de la emulsión producida, por lo que todos los experimentos se van seguir realizando en contracorriente.

#### 4.3.3.4. Influencia del flujo de fase continua

##### ➤ **Operación a presión transmembranar (PTM) constante**

Para ambas membranas, se estudiaron cuatro valores de  $Q_c$ , en el intervalo de trabajo de la bomba: 150, 300, 450 y 600 L/h. Estos caudales proporcionaban distintos valores de presión de la FC ( $P_c$ ) a la entrada y a la salida de la membrana, por lo que se debió modificar la presión de alimentación de la FD ( $P_d$ ) para mantener constante la PTM en un valor de 40 kPa. Así, se utilizaron presiones de 50, 70 y 90 kPa, con  $Q_c$  de 300, 450 y 600 L/h, respectivamente. A pesar de que los tamaños de gota obtenidos podrían ser mayores, el valor de PTM resultó lo

suficientemente elevado como para conseguir una concentración de FD a los 20 s, que permitía alcanzar la obscuración necesaria para medir la DTG. Los resultados se muestran en la Fig.4.48.

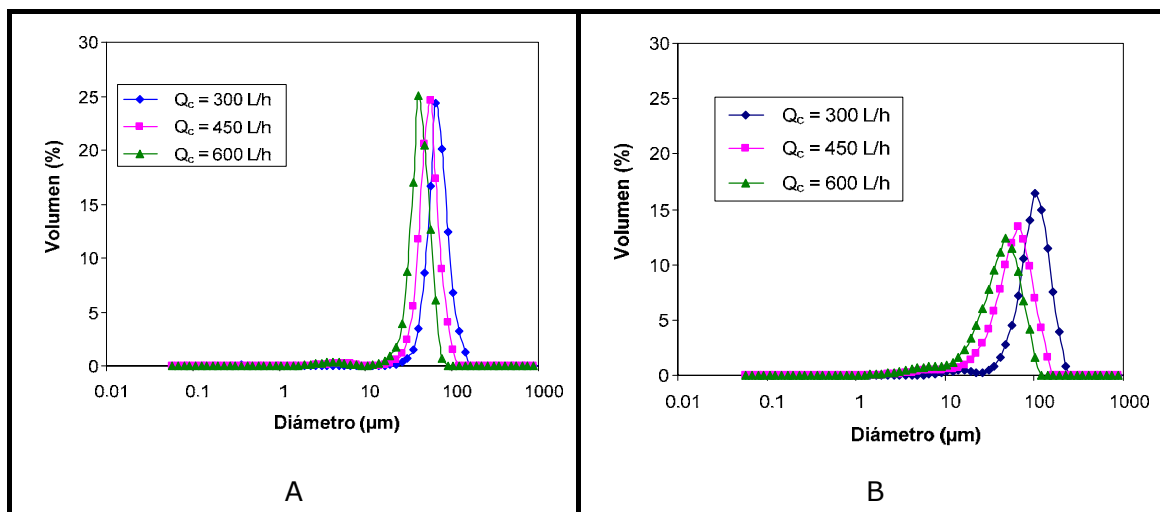


Figura 4.48. Influencia del caudal de FC sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 10  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro. PTM = 40 kPa y  $t = 20$  s

En la Fig.4.48A, se aprecia que, para la membrana de 5  $\mu\text{m}$ , no hay cambios en la amplitud de la distribución (span del orden de 0.7), aunque sí en el tamaño de gota obtenido, que oscila entre 40  $\mu\text{m}$  para 600 L/h y 65  $\mu\text{m}$  para 300 L/h.

Por otra parte, como se observa en la Fig.4.48B, la membrana de 10  $\mu\text{m}$  es más sensible al flujo de FC, ya que el intervalo de tamaños de gota oscila entre 40  $\mu\text{m}$  para 600 L/h y 90  $\mu\text{m}$  para 300 L/h. Se comprueba, también, una mayor sensibilidad del span respecto al caudal de FC, obteniéndose distribuciones, tanto más anchas, cuanto mayor sea el flujo. De manera general, los valores de span (mínimo de 1.0) son superiores a los obtenidos con la membrana de 5  $\mu\text{m}$ .

Los caudales considerados en la Fig.4.48 tienen en común que su PTM se mantiene constante, en un valor de 40 kPa, por lo que también se realizaron experimentos operando a 150 L/h, para un valor de PTM de 14 kPa y una  $P_d$  igual a 20 kPa, que es la mínima proporcionada por el recipiente presurizado.

Como se muestra en la Fig.4.49, la emulsión obtenida con la membrana de 5  $\mu\text{m}$  presenta una DTG más estrecha, que con la de 10  $\mu\text{m}$ .

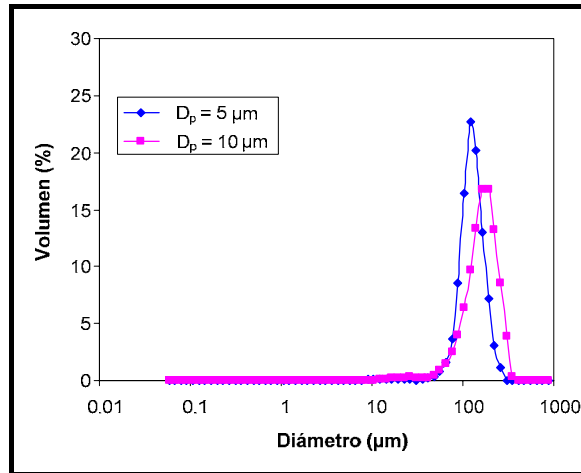


Figura 4.49. Influencia del tamaño de poro sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de distinto tamaño de poro.  $Q_c = 150$  L/h,  $P_d = 20$  kPa y  $t = 20$  s

➤ **Operación a presión de alimentación de fase dispersa constante**

Los resultados de la Fig.4.48 corresponden a experimentos en los que se mantenía constante la PTM, aunque para ello se debía variar  $P_d$ .

Con objeto de comprobar el efecto de la presión de alimentación sobre el tamaño de gota, se realizaron experimentos manteniendo constante  $P_d$  con caudales de 300, 450 y 600 L/h. De esta manera, se aseguraba que la FD entraba en el poro a la misma presión en los tres experimentos, de forma que se pudiera determinar el grado de influencia de la variable  $P_d$ . Los resultados se muestran en la Fig.4.50.

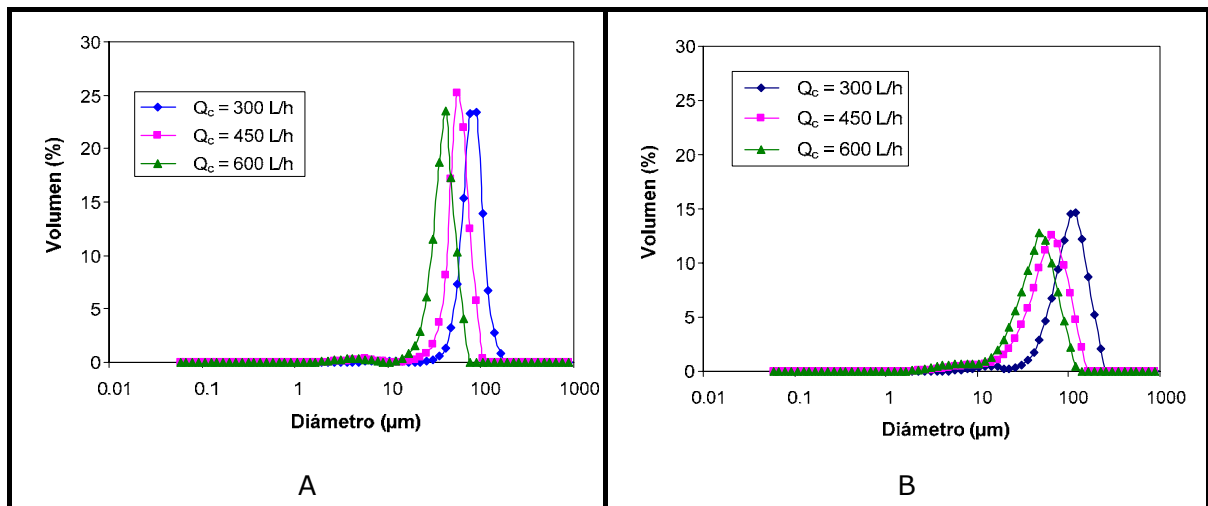


Figura 4.50. Influencia del caudal de FC sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de  $5 \mu\text{m}$  (A) y  $10 \mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro.  $P_d = 80$  kPa y  $t = 20$  s

En este caso, se vuelve a apreciar una influencia del caudal más acusada (intervalo de  $50 \mu\text{m}$  con 600 L/h a  $100 \mu\text{m}$  con 300 L/h) en la membrana de  $10 \mu\text{m}$ ,

donde las DTGs son más anchas. Por su parte, la membrana de 5  $\mu\text{m}$  ofrece un menor intervalo de tamaños (40-85  $\mu\text{m}$ ), con valores de span menores (del orden de 0.7 frente a 1.3 de la membrana de 10  $\mu\text{m}$ ).

Con estos resultados vuelve a ponerse de manifiesto la influencia de  $Q_c$  y de manera implícita se confirma la influencia de la PTM, ya que el intervalo de tamaños conseguido es mayor que en los experimentos en los que se mantenía la PTM constante, puesto que al mantener constante  $P_d$  se modifica implícitamente la PTM.

#### 4.3.3.5. *Influencia de la presión transmembrana (PTM)*

Para comprobar el efecto de la PTM, que se sugería al analizar los resultados de la Fig.4.50, se programaron diversos experimentos manteniendo constante  $Q_c$ . Se fijó este caudal en 300 L/h, ya que era el valor para el que la variación de DTG con el tiempo resultaba menos acusada. Se trabajó con tres  $P_d$  diferentes: 20, 50 y 80 kPa, correspondientes a valores de PTM de 7, 37 y 67 kPa. Los resultados se muestran en la Fig.4.51.

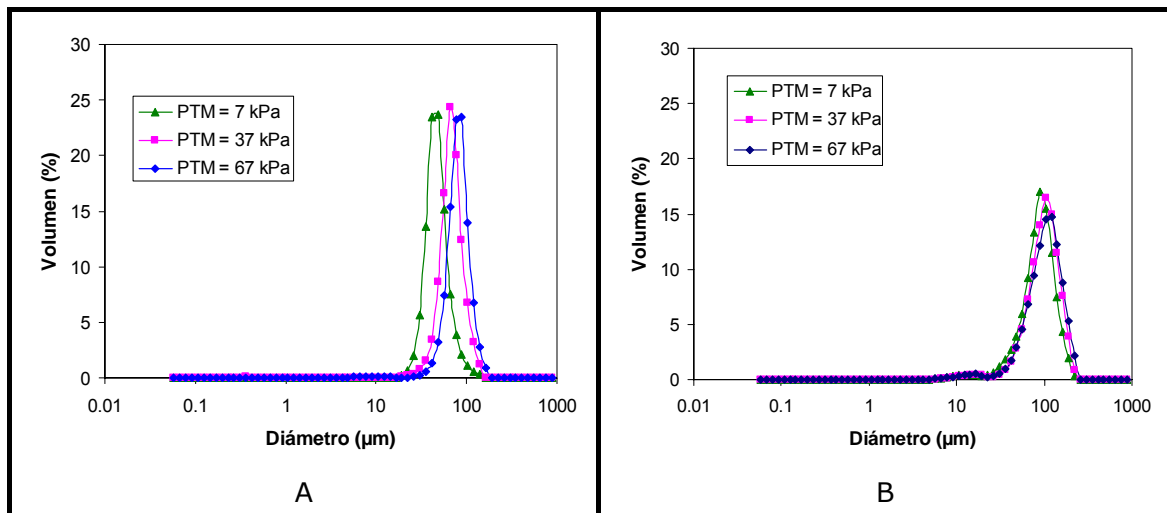


Figura 4.51. Influencia de PTM sobre las DTGs de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 10  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro.  $Q_c = 300 \text{ L/h}$  y  $t = 20 \text{ s}$

En la Fig.4.51A se aprecia claramente que la membrana de 5  $\mu\text{m}$  es sensible al efecto de la PTM, con una diferencia de 30  $\mu\text{m}$  entre las emulsiones preparadas con  $P_d$  comprendidas entre 20 y 80 kPa. Aunque se observa un menor tamaño de gota cuanto menor es el valor de PTM, no se aprecian diferencias significativas con respecto a la amplitud de la DTG. Por el contrario, para la membrana de 10  $\mu\text{m}$ , las diferencias entre las tres PTMs se pueden considerar prácticamente insignificantes.

La PTM está relacionada con  $J_d$ , parámetro que se determinó experimentalmente midiendo la materia seca de muestras de emulsión a intervalos regulares de tiempo, según el procedimiento ya descrito. Los resultados se presentan en la Fig.4.52.

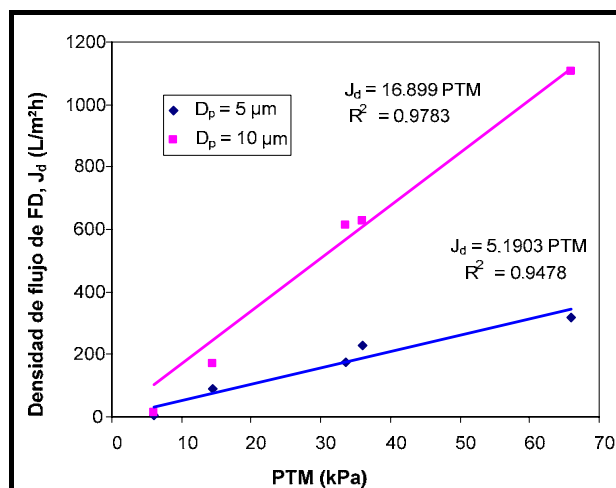


Figura 4.52. Influencia de la PTM sobre la densidad de flujo de FD (aceite de oliva virgen extra) para membranas tubulares metálicas de distinto tamaño de poro

Se aprecia una dependencia lineal de  $J_d$  con respecto a la PTM para las dos membranas, aunque los flujos de FD obtenidos son mucho mayores con la membrana de  $10 \mu m$ .

#### 4.3.3.6. Influencia de la viscosidad de la fase continua

En el dispositivo de tanque agitado, se habían encontrado dificultades al trabajar con fases continuas de elevada viscosidad y membranas de pequeño tamaño de poro, especialmente en los experimentos donde se estudiaba el paso de escala.

De manera complementaria, se programó un experimento con una FC de viscosidad elevada, la cual contenía un 0.25% en peso de CMCNa ( $4.60 mPa s$ ) y se alimentaba con un caudal de  $300 L/h$ . El objetivo era comprobar si, con un esfuerzo cortante más elevado, se podrían obtener gotas más pequeñas, como correspondía al primer tramo de la curva representada en la Fig.4.9A. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig.4.53.



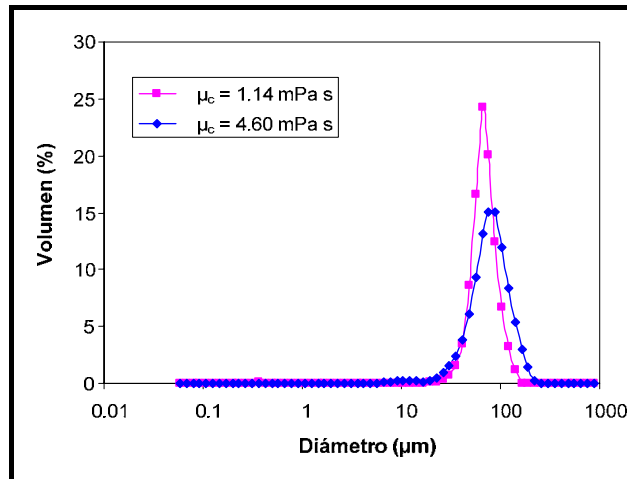


Figura 4.53. Influencia de  $\mu_c$  sobre las DTGs de emulsiones preparadas en un dispositivo a escala piloto con una membrana metálica tubular de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de poro, utilizando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con diferentes concentraciones de CMCNa (0.01% y 0.25%) y aceite de oliva virgen extra como FD.  $Q_c = 300 \text{ L/h}$ ,  $P_d = 50 \text{ kPa}$  y  $t = 20 \text{ s}$

Se observa que se produce un incremento del tamaño de gota, que lleva a su vez asociado un ensanchamiento notable de la distribución. A la vista de los resultados, se puede concluir que el sistema tubular no permite mejorar el comportamiento de la emulsificación con membranas operando con fases continuas viscosas.

#### 4.3.4. Discusión de los resultados

##### 4.3.4.1. Influencia del flujo de fase continua

Como se había indicado anteriormente, el esfuerzo cortante en equipos tubulares se puede modificar variando  $Q_c$ . El caudal está relacionado con la velocidad ( $v_c$ ) y ésta con el esfuerzo cortante de pared ( $\tau_w$ ), mediante la Ec. (3.8). Asimismo, se pueden representar los datos en función de  $Ca$  utilizando la expresión general, dada por la Ec. (4.5). Los valores obtenidos se indican en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Valores de esfuerzo cortante ( $\tau_w$ ) y de los números capilar ( $Ca_c$ ) y de Reynolds ( $Re_c$ ) de la FC, para los valores de  $Q_c$  utilizados en emulsificación con membranas metálicas tubulares

$Q_c$ (L/h)	$v_c$ (m/s)	$P_{c1}$ (kPa)	$P_{c2}$ (kPa)	$\Delta P_c$ (kPa)	$\tau_w$ (Pa)	$Re_c$	$Ca_c$
150	0.58	8	5	3	29	4557	0.146
300	1.15	15	11	4	38	9113	0.292
450	1.73	31	23	8	77	13670	0.437
600	2.30	52	40	12	115	18227	0.583

A la vista de los resultados, se comprueba que los experimentos realizados a  $150 \text{ L/h}$  no se pueden comparar con el resto, ya que el bajo valor de  $Re$  hace que la

FC se encuentre en régimen de transición. Por tanto, se procede, al igual que en los experimentos en tanque agitado, a representar los tamaños de gota frente al esfuerzo cortante y frente al número Ca, obteniendo las gráficas de las Figs.4.54A y 4.54B, respectivamente.

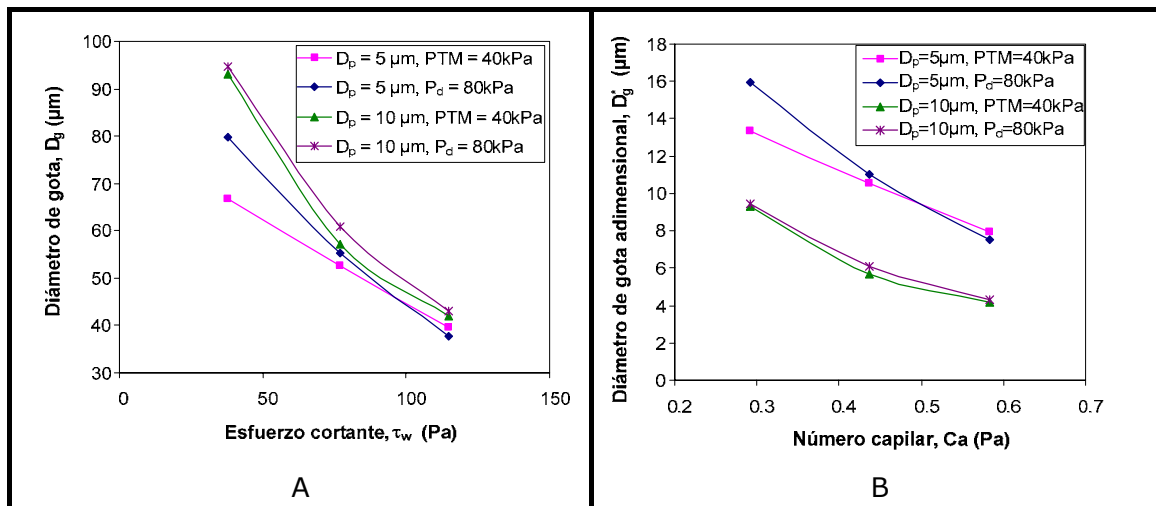


Figura 4.54. Influencia del esfuerzo cortante sobre el tamaño de gota (A) y del número capilar sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro

Al igual que ya se había visto con las DTGs, el tamaño de gota es tanto menor, cuanto mayor es el esfuerzo cortante. Resulta importante señalar que, a diferencia de lo que sucedía en el dispositivo de tanque agitado, en estos experimentos los valores de esfuerzo cortante y Ca son independientes, ya que el esfuerzo cortante se determina a partir de la caída de presión medida experimentalmente. En cualquier caso, la tendencia parece muy similar.

Esta serie de experimentos se había llevado a cabo manteniendo constante, tanto la PTM, como la  $P_d$ . En la Fig.4.54 se observa claramente que el comportamiento de las membranas de 5  $\mu\text{m}$  y de 10  $\mu\text{m}$  es diferente. Para la membrana de 5  $\mu\text{m}$ , los valores resultan similares a caudales elevados. Sin embargo, la diferencia es significativa con el caudal de 300 L/h, en el cual lo que se incrementa es la PTM. Por el contrario, con la membrana de 10  $\mu\text{m}$  apenas se nota diferencia en el comportamiento en ambas series, a pesar de la variación de PTM.

#### 4.3.4.2. Comparación con modelos de predicción del tamaño de gota

De manera análoga a como se hizo en el equipo de tanque agitado, se calcularon las diferentes fuerzas para comparar los resultados experimentales con los que se determinan a partir de modelos de predicción. Los valores de las diferentes fuerzas para ambas membranas se indican en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Valores de las distintas fuerzas en experimentos con membranas metálicas tubulares para la emulsión modelo. PTM=40 kPa

$Q_c$ (L/h)	300		450		600	
$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	5	10	5	10	5	10
$F_D$ (N)	$1.43 \times 10^{-6}$	$4.02 \times 10^{-6}$	$3.01 \times 10^{-6}$	$3.54 \times 10^{-6}$	$2.55 \times 10^{-6}$	$2.85 \times 10^{-6}$
$F_G$ (N)	$7.07 \times 10^{-8}$	$1.41 \times 10^{-7}$	$7.07 \times 10^{-8}$	$1.41 \times 10^{-7}$	$7.07 \times 10^{-8}$	$1.41 \times 10^{-7}$
$F_{ST}$ (N)	$6.85 \times 10^{-9}$	$1.63 \times 10^{-8}$	$6.72 \times 10^{-9}$	$2.48 \times 10^{-8}$	$8.93 \times 10^{-9}$	$3.37 \times 10^{-8}$
$F_{DL}$ (N)	$6.59 \times 10^{-7}$	$3.10 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-6}$	$2.56 \times 10^{-6}$	$1.57 \times 10^{-6}$	$1.86 \times 10^{-6}$
$F_B$ (N)	$3.11 \times 10^{-11}$	$3.12 \times 10^{-9}$	$3.29 \times 10^{-11}$	$8.94 \times 10^{-10}$	$1.40 \times 10^{-11}$	$3.55 \times 10^{-10}$

Si se analizan detenidamente los valores de las distintas fuerzas, se constata un cambio de tendencia en cuanto a las proporciones relativas entre todas ellas, con respecto al equipo de tanque agitado. Así, el significativo incremento del esfuerzo cortante provoca un aumento del peso relativo de  $F_{DL}$ .

Para comprobar el grado de concordancia de los resultados experimentales con las predicciones teóricas, se aplicaron los modelos de predicción de tamaño de gota ya presentados anteriormente, recordando, además, que la mayor parte de los mismos habían sido desarrollados para sistemas tubulares. El modelo de Peng, Ec. (4.25), no se aplicó en esta ocasión, ya que difiere del BRTI, Ec. (4.24), solamente en  $F_B$ , que otra vez vuelve a ser despreciable. Los resultados se muestran en la Fig.4.55.

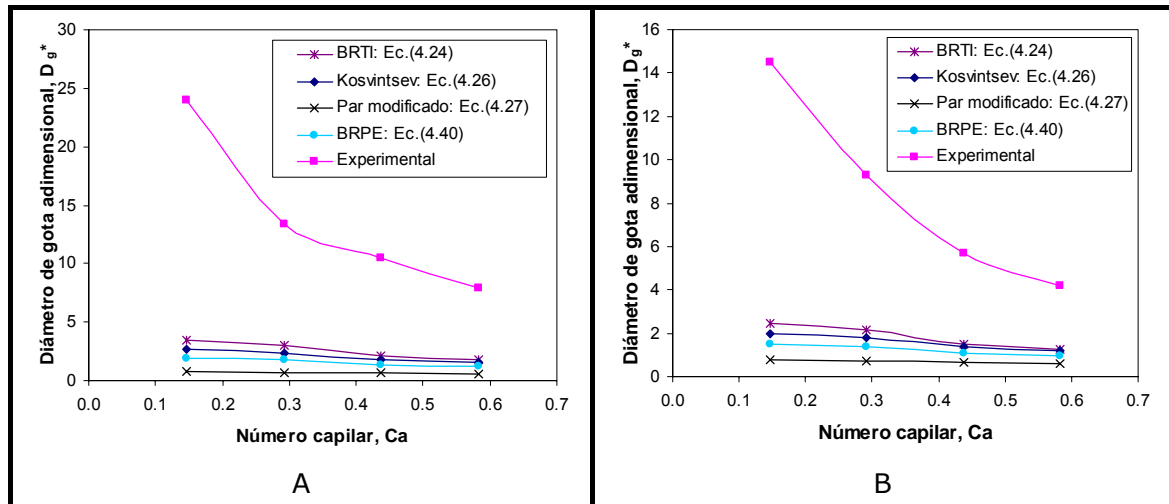


Figura 4.55. Comparación entre las estimaciones de tamaño de gota con diferentes modelos (Tabla 4.7) y datos experimentales para la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5  $\mu\text{m}$  (A) y 10  $\mu\text{m}$  (B) de tamaño de poro

A la vista de los resultados, se puede concluir que absolutamente todos los modelos subestiman el valor del tamaño de gota, lo que se puede explicar por el hecho de que los basados en el balance de fuerzas despreciaban  $F_{DL}$ . Esta fuerza

depende del esfuerzo cortante, que en el dispositivo de tanque agitado era bajo, pero en el tubular se incrementa de manera considerable, llegando a ser incluso más importante que  $F_\sigma$  y  $F_{ST}$ .

Por otro lado, estos resultados conducen a una paradoja, puesto que con un esfuerzo cortante tan elevado, las gotas deberían ser mucho más pequeñas, pero en realidad no lo son. Esto se puede explicar por el hecho de que están siendo inyectadas a una presión relativamente elevada lo que puede conducir a una situación de falta de equilibrio, para la cual el balance de fuerzas no es aplicable.

Por tanto, la mayor parte de los modelos elegidos, que describían de manera aceptable los resultados obtenidos para membranas metálicas planas, no pueden aplicarse a las membranas metálicas tubulares en estas condiciones de operación.

#### 4.3.4.3. Influencia de la presión transmembranar (PTM)

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que la PTM tiene una influencia muy escasa para la membrana de 10  $\mu\text{m}$  y un efecto mucho más acusado con la membrana de 5  $\mu\text{m}$ . Estos resultados, cuyas distribuciones se mostraban en la Fig.4.51, pueden adimensionalizarse en función de  $Eu$ , mostrándose ambos resultados en la Fig.4.56.

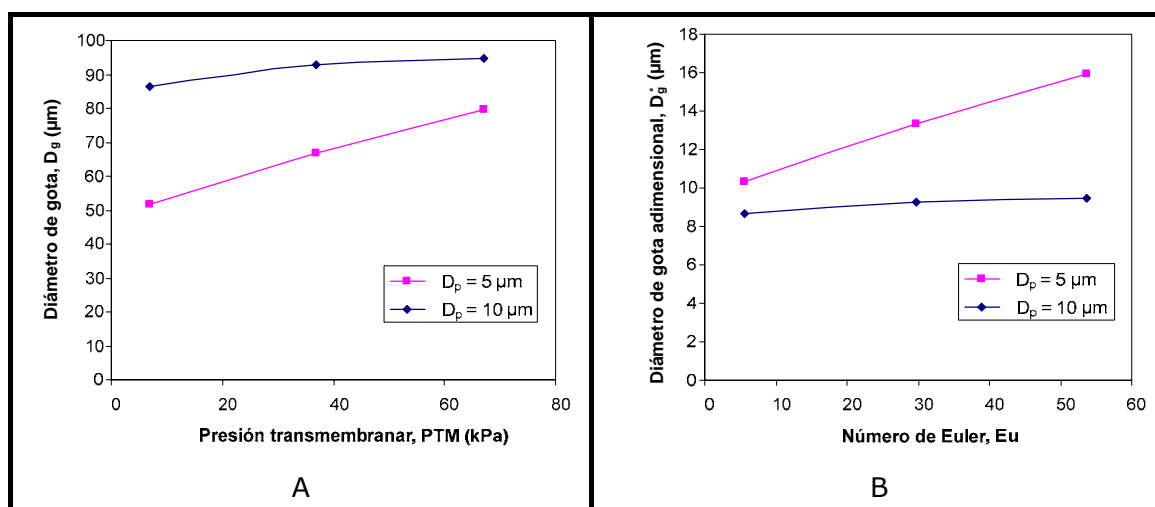


Figura 4.56. Influencia de la PTM sobre el tamaño de gota (A) y de  $Eu$  sobre el diámetro de gota adimensional (B) de la emulsión modelo preparada en un dispositivo a escala piloto con membranas metálicas tubulares de 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro

Contrasta el hecho de que una variación en la PTM implique un cambio mayor en el tamaño de gota de la membrana de 5  $\mu\text{m}$ , cuando el cambio en  $J_d$  es mucho más acusado en la membrana de 10  $\mu\text{m}$ , según las rectas mostradas en la Fig.4.52.

Sin embargo, se había observado un efecto similar en los experimentos realizados con membranas planas alimentando la FD con un recipiente presurizado,

donde la membrana de 10  $\mu\text{m}$  era menos sensible a los cambios de presión para valores altos. En ese caso, se había hallado que la formación de gotas tenía lugar por chorros. Por ese motivo, se determinó también el régimen de formación de gotas para las membranas tubulares, en las condiciones experimentales en que se llevaron a cabo los experimentos de PTM, utilizando la Ec. (4.46). Los resultados se presentan en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20. Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.46) para membranas metálicas tubulares de 5 y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro

$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$Q_c$ (L/h)	PTM (kPa)	$J_d$ (L/m <sup>2</sup> h)	$Q_{dp}$ (L/h)	$We_d$	$We_{d\ tr}$	Régimen
5	300	7	36	$4.04 \times 10^{-13}$	$2.61 \times 10^{-4}$	$2.37 \times 10^{-3}$	Gotas
5	300	37	192	$2.14 \times 10^{-12}$	$7.28 \times 10^{-3}$	$2.37 \times 10^{-3}$	Chorros
5	300	67	348	$3.87 \times 10^{-12}$	$2.39 \times 10^{-2}$	$2.37 \times 10^{-3}$	Chorros
5	150	13.5	70	$7.80 \times 10^{-13}$	$9.69 \times 10^{-4}$	$3.27 \times 10^{-3}$	Gotas
5	450	43	224	$2.48 \times 10^{-12}$	$9.83 \times 10^{-3}$	$7.92 \times 10^{-4}$	Chorros
5	600	44	229	$2.54 \times 10^{-12}$	$1.03 \times 10^{-2}$	$3.83 \times 10^{-4}$	Chorros
10	300	7	118	$1.31 \times 10^{-12}$	$3.44 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-3}$	Gotas
10	300	37	625	$6.95 \times 10^{-12}$	$9.61 \times 10^{-3}$	$1.10 \times 10^{-3}$	Chorros
10	300	67	1132	$1.26 \times 10^{-11}$	$3.15 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-3}$	Chorros
10	150	13.5	228	$2.54 \times 10^{-12}$	$1.28 \times 10^{-3}$	$1.73 \times 10^{-3}$	Gotas
10	450	43	727	$8.07 \times 10^{-12}$	$1.30 \times 10^{-2}$	$2.99 \times 10^{-4}$	Chorros
10	600	44	744	$8.26 \times 10^{-12}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$1.37 \times 10^{-4}$	Chorros

Es importante señalar que la Ec. (4.46) es una correlación, por lo que el régimen predicho para una PTM de 37 kPa ( $P_d = 50$  kPa) no tiene por qué ser necesariamente por chorros.

Se calcularon también los regímenes para otros experimentos y se encontró que la mayor parte de los programados para estudiar la influencia de  $Q_c$  se encontraban en el régimen de formación por chorros. Curiosamente, para 150 L/h, la correlación predice la formación por gotas regulares, lo que contrasta con el hecho de que las gotas formadas tengan tamaños considerablemente grandes.

En vista de que tanto la membrana de 5  $\mu\text{m}$ , como la membrana de 10  $\mu\text{m}$ , presentan comportamientos similares con respecto al régimen de formación de gotas, la mayor sensibilidad de la membrana de 5  $\mu\text{m}$  respecto a la PTM se puede deber a la mayor resistencia al flujo opuesta por la membrana. En la Tabla 4.20 se puede comprobar que la  $J_d$  para la membrana de 10  $\mu\text{m}$  es considerablemente mayor que para la de 5  $\mu\text{m}$ . Como consecuencia, la FD tiene poca dificultad para llegar a la superficie, sin haber mucha diferencia entre las tres presiones. Por el contrario, a la FD le cuesta más atravesar el poro de 5  $\mu\text{m}$ , lo que significa que la

cantidad que llega es distinta según la presión y se nota una mayor diferencia en el tamaño de gota.

#### 4.3.4.4. *Comentarios adicionales*

La principal observación que se puede hacer a la emulsificación con membranas metálicas tubulares es la variación de la DTG con el tiempo, reduciéndose el tamaño de gota y ensanchándose la distribución. La variación es más rápida y más acusada con caudales elevados de FC, lo que quizá pueda deberse a la influencia de la bomba. A pesar de tratarse de una bomba de tornillo helicoidal, la emulsión tiene que pasar por zonas donde el esfuerzo cortante afecte a las gotas. Esta hipótesis está apoyada por el hecho de que, al producirse la variación, aparecen colas en la distribución para valores pequeños del tamaño de gota.

En la membrana se generan gotas relativamente grandes (del orden de 50  $\mu\text{m}$  para la membrana de 10  $\mu\text{m}$  y de 40  $\mu\text{m}$  para la de 5  $\mu\text{m}$ ) de un líquido, que pueden experimentar deformaciones y roturas. Esta rotura de gotas actúa como un límite, ya que no se puede conocer a ciencia cierta el valor de span con caudales elevados y PTM bajas, que serían las condiciones en que tuviera lugar la formación regular de gotas y no por chorros.

En principio, parece que sí sería posible obtener gotas de tamaño más pequeño que el de las conseguidas en el tanque agitado, pero el problema es que se debe operar a una PTM baja. Por tanto, con una PTM baja, el flujo de FD es menor y no se consigue alcanzar la obscuración suficiente para medir la DTG. Se precisa esperar un tiempo más largo y, por tanto, cuando se alcanza la concentración suficiente las gotas ya se han roto.

El método de alimentación de FD está determinado por el flujo de la FC y depende de la presión a la que se encuentra el recipiente presurizado. Sería recomendable un correcto control de la presión de entrada para controlar el caudal, ya que ha de ser superior a la presión del lado de la FC, que es tanto mayor, cuanto mayor sea el caudal de la misma.

Comparando ambas membranas, se observa que se obtienen emulsiones con una DTG más estrecha con la de 5  $\mu\text{m}$ , que sería, por tanto, la más recomendable para emulsificación en un sistema tubular en flujo cruzado.

#### 4.4. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS Y TUBULARES

A pesar de las diferencias existentes en los dispositivos de emulsificación, se ha buscado representar los datos obtenidos con ambos sistemas para tratar de encontrar un nexo de unión en cuanto a resultados, es decir, un parámetro clave que permita predecir el tamaño de gota obtenido, independientemente del tipo de sistema elegido, principalmente a partir de parámetros adimensionales.

Esta tarea resulta especialmente difícil, fundamentalmente porque la forma de definir los números adimensionales no es la misma en el tanque agitado y en el dispositivo tubular. En este sentido y para que ambos datos sean comparables, se utilizaron los valores de tamaños de gota obtenidos a una PTM de 40 kPa en el tubular y de 40 kPa de presión de entrada en el dispositivo de membranas planas, ya que la presión de la columna de líquido no es muy elevada.

Teniendo en cuenta los números adimensionales que se han utilizado para explicar los datos en los anteriores apartados, se ha representado el diámetro de gota adimensional frente a los números  $Ca$  y  $Eu$ , mostrándose los resultados en la Fig.4.57. En este análisis comparativo, no se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos con las membranas tubulares a  $Q_c = 150$  L/h, ya que el régimen de flujo no llega a ser turbulento y la comparación no resulta posible.

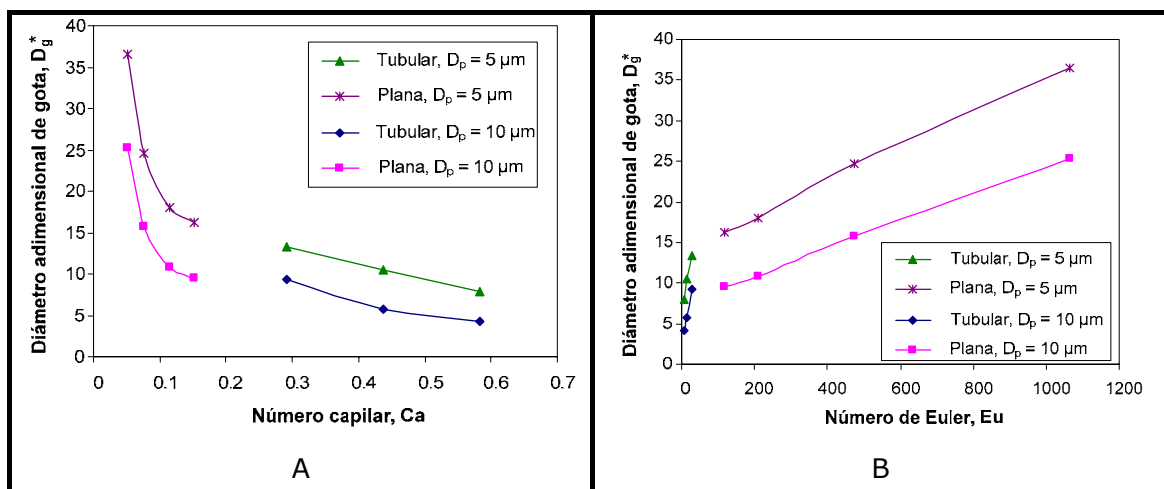


Figura 4.57. Influencia del número capilar (A) y del número de Euler (B) sobre el diámetro de gota adimensional de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas de 5 µm y 10 µm de tamaño de poro en los dispositivos de emulsificación tubular y de tanque agitado

En la Fig.4.57A, se observa que, a pesar de que están definidos de distinta manera, el diámetro de gota sigue una tendencia similar con respecto al número capilar. Sin embargo, la discrepancia es más acusada, cuando los datos se representan con respecto al número de Euler, entre otros motivos porque el término de velocidad, que es el que difiere en ambas definiciones se encuentra elevado al cuadrado.

Por otro lado,  $Eu$  depende también de la PTM, que afecta de distinta manera a una y otra membrana, ya que teniendo ambas la misma porosidad, el área en la tubular es mucho mayor, con lo que se espera que la velocidad en los poros sea menor. Este detalle no afecta a  $Ca$ , ya que no tiene en cuenta la velocidad en los poros.

Si lo que se analiza son las DTGs, se obtiene que, con la membrana tubular, las gotas obtenidas son de menor tamaño, aunque presentan, en general, una DTG más ancha y que varía con el tiempo. En la Fig.4.58, se pueden ver las distribuciones obtenidas con membranas de 5 y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, para los dispositivos tubular y plano, a una PTM en ambos de 40 kPa.

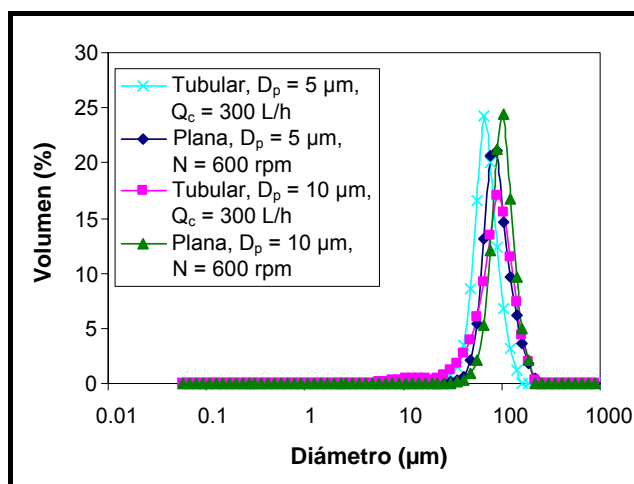


Figura 4.58. DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas metálicas planas y tubulares a una PTM de 40 kPa.  $D_i = 0.06$  m,  $D_i/D_T = 0.5$ ,  $H/D_T = 1.0$

En este caso particular, se observa que la membrana de 5  $\mu\text{m}$  proporciona gotas más pequeñas y con una DTG más estrecha. Sin embargo, debido a la acción de la bomba esta distribución es efímera y se irá ensanchando con el tiempo. Por tanto, si fuera posible disponer de una bomba que proporcionara un caudal de 300 L/h pero que no dañara las gotas obtenidas, el dispositivo tubular sería más adecuado, tanto en términos de tamaño, como de span. En el caso de la membrana de 10  $\mu\text{m}$ , la diferencia en cuanto al tamaño de gota no es tan acusada (en parte porque la velocidad en el poro no es tan elevada como en la de 5  $\mu\text{m}$ ) y, además, la DTG es más ancha para el dispositivo tubular.

Por tanto, para membranas de tamaños de poro grandes, el dispositivo de tanque agitado resulta más adecuado que el tubular, aunque cuanto menor sea el tamaño de poro, para la misma PTM, es más adecuado el tubular (al menos con las áreas activas utilizadas en los experimentos).

Asimismo, con vistas al paso de escala para membranas de  $D_p \leq 5$   $\mu\text{m}$ , donde la resistencia al flujo llega a ser importante, resulta más recomendable el dispositivo tubular, ya que permite regular más fácilmente la PTM con un recipiente presurizado, disminuyendo de manera relativa debido a la presión de la FC.



Además, manteniendo constante el flujo de FD, el tamaño de gota adimensional obtenido con membranas planas en tanque agitado es tanto mayor, cuanto menor es el tamaño de poro, como se observa en la Fig.4.59.

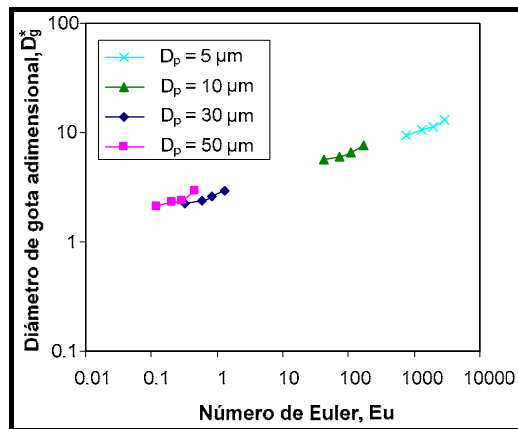


Figura 4.59. Influencia del número de Euler sobre el diámetro de gota adimensional en emulsificación con membranas metálicas planas en el dispositivo de tanque agitado.  $H/D_T = 1.0$ ,  $D_i/D_T = 0.5$ , con la emulsión modelo y  $J_d = 34 \text{ L/m}^2\text{h}$

Por otro lado, en los experimentos con membranas tubulares, se ha visto que a las DTGs obtenidas con la membrana de  $5 \mu\text{m}$  les afecta menos la rotura en la bomba que a las de la membrana de  $10 \mu\text{m}$ , lo que sugiere que, para tamaños de poro inferiores, el dispositivo tubular puede ser más adecuado.

Se ha comprobado cuáles son los límites de las membranas metálicas plana y tubular. En el caso de la membrana plana, el límite está marcado por las proporciones geométricas, especialmente por la influencia de la altura de FC sobre la membrana, aunque también se ve afectado por el método de alimentación. En este sentido, se vio que la bomba peristáltica permitía obtener gotas de pequeño tamaño, pero necesitaba bastante tiempo. Al tratar de aumentar el flujo de FD, se comprobó que el tamaño de gota aumentaba y que la DTG resultaba más ancha, muy probablemente por el régimen de formación de gotas por chorros.

En cuanto a la membrana tubular, las limitaciones se deben a parámetros de equipo, en este caso a la bomba, que son más difíciles de solucionar, especialmente cuando el equipo es a escala piloto. Aunque, sin duda, la principal limitación de las membranas metálicas es el propio tamaño de poro disponible en el mercado, lo que termina estableciendo una barrera inferior del orden de  $35\text{-}40 \mu\text{m}$ , que resulta muy difícil rebajar.

#### 4.5. COMPARACIÓN ENTRE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS PLANAS Y CON UN HOMOGENEIZADOR TIPO ROTOR-ESTATOR

El objetivo principal de la emulsificación con membranas es la obtención de emulsiones, cuya DTG sea estrecha. Para comparar la operación, se han seleccionado las condiciones ( $D_p$ ,  $N$ , parámetros geométricos) que proporcionan un tamaño de gota similar al de la emulsión obtenida con el procedimiento descrito por Zhang *et al* en 2008. En este caso, ha sido la membrana de  $5 \mu\text{m}$  a  $N = 600 \text{ rpm}$ , alimentando la FD con bomba peristáltica. El resultado se muestra en la Fig.4.60.

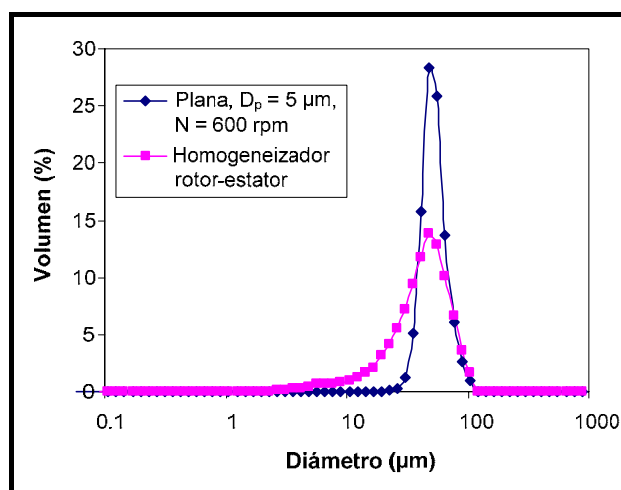


Figura 4.60. DTGs de la emulsión modelo preparada con un homogeneizador rotor-estator y con una membrana metálica plana de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de poro.  $D_i=0.06 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$ ,  $D_i/D_T = 0.5$  y  $N=600 \text{ rpm}$

La emulsión preparada con la membrana presenta una DTG mucho más estrecha, aun siendo el homogeneizador tipo rotor-estator un dispositivo diseñado para la preparación de emulsiones. En este sentido, la emulsificación con membranas metálicas presenta una ventaja considerable con respecto al homogeneizador, ya que la distribución es más estrecha. Además, para tamaños de gota como los indicados en la Fig.4.60 y mayores, la emulsificación con membranas metálicas planas presenta una ventaja adicional, como es su facilidad para el paso de escala, a diferencia del sistema rotor-estator, donde una variación de tamaño supone un cambio en el protocolo de preparación (tiempo y velocidad).

#### 4.6. CONCLUSIONES

Utilizando membranas metálicas se pueden obtener emulsiones con tamaño medio de gota superior a  $35 \mu\text{m}$  y una DTG estrecha, teniendo lugar la formación de gotas mediante el mecanismo de esfuerzo cortante. El span es menor para membranas planas (valores entre 0.5 y 0.7), que para membranas tubulares (valores entre 0.7 y 1.3).

Los dispositivos de emulsificación con membranas metálicas son versátiles, ya que es posible controlar el tamaño de gota modificando el esfuerzo cortante y la densidad de flujo de FD. El esfuerzo cortante se puede variar actuando sobre la velocidad de agitación, en dispositivos de tanque agitado, y sobre el caudal de FC, en dispositivos tubulares de flujo cruzado. No es recomendable regularlo mediante la viscosidad de la FC, ya que puede dar lugar a problemas en la difusión del tensioactivo, obteniéndose gotas de tamaño mayor al esperado. Por su parte, el flujo de FD determina el régimen de formación de gotas, siendo el de gotas regulares el más recomendable, debido a su potencial para el control del tamaño de gota.

La emulsificación con membranas metálicas puede describirse a través del análisis dimensional, siendo el número adimensional capilar ( $Ca$ ) y el de Euler ( $Eu$ ) los más importantes, ya que para una misma formulación están relacionados con el esfuerzo cortante y el flujo de FD. Se proponen correlaciones que relacionan el diámetro de gota adimensional con el número de Euler. Por su parte, se ha encontrado que los modelos de estimación de tamaños de gota propuestos en la bibliografía dependen en gran medida de parámetros teóricos y de la definición del esfuerzo cortante. También se ha demostrado que están condicionados por el flujo de FD, ya que subestiman el tamaño de gota para emulsificación con membranas tubulares.

Las proporciones geométricas en el dispositivo de tanque agitado tienen gran influencia en los resultados obtenidos en emulsificación con membranas metálicas planas, en especial la altura de líquido que está relacionada con la formación del vórtice. En general, se considera que para una operación adecuada la superficie del rodete ha de encontrarse sumergida en la FC para poder transmitir al fluido toda su potencia. El uso de placas deflectoras para evitar el vórtice no supone ninguna ventaja, por lo que es necesaria una solución de compromiso para encontrar las proporciones geométricas adecuadas. La formación del vórtice limita, en cierta manera, el intervalo de tamaños de gota que se pueden obtener mediante emulsificación con membranas planas en tanque agitado.

La velocidad terminal del agitador es el parámetro clave para el paso de escala en emulsificación con membranas metálicas planas en tanque agitado, ya que se obtienen las mismas DTGs en tanques geoméricamente semejantes y de diferentes tamaños. La velocidad terminal aparece de manera implícita en  $Ca$  y  $Eu$ . No obstante, este criterio de paso de escala puede variar, si se utilizan fases continuas de elevada viscosidad en las que existan efectos difusionales, para las cuales el criterio del coeficiente de transferencia de materia resulta el más adecuado para el paso de escala.

Las emulsiones preparadas con membranas metálicas tubulares presentan un tamaño de gota menor, que las obtenidas con membranas metálicas planas debido al mayor esfuerzo cortante. Sin embargo, el principal problema es que la bomba ocasiona la rotura de las gotas, dando lugar a un ensanchamiento de la DTG

con el tiempo, aunque este comportamiento no se observa con gotas de tamaños inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Estas circunstancias hacen que no se pueda disminuir el flujo de FD, lo que actúa como un factor limitante que impide la obtención de gotas de tamaños inferiores a 35  $\mu\text{m}$ , en las condiciones estudiadas. Siempre que se pudiera disponer de una bomba que no dañase las gotas, las membranas metálicas tubulares serían adecuadas para producir emulsiones monodispersas, con una concentración de FD elevada y en un periodo de tiempo relativamente corto.

# CAPÍTULO 5

## EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS CERÁMICAS

5.1.	INTRODUCCIÓN.....	165
5.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	167
5.2.1.	Membranas cerámicas de microfiltración (MF).....	167
5.2.2.	Emulsión.....	170
5.2.3.	Métodos.....	170
5.2.3.1.	<i>Determinación de propiedades</i> .....	170
5.2.3.2.	<i>Procedimiento experimental</i> .....	170
5.2.3.3.	<i>Protocolo de lavado</i> .....	171
5.2.3.4.	<i>Tratamiento previo de la membrana</i> .....	172
5.3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	173
5.3.1.	Condiciones de operación.....	173
5.3.2.	Influencia del protocolo de lavado.....	175
5.3.3.	Influencia del tratamiento previo de la membrana.....	179
5.3.4.	Influencia del caudal de fase continua.....	180
5.3.4.1.	<i>Presión de alimentación de fase dispersa constante</i> .....	181
5.3.4.2.	<i>Presión transmembrana constante</i> .....	181
5.3.5.	Influencia de la alimentación de fase dispersa.....	182
5.3.6.	Variación con el tiempo de la DTG.....	185
5.3.7.	Influencia de la viscosidad de la fase continua.....	189
5.3.8.	Estabilidad de emulsiones preparadas con membranas cerámicas.....	190
5.4.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	192
5.4.1.	Modelos de resistencia hidráulica.....	192
5.4.2.	Modelos de activación de poros.....	194
5.4.3.	Influencia del protocolo de lavado y del tratamiento previo.....	197
5.4.4.	Influencia del caudal de fase continua.....	198
5.4.5.	Influencia de la alimentación de fase dispersa.....	200
5.4.6.	Variación de la DTG con el tiempo y la viscosidad de la fase continua.....	203
5.4.7.	Influencia del tamaño de poro.....	203
5.4.8.	Estudio de la estabilidad.....	205

5.5.	COMPARACIÓN CON OTROS DISPOSITIVOS DE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS CERÁMICAS.....	211
5.5.1.	Dispositivo de tanque agitado con membranas planas.....	211
5.5.2.	Membranas SPG tubulares.....	213
5.6.	CONCLUSIONES.....	216

## 5.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 4, se han presentado los resultados obtenidos en el estudio de la emulsificación con membranas metálicas, tanto planas como tubulares. La existencia de un tamaño de poro mínimo para este tipo de membranas implicaba un límite inferior, que no permitía obtener emulsiones con gotas más pequeñas.

Por tanto, para producir emulsiones con tamaños de gota inferiores a 40  $\mu\text{m}$ , se decidió utilizar membranas con tamaños de poro inferiores a 5  $\mu\text{m}$ , lo que se podía conseguir empleando materiales cerámicos. El estudio se centró en membranas con formato tubular, ya que al ser mayor el esfuerzo cortante en el dispositivo tubular que en el de tanque agitado, se podrían obtener gotas de menor tamaño, las cuales se verían afectadas en mucha menor medida por la bomba con la que se impulsaba la fase continua, que las gotas más grandes generadas con las membranas metálicas.

Unas membranas de material cerámico muy utilizadas en emulsificación son las de tipo SPG, que ya fueron descritas en el Capítulo 3 y cuyo tamaño de poro nominal se encuentra comprendido en el intervalo 0.2-20  $\mu\text{m}$  [Vladisavljevic *et al*, 2005], las cuales presentan además una distribución de poros muy uniforme.

Este tipo de membranas se ha estudiado y caracterizado ampliamente, como lo demuestra el elevado número de trabajos en la bibliografía [Vladisavljevic & Schubert, 2002; Yasuno *et al*, 2002; Vladisavljevic & Schubert, 2003; Vladisavljevic *et al*, 2005; Vladisavljevic *et al*, 2007], en los que se ha demostrado su viabilidad para preparar emulsiones con DTGs muy estrechas [Kato *et al*, 1996].

Las membranas SPG pueden fabricarse en formato plano o tubular y se suministran generalmente junto a equipos de emulsificación comerciales específicos para ellas. Sin embargo, las membranas SPG presentan como principal inconveniente su disponibilidad logística (se fabrican con materiales volcánicos y solamente en Japón), lo que incrementa su coste. Por ejemplo, una membrana con 10 mm de diámetro externo y 0.25 m de longitud tiene un coste en origen de 18000 ¥ (170 €). Si se añaden los costes de transporte, se estima que el precio final es del orden de 7 €/cm [Maeda, 2010]. Asimismo, las membranas SPG debido a su escaso espesor (1 mm) ofrecen una resistencia mecánica limitada.

Por todo ello, en este trabajo se decidió utilizar membranas cerámicas de microfiltración (MF), de más fácil disponibilidad, mayor resistencia mecánica y menor coste, unos 3 €/cm.

Las membranas cerámicas de MF suelen estar fabricadas con óxidos metálicos y presentan la estructura de un lecho de partículas inorgánicas sinterizadas, cuyos poros corresponden a los intersticios entre las mismas. En función de la morfología de los poros, las membranas presentan diferentes

estructuras internas. De esta manera, su estructura es homogénea, si los poros son cilíndricos, aunque lo más habitual es que la estructura del poro sea más o menos heterogénea [Noble & Stern, 1995]. En cualquier caso, en función de la distribución de los poros, pueden existir dos estructuras:

- *Estructura simétrica.* La distribución de poros es la misma o similar a lo largo de todo el espesor de la membrana. Este es el tipo de estructura que suelen presentar las membranas SPG.
- *Estructura asimétrica.* La distribución de poros no es igual a lo largo del espesor de la membrana, lo que es una consecuencia de la deposición en el proceso de fabricación de distintas capas, generalmente de tamaño de partícula decreciente. Las membranas cerámicas de MF suelen ser asimétricas, estando formadas por un soporte y una capa activa.

El soporte, con un espesor de varios milímetros, tiene poros de gran tamaño y confiere a la membrana su resistencia mecánica, además de facilitar su procesado y manipulación. El soporte debe tener una resistencia al flujo baja, una resistencia a la compresión adecuada y ser químicamente inerte [Noble & Stern, 1995]. Además, la capa activa, con un espesor inferior al del soporte, actúa como filtro y tiene poros más pequeños con una distribución más homogénea. Los poros de la capa activa son los que actúan como tamiz de las partículas o moléculas en MF, cuando la alimentación a tratar incide sobre ella, dejando pasar el permeado a su través. En membranas tubulares de MF la capa activa se encuentra en la superficie interior del canal o canales y el permeado fluye desde la capa activa hacia el soporte.

Las membranas cerámicas de MF están diseñadas para el flujo de líquidos de baja viscosidad a su través, que se alimentan por el lado de la capa activa y atraviesan los macroporos del soporte. Sin embargo, en emulsificación con membranas el líquido (FD) incide sobre el soporte y atraviesa toda la membrana, saliendo a través de los poros de la capa activa.

A diferencia de las membranas metálicas y las membranas SPG, la complejidad de las membranas cerámicas de MF hace que su comportamiento sea más difícil de predecir y modelizar. Asimismo, los poros de las membranas cerámicas de MF, debido a su tamaño y geometría, muy distintos de los de las membranas metálicas, tienen un comportamiento más complejo, lo que hace que la activación de poros juegue un papel importante en la formación de gotas.

La bibliografía de emulsificación con membranas se puede dividir entre los trabajos que estudian la influencia de los parámetros de operación y composición [Schröder *et al*, 1998; Williams *et al*, 1998; Schröder & Schubert, 1999; Joscelyne & Trägårdh, 1999; Lepercq-Bost *et al*, 2008; Yuan *et al*, 2008; Yuan *et al*, 2009c] y los que se centran en aplicaciones específicas [Charcosset & Fessi, 2006; Limayem *et al*, 2006; Sheibat *et al*, 2008; De los Reyes & Charcosset, 2010]. Diversos



autores [Schröder *et al*, 1998; Peng & Williams, 1998; Rayner & Trägårdh, 2002; Vladislavljevic & Schubert, 2002; Rayner *et al*, 2005; Lepercq-Bost *et al*, 2008; Gijbsbertsen-Abrahamse *et al*, 2004] han tratado de modelizar la formación de gotas para predecir el tamaño, basándose en balances de fuerzas y pares de fuerza, en fenómenos de difusión y en resistencia al flujo de la membrana.

## 5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.2.1. Membranas cerámicas de microfiltración (MF)

Se han utilizado membranas comerciales de microfiltración tubulares fabricadas en  $ZrO_2$  y con soporte de  $TiO_2$  (Inside-Céram, TAMI, Francia). Son membranas de un solo canal interior, con las dimensiones indicadas en la Tabla 5.1. En la Fig.5.1 se muestra una fotografía de las mismas.

Tabla 5.1. Dimensiones de las membranas comerciales de MF utilizadas en emulsificación

Diámetro interno (m)	0.006
Diámetro externo (m)	0.01
Longitud (m)	0.25
Área activa ( $m^2$ )	$5.65 \times 10^{-6}$

La membrana es longitudinalmente uniforme, a diferencia de las membranas metálicas tubulares cuyos extremos estaban fabricados de otro material. No obstante, debido a la geometría del módulo, no se encuentra activa toda la membrana, sino aquella zona central en contacto con la FD (unos 20 cm de longitud), que no se encuentra sellada por las juntas.

Se han seleccionado tres tamaños de poro (0.45, 0.80 y 1.4  $\mu m$ ) para evaluar el efecto de este parámetro sobre el tamaño de gota de la emulsión.

La porosidad especificada por el fabricante es de 0.25 y, como se puede observar en la Fig.5.2, se trata de membranas asimétricas con soporte y capa activa.

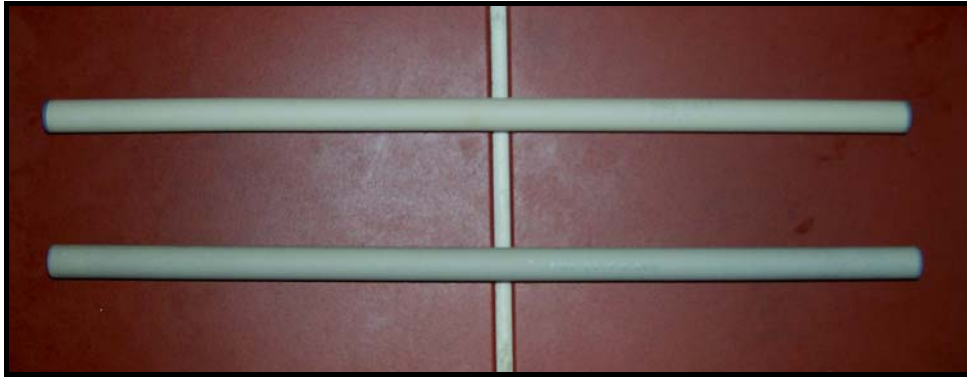


Figura 5.1. Fotografía de dos membranas tubulares cerámicas utilizadas para emulsificación en flujo cruzado

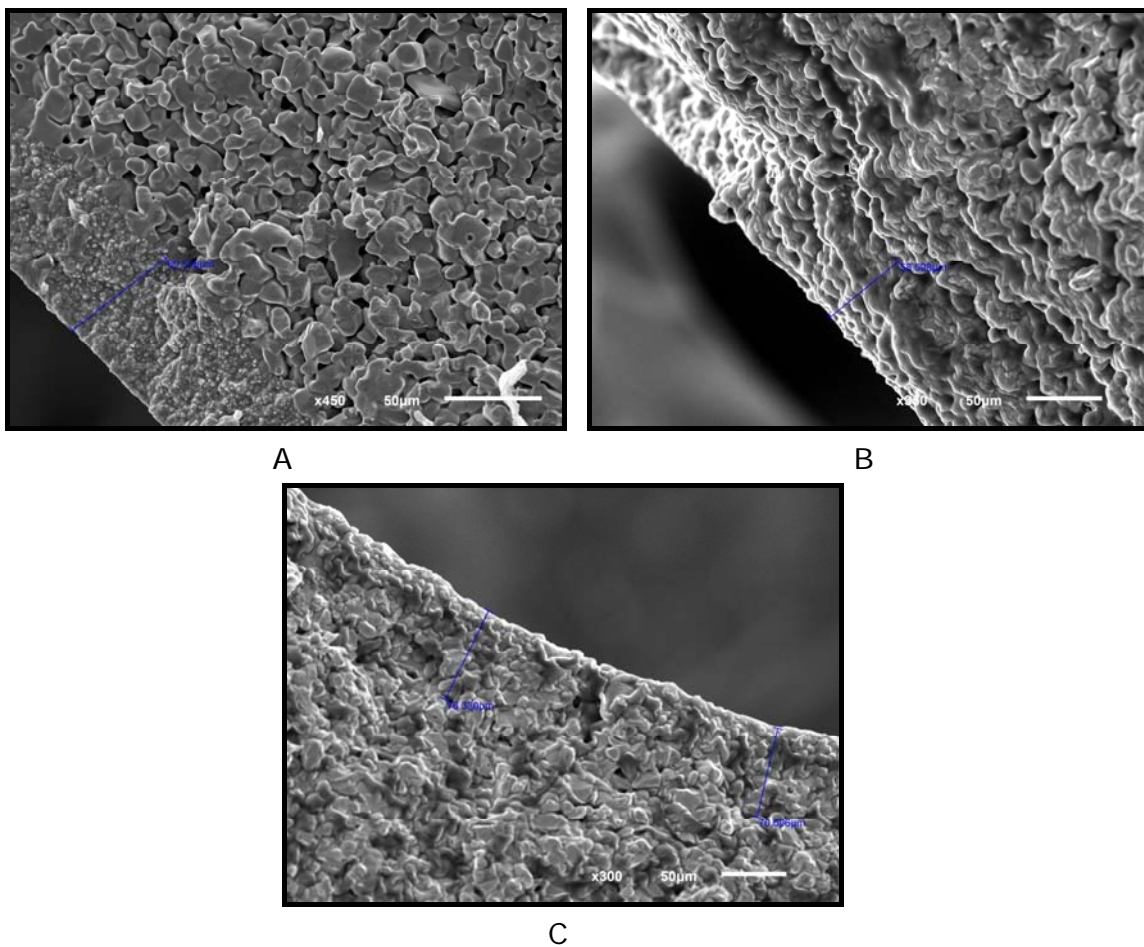


Figura 5.2. Fotografías SEM del corte transversal de membranas tubulares cerámicas con distinto tamaño de poro. (A) 0.45 μm, (B) 0.80 μm y (C) 1.4 μm

Las membranas nuevas se caracterizaron mediante flujo al agua para calcular su resistencia hidráulica. Para ello, se hacía permear agua destilada a diferentes valores de PTM, correspondientes a distintos caudales, y se determinaba por pesada el flujo de permeado. En el intervalo de PTM utilizado, la relación con la densidad de flujo ( $J_w$ ) es lineal, como se observa en la Fig.5.3.

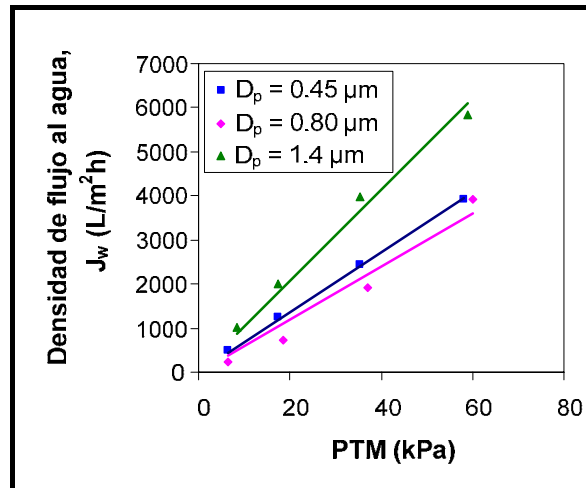


Figura 5.3. Variación de la densidad de flujo al agua con la PTM para las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación

La resistencia hidráulica se calculó mediante la ecuación de Darcy, expresada por la Ec. (3.6). En la Tabla 5.2 y a modo de resumen, se indican los valores del espesor de la capa activa ( $\delta_{ca}$ ) y de la resistencia hidráulica ( $R_m$ ) para las tres membranas nuevas.

Tabla 5.2. Características de las membranas comerciales de MF utilizadas en emulsificación

$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\delta_{ca}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_m$ ( $\text{m}^{-1}$ )
0.45	60	$5.94 \times 10^{10}$
0.80	60	$6.74 \times 10^{10}$
1.4	70	$3.90 \times 10^{10}$

El equipo de emulsificación utilizado, mostrado en la Fig.5.4, es el ya descrito en el Capítulo 4 para membranas metálicas tubulares.



Figura 5.4. Fotografía del equipo de emulsificación a escala piloto

## **5.2.2. Emulsión**

Las emulsiones se prepararon empleando la misma formulación que para las membranas metálicas: aceite de oliva virgen extra como FD y una disolución de tensioactivo no iónico Tween 20<sup>®</sup> al 2% en peso en agua destilada con 0.01% en peso de CMCNa como FC. La emulsión con dicha composición se designará como emulsión modelo.

## **5.2.3. Métodos**

### **5.2.3.1. *Determinación de propiedades***

La DTG de las emulsiones se determinó mediante difracción de radiación láser con el equipo Malvern Mastersizer S de banco largo (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), siguiendo el protocolo de medida explicado en el Capítulo 2.

La estabilidad de las emulsiones se obtuvo con el equipo Turbiscan, cuyo fundamento de operación se describió en el Capítulo 2. Para ello, se utilizan celdas comerciales que se llenan hasta una altura de unos 40 mm. Posteriormente, se cierra la celda con un tapón etiquetado y se introduce en la estación de envejecimiento. Mediante el software del equipo, se programa el tiempo y frecuencia de las medidas ópticas, que en este caso corresponden a una periodicidad de dos horas en un intervalo de dos días, obteniéndose los perfiles de transmisión y retrodispersión correspondientes.

La densidad de flujo de FD se calculó a partir de la determinación de materia seca, de manera análoga a la ya descrita para las membranas metálicas tubulares.

### **5.2.3.2. *Procedimiento experimental***

Una vez extraída la membrana de la disolución de FC en la que se encuentra sumergida, se coloca dentro del módulo, de manera análoga a las membranas metálicas tubulares, y se conecta al circuito.

Posteriormente, se conecta el módulo a la línea de FD y se llena la cámara situada entre el módulo y la parte exterior de la membrana, para lo cual se abre la válvula de purga y se alimenta FD hasta que se observe su salida por dicha válvula. Esta variación, con respecto al procedimiento indicado para las membranas metálicas, se justifica porque los poros son más pequeños y no existe riesgo de que la FD pase su través, en ausencia de FC y estando el módulo abierto a la atmósfera.

Una vez llena la cámara, se cierran la válvula del recipiente presurizado y la de purga. A partir de ahí, el procedimiento es análogo al descrito en el Capítulo 4 para membranas metálicas, aunque ahora la FD se inyecta durante el tiempo que

se estime necesario, siendo el tiempo mínimo aquel que permite obtener una concentración, cuya turbidez permita la determinación de la DTG. Este tiempo puede variar en función de la membrana, de la presión de alimentación de FD ( $P_d$ ) y del caudal de FC, que a su vez determina la presión de la FC a la entrada ( $P_{c1}$ ) y a la salida de la membrana ( $P_{c2}$ ).

Al final del experimento o a lo largo del mismo, se determina la DTG de las emulsiones. También se evalúa la estabilidad de la emulsión final, mediante su monitorización con el equipo Turbiscan. Una vez finalizado el experimento y desconectada la línea de FD, la membrana y el circuito se someten a un protocolo de lavado, tras el cual la membrana se extrae del módulo y se sumerge en FC hasta el siguiente experimento.

### 5.2.3.3. Protocolo de lavado

Durante la realización de los experimentos, se ensayaron diferentes protocolos de lavado para las membranas. El criterio elegido a la hora de determinar el más adecuado era que la DTG de la emulsión obtenida con la membrana lavada fuera la misma, o muy similar, a la obtenida con la membrana nueva. Se utilizaron los tres protocolos de lavado descritos de manera resumida en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. *Protocolos de lavado de membranas cerámicas utilizados en los distintos experimentos de emulsificación*

Protocolo	Etapas
1	1- Eliminación de los restos de emulsión con agua de red. 2- Lavado con disolución de detergente neutro Ultrasil 53 (1.5% peso), operando en circuito cerrado durante 60 minutos y con un caudal de 600 L/h. 3- Aclarado de los restos de detergente.
2	1- Enjuagado directo de la membrana con agua destilada varias veces. 2- Inmersión final en FC.
3	1- Eliminación de los restos de emulsión con agua de red. 2- Lavado con disolución de detergente alcalino Ultrasil 10 (0.5% peso) a 40°C, operando en circuito cerrado durante 30 minutos y con un caudal de 600 L/h. 3- Aclarado de los restos de detergente con agua de red. 4- Aclarado final con agua destilada. 5- Inmersión final en FC.

El Protocolo 1 se utilizó en los experimentos iniciales, que se llevaron a cabo con una membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ . Consta de una etapa de eliminación de los restos de emulsión del circuito para evitar una acumulación de gotas de la misma, que provoque ensuciamiento de la superficie de la membrana. Asimismo, esta etapa inicial ayuda a la penetración de agua en los poros de la membrana, de forma que

provoque la simultánea salida de la FD que los impregna. Posteriormente, se hace circular la disolución de detergente neutro para el lavado de las membranas y, finalmente, se aclaran los restos de detergente, lo que se puede observar visualmente por la presencia de espuma en el agua. Se considera que se ha eliminado el detergente, cuando ya no se aprecian restos de espuma, lo que se produce después de al menos cuatro o cinco ciclos de lavado. En el Protocolo 1 la membrana permanece en todo momento en el interior del módulo de emulsificación y todas las etapas se llevan a cabo utilizando agua de red.

El Protocolo 2 se aplicó para evitar la posible interferencia del detergente en los resultados de emulsificación y se debe considerar como un tratamiento previo de la membrana, ya que no es un lavado propiamente dicho. Al finalizar el experimento de emulsificación, la membrana se extrae del módulo, se enjuaga de manera superficial con agua destilada y se sumerge en una probeta con agua destilada. De esta manera, los restos de emulsión van saliendo de los poros y se transfieren al agua, que debe sustituirse varias veces, hasta que no se observe la presencia de más residuos. Finalmente, la membrana se introduce en FC. No obstante, el circuito también se lava siguiendo un protocolo similar al indicado con membranas tubulares metálicas.

Tras los resultados obtenidos con los procedimientos anteriores, que se explicarán con detalle más adelante, se decidió modificar el protocolo de lavado. El Protocolo 3 es la adaptación al equipo piloto tubular de un protocolo de limpieza optimizado, descrito por Matos *et al*, 2011b, para membranas cerámicas planas utilizadas en emulsificación. En primer lugar, se hace circular agua de red, eliminando los restos de emulsión en el circuito de manera análoga al Protocolo 1. La etapa de lavado tiene lugar con detergente alcalino y en menor concentración que en el Protocolo 1, ya que se emplea un 0.5% del mismo disuelto en agua caliente, que se hace circular en circuito cerrado durante 30 minutos a 600 L/h (presión de entrada entre 73 y 40 kPa), con lo que facilita su circulación a través de la membrana. Posteriormente, se aclaran los restos de detergente de manera análoga al Protocolo 1. Finalmente, se hace permear agua destilada, para evitar una posible interacción de iones con la superficie de la membrana. Siguiendo este protocolo de lavado, se observó una importante reproducibilidad de los resultados obtenidos, incluso después de varios ciclos de lavado, por lo que es el que se utilizó en el resto de los experimentos.

#### 5.2.3.4. Tratamiento previo de la membrana

De los protocolos de lavado descritos con anterioridad, se derivan tres tipos de tratamientos previos. El primero de ellos corresponde al Protocolo 1 de lavado, en el que la membrana se dejaba en el módulo tras el lavado, sin llegar a sacarla ni sumergirla en FC. Esto podría dar lugar al secado de los poros de la membrana o la presencia de agua en los mismos.

Con los Protocolos 2 y 3, como es necesario extraer la membrana para sumergirla en FC tras el lavado, existen dos opciones para el tratamiento previo de la membrana:

- *Poros secos*. En este caso, tras mantener la membrana sumergida en FC, se seca con aire comprimido la parte externa de la membrana antes del experimento, con el objetivo de facilitar la entrada de la FD en los macroporos del soporte. La superficie interior de la membrana, correspondiente a la capa activa, se moja con FC.
- *Poros mojados con FC*. En este caso, la membrana se instala en el módulo recién extraída de la FC, con los poros mojados.

En los experimentos realizados utilizando el Protocolo 2 de lavado se optó principalmente por el secado previo de la parte externa, mientras que con el Protocolo 3, que fue el adoptado finalmente, se utilizaron ambas opciones hasta encontrar la óptima.

### **5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

#### **5.3.1. Condiciones de operación**

El principal objetivo de esta parte del trabajo era determinar los parámetros que influyen sobre la DTG de las emulsiones preparadas con membranas tubulares cerámicas. De esta manera, partiendo de la emulsión modelo, se determinaron las condiciones óptimas de operación, que permitiesen preparar emulsiones monodispersas con tamaño de gota y valor de span lo más bajos posibles.

De manera análoga a los experimentos con membranas tubulares metálicas, se estudiaron los parámetros de operación típicos para poder controlar el tamaño de gota de las emulsiones: esfuerzo cortante, expresado como caudal de FC, y caudal de alimentación de FD (PTM), además de la viscosidad de la FC (concentración de CMCNa). No obstante, desde un principio se observaba que el comportamiento de las membranas cerámicas era más complejo que el de las metálicas, ya que existían otros parámetros de operación, que podían alterar por completo la DTG de la emulsión obtenida, como por ejemplo los protocolos de lavado anteriormente descritos.

En primer lugar, se buscó determinar la influencia del caudal de FC ( $Q_c$ ) sobre el tamaño de gota, manteniendo constante  $P_d$  en 100 kPa. Los caudales estudiados se indican en la Tabla 5.4, junto con las presiones de la FC a la entrada ( $P_{c1}$ ) y a la salida de la membrana ( $P_{c2}$ ), en el intervalo proporcionado por la bomba.

Tabla 5.4. Valores de PTM para los distintos caudales de FC utilizados en los experimentos de emulsificación con membranas cerámicas tubulares

$Q_c$ (L/h)	$P_{c1}$ (kPa)	$P_{c2}$ (kPa)	PTM $P_d = 100$ kPa
150	0.11	0.08	0.90
300	0.22	0.12	0.83
450	0.52	0.25	0.61
600	0.77	0.39	0.42

Los primeros ensayos se llevaron a cabo con una membrana de  $0.80 \mu\text{m}$ , programando dos series de experimentos con las condiciones indicadas en la Tabla 5.4. A la vista de los resultados, se comprobó la importancia del protocolo de lavado y se procedió a utilizar el Protocolo 2. Después de varias pruebas con las membranas de  $0.45$ ,  $1.4 \mu\text{m}$  y una nueva de  $0.80 \mu\text{m}$ , se seleccionó finalmente el Protocolo 3.

Posteriormente, se constató que el tratamiento de la membrana previo a su uso también tenía influencia en la DTG, ya que se obtenían emulsiones diferentes, si la membrana se sumergía previamente en FC o si no se hacía. Una vez optimizados el protocolo de lavado y el tratamiento previo, se estudiaron los parámetros de operación típicos (esfuerzo cortante, PTM y  $P_d$ ) y se analizó el comportamiento de la membrana con el tiempo, mediante experimentos de larga duración.

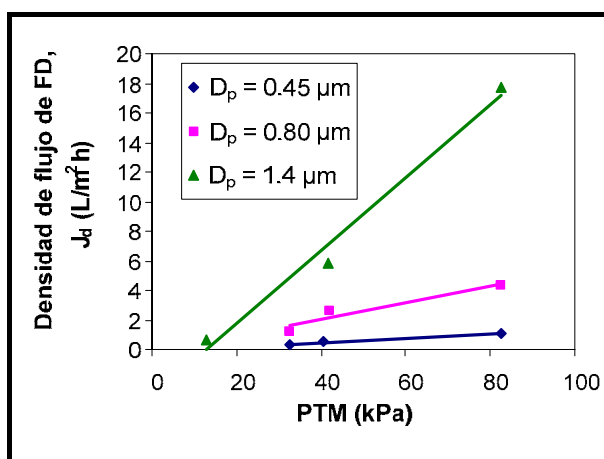


Figura 5.5. Influencia de la PTM sobre la densidad de flujo de FD para membranas cerámicas tubulares

Para determinar el porcentaje de FD de las emulsiones obtenidas, se midió el caudal de la misma para diferentes valores de PTM con las tres membranas. El método utilizado fue el del análisis de materia seca de las emulsiones, ya descrito en el Capítulo 4 para los experimentos con membranas metálicas tubulares. Los resultados se muestran en la Fig.5.5 y en la Tabla 5.5.



Se aprecia que la tendencia es lineal para las tres membranas, así como el efecto de la presión capilar, que hace que las líneas no pasen por el origen de coordenadas. De esta manera, conociendo el área activa de la membrana y el periodo de tiempo durante el cual se alimenta la FD, se puede estimar su concentración. En general, los experimentos con las membranas de 0.45 y 0.80  $\mu\text{m}$  tenían una duración de 30 minutos, mientras que con la membrana de 1.4  $\mu\text{m}$  eran de 10 minutos.

Tabla 5.5. Valores de la pendiente y ordenada en el origen de las rectas que relacionan la densidad de flujo de FD y la PTM en membranas cerámicas tubulares

Diámetro poro ( $\mu\text{m}$ )	Pendiente ( $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h kPa}$ )	Ordenada en el origen ( $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ )	Coefficiente de correlación $r^2$
0.45	0.0148	-0.1265	0.9518
0.80	0.0572	-0.2845	0.9188
1.4	0.2479	-3.2561	0.9852

Las concentraciones obtenidas fueron generalmente inferiores al 1% en peso, ya que los estudios estaban centrados fundamentalmente en la determinación de la DTG.

### 5.3.2. Influencia del protocolo de lavado

Se llevaron a cabo diversos experimentos, en las condiciones indicadas en la Tabla 5.4, utilizando los tres protocolos de lavado anteriormente descritos. El Protocolo 1 se utilizó exclusivamente con la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$  y se realizaron dos series de experimentos consecutivas, cuyas DTGs se muestran en la Fig.5.6. Se aprecia una cierta reproducibilidad de los resultados, para diferentes flujos de FC, empleando un valor de  $P_d$  de 100 kPa.

En la Fig.5.6B, correspondiente a la segunda serie de experimentos, se observan DTGs con picos mucho menos nítidos que en la primera. Los tamaños secundarios que aparecen en la segunda serie son menores que los de la primera.

En una tercera serie, estos resultados ya no eran reproducibles, por lo que se consideró que el protocolo de lavado no resultaba adecuado y fue sustituido por el Protocolo 2. Se realizaron diversos experimentos con las tres membranas de 1.4, 0.80 y 0.45  $\mu\text{m}$ , mostrándose los resultados en la Fig.5.7.

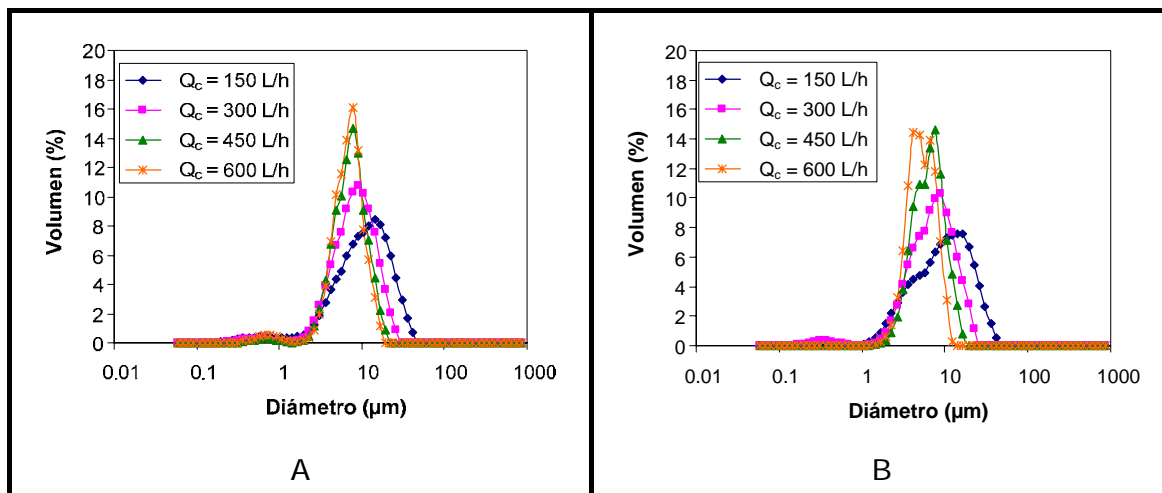


Figura 5.6. Influencia del protocolo de lavado de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. (A) Primera serie de experimentos, (B) Segunda serie de experimentos. Protocolo 1,  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ ,  $P_d = 100 \text{ kPa}$

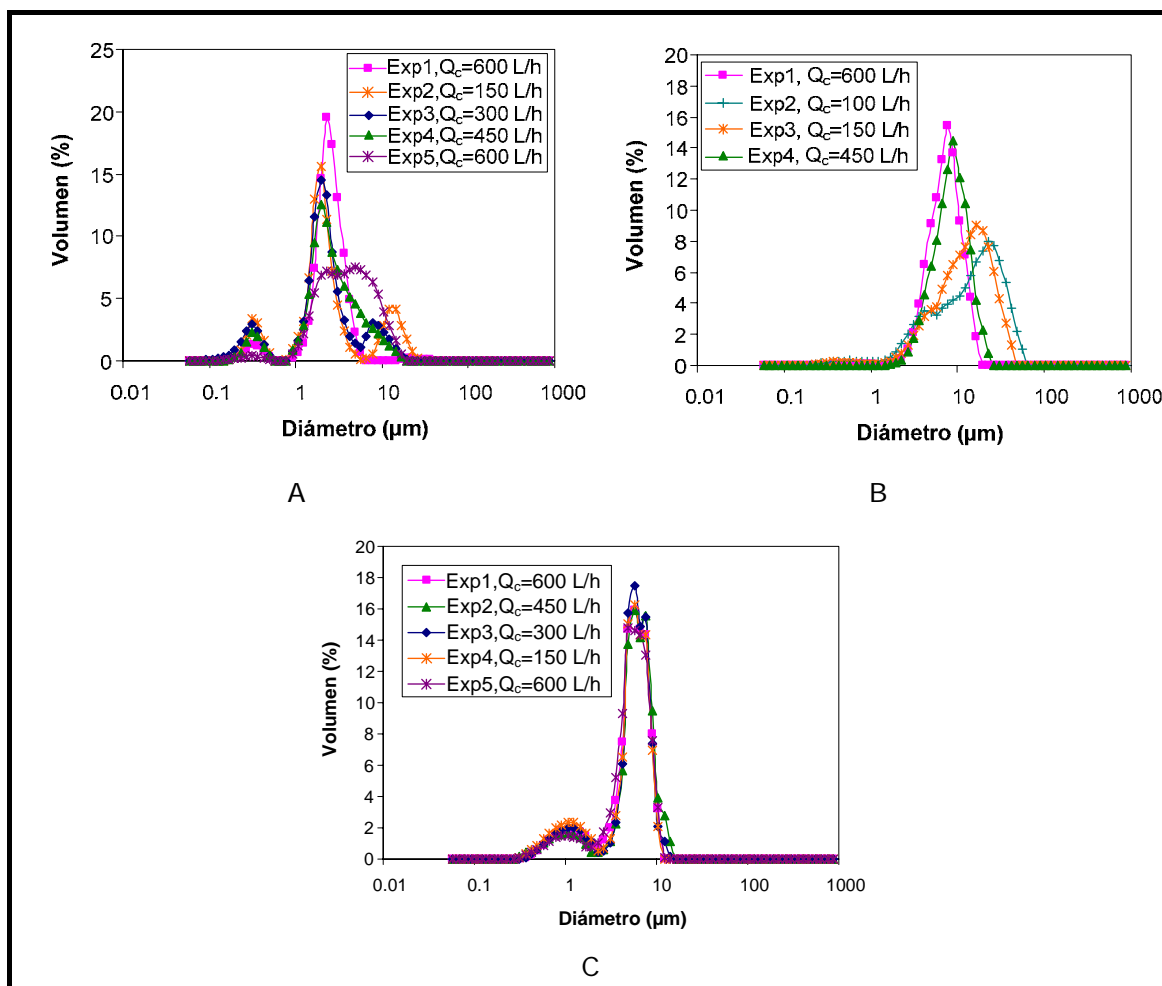


Figura 5.7. Influencia del protocolo de lavado de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (C)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ . Protocolo 2,  $P_d = 100 \text{ kPa}$

Los resultados obtenidos con este protocolo de lavado de las membranas resultan contradictorios. Por una parte, con las membranas de  $0.80$  y  $1.4 \mu\text{m}$  de

tamaño de poro no se observa ningún efecto, ya que se producen emulsiones monodispersas de diferente tamaño de gota, con resultados reproducibles.

Sin embargo, con la membrana de  $0.45\ \mu\text{m}$ , se aprecia un deterioro de la calidad de la DTG a medida que transcurren los experimentos. Así, la Fig.5.7A muestra la formación de gotas de gran tamaño para caudales de FC bajos y una baja reproducibilidad de los resultados al repetir los experimentos en las mismas condiciones de operación. Esto se interpretó como que el Protocolo 2 no resultaba adecuado para la membrana de  $0.45\ \mu\text{m}$  (que era la que proporcionaba DTGs más estrechas), por lo que se decidió utilizar el Protocolo 3.

La Fig.5.8 muestra que, tras el lavado con el Protocolo 3, se sigue obteniendo la misma DTG, incluso con la membrana de  $0.45\ \mu\text{m}$ , por lo que este fue el protocolo seleccionado para el resto de experimentos. Los resultados de las series realizadas con el Protocolo 3, se presentan más adelante en los correspondientes apartados.

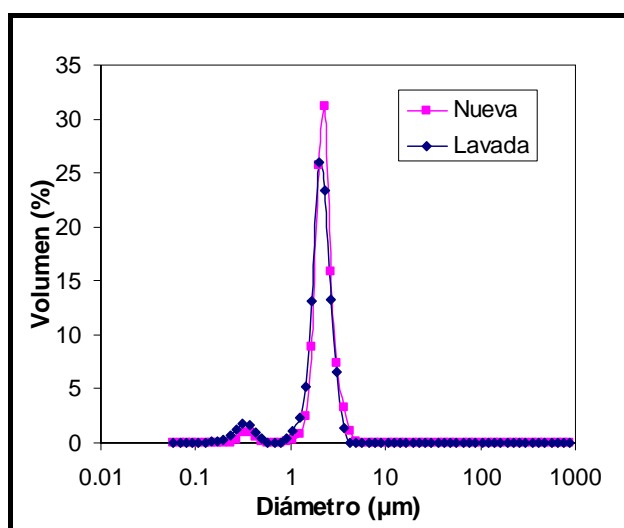


Figura 5.8. Influencia del protocolo de lavado de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. Protocolo 3,  $D_p = 0.45\ \mu\text{m}$ ,  $Q_c = 600\ \text{L/h}$ ,  $P_d = 100\ \text{kPa}$

Las tres membranas fueron caracterizadas mediante la determinación del flujo al agua, para conocer el efecto del lavado sobre el comportamiento de las mismas, de manera análoga a como se había hecho para las membranas nuevas. Los resultados se muestran en la Fig.5.9.

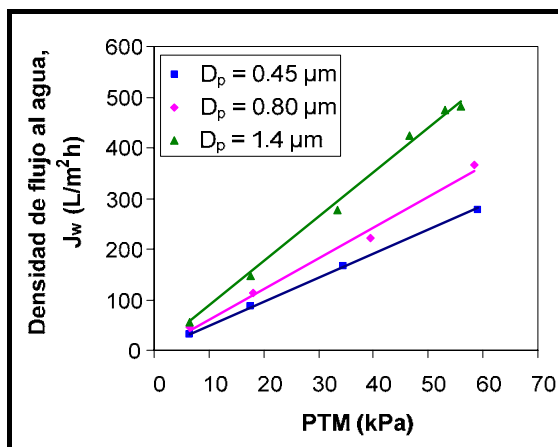


Figura 5.9. Variación de la densidad de flujo al agua con la PTM para las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación después de lavadas mediante el Protocolo 3

Si se comparan las gráficas de densidad de flujo al agua para las membranas lavadas tras el experimento de emulsificación con las nuevas, se observa una disminución muy acusada del valor de este parámetro, como muestran los resultados presentados en la Fig.5.10.

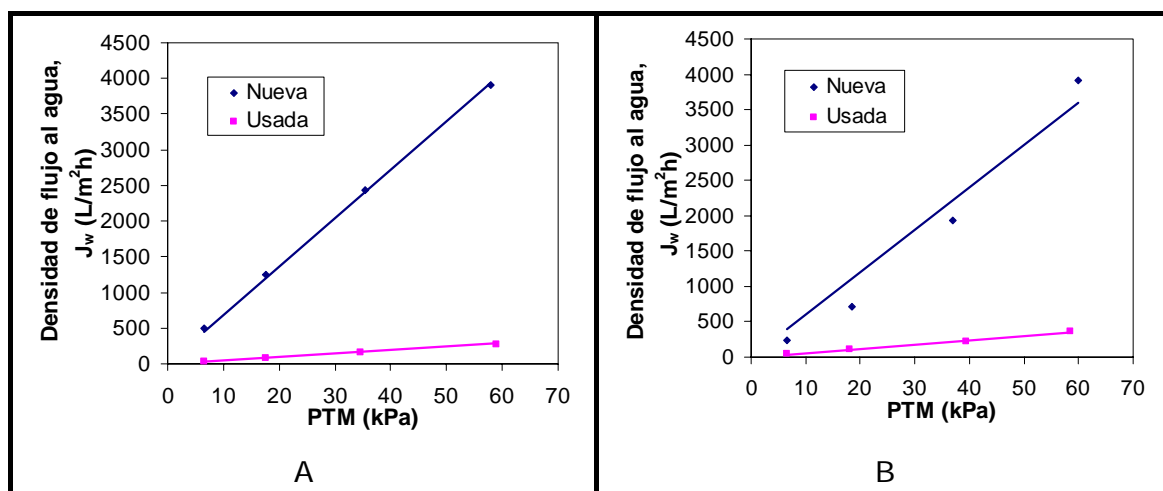


Figura 5.10. Variación de la densidad de flujo al agua con la PTM para las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación nuevas y después de lavadas mediante el Protocolo 3. (A)  $D_p = 0.45 \mu m$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu m$

El aumento de la resistencia al flujo al agua de la membrana se estima en un orden de magnitud, como indican los resultados de la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resistencias hidráulicas de las membranas cerámicas tubulares utilizadas en los experimentos de emulsificación nuevas y después de lavadas mediante el Protocolo 3

Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ )	$R_m$ ( $\text{m}^{-1}$ ) nueva	$R_m$ ( $\text{m}^{-1}$ ) usada
0.45	$5.94 \times 10^{10}$	$8.49 \times 10^{11}$
0.80	$6.74 \times 10^{10}$	$6.66 \times 10^{11}$
1.4	$3.90 \times 10^{10}$	$4.61 \times 10^{11}$

A pesar de la disminución del flujo al agua, tras el lavado de la membrana con el Protocolo 3, y del consiguiente aumento de la resistencia, se consiguen emulsiones con la misma DTG, independientemente de que el flujo al agua se recupere o no, como se observa en la Fig.5.8. La obtención de resultados de emulsificación reproducibles aconseja mantener este protocolo de lavado de las membranas en todos los experimentos realizados posteriormente

### 5.3.3. Influencia del tratamiento previo de la membrana

Al igual que para los protocolos de lavado, el comportamiento de las membranas es diferente en función del tratamiento previo. En este sentido, la Fig.5.11 muestra que las DTGs obtenidas con las membranas de 0.45  $\mu\text{m}$  y 1.4  $\mu\text{m}$  son prácticamente iguales, tanto si los poros se encuentran secos como mojados. Sin embargo, la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$  (Fig.5.11B) parece comportarse de manera diferente, dando lugar a DTGs más estrechas, cuando los poros están mojados.

Se observa que, cuando la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$  está parcialmente seca, la monodispersividad de la emulsión obtenida disminuye, aun si el valor de  $P_d$  es muy bajo (30 kPa). Esto se debe a la aparición de un pico superpuesto de gotas de tamaño ligeramente inferior que el mayoritario, de manera análoga a lo que sucedía con el Protocolo 1 de lavado. Por el contrario, si la membrana se encontraba totalmente mojada con FC, ese pico desaparecía, con la correspondiente disminución del span de la emulsión.

Por tanto, ya que el tratamiento previo apenas afectaba a las membranas de 0.45  $\mu\text{m}$  y 1.4  $\mu\text{m}$  y la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$  se comportaba mejor con los poros mojados, se decidió que todos los experimentos posteriores de emulsificación se realizasen con membranas cuyos poros se habían mojado previamente con la FC.

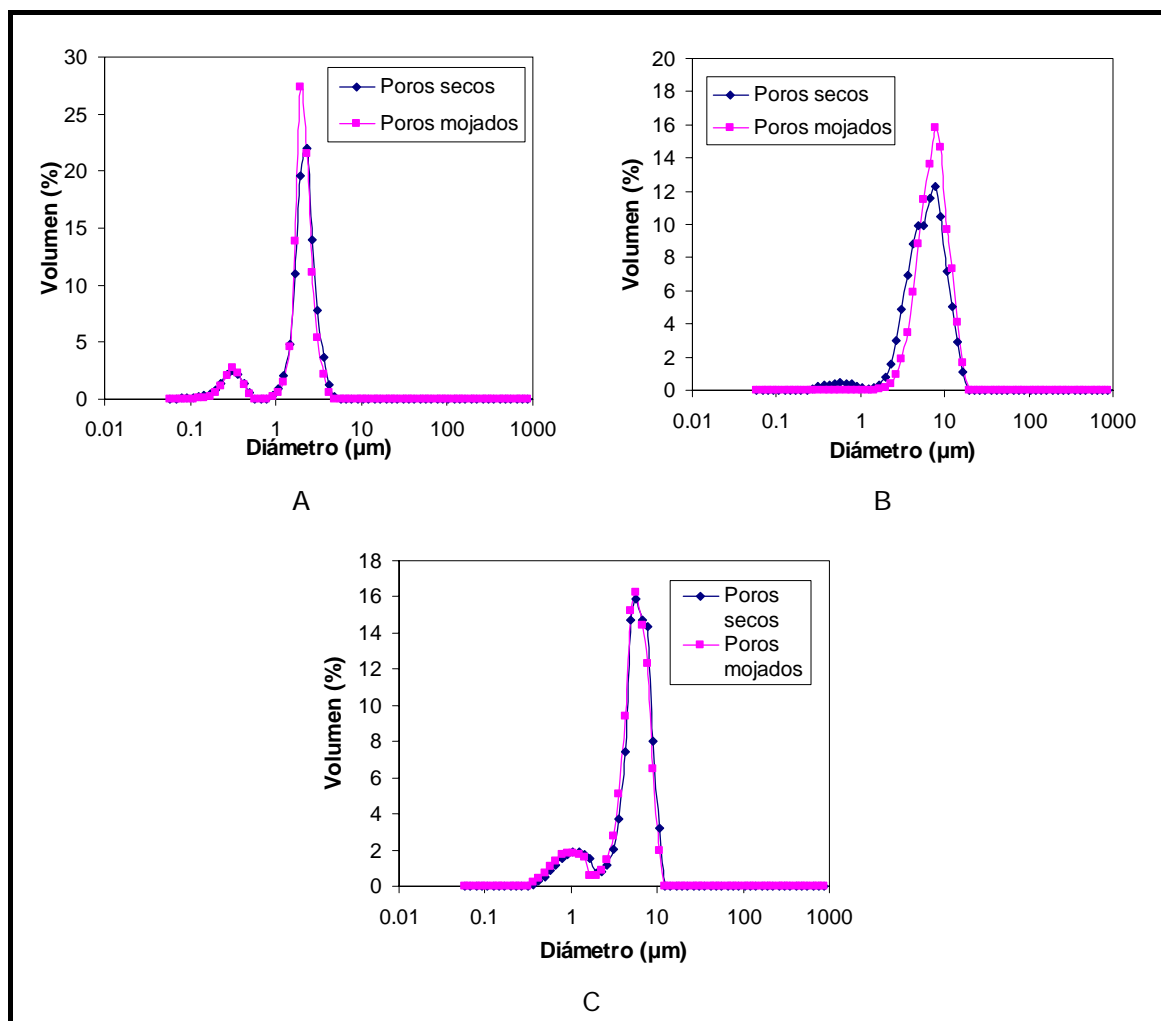


Figura 5.11. Influencia del tratamiento previo de la membrana cerámica tubular en la DTG de la emulsión modelo. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (C)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ .  $Q_c = 600 \text{ L/h}$ ,  $P_d = 100 \text{ kPa}$

#### 5.3.4. Influencia del caudal de fase continua

Una vez establecidos el protocolo de lavado y el tratamiento previo óptimos, se estudió la influencia del caudal de FC ( $Q_c$ ) sobre la DTG de la emulsión, aunque ya se disponía de algunos datos obtenidos en los experimentos previos.

Para evitar cualquier posible interferencia de las condiciones anteriores, los experimentos se llevaron a cabo con membranas nuevas de 0.45 y 0.80  $\mu\text{m}$ . Para la membrana de 1.4  $\mu\text{m}$ , se había comprobado, analizando los datos de la Fig.5.7C, que el caudal de FC no tenía prácticamente influencia en la DTG.

Resulta importante señalar que, de manera análoga a como se había visto con membranas metálicas tubulares, el caudal de FC determina las condiciones de presión del lado de la FC a la entrada y a la salida de la membrana, como muestran los valores de la Tabla 5.4. Por tanto, una modificación del flujo de FC conlleva inevitablemente una modificación de la PTM. Al igual que con las membranas

metálicas, se estudió la influencia del caudal de FC manteniendo constantes, tanto los valores de  $P_d$ , como los de PTM.

#### 5.3.4.1. Presión de alimentación de fase dispersa constante

En estos experimentos, se estudió la DTG que se podía conseguir con las diferentes membranas para caudales de fase continua distintos, operando en las condiciones indicadas en la Tabla 5.4. Los resultados se presentan en la Fig.5.12.

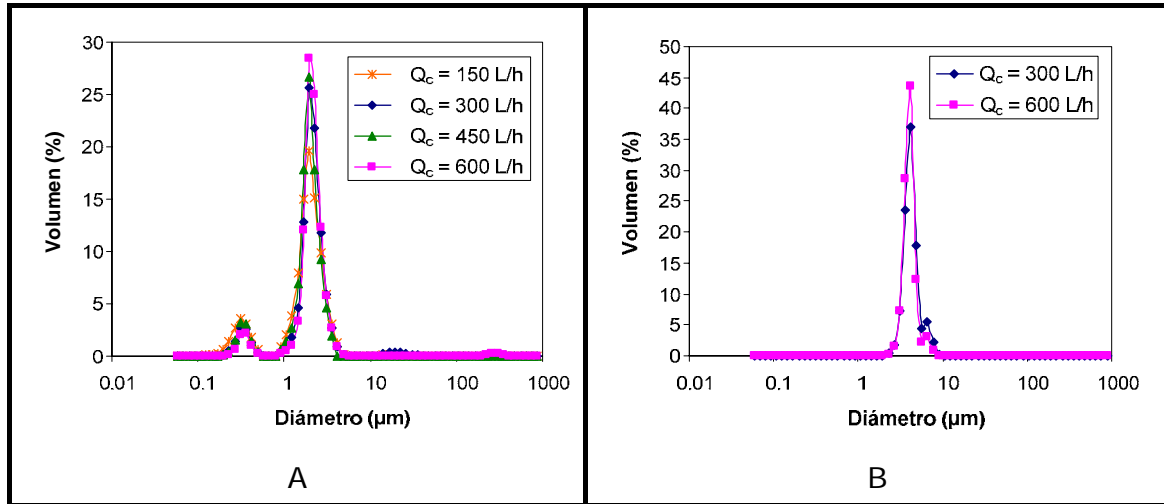


Figura 5.12. Influencia del caudal de fase continua en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares, utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ .  $P_d = 100 \text{ kPa}$

Se aprecia claramente que siempre aparece un pico principal muy estrecho, característico de cada membrana, tomando valores en torno a  $2 \mu\text{m}$  para la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  y  $4 \mu\text{m}$  para la membrana de  $0.8 \mu\text{m}$ . Por otro lado, en función de la membrana utilizada, también se observa la presencia de gotas de mayor tamaño y de gotas de tamaño inferior a  $1 \mu\text{m}$  (*gotas satélite*).

Se puede observar que las DTGs son muy parecidas para valores de flujo de FC tan diferentes como  $300 \text{ L/h}$  y  $600 \text{ L/h}$ , especialmente si se tiene en cuenta que, para el valor más bajo de caudal, se dan dos factores que favorecen el incremento del tamaño de gota: menor esfuerzo cortante y mayor PTM. La diferencia de tamaño es mínima, aunque sí se nota una mayor discrepancia respecto al span, con valores de  $1.35$  para  $150 \text{ L/h}$  y de  $0.68$  para  $600 \text{ L/h}$ , con la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ .

#### 5.3.4.2. Presión transmembrana constante

Para eliminar la influencia que pudiera tener la variación de la PTM, se programaron diversos experimentos con distintos caudales de FC, mientras se mantenía constante la PTM, para lo que fue necesario modificar  $P_d$ .

Estos experimentos se llevaron a cabo con las membranas de 0.45 y 0.80  $\mu\text{m}$  utilizando, respectivamente, valores de PTM de 40 y 20 kPa. La membrana de 1.4  $\mu\text{m}$  no se utilizó en estos experimentos, porque previamente se había comprobado que la DTG de las emulsiones preparadas con ella no se veía afectada al variar las condiciones de operación. Los resultados se muestran en la Fig.5.13.

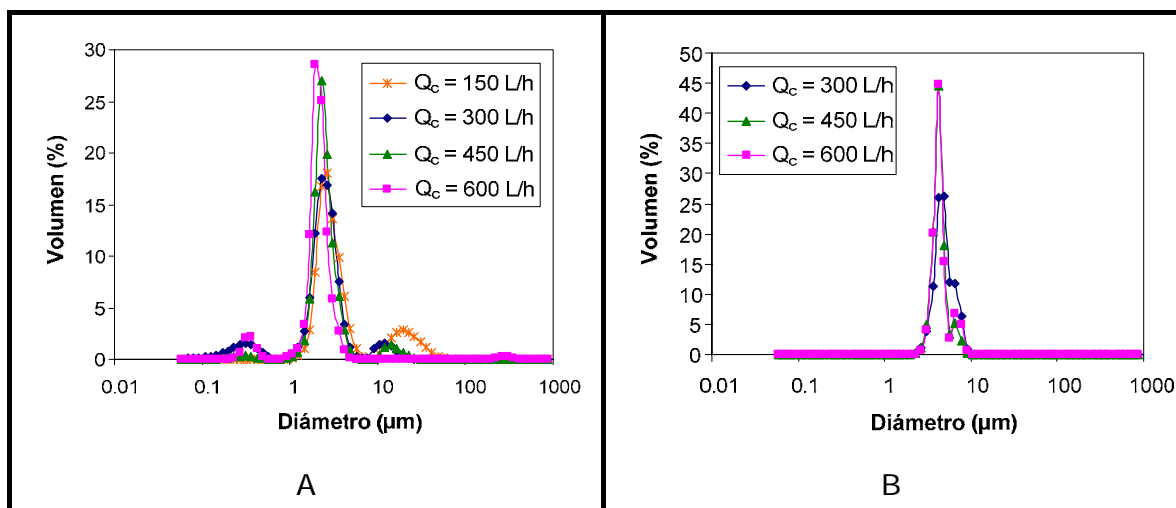


Figura 5.13. Influencia del caudal de fase continua en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$  y PTM = 40 kPa, (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$  y PTM 20 kPa.  $P_d = 100 \text{ kPa}$

En estos experimentos, se aprecia de manera más clara el efecto del caudal de FC, ya que el tamaño de gota es ligeramente inferior para los valores más elevados de este parámetro, caracterizados también por menores valores de span: 0.67 para 600 L/h y 6.1 para 150 L/h (membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ ), y 0.40 para 600 L/h y 0.69 para 300 L/h (membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ ).

Se observa también la presencia de pequeñas proporciones de gotas grandes, especialmente para caudales bajos, que no dependen de la PTM, ya que es la misma en todos los casos. Estas proporciones de gotas grandes son las que hacen que el valor de span aumente de manera significativa para caudales bajos. No obstante, la variación en el tamaño de gota del pico principal de la DTG es muy pequeña, a pesar del intervalo tan amplio de caudales de FC utilizado.

### 5.3.5. Influencia de la alimentación de fase dispersa

En los experimentos anteriores, siempre se había modificado el caudal de FC, lo que provocaba la variación implícita de la PTM o de  $P_d$ . Para observar la influencia de  $P_d$ , se realizaron experimentos con las tres membranas y dos caudales fijos utilizando diferentes valores de  $P_d$ . En primer lugar se utilizó un caudal de 300 L/h, los resultados obtenidos se muestran en la Fig.5.14.



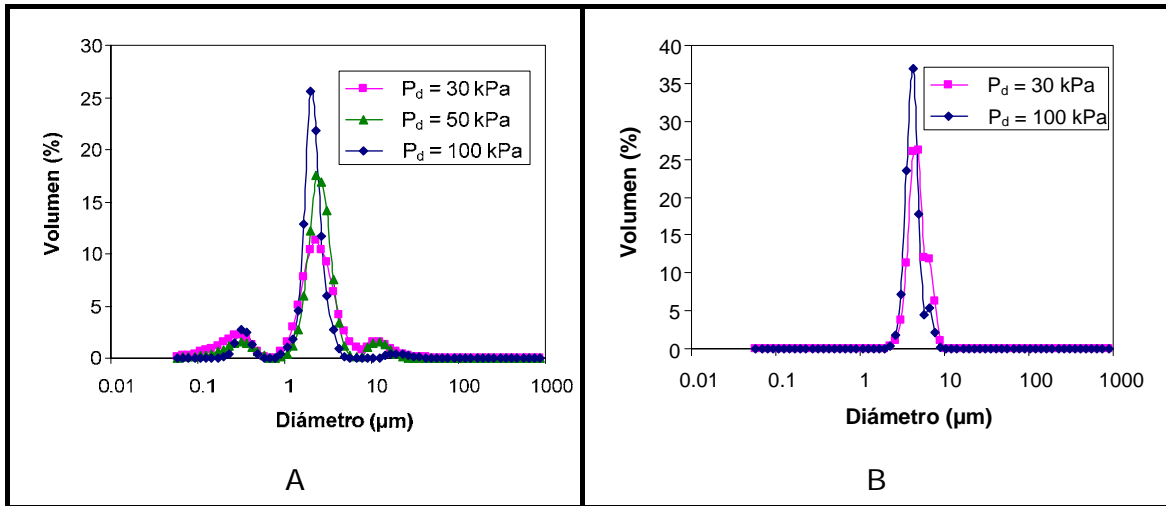


Figura 5.14. Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ .  $Q_c = 300 \text{ L/h}$

Se aprecia que, para un caudal no muy elevado, un valor bajo de  $P_d$  no supone una disminución del tamaño de gota, sino todo lo contrario. Con ambas membranas, se obtienen gotas de menor tamaño y con una DTG más estrecha para  $P_d = 100 \text{ kPa}$ , que para  $P_d = 30 \text{ kPa}$ , siendo la presencia de gotas más grandes muy poco significativa.

Los resultados son similares utilizando un caudal de FC de  $600 \text{ L/h}$ , como se muestra en la Fig.5.15. En este caso, debido a la mayor presión de la FC, la presión mínima necesaria para que la FD atraviese los poros se incrementa y nunca es inferior a  $80 \text{ kPa}$ . Para este valor, se aprecia, en ambos casos, un aumento del span, ya sea debido a la presencia de gotas grandes (membrana de  $0.80 \mu\text{m}$ ) o incluso a un ensanchamiento total del pico hacia gotas mayores, caso de la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ , alcanzando un valor de span de  $1.55$ .

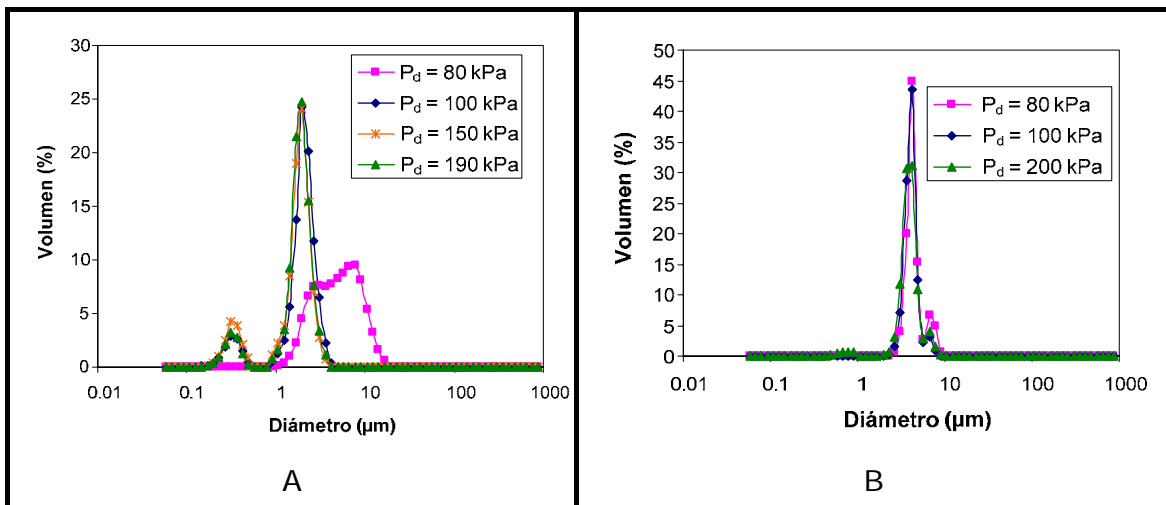


Figura 5.15. Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ .  $Q_c = 600 \text{ L/h}$

Con  $P_d = 100$  kPa, esos problemas desaparecen y las DTGs obtenidas son más estrechas. Viendo que la DTG era más estrecha para presiones más elevadas, se decidió aumentar  $P_d$  hasta valores superiores (200 kPa), sin que se apreciase una disminución del tamaño de gota o del span.

En el caso de la membrana de  $0.80 \mu\text{m}$ , al aumentar  $P_d$  se produce un ligero aumento, tanto del tamaño de gota, como del span, que pasa de  $0.36$  a  $0.52$ . Asimismo, se observa un incremento de la proporción de gotas de tamaño inferior a  $1 \mu\text{m}$ , con un aumento del span. Por tanto, un aumento de  $P_d$  no implica la obtención de una DTG más estrecha.

Por su parte, como se aprecia en la Fig.5.16, con la membrana de  $1.4 \mu\text{m}$  apenas se detectan cambios en la DTG, tanto para los diversos valores de  $P_d$ , como para los distintos caudales, con excepción de una pequeña variación para el caudal de  $300$  L/h.

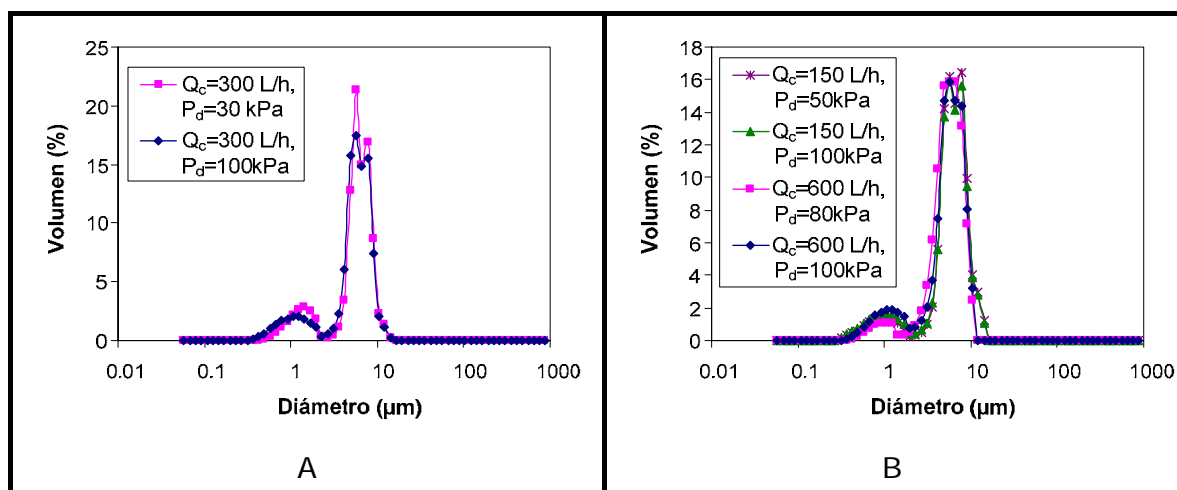


Figura 5.16. Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con una membrana cerámica tubular utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $Q_c = 300$  L/h, (B)  $Q_c = 150$  L/h y  $Q_c = 600$  L/h.  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$

Por otro lado, también es interesante comentar algunos resultados previos, observados con las membranas de  $0.80 \mu\text{m}$  que habían sido sometidas previamente al Protocolo 2 de lavado. Con esta membrana y para los caudales de FC de  $300$  y  $600$  L/h, se utilizaron distintos valores de  $P_d$ . Los resultados se muestran en la Fig.5.17, donde se puede comprobar que, aunque el tamaño de gota de la emulsión es efectivamente el mismo, la DTG se hace más ancha al aumentar  $P_d$ .

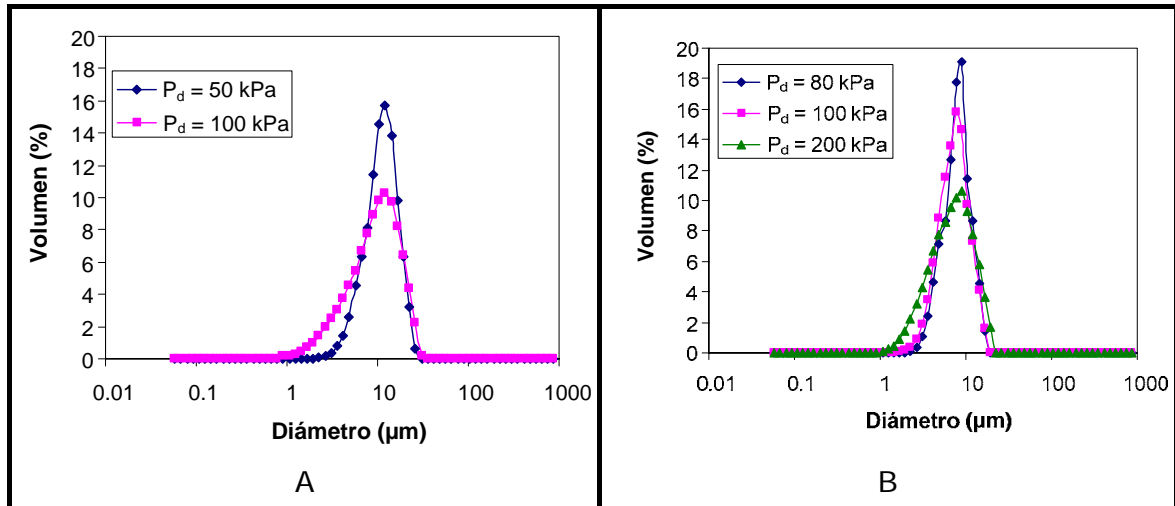


Figura 5.17. Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada utilizando el protocolo optimizado de operación con una membrana cerámica tubular sometida en experimentos previos a protocolos de operación no optimizados. (A) 300 L/h, (B) 600 L/h.  $D_p=0.80 \mu\text{m}$

Por tanto, con las membranas de  $0.45 \mu\text{m}$  y de  $0.80 \mu\text{m}$  se pueden obtener emulsiones con DTGs muy estrechas, cuando se emplean valores elevados de caudal de FC y una  $P_d$  moderada. El aumento de la PTM supone un empeoramiento del span debido a la aparición de gotas pequeñas. En el caso de la membrana de  $1.4 \mu\text{m}$ , se comprueba que la DTG obtenida es siempre la misma.

Por otro lado, también cabe señalar que el valor de span no es del todo representativo de la calidad de la DTG, ya que debido a la presencia de gotas satélite de tamaño inferior a  $1 \mu\text{m}$ , para la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ , y a una fracción de gotas en torno a  $6 \mu\text{m}$ , para la membrana de  $0.80 \mu\text{m}$ , se pueden producir importantes fluctuaciones. Esto se debe a que el span depende de los valores  $D_{10}$  y  $D_{90}$ . Por tanto, pequeñas variaciones, que hagan que  $D_{10}$  se encuentre en la zona de las gotas satélite o  $D_{90}$  en la zona de la pequeña fracción de gotas de  $6 \mu\text{m}$ , provocan incrementos de span del orden de 0.2.

### 5.3.6. Variación con el tiempo de la DTG

En los experimentos anteriores, se ha establecido que resulta factible conseguir emulsiones con una elevada monodispersividad mediante emulsificación con membranas cerámicas tubulares en las condiciones adecuadas. No obstante, y para comprobar si existen los mismos problemas de rotura de gotas observados con membranas metálicas tubulares, se realizaron experimentos durante periodos de tiempo prolongados para comprobar si la DTG cambiaba con el tiempo. Los experimentos se hicieron con cada una de las membranas, utilizando un caudal de FC de 600 L/h y una  $P_d$  igual a 100 kPa.

Los resultados correspondientes a las membranas de  $0.80 \mu\text{m}$  y  $1.4 \mu\text{m}$  se muestran en la Fig.5.18. Con la membrana de  $0.80 \mu\text{m}$  se evaluó la DTG durante 7

horas, mientras que para la membrana de 1.4  $\mu\text{m}$ , debido a su mayor tamaño de poro, los tiempos fueron más cortos.

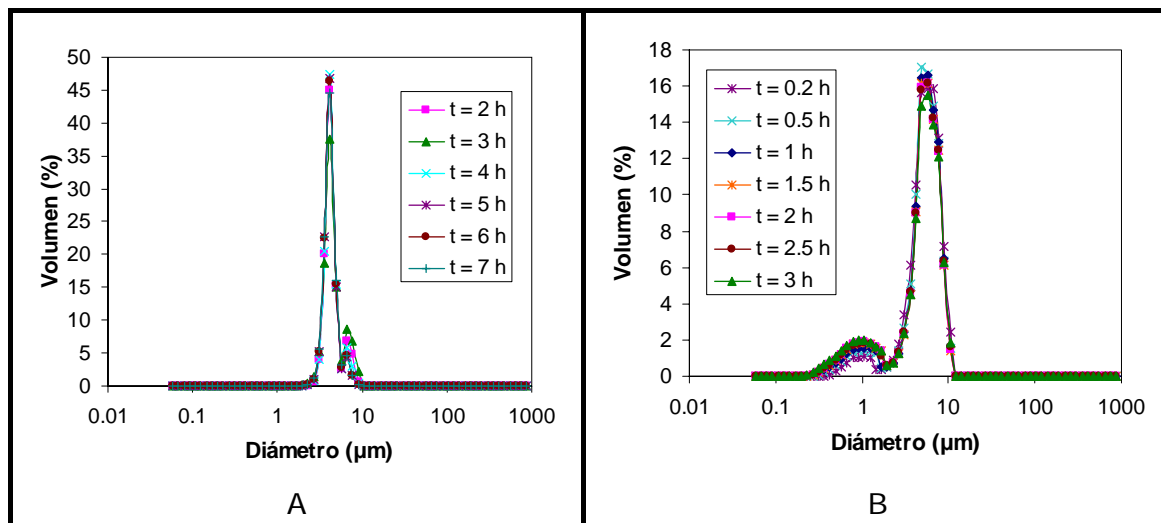


Figura 5.18. Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ .  $Q_c = 600 \text{ L/h}$

Estos resultados muestran que la DTG apenas varía con las membranas empleadas, existiendo tan solo una ligera discrepancia en la fracción de gotas satélite de la membrana de 1.4  $\mu\text{m}$ , aunque el pico principal se sigue manteniendo constante. Con la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ , además de las inapreciables alteraciones de la DTG, el span llega a disminuir con el transcurso del tiempo, debido a la mayor influencia de las gotas correspondientes al pico principal.

Con respecto a la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ , su comportamiento resulta más complejo, ya que el mismo es distinto en función del tratamiento previo y del procedimiento de lavado aplicados a la membrana.

El primer caso, en el que siempre se ha operado con poros mojados y con el Protocolo 3 de lavado, se denotará como *membrana nueva*, mientras que se denotará como *membrana vieja*, aquella que hubiera operado previamente con secado de poros o hubiera sido lavada con el Protocolo 2. Los resultados se muestran en la Fig.5.19.

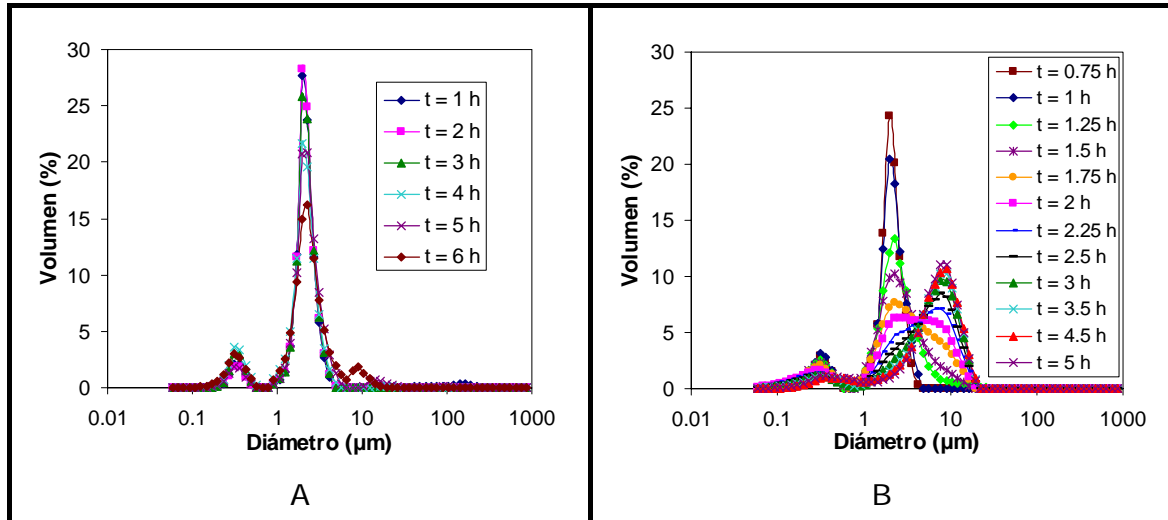


Figura 5.19. Variación con el tiempo de la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A) membrana nueva, (B) membrana vieja.  $D_p=0.45\mu\text{m}$ ,  $Q_c=600\text{ L/h}$ ,  $P_d=100\text{ kPa}$

Los resultados de la Fig.5.19A muestran que la membrana nueva presenta un comportamiento similar al de las membranas de 1.4 y 0.80  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro: la DTG se mantiene constante, aunque al final se observa una pequeña fracción de gotas grandes y de gotas de diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

Por el contrario, la membrana vieja presenta un cambio radical de la DTG con el tiempo, como se observa en la Fig.5.19B. En un primer momento, se obtienen gotas de 2  $\mu\text{m}$  con una DTG estrecha, aunque con una cierta cantidad de gotas menores de 1  $\mu\text{m}$ , de manera análoga a las membranas nuevas. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, se observa el ensanchamiento del pico inicial y la presencia de gotas de tamaño superior (siempre inferior a 20  $\mu\text{m}$ ), cuya proporción se va incrementando con el paso del tiempo. Durante esta etapa de transición, el valor del span aumenta considerablemente. La proporción de gotas correspondiente al pico inicial disminuye notablemente hasta llegar al punto en que desaparece como una cola del nuevo pico.

Un comportamiento similar es el que mostraba la membrana previamente sometida a un secado de los poros, como se observa en los resultados presentados en la Fig.5.20A. En la Fig.5.20B se puede ver la variación del span con el tiempo para membranas viejas, donde se produce un aumento brusco del valor de este parámetro y una posterior disminución del mismo.

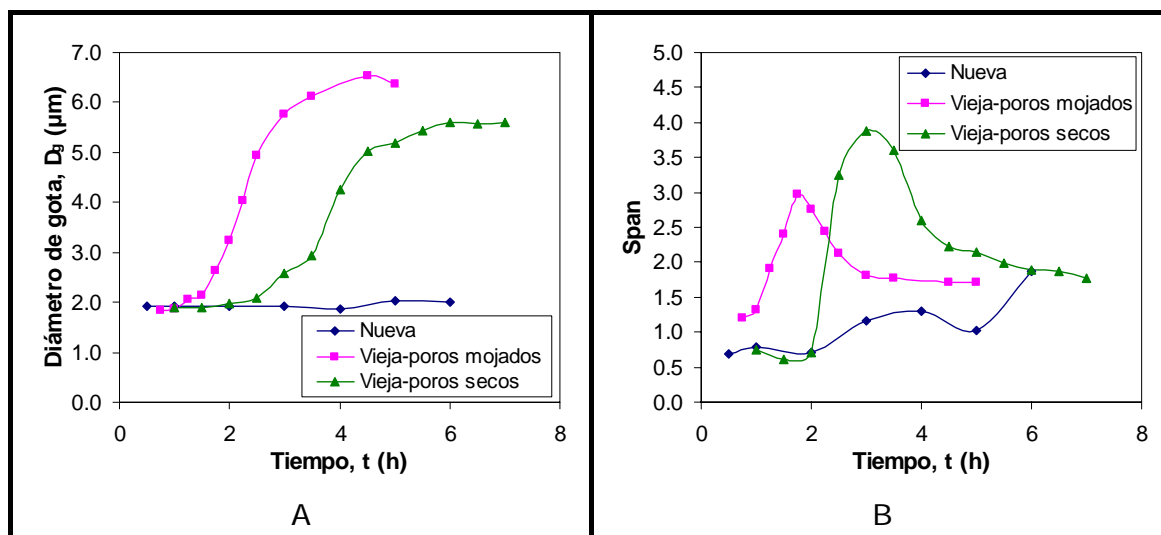


Figura 5.20. Variación con el tiempo del diámetro de gota medio (A) y del span (B) de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares.  $D_p=0.45\mu\text{m}$ ,  $Q_c=600\text{ L/h}$ ,  $P_d=100\text{ kPa}$ , Protocolo 3 de lavado

Inicialmente, se especuló con la posibilidad de que fuera el propio circuito de circulación de la emulsión en el dispositivo experimental el que indujera la coalescencia de las gotas. Para comprobar esta hipótesis, se preparó una emulsión con la membrana de  $0.45\mu\text{m}$  y se detuvo la alimentación de FD, una vez se había conseguido la DTG característica del tamaño medio de gota de  $2\mu\text{m}$ . Posteriormente, se mantuvo recirculando la emulsión durante una hora y se midió la DTG al final de ese tiempo. Los resultados se muestran en la Fig.5.21.

No se aprecian alteraciones en la DTG con el paso del tiempo, por lo que se puede concluir que el incremento en el tamaño de gota se debe exclusivamente a la membrana, sin influencia aparente del modo de circulación de la emulsión en el dispositivo experimental utilizado.

Por otra parte, como consecuencia del diferente comportamiento de las membranas nuevas y viejas, así como de los resultados previamente observados para la membrana de  $0.80\mu\text{m}$ , se puede afirmar que los protocolos de lavado y los tratamientos previos de las membranas ocasionan algún efecto irreversible sobre las mismas (modificación de la superficie interna), que altera su comportamiento posterior (coalescencia de gotas en los poros).

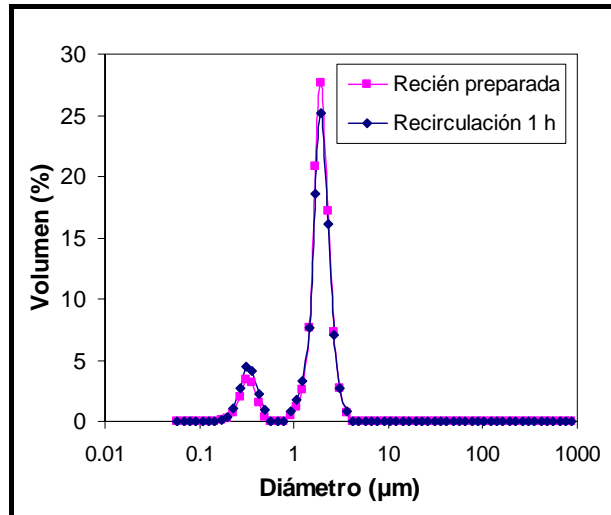


Figura 5.21. Influencia sobre la DTG del modo de circulación en el dispositivo experimental de la emulsión modelo preparada con una membrana cerámica tubular utilizando el protocolo optimizado de operación.  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ ,  $Q_c = 600 \text{ L/h}$ ,  $P_d = 150 \text{ kPa}$

### 5.3.7. Influencia de la viscosidad de la fase continua

La viscosidad de la FC está estrechamente relacionada con el esfuerzo cortante en la pared. Para estudiar su influencia sobre la DTG, se programaron experimentos incrementando la viscosidad de FC, ya que con membranas tubulares metálicas se había visto previamente un incremento del span.

Se realizaron experimentos con las membranas de  $0.45 \mu\text{m}$  y  $0.80 \mu\text{m}$ , utilizando concentraciones superiores de CMCNa ( $0.50\%$  y  $0.25\%$  en peso, respectivamente) en la FC, para incrementar la viscosidad hasta valores de  $8.43$  y  $4.60 \text{ mPa s}$ , respectivamente.

Los resultados se muestran en la Fig.5.22, donde se puede comprobar que, a pesar del importante incremento de la viscosidad de la FC, no existe una diferencia significativa con respecto a la DTG de la emulsión modelo con  $0.01\%$  de CMCNa, aunque las gotas son ligeramente más grandes en el caso de la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ .

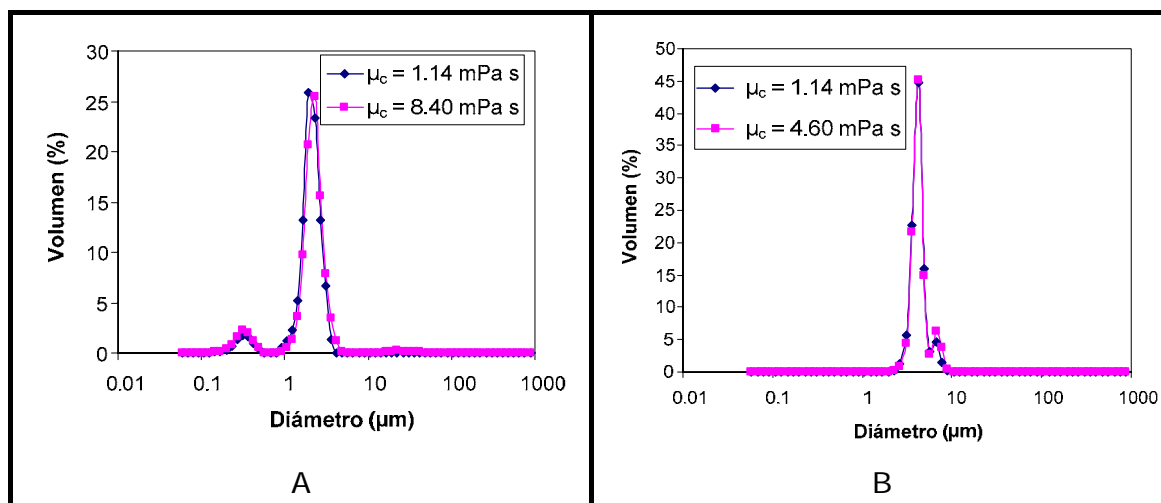


Figura 5.22. Influencia de la viscosidad de la fase continua en la DTG de emulsiones preparadas con membranas cerámicas tubulares empleando como FC una disolución del 2% de Tween 20 con distintas concentraciones de CMCNa (0.01, 0.25 y 0.50%) y aceite de oliva virgen extra como FD y utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ .  $Q_c = 600 \text{ L/h}$

### 5.3.8. Estabilidad de emulsiones preparadas con membranas cerámicas

El análisis de la estabilidad de las emulsiones preparadas con membranas cerámicas tubulares se realizó en el equipo Turbiscan, para lo que se obtuvieron los perfiles de transmisión y de retrodispersión de algunas de las emulsiones, preparadas en distintas condiciones.

En la Fig.5.23 se muestran los perfiles de transmisión de radiación para las emulsiones preparadas con las tres membranas estudiadas en las mismas condiciones ( $Q_c = 600 \text{ L/h}$  y  $P_d = 100 \text{ kPa}$ ). La monitorización tuvo lugar en intervalos de 2 horas durante 2 días, de forma que cada uno de estos perfiles se presenta en isolíneas para tiempos diferentes.

Se observa que las membranas de 0.80 y 1.4  $\mu\text{m}$  presentan perfiles similares, pudiendo dividirse la variación de la transmisión de radiación con el tiempo en varias etapas. Al principio, la celda presenta un perfil homogéneo a lo largo de toda su altura y no hay transmisión de luz. Poco a poco, se va abriendo un frente de clarificación en la parte inferior de la celda, fácilmente deducible de la presencia de una capa en la que la transmisión es notablemente superior. El espesor de esta capa va aumentando con el tiempo hasta que alcanza un valor máximo. Posteriormente, el valor de transmisión va aumentando de manera uniforme a lo largo de toda la capa de clarificado.



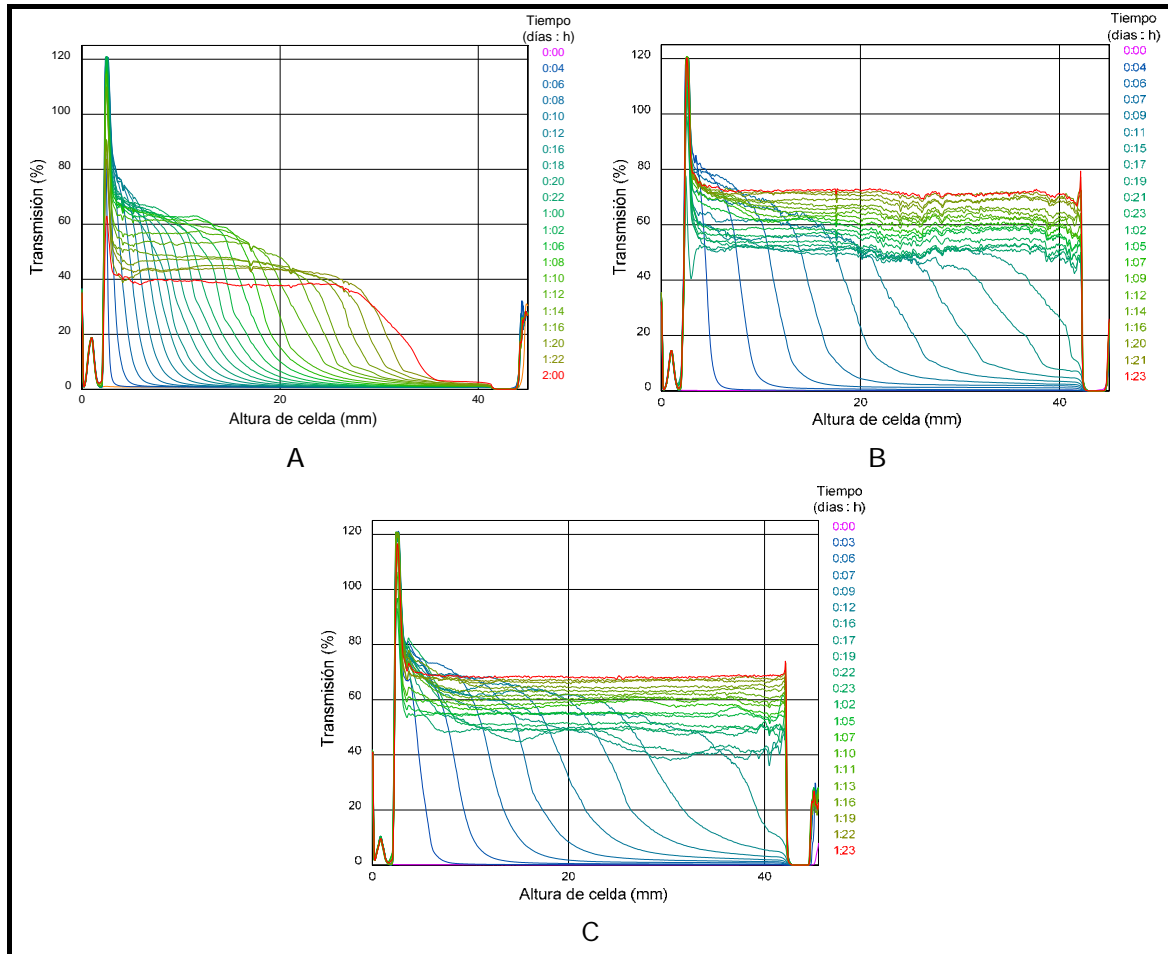


Figura 5.23. Perfiles de transmisión de radiación obtenidos con el equipo Turbiscan Lab Expert de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (C)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ .  $Q_c = 600 \text{ L/h}$ ,  $P_d = 100 \text{ kPa}$

El caso de la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  es ligeramente diferente, ya que si bien el comportamiento durante de la primera fase es similar al de las otras membranas, su velocidad de desestabilización es notablemente inferior, de forma que, en los 2 días monitorizados, no se llega a la etapa de aumento uniforme de transmisión de radiación.

En cualquier caso, el comportamiento de las tres membranas sigue una tendencia similar, si lo que se observa es la variación de retrodispersión de radiación, tal y como se muestra en la Fig.5.24.

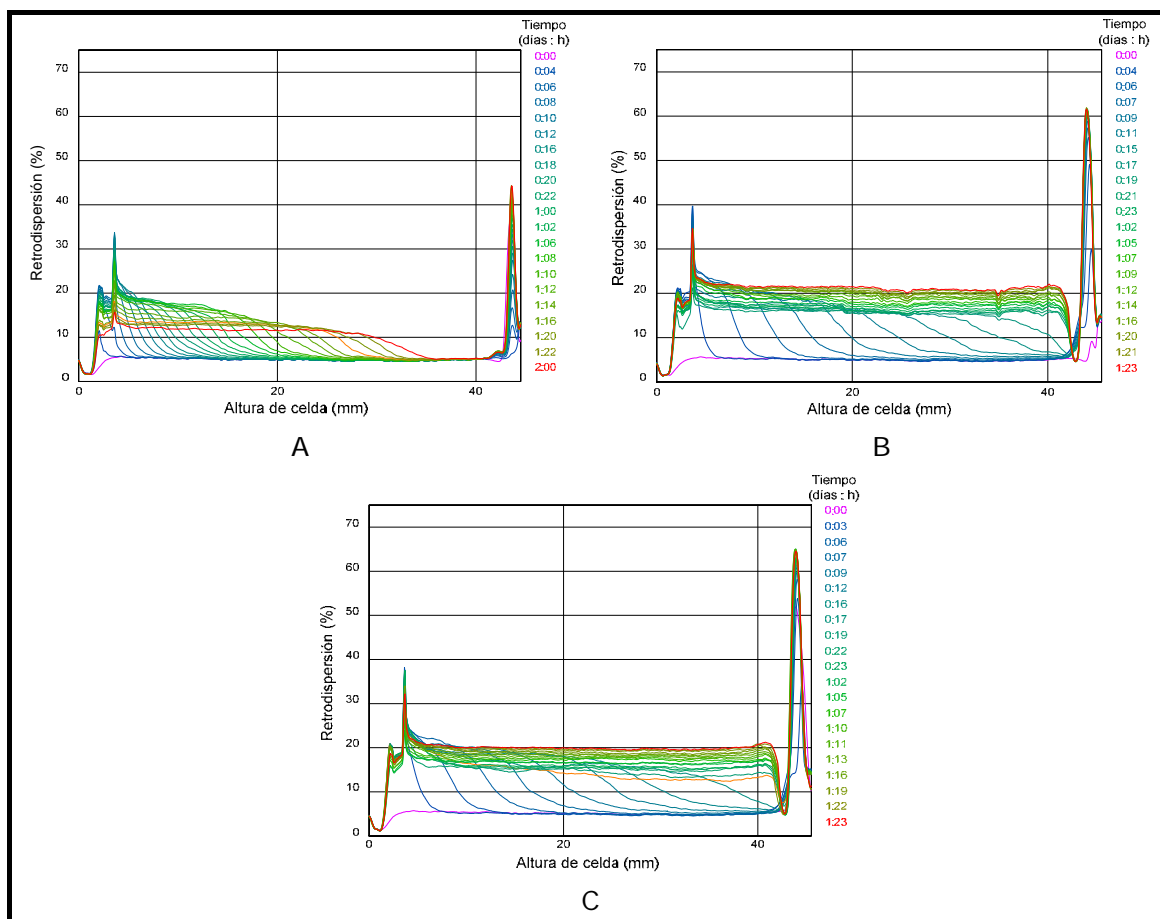


Figura 5.24. Perfiles de retrodispersión de radiación obtenidos con el equipo Turbiscan Lab Expert de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (C)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$ .  $Q_c = 600 \text{ L/h}$ ,  $P_d = 100 \text{ kPa}$

Inicialmente se observa un perfil homogéneo para las tres membranas, hasta que se va abriendo el frente de clarificado, que se caracteriza por un incremento del valor de retrodispersión de radiación. Por otro lado, en la parte superior de la celda, se aprecia un aumento notable de la retrodispersión con el tiempo en forma de pico, correspondiente a la zona en que no hay transmisión de radiación. Además, los valores finales de retrodispersión en la capa de clarificado son muy similares para las membranas de  $0.80 \mu\text{m}$  y  $1.4 \mu\text{m}$ .

## 5.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 5.4.1. Modelos de resistencia hidráulica

Las membranas de MF suelen caracterizarse mediante su permeabilidad ( $K_m$ ) o resistencia hidráulica ( $R_m$ ), que se determina midiendo el flujo al agua, según el procedimiento indicado en el Apartado 5.2.1. Para membranas nuevas, caracterizadas con agua destilada limpia, la representación empírica de la densidad de flujo de permeado frente a la PTM suele ser una recta, de cuya pendiente se puede obtener la resistencia de la membrana ( $R_m$ ) a partir de la ecuación de Darcy.

Cuanto más pronunciada sea la pendiente, mayor es el flujo de permeado para un mismo incremento de presión y menor la resistencia de la membrana.

La permeabilidad de la membrana se relaciona con la resistencia en la forma siguiente:

$$K_m = \frac{J_w \delta_m \mu_w}{PTM} = \frac{\delta_m}{R_m} \quad (5.1)$$

Este parámetro también se puede relacionar con diversas características morfológicas de la membrana, a través de diversas ecuaciones indicadas en la Tabla 5.7. Entre estos parámetros se incluye el espesor de membrana ( $\delta_m$ ), la porosidad ( $\epsilon$ ) o la tortuosidad ( $\psi_m$ ).

Tabla 5.7. Modelos de resistencia hidráulica de la membrana y relación con sus propiedades estructurales

Modelo	Ecuación
Hagen Poiseuille [Vladisavljevic & Schubert, 2002]	$R_m = \frac{32\delta_m\psi_m}{\epsilon D_p^2}$ (5.2)
Carman-Kozeny	$R_m = \frac{\delta_m(1-\epsilon)^2}{180D_{sol}^2\epsilon^3}$ (5.3)
Carman-Kozeny [Lepercq-Bost <i>et al</i> , 2008]	$R_m = \frac{72\delta_m\omega_{sol}\psi_m^2(1-\epsilon)^2}{D_{sol}^2\epsilon^3} = \frac{16h_k\delta_m}{\epsilon D_p^2}$ (5.4)
[Gijsbertsen-Abrahamse <i>et al</i> , 2004]	Soporte $R_s = \frac{\delta_m}{K_m b_{GA}}$ (5.5)
	Capa activa $R_{ca} = \frac{R_s a_{GA} D_p}{\delta_m}$ (5.6)

El modelo de resistencia más sencillo es el que deriva de la ley de Hagen-Poiseuille, que describe el flujo de FD a través de poros cilíndricos en régimen laminar [Vladisavljevic & Schubert, 2002]. No obstante, como los poros son tortuosos, la longitud recorrida se expresa como el producto de  $\delta_m$  y  $\psi_m$ , dando lugar a la Ec. (5.2).

Otra aproximación es considerar una equivalencia al flujo a través de lechos porosos y utilizar la ecuación de Carman-Kozeny [Lepercq-Bost *et al*, 2008]. Así, se aproxima el comportamiento de la membrana al de un lecho de relleno, en el cual el flujo de líquido a través de los poros tiene lugar en régimen laminar. Para utilizar esta aproximación, se requieren parámetros específicos del lecho, como el diámetro de las partículas sólidas que lo conforman ( $D_{sol}$ ) y su factor de forma ( $\omega_{sol}$ ), como indican las Ecs. (5.3) y (5.4). No obstante, si no se conoce el valor de estos

parámetros tan específicos es posible utilizar la constante de Carman-Kozeny ( $h_k$ ), que toma un valor de 4.5 [Lepercq-Bost *et al*, 2008].

Para membranas asimétricas, se han propuesto modelos [Gijbsbertsen-Abrahamse *et al*, 2004] en los que la resistencia total se divide en dos contribuciones: la *resistencia de la capa activa* ( $R_{ca}$ ) y la *resistencia del soporte* ( $R_s$ ), cuyas expresiones corresponden a las Ecs. (5.5) y (5.6). El coeficiente  $a_{GA}$  toma valores entre 0.5 y 1, según la membrana sea muy espesa o muy fina, respectivamente. El coeficiente  $b_{GA}$  es igual a 1, cuando el espesor de la membrana es superior a 5 veces el diámetro de poro. Como se puede comprobar, cuando la membrana es muy espesa, su resistencia se aproxima a la del soporte. Las Ecs. (5.5) y (5.6) dependen del espesor de la membrana y del diámetro del poro, pero no de otros parámetros estructurales de la membrana.

### 5.4.2. Modelos de activación de poros

El comportamiento de las membranas cerámicas en emulsificación depende en gran medida de la fracción de poros activos, ya que este parámetro determina la densidad de flujo de FD, así como la velocidad a la que circula la misma a través de los poros.

Las características de las membranas cerámicas hacen que su comportamiento sea diferente al de las membranas metálicas, ya que el flujo a través de los poros se puede aproximar a distintos modelos, lo que da lugar a diferentes definiciones de la fracción de poros activos ( $k_{act}$ ), indicadas en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Modelos de estimación de la fracción de poros activos ( $k_{act}$ ) en membranas cerámicas de emulsificación y de la máxima fracción de poros activos ( $k_{max}$ ) sin que se produzca coalescencia de gotas de fase dispersa

Referencia	Fracción de poros activos	Máxima fracción de poros activos
[Vladislavjevic & Schubert, 2002]	$k_{act} = \frac{J_d \mu_d R_m}{PTM} \quad (5.7)$	$k_{max} = \frac{\pi}{4\varepsilon} \left( \frac{D_p}{D_g} \right)^2 = \frac{\pi}{4\varepsilon D_g^2} \quad (5.10)$
[Lepercq-Bost <i>et al</i> , 2010]	$k_{act} = J_d \frac{16h_k \delta_{ca} \mu_d}{D_p^2 \varepsilon PTM} \quad (5.8)$	$k_{max} = \frac{\psi_m}{\varepsilon (D_g^2 - 1)} \quad (5.11)$
[Gijbsbertsen-Abrahamse <i>et al</i> , 2004]	$k_{act} = \frac{a_{GA} D_p}{\delta_m} \left( \frac{PTM}{P_{cr}} - 1 \right) \quad (5.9)$	

Las Ecs. (5.7) a (5.9) dependen de la PTM y de las características de la membrana. Asimismo, se ha encontrado una relación entre  $k_{act}$  y la coalescencia de las gotas sobre la superficie de la membrana, que depende de la PTM [Lepercq-Bost *et al*, 2010], lo que lleva a la existencia de una fracción máxima de poros ( $k_{max}$ ) a

partir de la cual se produce coalescencia [Vladislavljevic & Schubert, 2002, Lepercq-Bost *et al*, 2010]. Asimismo, existen algunos modelos para determinar  $k_{max}$ , los cuales dependen del tamaño de gota ( $D_g$ ) y de las características de la membrana.

El modelo más sencillo, indicado por la Ec. (5.7), propuesto por Vladislavljevic y Schubert en 2002, permite calcular  $k_{act}$  a partir de la desviación respecto a la ecuación de Darcy de los valores de  $J_d$ . Asimismo, se propone la Ec. (5.10) para estimar  $k_{max}$ , basada en una situación ideal en la que los poros estuvieran en una distribución uniforme cuadrada, a igual distancia unos de otros, similar a la de las membranas metálicas. La fracción de poros activos debería ser tal, que la distancia entre los poros fuera superior al diámetro de gota, ya que este modelo no tiene en cuenta la deformación sufrida por la gota en su proceso de desprendimiento. Se trata, por tanto, de una ecuación muy sencilla, que solamente depende de la porosidad y de los diámetros de gota y de poro.

Si la circulación de FD se aproxima al flujo a través de lechos porosos, según Carman-Kozeny se obtiene la Ec. (5.8) para determinar  $k_{act}$ . En esencia, esta ecuación es la misma que la Ec. (5.7), aunque utilizando la definición de resistencia dada por la Ec. (5.4). Asimismo, Lepercq-Bost *et al*, propusieron en 2010 un modelo para estimar  $k_{max}$ , basándose en la probabilidad de encontrar otra gota a una determinada distancia radial de un poro. Despejando las ecuaciones propuestas por Lepercq-Bost *et al*, se obtiene la Ec. (5.11) para  $k_{max}$ , que correspondería a las condiciones a partir de las cuales la probabilidad de encontrar una gota en una determinada distancia radial es de 1 (se encuentra una gota con total seguridad).

Por su parte, el modelo propuesto por Gijsbertsen-Abrahamse *et al* en 2004 para calcular  $k_{act}$  en membranas asimétricas depende del cociente entre las resistencias de la capa activa y del soporte. Este modelo no solamente es función de la PTM, sino de su relación con la presión crítica ( $P_{cr}$ ), lo que da lugar a la Ec. (5.9). Conviene indicar que con este modelo no se determina  $k_{max}$ , sino que se puede estimar la PTM necesaria para tener una determinada  $k_{act}$  y requiere el cálculo de  $P_{cr}$ , que es la presión a partir de la cual la FD atraviesa los poros, descrita según la ecuación de Laplace. Este modelo considera que la resistencia al flujo de FD se debe principalmente al soporte, cuando no se encuentran todos los poros activos, y a ambas capas, cuando se activan todos los poros.

A partir de los datos de densidad de flujo de fase dispersa, se determinó  $k_{act}$  para la membrana en diferentes condiciones, utilizando las Ecs. (5.7) a (5.9). Los valores obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 5.9.

En el caso de la Ec. (5.9), se emplearon valores de tamaño de gota de 2, 4 y 5.5  $\mu\text{m}$ , respectivamente, con  $a_{GA} = 0.5$ , debido a que se considera una membrana de gran espesor, pues tiene 2 mm, frente a algunas en las que es de solamente unas micras [Abrahamse *et al*, 2002]. Además, se utilizaron los datos de la Tabla 5.2 y se tomó un valor de tortuosidad de 1.5, que ya había sido considerado

previamente por otros autores para membranas de características semejantes [Lepercq-Bost *et al*, 2010].

Tabla 5.9. Fracción de poros activos, calculada según las ecuaciones presentadas en la Tabla 5.8, para las membranas cerámicas tubulares en diferentes condiciones de operación

D <sub>p</sub> (μm)	Q <sub>c</sub> (L/h)	P <sub>d</sub> (kPa)	J <sub>d</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	k <sub>act</sub>			k <sub>max</sub>
				(Ec.5.7)	(Ec.5.8)	(Ec.5.9)	
0.45	600	100	0.57	0.012	0.017	1.4x10 <sup>-4</sup>	0.159 (Ec.5.10) 0.320 (Ec.5.11)
	300	50	0.27	0.007	0.010	-2.1x10 <sup>-3</sup>	
	300	100	1.08	0.011	0.016	1.2x10 <sup>-2</sup>	
	150	100	9.62	0.087	0.124	1.5x10 <sup>-2</sup>	
0.80	600	100	2.61	0.059	0.024	1.7x10 <sup>-2</sup>	0.126 (Ec.5.10) 0.250 (Ec.5.11)
	300	50	1.18	0.035	0.014	8.9x10 <sup>-3</sup>	
	300	100	4.34	0.050	0.020	5.3x10 <sup>-2</sup>	
1.40	600	100	5.81	0.077	0.020	7.8x10 <sup>-2</sup>	0.204 (Ec.5.10) 0.416 (Ec.5.11)
	300	30	0.69	0.029	0.008	3.9x10 <sup>-4</sup>	
	300	100	17.7	0.119	0.031	1.9 x10 <sup>-1</sup>	

De manera general, el modelo basado en las resistencias y las presiones ofrece datos de activación significativamente inferiores a los otros dos para condiciones de baja PTM, dando lugar incluso a un valor negativo. Por este motivo, este modelo se desechó, ya que además depende en gran medida de la elección de a<sub>GA</sub>, cuyo valor puede ser subjetivo.

El modelo basado en el flujo a través de un lecho de relleno da valores mayores, que el basado en la ecuación de Darcy, para la membrana de 0.45 μm, y menores para las otras dos. No obstante, el modelo basado en la ecuación de Darcy presenta la ventaja de no depender de la elección de parámetros teóricos (a<sub>GA</sub>, h<sub>k</sub>), ni de parámetros de membrana difíciles de determinar (tortuosidad).

Por otro lado, a partir de las fotos mostradas en la Fig.5.2, se observa que la capa activa de las membranas no es puramente un lecho de relleno, puesto que, a pesar del empaquetamiento de las partículas, se aprecian poros en su interior de diferentes tamaños, lo que hace que el valor de h<sub>k</sub> pueda no ser aplicable. Por estos motivos, y teniendo en cuenta que todas estas particularidades de la estructura de las membranas y sus poros se encuentran incluidas en un parámetro empírico (R<sub>m</sub>), se adoptaron los resultados obtenidos con la Ec. (5.7), para una posterior utilización de k<sub>act</sub>.

Por otro lado, también se estimó k<sub>max</sub> con ambos modelos, resultando un valor doble si se predice con la Ec. (5.11), ya que depende del valor de la selección de la tortuosidad. Si la tortuosidad es muy elevada, se pueden llegar a predecir valores de k<sub>max</sub> superiores a la unidad, lo que evidentemente no tiene sentido físico.

### 5.4.3. Influencia del protocolo de lavado y del tratamiento previo

El protocolo de lavado de las membranas es una variable importante en las operaciones de filtración, que no se ha explicado con detalle en la bibliografía de emulsificación con membranas, lo que puede ser de interés, dada la intensa interacción entre la estructura interna de la membrana y la FD.

En ocasiones, se utiliza un simple aclarado con agua destilada [Charcosset & Fessi, 2006; Sheibat *et al*, 2008] o con la propia FC [Lepercq-Bost *et al*, 2008]. También se han descrito protocolos más detallados y exhaustivos para la recuperación de las membranas [Williams *et al*, 1998; Vladisavljevic *et al*, 2004a; Limayem *et al*, 2006; De los Reyes & Charcosset, 2010].

Sin entrar a valorar los datos de la influencia del caudal de FC sobre la DTG, se ve que, tras lavar la membrana con el Protocolo 1, se producen variaciones en las DTGs en el transcurso de los experimentos, como muestra la Fig.5.6B, a pesar de que no se empeora el span de manera clara. Tras estas observaciones, se considera que pueden estar induciéndose cambios internos en la membrana, que provocarán la presencia de picos secundarios en los sucesivos experimentos. Este cambio se atribuyó en un principio a una concentración de detergente demasiado elevada, por lo que se comenzó a utilizar el Protocolo 2 de lavado.

Con respecto al Protocolo 2 de lavado, el hecho de que las membranas de 0.80 y 1.4  $\mu\text{m}$  tengan poros más grandes favorece la entrada de agua en los mismos, pudiendo limpiarse con una simple inmersión. Sin embargo, podría no ser suficiente con poros más pequeños (0.45  $\mu\text{m}$ ), por lo que quedarían restos de FD en la membrana. Los experimentos con la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  se llevaron a cabo con diferentes valores de PTM e igual  $P_d$ , lo que puede provocar que la fracción de poros activos sea diferente en cada uno de ellos. Al llevar a cabo el experimento de nuevo, se activarían zonas en las que se hubiera acumulado previamente FD, dando lugar a emulsiones polidispersas, las cuales se observaron en la Fig.5.7A. Consecuentemente y aun utilizando las mismas condiciones, se obtenían DTGs diferentes con la membrana nueva y con la membrana lavada tras varios experimentos.

Después de comprobar que, ni el uso de una elevada concentración de detergente (Protocolo 1), ni la ausencia de detergente (Protocolo 2), parecían adecuados, se decidió buscar una solución de compromiso (Protocolo 3). Se eligió un detergente alcalino, para evitar la interacción con la superficie de la membrana (que se encuentra cargada negativamente), y con una concentración menor para que fuera más fácil de eliminar con agua.

Caracterizando la membrana mediante flujo al agua después del lavado con el Protocolo 3, se observa un aumento muy importante de la resistencia. Esto se explica porque gran parte de los poros de la membrana están impregnados de FD

que no se elimina con el lavado, de modo que la resistencia obtenida a partir de ese dato sería ficticia. Muchos de los poros impregnados pueden corresponder al soporte, lo que en principio no tendría influencia sobre el tamaño de gota.

No obstante, lo más interesante es que se obtienen las mismas DTGs con la membrana nueva y con la membrana lavada (Fig.5.8), lo que significa que la limpieza de la membrana no es un factor tan crítico como se pensaba, tras los resultados empleando el Protocolo 2. Por tanto, teniendo en cuenta que una de las principales diferencias entre el Protocolo 2 y el 3 es la entrada de agua a presión, cabe esperar que lo crítico no sea la limpieza de la membrana en sí, sino de la capa activa. A la vista de que, tras la utilización del Protocolo 3, no se elimina toda la FD se deduce que para preparar emulsiones con diferente FD sería necesario utilizar una membrana distinta o bien buscar otro protocolo en el que se eliminen por completo los restos de FD, lo que requeriría probablemente una fase de calcinación y un mayor tiempo de tratamiento de la membrana antes de su uso.

Al observar el efecto del protocolo de lavado, se pensó que el tratamiento previo podría tener influencia sobre la DTG. El tratamiento previo habitual en trabajos de emulsificación con membranas suele consistir en sumergir la membrana en un líquido. Su influencia se ha demostrado al conseguir preparar emulsiones W/O con membranas hidrófilas sumergidas en la FC [Kato *et al*, 1996] e incluso se ha estudiado el sumergido de la membrana [Geerken *et al*, 2007; De los Reyes & Charcosset, 2010; Wagdare *et al*, 2010]. Por tanto, se decidió analizar la influencia de mantener la membrana con los poros mojados con FC y con los poros secos. Solamente se apreciaron diferencias con la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ , que se había venido utilizando hasta entonces (Fig.5.11B). Con este mismo tipo de membrana, y usando el Protocolo 1 de lavado, quedaban en el interior de los poros restos del agua de aclarado y muy probablemente restos del detergente neutro utilizado. Por otro lado, como la membrana lavada con el Protocolo 1 permanecía en el módulo, el agua de los poros podría haberse secado, por lo que la combinación de poros mojados con agua, poros secos y poros modificados podría ser la explicación a la variabilidad de DTG observada en la Fig.5.6B y en experimentos posteriores.

#### **5.4.4. Influencia del caudal de fase continua**

Los resultados obtenidos durante las primeras series de experimentos resultaban contradictorios para las tres membranas. Por un lado, estaba la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ , para la que el caudal de FC afectaba a la DTG, como se desprende de las Figs.5.6 y 5.7B, de manera análoga a lo sucedido con membranas metálicas tubulares.

Por otro lado, con la membrana de 1.4  $\mu\text{m}$  apenas se notaba diferencia en la DTG para los cuatro caudales estudiados y, además, el tamaño de gota era menor que el observado con la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ , lo que no concordaba con ningún dato de la bibliografía, por lo que se llevaron a cabo numerosos experimentos en



distintas condiciones de  $P_d$  y de caudal de FC para poder entender mejor el comportamiento de la membrana de  $0.80 \mu\text{m}$ .

Se observó que la DTG era más estrecha, cuanto mayor era el caudal de FC. Sin embargo, los tamaños de gota a los que daba lugar eran elevados comparados con el tamaño del poro, especialmente para caudales bajos. Sorprendentemente, utilizando una membrana de  $0.80 \mu\text{m}$  nueva, se obtuvieron DTGs radicalmente diferentes, con un tamaño de gota menor y mucho más estrechas, como se observa en la Fig.5.12B, aunque en este caso el caudal de FC no afecta prácticamente al tamaño de gota. Esta escasa influencia del caudal de FC sobre el tamaño de gota se había observado también con la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ .

Los resultados obtenidos contradicen en cierta medida a gran parte de los publicados en la bibliografía, ya que está ampliamente extendida la teoría de la formación de gotas en membranas tubulares cerámicas mediante un mecanismo basado en el esfuerzo cortante, análogo al observado en membranas metálicas. De hecho algunos de los modelos presentados en el Capítulo 4 fueron desarrollados para membranas cerámicas tubulares.

Varios autores indican la influencia del esfuerzo cortante [Peng & Williams, 1998; Williams et al, 1998; Schröder *et al*, 1998; Joscelyne & Trägårdh, 1999; Lepercq-Bost *et al*, 2008; Sheibat *et al*, 2008; Yuan *et al*, 2008]. Sin embargo, otros autores han encontrado escasa influencia o bien tan solo la aprecian para valores bajos de esfuerzo cortante [Schröder & Schubert, 1999; Vladislavljevic *et al*, 2004a; Charcosset & Fessi, 2006]. En algunos casos se afirma que la no influencia del esfuerzo cortante se debe a su elevado valor [Peng & Williams, 1998; Schröder & Schubert, 1999], que no deja apenas tiempo a las gotas para crecer, como se veía en membranas metálicas, situándose ese límite en 30 Pa [Schröder & Schubert, 1999]. Esto concordaría con algunos datos de esfuerzo cortante mostrados en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Valores de esfuerzo cortante y número de Reynolds para los caudales de fase continua utilizados en emulsificación con membranas cerámicas tubulares

$Q_c$ (L/h)	$v_c$ (m/s)	$P_{c1}$ (kPa)	$P_{c2}$ (kPa)	$\Delta P_c$ (kPa)	$\tau_w$ (Pa)	$Re_c$
150	1.47	8	5	3	18	7291
300	2.95	23	12	11	66	14581
450	4.42	47	23	24	144	21872
600	5.89	77	39	38	234	29163

Otros autores afirman que la escasa influencia del caudal de FC se debe a que, al ser poros tan pequeños y formarse las gotas en una subcapa laminar, la velocidad de la FC no afecta [Yuan *et al*, 2010b]. Sin embargo, las condiciones de flujo de FC y de tamaño de poro son las mismas con la membrana nueva y la

membrana vieja de 0.80  $\mu\text{m}$ . Si se cumplieran estas hipótesis, no debería haber diferencia entre ambas membranas.

La discrepancia de comportamientos en la bibliografía puede deberse en parte a las distintas formulaciones empleadas [Schröder *et al*, 1998; Joscelyne & Trägårdh, 1999; Vladisavljevic *et al*, 2004a; Charcosset & Fessi, 2006], aunque en el caso particular de las membranas de 0.80  $\mu\text{m}$ , la composición de la emulsión es idéntica en los experimentos con la membrana vieja y con la nueva.

Otra importante observación es que el comportamiento de la membrana para diferentes valores de caudal de FC es distinto en función de que se mantenga constante la PTM o  $P_d$ . Si lo que se mantiene constante es  $P_d$ , la DTG apenas varía para los diferentes valores de caudal de FC (Fig.5.12). Por el contrario, si se mantiene constante la PTM (Fig.5.13), se produce una variación en las DTGs, siendo el pico principal ligeramente más ancho, lo que se traduce en un aumento del span. En el caso concreto de la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ , la disminución del caudal conlleva la aparición de una cierta fracción de gotas grandes, que no tenía lugar cuando se mantenía constante  $P_d$ .

Este fenómeno puede estar relacionado con la activación de poros, especialmente para valores bajos de  $P_d$ , lo que concuerda con algunos datos de la bibliografía en los que, para valores bajos de esfuerzo cortante, la PTM afectaba al span [Vladisavljevic *et al*, 2004a]. El efecto de la  $P_d$  es especialmente interesante de cara a interpretar los datos de la bibliografía, ya que en muchos casos lo que se mantiene constante es la PTM. Por tanto, parece tener más importancia  $P_d$  que el propio caudal de FC, ya que para mantener constante la PTM es necesario variar  $P_d$ , siendo menor, cuanto más bajo sea el caudal de FC.

No obstante, si se mantiene constante  $P_d$ , la DTG más estrecha se alcanza para 600 L/h, que también coincide con la PTM mínima. Por tanto, las condiciones de  $Q_c = 600$  L/h y  $P_d = 100$  kPa son las que permiten obtener gotas de menor tamaño, con una DTG más estrecha en todo caso, con membranas cerámicas tubulares. En los experimentos con membranas metálicas tubulares, estas condiciones de caudal de FC ya permitían obtener el mínimo tamaño de gota, puesto que el esfuerzo cortante era máximo y el tiempo para el crecimiento de la gota, debido a la baja PTM, resultaba mínimo.

#### 5.4.5. Influencia de la alimentación de fase dispersa

Los resultados presentados en las Figs.5.14 y 5.15 permitían comprobar que la alimentación de FD es un parámetro de gran importancia a la hora de determinar la DTG de la emulsión, ya que si bien no afecta demasiado al tamaño de gota, sí influye sobre el span de la emulsión. Este escaso efecto sobre el tamaño de gota ya había sido observado por algunos autores [Charcosset & Fessi, 2006; Yuan *et al*, 2008]. La influencia sobre la amplitud de la DTG se comprobó también con la

membrana vieja de  $0.80\mu\text{m}$  (Fig.5.17), que mostraba un comportamiento totalmente diferente a las nuevas, pero en la que la presión no influía en el tamaño. En este caso, el aumento de span puede deberse a la rotura de gotas grandes, de manera análoga a las DTGs obtenidas con membranas metálicas tubulares.

La representación de la Fig.5.5 mostraba la existencia de una relación lineal entre el flujo de FD y la PTM. Sin embargo, la presión también afecta a la activación de poros, de manera que, cuanto mayor sea  $P_d$ , mayor será la probabilidad de que se alcance la presión crítica dentro de los poros y éstos se activen.

Asimismo, a mayor presión, mayor es la probabilidad de que se activen poros pequeños, tal como se ha descrito en la bibliografía [Vladisavljevic & Schubert, 2002], de forma que, al aumentar  $k_{act}$ , aumenta el número de poros entre los que se reparte el flujo de FD. Si  $P_d$  es muy baja, puede darse la circunstancia de que haya una importante proporción de poros pequeños que no se activen, por lo que si existen poros de mayor tamaño, la FD tenderá a fluir por ellos. Al disminuir el número de poros por los que fluye la FD, aumenta el caudal en los mismos, lo que favorece el aumento del tamaño de gota, de manera análoga a como sucedía con las membranas metálicas.

El efecto de la presión es más acusado en la membrana de  $0.45\mu\text{m}$ , ya que al tener poros más pequeños la activación de éstos se ve más afectada, como se deduce de los resultados de la Fig.5.15A. Además, aparecen gotas de tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$ , que pueden corresponder a poros que en condiciones normales no estarían activos. En la mayor parte de los trabajos publicados se encontró que la PTM influye sobre el tamaño de gota [Schröder & Schubert, 1999; Sheibat *et al*, 2008; Ebrahimi *et al*, 2008] y que, en algunos casos, esta influencia era más importante para valores elevados [Vladisavljevic *et al*, 2004a] y para poros grandes [Schröder *et al*, 1998]. También se observó un comportamiento diferente para presiones ascendentes y descendentes [Lepercq-Bost *et al*, 2010], viendo que no había variación con presiones descendentes.

El análisis de la influencia del caudal de FD puede realizarse también desde el punto de vista del régimen de formación de gotas, tal como se hizo en el Capítulo 4.

Para ello, se utilizaron los datos de la Tabla 5.9 y la Ec. (4.46) para estimar las condiciones de la transición de régimen. En este caso, se estimó el número de poros teóricos activos ( $N_{p\ act}$ ) para poder conocer  $We_d$ , utilizando la porosidad y  $k_{act}$ , aproximando el comportamiento de los poros al de una distribución uniforme con geometría circular. Los resultados se muestran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Estimación del régimen de formación de gotas mediante la Ec. (4.46) para las membranas cerámicas tubulares en diferentes condiciones de operación

$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$Q_c$ (L/h)	$P_d$ (kPa)	$Oh_d$ $N_p$	$N_{p\text{ act}}$	$Q_{dp}$ ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	$We_d$	$We_{d\text{ tr}}$	Régimen
0.45	600	100	37.9 $5.93 \times 10^9$	$7.03 \times 10^7$	$8.51 \times 10^{-18}$	$1.58 \times 10^{-10}$	$1.55 \times 10^{-3}$	Gotas
	300	50		$4.22 \times 10^7$	$6.83 \times 10^{-18}$	$1.02 \times 10^{-10}$	$3.00 \times 10^{-3}$	Gotas
	300	100		$6.54 \times 10^7$	$1.73 \times 10^{-17}$	$6.56 \times 10^{-10}$	$3.00 \times 10^{-3}$	Gotas
	150	100		$5.13 \times 10^8$	$1.96 \times 10^{-17}$	$8.42 \times 10^{-10}$	$3.66 \times 10^{-3}$	Gotas
0.80	600	100	28.4 $1.88 \times 10^9$	$1.11 \times 10^8$	$2.46 \times 10^{-17}$	$2.35 \times 10^{-10}$	$1.10 \times 10^{-3}$	Gotas
	300	50		$6.48 \times 10^7$	$1.90 \times 10^{-17}$	$1.41 \times 10^{-10}$	$3.14 \times 10^{-3}$	Gotas
	300	100		$9.42 \times 10^7$	$4.83 \times 10^{-17}$	$9.06 \times 10^{-10}$	$3.14 \times 10^{-3}$	Gotas
1.40	600	100	21.5 $6.12 \times 10^8$	$4.74 \times 10^7$	$1.28 \times 10^{-16}$	$1.20 \times 10^{-9}$	$6.46 \times 10^{-4}$	Gotas
	300	30		$1.78 \times 10^7$	$4.02 \times 10^{-17}$	$1.18 \times 10^{-10}$	$3.06 \times 10^{-3}$	Gotas
	300	100		$7.26 \times 10^7$	$2.55 \times 10^{-16}$	$4.73 \times 10^{-9}$	$2.85 \times 10^{-3}$	Gotas

Se observa que, en las condiciones de los experimentos considerados y bajo la suposición de flujo a través de poros cilíndricos, el régimen de formación de gotas predicho es el de gotas regulares, lo que estaría de acuerdo con la gran reproducibilidad del pico principal de las DTGs. Sin embargo, la correlación utilizada considera que el esfuerzo cortante tiene influencia sobre la formación de gotas, lo que en el caso de membranas cerámicas tubulares no parece tan evidente como para las membranas metálicas.

Sin embargo, esta correlación no es capaz de explicar el hecho de que, para valores de presión bajos, se forme una cierta proporción de gotas grandes. Este fenómeno puede explicarse mejor desde el punto de vista de la coalescencia en la superficie de la membrana con  $k_{\text{max}}$ . Por ejemplo, para gotas de  $8 \mu\text{m}$ ,  $k_{\text{max}}$  oscila entre 0.010 para la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  y 0.096 para la de  $1.4 \mu\text{m}$ . Por tanto, el valor sería notablemente inferior al predicho para las gotas del pico característico (0.159 para la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ ) y, consecuentemente, mayor sería la probabilidad de que se produjera coalescencia de las gotas en poros contiguos. Esto puede estar favorecido por la activación de una baja fracción de poros, de forma que una vez producida la coalescencia son varios los poros que alimentan a la misma gota, lo que provoca la presencia en la DTG de una fracción de gotas grandes. Esta coalescencia puede verse favorecida también para valores elevados de  $P_d$ . Por tanto, el comportamiento de la membrana con la presión de alimentación de FD depende en gran medida de la activación de poros, hasta tal punto que, incluso con bajos caudales de FC, se consiguen DTGs estrechas, ya que  $k_{\text{act}}$  es mucho mayor.

#### 5.4.6. Variación de la DTG con el tiempo y la viscosidad de la fase continua

Al determinar la variación de la DTG con el tiempo, se apreciaron diferencias entre las membranas nuevas, que habían sido sometidas solamente al procedimiento optimizado de lavado, y las membranas viejas, que habían sido usadas, bien con los poros secos, o bien con otros protocolos de lavado.

Las alteraciones producidas en los experimentos iniciales pudieron haber provocado daños en la estructura interna de la membrana. Esto se manifiesta en la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  como una variación absoluta de la DTG con el tiempo (Fig.5.19B). Si se observa el tamaño de gota obtenido (en torno a 8  $\mu\text{m}$ ) y se compara la  $k_{\text{act}}$  (0.012) con la  $k_{\text{max}}$  correspondiente a dicho tamaño (0.010), se puede deducir que está teniendo lugar coalescencia, hasta tal punto que la FD fluye preferentemente por las agrupaciones de poros, provocando la transformación progresiva de la DTG. Esta hipótesis de los daños en la estructura de la membrana pueden ser aplicables también a la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$  vieja, aunque en su caso la transformación de la DTG no llega ni siquiera a tener lugar en un periodo de tiempo apreciable y directamente se obtienen gotas del orden de 6  $\mu\text{m}$  (Fig.5.6), sin variación con el tiempo, pero que denotan coalescencia. En las membranas nuevas tampoco se produce variación de la DTG a pesar de someter la membrana a experimentos de larga duración, como se observa en la Fig.5.18A.

Con respecto a la viscosidad de la FC, las DTGs que se muestran en la Fig.5.22 indican claramente la escasa influencia de este parámetro, ya que con membranas metálicas se observaban DTGs distintas. La viscosidad de la FC está relacionada con el esfuerzo cortante y los resultados concuerdan con la escasa influencia encontrada para el caudal de FC. Asimismo, podría esperarse un ensanchamiento de la DTG debido a fenómenos de transferencia de tensioactivo, pero no se observó gran diferencia. Esta escasa influencia se puede deber en parte a que la superficie de las gotas a cubrir es notablemente menor que para las membranas metálicas, lo que reduce la importancia de la transferencia de materia.

#### 5.4.7. Influencia del tamaño de poro

De los resultados obtenidos, se deduce que la influencia del esfuerzo cortante sobre el tamaño de gota es muy baja, por lo que la emulsificación con membranas cerámicas no puede describirse según los números adimensionales utilizados con membranas metálicas. Sin embargo, en la Fig.5.13A se ve que para las pequeñas fracciones de gotas grandes existe influencia del caudal de FC. Por tanto, parece que el tamaño de gota puede estar determinado en mayor medida por parámetros de membrana, caso del tamaño de poro. Si se comparan los resultados para las tres membranas, se obtiene la Fig.5.25, donde se confirma esta influencia.

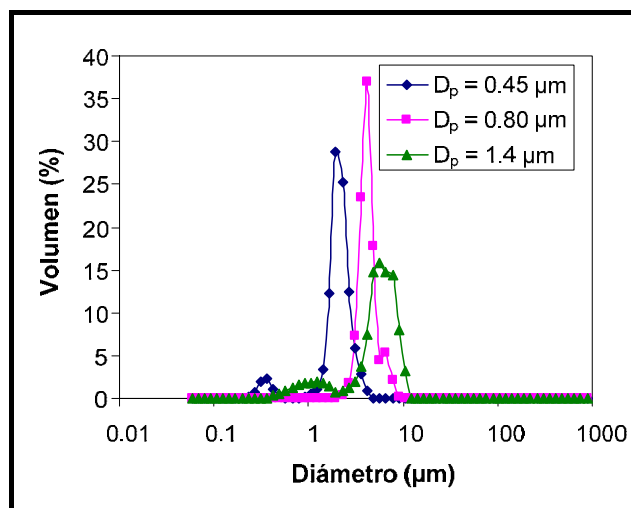


Figura 5.25. DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación.  $Q_c=600$  L/h,  $P_d = 100$  kPa

La escasa influencia del caudal y los cambios en el comportamiento de una misma DTG pueden deberse a la presencia simultánea de dos mecanismos de formación de gotas. La gran homogeneidad en los resultados podría corresponder a la formación espontánea de gotas en el interior de los poros de la membrana, ya que, como se observa en la Fig.5.25, el parámetro de mayor influencia en el tamaño de gota tiene que ver con la propia membrana y no tanto con las condiciones de operación (caudal y viscosidad de FC, PTM).

Esta situación había sido descrita por algunos autores [Christov *et al*, 2002; Hao *et al*, 2008] para membranas SPG. La formación espontánea de gotas depende de las condiciones iniciales de la membrana y su tratamiento previo, ya que solamente puede tener lugar, si la FD no moja las paredes del poro. Si la membrana se encuentra mojada, en el interior del poro habrá depositado tensioactivo, que irá poco a poco interaccionando con la FD, especialmente en la capa activa de la membrana, hasta que se produzca la rotura de la gota. La formación espontánea de gotas había sido descrita para membranas SPG, debido a que sus poros son tortuosos [Yasuno *et al*, 2002]. Sin embargo, para las membranas cerámicas de MF, que también tienen poros tortuosos, no se había considerado este mecanismo anteriormente.

En la bibliografía, a diferencia de las membranas SPG, no se observa una tendencia clara en cuanto a la influencia del esfuerzo cortante y de la PTM sobre la DTG, lo que se debe en parte a que las membranas cerámicas de filtración pueden tener diferentes características (distribución de tamaños de poro, espesor de capa activa, material, tamaño de grano, porosidad) en función del fabricante, al contrario que las membranas SPG, cuyas características son iguales y conocidas. Desafortunadamente, en la mayor parte de los trabajos publicados, la caracterización de las membranas no se detalla con claridad, limitándose a indicar las dimensiones geométricas y el tamaño de poro. En algunas ocasiones

[Vladislavljevic *et al*, 2004a] se aportan datos sobre la permeabilidad o resistencia al flujo, que dan información sobre la estructura interna de la membrana.

La transición de un mecanismo a otro de formación de gotas es muy sensible a factores, que no se suelen estudiar en la bibliografía con membranas cerámicas de filtración, aunque sí se pueden encontrar estudios de la influencia de los tratamientos previos para membranas finas con distribución de poros regular [Geerken *et al*, 2007; Wagdare *et al*, 2010].

Asimismo, se ha visto que el protocolo de lavado también puede tener una gran influencia. Las emulsiones obtenidas se caracterizan por un bajo valor de span (0.4-0.6), próximo en algunos casos al de las membranas SPG y al de las membranas metálicas planas. Teniendo en cuenta que las membranas SPG se suelen utilizar en condiciones controladas (determinados intervalos de presión, sumergido previo de la membrana), es probable que, trabajando con condiciones similares, se pueda inducir también la emulsificación espontánea con membranas de MF. La gran ventaja de este mecanismo es su elevada monodispersividad y la desventaja es su falta de versatilidad (para cambiar de tamaño hay que cambiar de membrana) y su sensibilidad a factores, como el mojado de la membrana o las condiciones de presión, tras los cuales la membrana puede haberse modificado de manera irreversible.

#### **5.4.8. Estudio de la estabilidad**

Analizando los perfiles de transmisión obtenidos con el equipo Turbiscan, se observa que hay una etapa de decantación o *creaming*. Esta etapa se caracteriza por un incremento del espesor de la capa de clarificado en la parte inferior de la celda, con un valor de transmisión superior al resto. Estos datos se pueden representar para condiciones equivalentes con las tres membranas, como se observa en la Fig.5.26. Se ha establecido como criterio de clarificado que la transmisión de radiación sea superior al 20%.

Se observa que la velocidad de decantación es mayor para la membrana de 1.4  $\mu\text{m}$ , lo que se puede explicar debido a que el tamaño de las gotas producidas con esta membrana es mayor que las de las otras. Para un caudal de FC de 600 L/h, el periodo de decantación con las membranas de 0.80 y 1.4  $\mu\text{m}$  es el mismo, con la misma velocidad de decantación (pendiente de la región de variación de la recta). Asimismo, se aprecia que la pendiente es mucho menor para la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ , puesto que ésta da lugar a gotas del orden de 2  $\mu\text{m}$ , un 50% más pequeñas que las generadas con la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ .

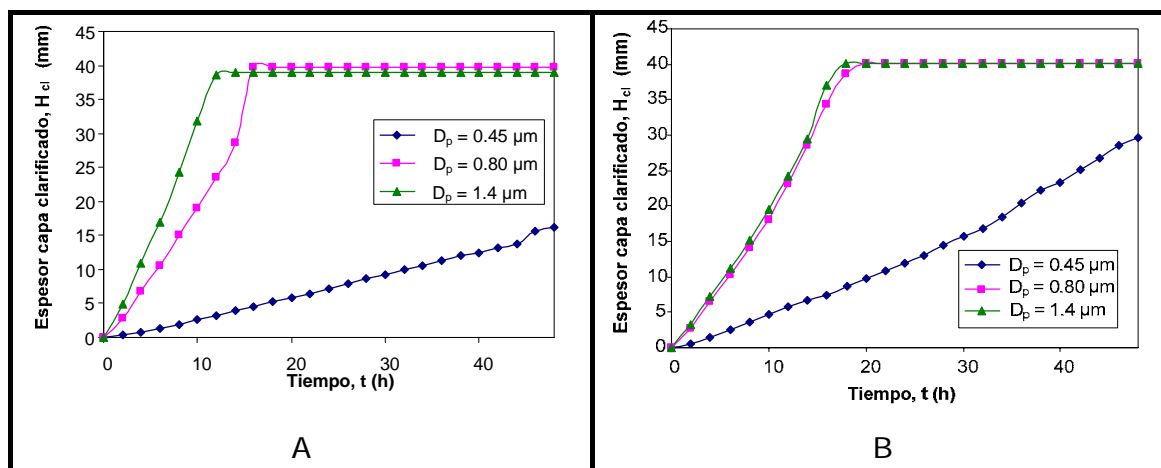


Figura 5.26. Variación con el tiempo del espesor de la capa de clarificado de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $Q_c = 300$  L/h, (B),  $Q_c = 600$  L/h.  $P_d = 100$  kPa

Si se representa la variación con el tiempo de la capa de clarificado para cada membrana en distintas condiciones de operación, como se muestra en la Fig.5.27, se aprecian diferentes tendencias.

En el caso de la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  (Fig.5.27A), se observa un cambio abrupto en la velocidad de decantación, cuando el flujo de fase continua y  $P_d$  son bajos, con un aumento súbito del espesor de la capa. Se aprecia también que la velocidad es mayor para  $600$  L/h que para  $300$  L/h con la misma  $P_d$  y que, cuanto menor es la PTM, mayor es la velocidad de decantación.

Esto se puede explicar por el hecho de que, para una menor PTM, el flujo de FD es menor y, por tanto, la concentración conseguida al final es menor. Si la fracción de FD es menor, la migración de las gotas resulta más fácil, al no haber interacciones entre las distintas gotas, por lo que la decantación tiene lugar más deprisa al no estar impedida.

Una tendencia similar se observa con la membrana de  $1.4 \mu\text{m}$  (Fig.5.27 C), aunque en este caso la menor velocidad corresponde a  $600$  L/h, lo que se puede explicar porque el experimento tuvo una duración de  $100$  minutos, en comparación con los  $30$  minutos para el caudal de  $300$  l/h, por lo que la concentración de FD es mayor.



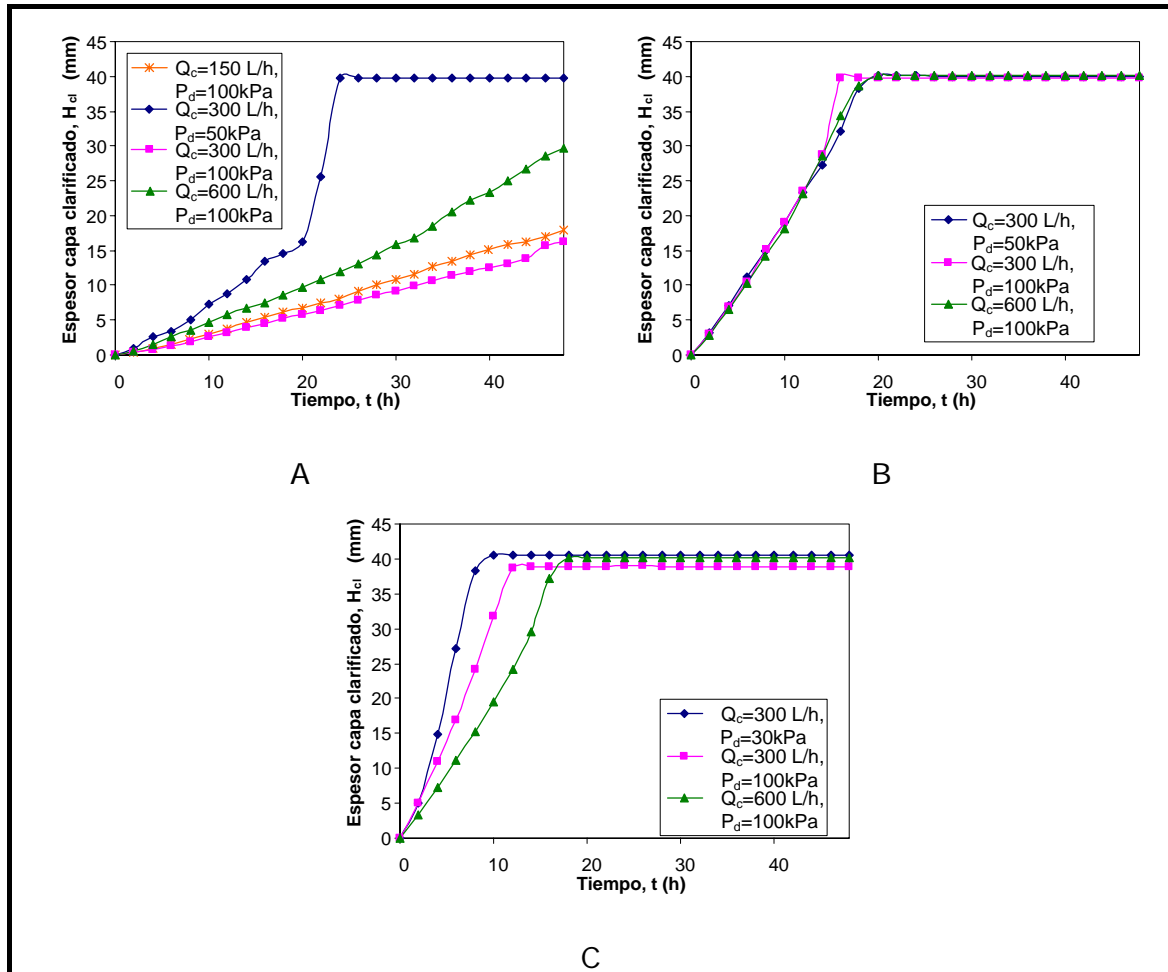


Figura 5.27. Variación con el tiempo del espesor de la capa de clarificado de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.45 \mu m$ , (B)  $D_p = 0.80 \mu m$ , (C)  $D_p = 1.4 \mu m$

En el caso de la membrana de  $0.80 \mu m$ , no se habían apreciado grandes diferencias en la DTG en las distintas condiciones experimentales, todas ellas con una gran monodispersividad. Por ello, la velocidad es prácticamente la misma en las distintas condiciones experimentales estudiadas.

De las gráficas se concluye que la velocidad de decantación para una misma membrana depende en gran medida de la concentración de fase dispersa, ya que las velocidades de decantación son más elevadas para concentraciones bajas de FD.

En la Tabla 5.12 se indican los valores de velocidad de decantación experimentales para las tres membranas en distintas condiciones experimentales. Se observa que los valores de velocidad obtenidos con las membranas de  $0.80$  y  $1.4 \mu m$  son similares, lo que concuerda con el hecho de que el tamaño de las gotas difiera poco. Si se comparan los distintos valores con los predichos, según la ley de Stokes, se observa que la velocidad estimada es mayor. Cuando el valor de  $P_d$  es

bajo, la presencia de gotas de mayor tamaño, debido a la activación de poros, podría explicar esa circunstancia.

Tabla 5.12. Valores experimentales y teóricos de la velocidad de decantación, expresada en  $\mu\text{m/s}$ , de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación

$Q_c$ (L/h)	150	300	300	600	Velocidad Stokes
$P_d$ (kPa)	100	50	100	100	
$D_p = 0.45 \mu\text{m}$	0.104	0.459	0.094	0.172	0.084
$D_p = 0.80 \mu\text{m}$		0.557	0.691	0.558	0.336
$D_p = 1.4 \mu\text{m}$		1.128	0.772	0.619	0.525

El análisis de estabilidad se suele hacer en función de la retrodispersión de radiación. Sin embargo, la baja concentración de FD y los bajos valores de retrodispersión hacen que sea más conveniente realizar el análisis de estabilidad en función de la transmisión de radiación, de acuerdo a las consideraciones teóricas expuestas en el Capítulo 2. En este sentido, se muestra la variación de la transmisión de radiación con el tiempo para las tres membranas en la Fig.5.28.

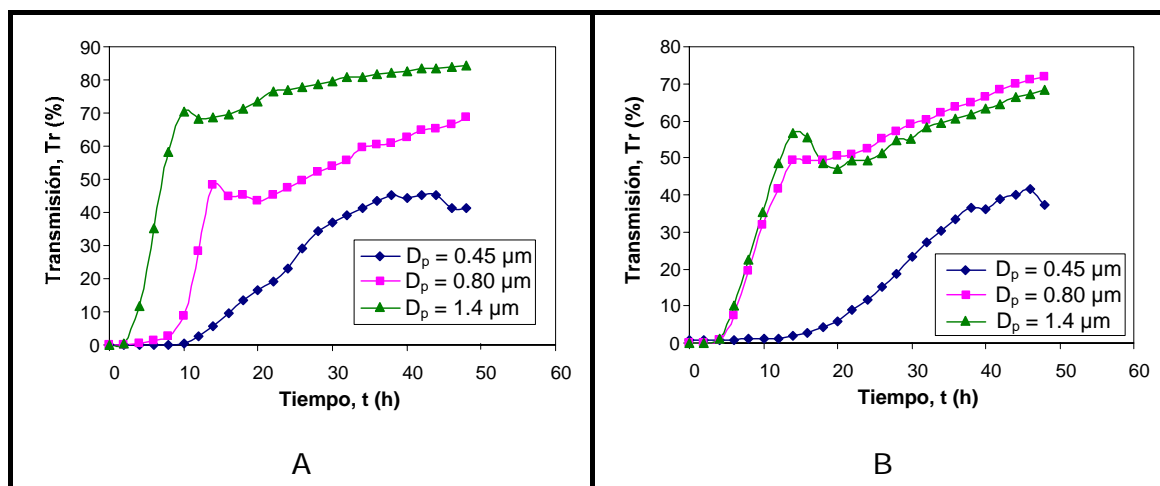


Figura 5.28. Variación con el tiempo de la transmisión de radiación de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $Q_c = 300$  L/h, (B)  $Q_c = 600$  L/h.  $P_d = 100$  kPa

La transmisión se ha estudiado en la región central de la celda, que se ve afectada por el clarificado. Se pueden apreciar claramente las dos etapas que se comentaban anteriormente. La etapa inicial de decantación se caracteriza por el rápido aumento de la transmisión, especialmente para la membrana de  $1.4 \mu\text{m}$ . Este efecto es mucho más acusado, cuanto mayor es el tamaño de gota. La membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  no llega a alcanzar el segundo régimen durante el periodo estudiado.

Los datos de la Fig.5.28 permiten calcular el camino libre medio de fotón (l), que está relacionado con el diámetro de gota y la fracción volumétrica de FD, como se indicó en el Capítulo 2. Los resultados se muestran en la Fig.5.29.

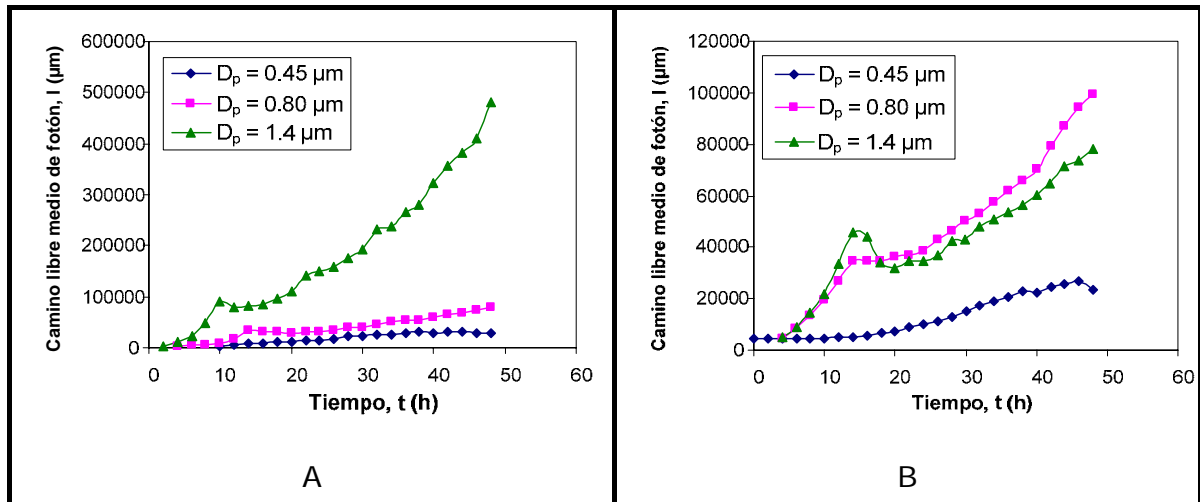


Figura 5.29. Variación con el tiempo del camino libre medio de fotón de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $Q_c = 300$  L/h, (B)  $Q_c = 600$  L/h.  $P_d = 100$  kPa

La variación de transmisión en la segunda etapa puede deberse, bien a un aumento del tamaño de gota, o bien a una disminución de la fracción volumétrica de FD. Teniendo en cuenta que gran parte de la FD ya decantó en la primera etapa, puede estar teniendo lugar un aumento del tamaño de gota en la zona del clarificado, ya que se produce de manera homogénea en toda la celda y la mayor parte de las gotas se encuentran en la parte superior.

El tamaño de las gotas determina el comportamiento, ya que afecta a la velocidad de decantación. Los resultados de la Fig.5.29 confirman que, para la membrana de  $1.4 \mu\text{m}$ , el clarificado es prácticamente transparente, ya que el valor de  $I$  es elevado y aumenta con el tiempo, lo que se puede deber a una reducción aún mayor de la fracción volumétrica de fase dispersa. Esta relación de  $I$  con la concentración de FD se manifiesta también en la membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ , ya que, debido a la menor velocidad de decantación, la capa de clarificado deja pasar menos luz, lo que da lugar a valores de  $I$  bajos.

Sin embargo, representando los resultados de variación de transmisión de radiación para la misma membrana en diferentes condiciones, como se muestra en la Fig.5.30, se aprecia que los mayores valores de transmisión se alcanzan cuando la concentración final de FD es menor y, por tanto, la velocidad de decantación es mayor.

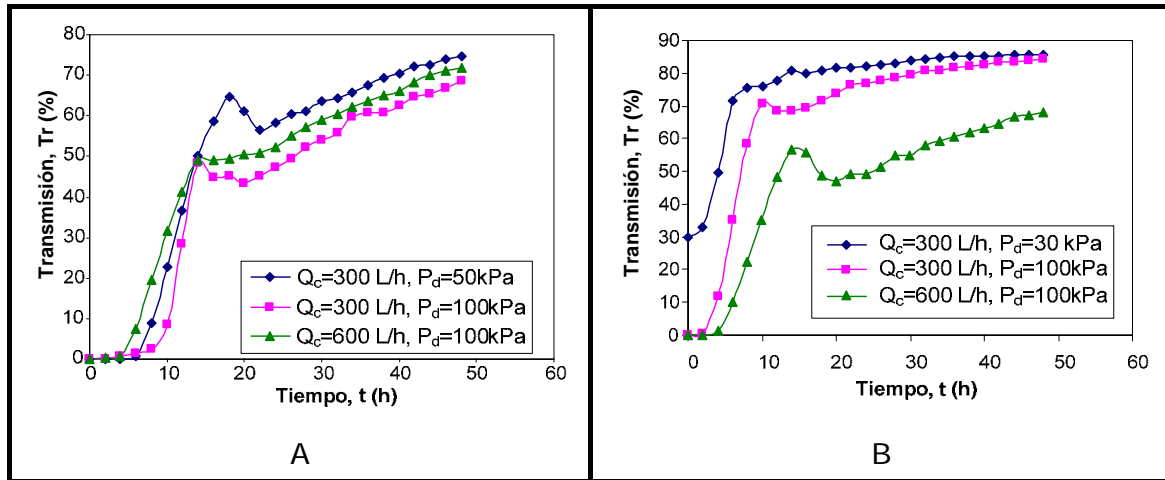


Figura 5.30. Variación con el tiempo de la transmisión de radiación de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$

Si se comparan los datos de la Fig.5.30A con los de espesor de la capa de clarificado, se observan mayores diferencias para el valor final, aun cuando el espesor es el mismo. Estas diferencias se hacen más acusadas en el caso de la membrana de  $1.4 \mu\text{m}$ . Por tanto, y teniendo en cuenta que con ambas membranas las DTGs obtenidas son muy similares, se puede deducir que el valor de transmisión depende de la concentración de FD.

También cabe destacar que, en el caso de la membrana de  $1.4 \mu\text{m}$ , operando a  $300 \text{ L/h}$  y  $30 \text{ kPa}$ , la cantidad de FD es tan baja que incluso al principio hay transmisión de luz. Nuevamente, el incremento de  $I$  es más acusado para aquellas condiciones en las que la concentración de FD es menor, como se observa en la Fig.5.31. El máximo en ambas representaciones de la transmisión de radiación y de  $I$  está relacionado con el frente de sedimentación.

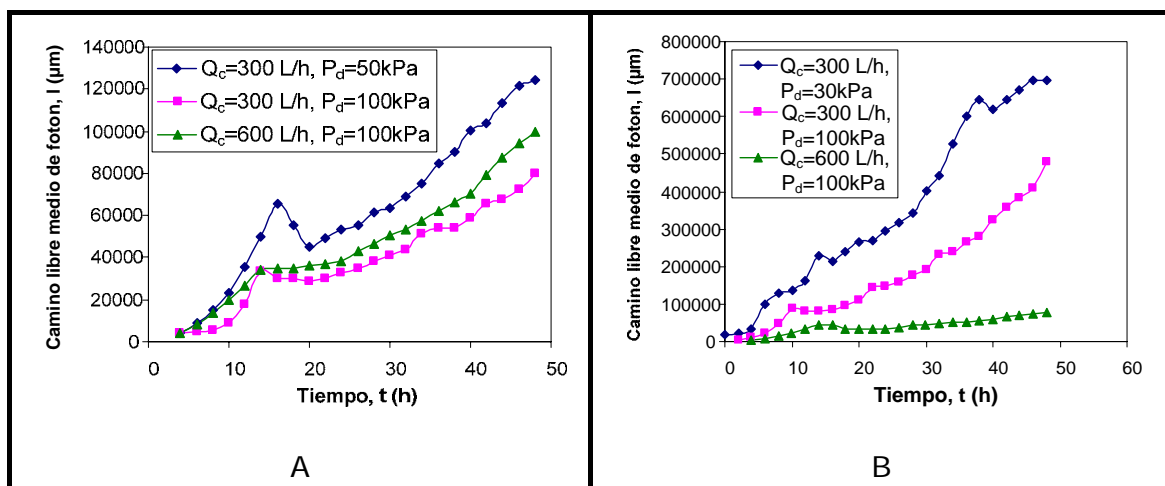


Figura 5.31. Variación con el tiempo del camino libre medio de fotón de la emulsión preparada con membranas cerámicas tubulares utilizando el protocolo optimizado de operación. (A)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$

Por tanto, a la vista de estos resultados y teniendo en cuenta las características de la formulación, las emulsiones preparadas mediante emulsificación con membranas tubulares cerámicas sufren decantación, tanto más rápida, cuanto menor sea la concentración de la emulsión y cuando mayor sea el tamaño de gota. Si el tamaño de gota es lo suficientemente pequeño (membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ ) no llega a tener lugar la decantación total.

Este comportamiento diferente de la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  se puede explicar desde el punto de vista del tamaño de gota, que es la mitad que el obtenido con la membrana de 0.80  $\mu\text{m}$ , o bien por la presencia de gotas de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ , cuya decantación es mucho más lenta, y que reducen notablemente la transmisión de radiación.

En resumen, desde el punto de vista de la estabilidad, la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  sería la más recomendable, y entre la de 0.80 y la 1.4  $\mu\text{m}$ , la primera de ellas daría mejores resultados. También conviene destacar que aquellas condiciones en las que la PTM sea demasiado baja no serían adecuadas, ya que aparte de dar lugar a DTGs más anchas debido a la baja activación de poros, las emulsiones resultarían menos estables frente a la decantación. No obstante, de los resultados obtenidos se desprende que la concentración de FD es el parámetro de mayor influencia sobre la estabilidad, lo que depende del tiempo de duración del experimento.

## **5.5 COMPARACIÓN CON OTROS DISPOSITIVOS DE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS CERÁMICAS**

### **5.5.1. Dispositivo de tanque agitado con membranas planas**

Con el dispositivo de emulsificación con membranas planas, descrito en el Capítulo 4, se pueden utilizar también membranas cerámicas de las dimensiones apropiadas. El procedimiento de operación y limpieza de este tipo de membranas en un dispositivo de tanque agitado ha sido descrito por Matos *et al* en 2010. Se utilizaron membranas planas tipo DiscRam (TAMI, Francia) con tamaños de poro nominales de 0.80 y 1.4  $\mu\text{m}$ . La selección de estas membranas estuvo motivada por ser las que respectivamente proporcionaban las DTGs más estrechas y más anchas con membranas tubulares.

Las dimensiones del agitador y las proporciones geométricas utilizadas fueron las que se encontraron como óptimas en el Capítulo 4, mientras que la emulsión preparada fue la misma que en el resto de experimentos con membranas cerámicas tubulares. Se operó con velocidades de rotación del agitador de 450 y 600 rpm y de manera adicional se hicieron experimentos en ausencia de agitación, para comprobar definitivamente si el esfuerzo cortante tiene alguna influencia en la DTG o si por el contrario el mecanismo es la emulsificación espontánea. Los resultados se muestran en la Fig.5.32.

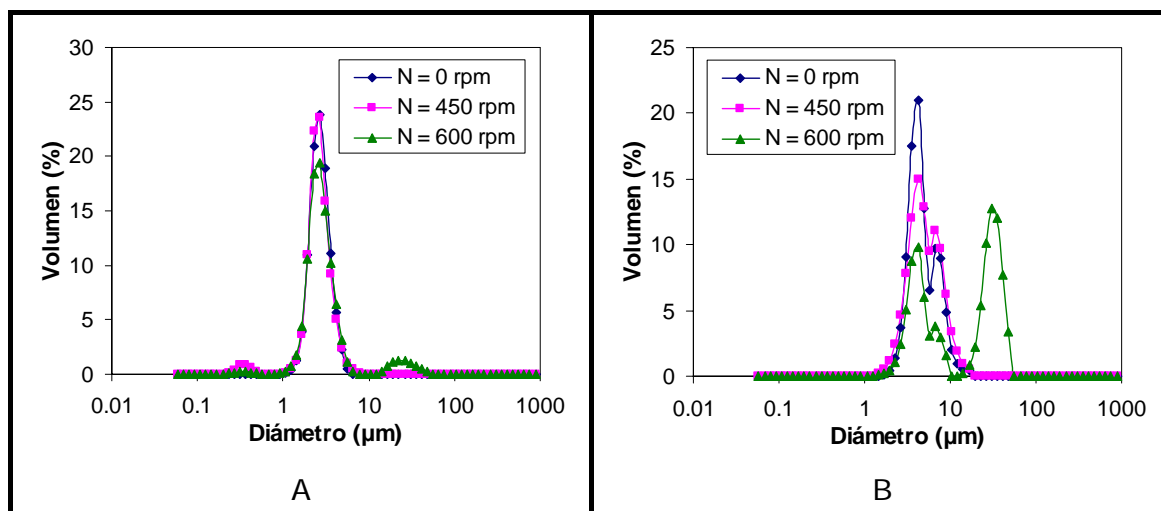


Figura 5.32. DTGs de la emulsión preparada con membranas cerámicas planas en el equipo de emulsificación de tanque agitado a diferentes velocidades de rotación. (A)  $D_p = 0.80 \mu\text{m}$  y  $P_d = 100 \text{ kPa}$ , (B)  $D_p = 1.4 \mu\text{m}$  y  $P_d = 50 \text{ kPa}$ .  $D_i = 0.06 \text{ m}$ ,  $H/D_T = 1.0$ ,  $D_i/D_T = 0.5$

Como se puede comprobar, el comportamiento de las membranas planas es similar al de las membranas tubulares. Se observa que, en ausencia de esfuerzo cortante, se forman gotas de igual manera y con la misma DTG, lo que confirma la existencia de emulsificación espontánea en la membrana. Asimismo, se comprueba la presencia de gotas grandes, para valores elevados de rotación. Estos valores pueden estar relacionados con la formación del vórtice, tal y como se describió en el Capítulo 4, lo que puede inducir de alguna manera la coalescencia de gotas sobre la membrana.

Si se comparan las DTGs de las emulsiones obtenidas con las membranas tubulares y las membranas planas de diámetro de poro equivalente y con la misma  $P_d$ , como se muestra en la Fig.5.33, se comprueba que el tamaño de gota para las membranas planas es menor, aun cuando el tamaño de poro es el mismo y el esfuerzo cortante es notablemente inferior. Según datos indicados por Matos *et al*, 2011b, el espesor de la capa activa en este tipo de membranas cerámicas planas es de  $80 \mu\text{m}$ , superior al de las tubulares equivalentes ( $60 \mu\text{m}$  para diámetros de  $0.45$  y  $0.80 \mu\text{m}$  y  $70 \mu\text{m}$  para el diámetro de  $1.4 \mu\text{m}$ ).

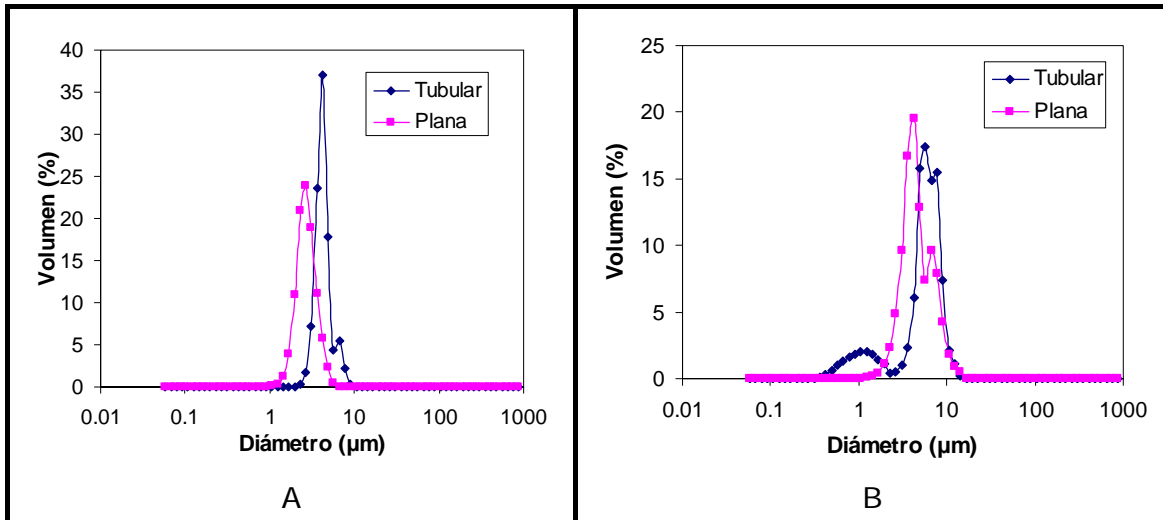


Figura 5.33. Comparación de las DTGs de la emulsión modelo preparada con membranas cerámicas tubulares y planas. (A)  $D_p=0.80 \mu\text{m}$ , (B)  $D_p=1.4 \mu\text{m}$ .  $P_d = 100 \text{ kPa}$

Teniendo en cuenta la escasa influencia del esfuerzo cortante, parece que el tamaño de gota con membranas cerámicas está determinado por una combinación del diámetro de poro, la fracción de poros activos y el espesor de la capa activa. Esto tiene sentido, ya que el camino a recorrer entre los intersticios de la capa activa es mayor en el caso de la membrana plana, lo que puede favorecer en mayor medida la deformación de la corriente de FD y, por tanto, su rotura en gotas más pequeñas. Por supuesto, siempre que las condiciones sean tales que la FD no moje las paredes de los poros.

### 5.5.2. Membranas SPG tubulares

Utilizando el dispositivo de emulsificación con membranas tubulares descrito en el Capítulo 4, se realizó un experimento con una membrana tubular de tipo SPG de tamaño de poro igual a  $1 \mu\text{m}$ , operando con un caudal de FC de  $600 \text{ L/h}$  y una presión de fase dispersa,  $P_d$ , de  $100 \text{ kPa}$ . Los resultados de este experimento se muestran en la Fig.5.34.

Se observa que la DTG obtenida con la membrana SPG de  $1 \mu\text{m}$  es prácticamente idéntica a la proporcionada por la cerámica de  $0.80 \mu\text{m}$ , ya que la diferencia entre ambos diámetros nominales es escasa. Por otra parte, la membrana SPG da lugar a una distribución, cuyo ancho es ligeramente superior al de la cerámica, lo que se justifica por el pico secundario, que podría estar relacionado con un mecanismo de formación de gotas por esfuerzo cortante.

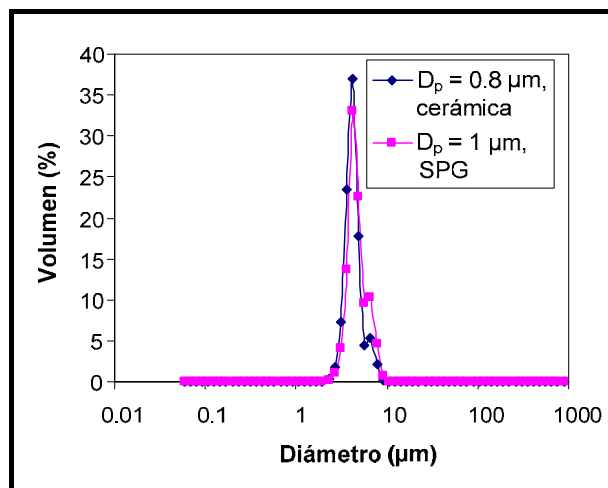


Figura 5.34. Influencia del material de la membrana en la DTG de la emulsión modelo preparada con membranas tubulares en el dispositivo piloto.  $Q_c = 600 \text{ L/h}$ ,  $P_d = 100 \text{ kPa}$

Adicionalmente, se programaron diversos experimentos con membranas SPG tubulares, durante una estancia breve realizada en la Universidad de Wageningen (Países Bajos), utilizando el dispositivo de flujo cruzado, que se describirá con mayor detalle en el próximo capítulo.

La membrana SPG tubular seleccionada presentaba un tamaño de poro de  $20 \mu\text{m}$  y los experimentos se realizaron a diferentes caudales de FC y distintos valores de  $P_d$ . El interés de estos experimentos radicaba en conocer el comportamiento de una membrana de tipo cerámico, con una distribución de tamaño de poro uniforme y con un tamaño de poro nominal significativamente elevado, comparable al de las membranas metálicas tubulares.

Los resultados experimentales se muestran en las Figs.5.35 y 5.36.

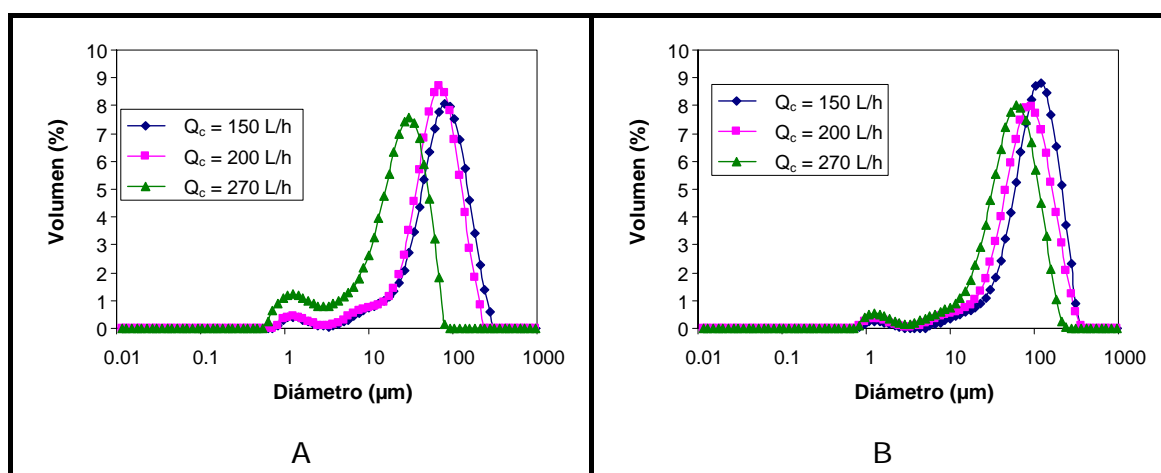


Figura 5.35. Influencia del caudal de fase continua en la DTG de la emulsión modelo preparada con una membrana SPG tubular de  $20 \mu\text{m}$  de diámetro de poro. (A)  $P_d = 30 \text{ kPa}$ , (B)  $P_d = 100 \text{ kPa}$



Se puede comprobar que, con una membrana de tamaño de poro grande, a pesar de la uniformidad y de la teórica tortuosidad de sus poros, las DTGs de las emulsiones obtenidas son significativamente más anchas, que con tamaños menores. Asimismo, se observa que el caudal de FC tiene influencia sobre el tamaño de gota, lo que indica que el mecanismo de formación de las gotas se debe al esfuerzo cortante y no a la emulsificación espontánea. Además, debido a las dimensiones de las gotas generadas, tiene lugar la rotura de las mismas, como se constata por las colas de la DTG, similares a las observadas con membranas metálicas tubulares. Por otro lado, resulta más probable que, con tamaños de poro grandes, la FD se canalice y llegue a la FC, sin sufrir rotura en su trayecto por la membrana, aun siendo de tipo SPG.

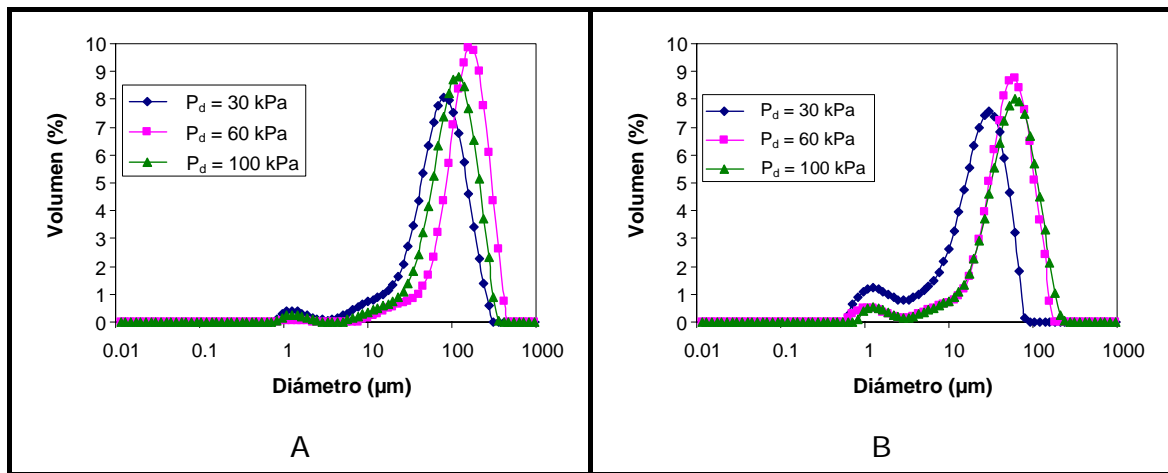


Figura 5.36. Influencia de la presión de la fase dispersa en la DTG de la emulsión modelo preparada con una membrana SPG tubular de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. (A)  $Q_c = 150 \text{ L/h}$ , (B)  $Q_c = 270 \text{ L/h}$

Como se puede comprobar, el comportamiento de la membrana es diferente en función del caudal de FC. Así, para caudales bajos, las gotas generadas a  $P_d$  intermedia son mayores, que las obtenidas a  $P_d$  más elevada, lo que puede guardar relación con la activación de poros.

Por otro lado, al tener lugar el mecanismo de formación por esfuerzo cortante, las presiones bajas implican valores bajos de caudal de FD, con lo que la gota crece menos antes de su desprendimiento. Sin embargo, si se activa un mayor número de poros, debido a un valor mayor de presión, el flujo de FD se reparte entre más poros y su velocidad disminuye. Si por el contrario el caudal de FC es más elevado, apenas se observan diferencias entre las emulsiones preparadas a 60 y 100 kPa, ya que las gotas tienen menos tiempo para crecer y diferenciarse, no apreciándose tanto el efecto de la activación de poros.

## **5.6. CONCLUSIONES**

Utilizando membranas cerámicas de MF, se ha conseguido preparar emulsiones con tamaños de gota inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , DTGs muy estrechas y valores de span de 0.4, en algunos casos. No obstante, la emulsificación con membranas cerámicas es muy sensible a las condiciones de operación y a los tratamientos previos de la membrana.

Para una membrana con un tamaño de poro determinado, el caudal de FC apenas tiene influencia sobre el tamaño de gota, lo que resta versatilidad a las membranas, ya que el tamaño de gota resulta imposible de controlar. Asimismo, existe una cierta influencia de la  $P_d$  sobre la DTG, aunque no sobre el tamaño de gota, la cual depende en gran medida de la activación de poros. Utilizando diferentes modelos, se determinó la fracción de poros activos, que depende de las características de la membrana.

A la vista de los resultados obtenidos, se considera que el principal mecanismo de formación de gotas en emulsificación con membranas cerámicas es la emulsificación espontánea, ya que el esfuerzo cortante apenas tiene influencia, e incluso pueden llegar a generarse emulsiones en ausencia de esfuerzo cortante.

No se tienen referencias bibliográficas de que este mecanismo, mencionado para membranas SPG, haya sido considerado previamente para membranas de MF.

El tamaño de gota depende principalmente de las características de la membrana, ya que se obtienen diferentes tamaños de gota con membranas del mismo tamaño de poro, pero diferente espesor de capa activa. No obstante, la formación de gotas mediante emulsificación espontánea depende de otros factores como el protocolo de lavado y los tratamientos previos de la membrana.

Por otro lado, se ha demostrado que con membranas cerámicas de MF se pueden conseguir DTGs tan estrechas, como las proporcionadas por las membranas SPG, lo cual supone una importante ventaja dada su mayor disponibilidad y resistencia mecánica, además de su menor coste.

En cualquier caso, para asegurar las condiciones adecuadas, el caudal de FD que se ha utilizado resulta bajo, lo que implica que la duración del experimento sea muy elevada, si se quieren alcanzar concentraciones elevadas de FD. Esta concentración de FD también determina la estabilidad de la emulsión final.

# CAPÍTULO 6

## APLICACIONES DE LA EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS

6.1.	PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS DE SÍLICE MEDIANTE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS.....	219
6.1.1.	Introducción.....	219
6.1.2.	Materiales y métodos.....	221
6.1.2.1.	<i>Emulsión</i> .....	221
6.1.2.2.	<i>Membranas</i> .....	222
6.1.2.3.	<i>Dispositivos de emulsificación</i> .....	223
6.1.2.4.	<i>Determinación de propiedades</i> .....	224
6.1.2.5.	<i>Procedimiento de emulsificación con membranas planas</i> .....	224
6.1.2.6.	<i>Procedimiento de emulsificación con membrana oscilante</i> .....	225
6.1.2.7.	<i>Lavado de las membranas</i> .....	225
6.1.2.8.	<i>Etapa de reacción</i> .....	226
6.1.3.	Resultados experimentales.....	228
6.1.3.1.	<i>Condiciones de operación en el dispositivo de tanque agitado</i> .....	228
6.1.3.2.	<i>Preparación de emulsiones W/O en el dispositivo de tanque agitado</i> .....	229
6.1.3.3.	<i>Preparación de partículas de sílice en el dispositivo de tanque agitado</i> .....	231
6.1.3.4.	<i>Condiciones de operación en el dispositivo de membrana oscilante</i> .....	234
6.1.3.5.	<i>Emulsiones y partículas de sílice preparadas en el dispositivo de membrana oscilante</i> .....	235
6.1.4.	Conclusiones.....	238
6.2.	PREPARACIÓN DE MICROCÁPSULAS CON MICROCANALES MEDIANTE ADSORCIÓN CAPA A CAPA (ACC) A PARTIR DE EMULSIONES MONODISPERSAS.....	239
6.2.1.	Introducción a la encapsulación mediante ACC.....	239
6.2.2.	Materiales y métodos.....	242
6.2.2.1.	<i>Emulsión y polielectrolitos</i> .....	242
6.2.2.2.	<i>Microcanales</i> .....	243
6.2.2.3.	<i>Determinación de propiedades</i> .....	244
6.2.2.4.	<i>Emulsificación premezcla con membranas orgánicas</i> .....	244
6.2.2.5.	<i>Emulsificación con membranas tubulares SPG</i> ....	245

6.2.2.6.	<i><u>Procedimiento de concentración y lavado de la emulsión.....</u></i>	246
6.2.2.7.	<i><u>Procedimiento de operación con los microcanales.....</u></i>	247
6.2.3.	Resultados experimentales.....	248
6.2.3.1.	<i><u>Preparación de gotas molde mediante emulsificación con membranas.....</u></i>	248
6.2.3.2.	<i><u>Estudio del flujo en los microcanales.....</u></i>	251
6.2.3.3.	<i><u>ACC en microcanales.....</u></i>	255
6.2.4.	Conclusiones.....	258

## 6.1. PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS DE SÍLICE MEDIANTE EMULSIFICACIÓN CON MEMBRANAS METÁLICAS

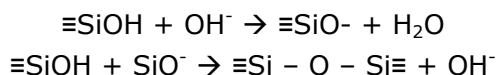
### 6.1.1. Introducción

La sílice es un material inorgánico presente en la naturaleza, pero que también se puede preparar de manera artificial para algunas aplicaciones con un cierto valor añadido, en las cuales los polímeros orgánicos no resultan adecuados.

Las partículas de sílice actúan como soporte en estas aplicaciones, entre las que destacan los rellenos de columnas de cromatografía y los soportes para intercambio iónico en etapas de preconcentración de iones (concentración de trazas por extracción) [Kurczewska & Schroeder, 2008; Jal *et al*, 2004]. Para muchas de estas aplicaciones, las partículas de sílice han de estar funcionalizadas, es decir, con su superficie modificada con grupos funcionales, para la interacción específica con las especies deseadas (iones o moléculas orgánicas). En este tipo de aplicaciones, de elevado valor añadido, es importante que las partículas de sílice presenten un tamaño uniforme.

La preparación de partículas de sílice tiene lugar mediante una reacción de polimerización de un compuesto que contenga silicio. Si se modifican ciertas condiciones, se puede iniciar una reacción de condensación que permita obtener un gel. Como fuente de silicio, se utilizaron mucho los tetraalcoxisilanos, especialmente tetraetoxisilano y tetrametoxisilano, mediante una reacción de hidrólisis catalítica y policondensación en medio alcohólico [Knoblich & Gerber, 2001], aunque han caído en desuso debido a la dificultad para controlar las condiciones de hidrólisis, debido a su enérgica reacción con el agua [Kandori *et al*, 1992] y su elevado coste [Lee *et al*, 2006].

Las disoluciones de silicato de sodio presentan cadenas de silicatos en las cuales los átomos de oxígeno interaccionan con átomos de sodio. Si se modifican las condiciones de la disolución, se puede producir una condensación de algunos de los átomos de oxígeno de la estructura, con la consiguiente formación de cadenas y liberación de agua. Tiene lugar un intercambio de iones  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{H}^+$  [Gerber *et al*, 1994]. Cuando el pH de la disolución es superior al del punto isoeléctrico, la reacción se encuentra catalizada por los  $\text{OH}^-$  [Gerber *et al*, 1994]:



La reacción se identifica de forma macroscópica con la formación de un gel. Hay especies, tales como  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y sales de amonio, que favorecen la catálisis homogénea de la polimerización [Zurawska *et al*, 2003]. No obstante, una importante desventaja del uso de las sales de amonio es la formación de  $\text{NH}_3$  durante la reacción. Debido al intercambio de  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ , el pH del medio es un factor determinante para la velocidad de la reacción de gelificación, aunque

también influyen la concentración de disolvente y la temperatura [Gerber *et al*, 1994].

Existen dos regiones de pH en las cuales la gelificación tiene lugar rápidamente, una en la zona ácida por debajo del punto de isoeléctrico y otra en la zona de pH neutro para un valor de 6 [Iler, 1979]. Al disminuir el pH, se forma ácido silícico monomérico que reacciona consigo mismo dando lugar a una polimerización por condensación [Quarch & Kind, 2010]. La reacción tiene lugar muy lentamente en el punto isoeléctrico, que se alcanza para pH igual a 2, correspondiendo el tiempo mínimo de gelificación para pH igual a 6 [Iler, 1979]

Los métodos tradicionales de preparación de partículas de sílice utilizan una reacción de nucleación y crecimiento en tanque agitado, en régimen semicontinuo [Quarch *et al*, 2010]. Las condiciones de reacción (velocidad de agitación) son difíciles de controlar para conseguir el tamaño de partícula deseado, lo que puede dar lugar a partículas grandes, con una DTG ancha [Stöber *et al*, 1968; Iler, 1979; Lee *et al*, 2006].

Una alternativa para controlar el tamaño de las partículas es llevar a cabo la reacción en el interior de las gotas de la emulsión, en donde la fase dispersa (FD) dé lugar posteriormente a partículas sólidas, actuando cada gota de FD como un minirreactor. Se trata de emulsiones tipo W/O en las que la fase continua (FC) es una disolución de tensioactivo en una sustancia hidrófoba (generalmente hidrocarburos, como ciclohexano, queroseno o tolueno), que impida la coalescencia de las gotas.

Se han llegado a preparar partículas de sílice a partir de una emulsión que es una mezcla de otras dos emulsiones: una de la fuente de silicio y otra del catalizador homogéneo [Wang *et al*, 1993; Jesionowski, 2002; Lee *et al*, 2006;]. En la mayor parte de estos trabajos, las emulsiones se preparaban mediante métodos convencionales (homogeneizadores, sistemas rotor-estator, etc.), aunque en algunos casos se obtenían emulsiones de la fuente de silicio con DTGs uniformes, mediante membranas SPG [Kandori *et al*, 1992; Nakashima *et al*, 1994] y membranas de alúmina porosa [Yanagishita *et al*, 2004]. Algunos de estos métodos de preparación de sílice con membranas están patentados [Ipponmatsu *et al*, 1994; Nakashima *et al*, 1994].

No obstante, para llevar a cabo la reacción en la emulsión, es necesario modificar la velocidad de agitación con el tiempo, ya que la velocidad de agitación para mantener las gotas separadas no es la misma que para formarlas, de manera que el procedimiento varía dependiendo de la naturaleza de la emulsión [Ono & Takahashi, 1998].

El trabajo que se presenta en este apartado se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Loughborough (Reino Unido), donde se

ha establecido parte del procedimiento de fabricación de sílice, mediante gelificación de silicato de sodio.

## 6.1.2. Materiales y métodos

### 6.1.2.1. *Emulsión*

En los experimentos, se empleó una disolución de silicato de sodio de relación  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  en peso 2:1 y 1.5 g/mL (Fisher Scientific), ácido sulfúrico de concentración 1M (Fisher Scientific), queroseno sin olor (Sigma Aldrich), tensioactivo no iónico Span 80 (Fluka) y aceite de girasol de grado alimentario (Flora).

Como FC se utilizó una disolución de Span 80 en queroseno con una concentración del 2% en peso. Para los experimentos con FC de viscosidad elevada, se utilizó una mezcla de dos disoluciones de Span 80 en queroseno y aceite de girasol (2% en peso para cada una de ellas) con una proporción 6:4 en peso, respectivamente. Las viscosidades de ambas FC son iguales a 0.92 y 14 mPa s respectivamente. La disolución comercial de silicato de sodio se diluyó con agua MilliQ, preparando 50 mL de una disolución que contenía un 36% en volumen de la concentrada, con una viscosidad de 4.95 mPa s. La tensión interfacial entre ambas se estimó en 0.7 mN/m.

La FD era una mezcla de reacción, que se obtenía mediante la adición controlada de disolución de silicato de sodio del 36% en volumen, con un cierto carácter alcalino, sobre 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, monitorizando el pH hasta conseguir un valor comprendido entre 2.5 y 2.6, para lo que adicionaban unos 17-18 mL de disolución de silicato de sodio.

De las regiones de pH en que la velocidad de reacción es elevada, se prefiere trabajar en aquella más próxima a la neutralidad (por encima del punto isoeléctrico). Poco después de alcanzar valores de pH de 2.5, la sensibilidad de la mezcla es mayor, ya que se producen variaciones significativas del pH con pequeñas adiciones de disolución de silicato de sodio. La elección del valor de pH se debe a que tiene que ser superior a 2 para evitar la corrosión de la membrana y no proporcionar una velocidad de reacción demasiado elevada, con el fin de evitar una posible obturación de los poros de la membrana, como consecuencia de la gelificación en su interior. Por tanto, la preparación de la emulsión W/O, mediante la inyección de la FD, ha de realizarse sin dilución para evitar variaciones de viscosidad y daños en el material de vidrio y en la membrana por adhesión del gel.

### 6.1.2.2. Membranas

En la producción de partículas de sílice, se emplearon membranas metálicas con carácter hidrófobo, suministradas por la empresa Micropore Technologies (Derbyshire, Reino Unido). Se seleccionaron dos tipos de membranas, en función del dispositivo de emulsificación utilizado: membranas planas y membranas tubulares oscilantes, también conocidas como *membranas de vela*, cuya fotografía se muestra en la Fig.6.1.



Figura 6.1. *Membrana tubular metálica oscilante, tipo vela, utilizada en la preparación de partículas de sílice*

Las membranas planas eran circulares de diámetro igual a 42 mm, con un área activa de 35 mm de diámetro y un espesor de 3 mm. La membrana empleada en los experimentos era de níquel y tenía un tamaño de poro de 30  $\mu\text{m}$ , con una distribución hexagonal y un espaciado entre poros de 300  $\mu\text{m}$ , como se observa en la Fig.6.2A.

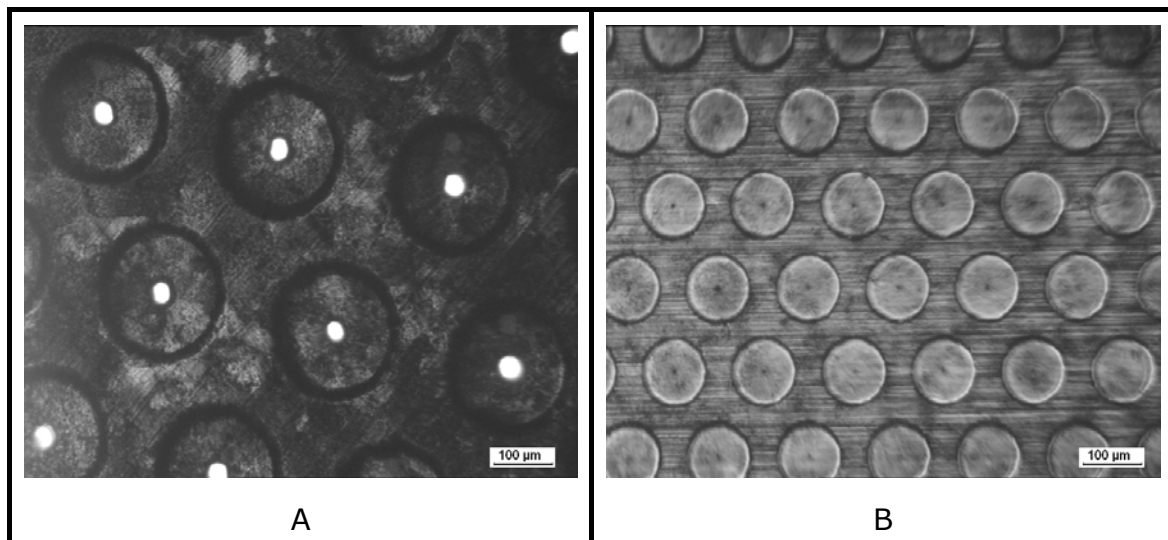


Figura 6.2. *Micrografías de las membranas metálicas utilizadas en la preparación de partículas de sílice. (A) Plana,  $D_p = 30 \mu\text{m}$ , (B) Tubular oscilante,  $D_p = 6 \mu\text{m}$*



La membrana oscilante o de vela (Fig.6.1) era de níquel con un tamaño de poro de 6  $\mu\text{m}$ . Los poros presentaban una distribución hexagonal y un espaciado entre ellos de 150  $\mu\text{m}$ , como muestra la Fig.6.2B. El área activa tenía una longitud de 65 mm y el diámetro era igual a 15 mm.

### 6.1.2.3. *Dispositivos de emulsificación*

El dispositivo de emulsificación de tanque agitado era un equipo comercial Micropore Dispersion Cell<sup>®</sup> diseñado y suministrado por Micropore Technologies (Derbyshire, Reino Unido), cuyas dimensiones se indicaron en el Capítulo 4 de esta Memoria. Aunque presenta una capacidad de 200 mL, se suele trabajar con un volumen de 100 mL de FC. Su fotografía se muestra en la Fig.6.3A.

El dispositivo consta de una base de PTFE con una entrada para la FD y una pequeña cámara. La membrana metálica plana se sitúa en esa base, que corresponde al fondo de la celda y se sujeta con una junta de sección rectangular de PTFE, ya que el queroseno daña las juntas de goma. La otra parte del dispositivo es una celda tubular de vidrio que se rosca a la base de PTFE, quedando la membrana entre la base y la celda.

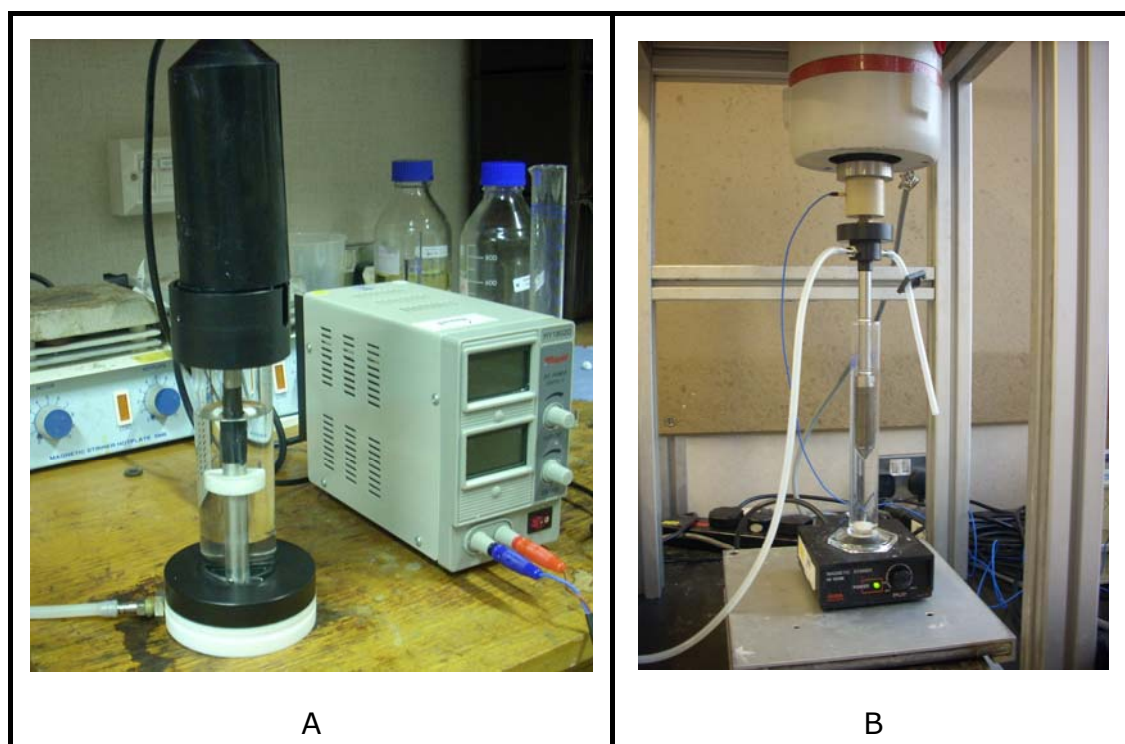


Figura 6.3. *Dispositivos de emulsificación con membranas metálicas utilizados en la preparación de partículas de sílice. (A) Celda de dispersión de tanque agitado, (B) Dispositivo de membrana oscilante*

El dispositivo cuenta a su vez con un agitador de paletas planas (31.5 mm de largo y 12.3 mm de ancho), que genera el esfuerzo cortante necesario para desprender las gotas de FD. El agitador está conectado a una fuente de corriente

continua Rapid HY1802 y la FD se alimenta con una bomba peristáltica 101U/R MK2 (Watson-Marlow Ltd., Cornualles, Reino Unido).

El dispositivo de emulsificación con membrana oscilante, que se muestra en la Figura 6.2B, ha sido diseñado y fabricado por Micropore Technologies (Derbyshire, Reino Unido). Consta de la membrana de vela, descrita anteriormente, y de un cabezal. La membrana se rosca al cabezal, que a su vez se encuentra conectado a un generador de ondas (Rapid Electronics) y a un amplificador (LDS PA100E). El cabezal realiza un movimiento oscilatorio en dirección vertical, cuya frecuencia y amplitud se pueden medir y regular. Del cabezal salen dos tubos, uno de alimentación de FD y otro de purga de aire. La FD se alimenta mediante una bomba de jeringa 11plus (Harvard Apparatus, Hollister, Estados Unidos), con una jeringa de 20mL. Este tipo de dispositivo se ha utilizado con éxito para la preparación de emulsiones O/W y W/O monodispersas [Holdich *et al*, 2010].

#### 6.1.2.4. Determinación de propiedades

La caracterización del tamaño de las gotas de emulsión y de las partículas se hizo con un microscopio Leitz Ergolux (Ernst Leitz Wetzlar, Alemania), con el que se efectuaron micrografías para su posterior análisis de imagen con el programa Image J. La micrografía se transforma en una imagen binaria (blanco y negro solamente) debido al contraste entre la gota o partícula y el fondo. A partir de estas imágenes, el software del equipo permite determinar el área correspondiente a cada una de las gotas, que se puede relacionar con su tamaño. El diámetro medio que se consigue con el análisis de imagen es el  $D_{[3,2]}$ , definido en la Ec.(2.2), por lo que el diámetro de gota ( $D_g$ ) indicado en las figuras del Apartado 6.1 hace referencia a dicho parámetro. Se ha elegido esta técnica de determinación del tamaño de gota, por su menor impacto sobre el instrumental, ya que las partículas coloidales de sílice tienen tendencia a adherirse de manera irreversible sobre el vidrio [Iler, 1972], lo que dañaría las lentes de algunos equipos habituales en la determinación de la DTG de emulsiones o suspensiones.

#### 6.1.2.5. Procedimiento de emulsificación con membranas planas

Para la emulsificación con membranas planas, se llena previamente de FC el tubo de goma de la bomba peristáltica, que ha de sumergirse en la FD una vez lleno. Esta operación se lleva a cabo aprovechando que la bomba peristáltica puede operar en sentidos opuestos y con el objetivo de evitar la presencia de aire en el tubo. Posteriormente, se fija la velocidad de rotación del agitador, regulando el voltaje y la intensidad eléctrica de la fuente, previamente calibrada con un tacómetro. Se enciende la bomba peristáltica, con lo que la FD fluye y va llenando el tubo de goma y la pequeña cámara existente en la base de PTFE bajo la membrana. En el momento en que la FD empieza a permear, que se caracteriza por un incremento significativo de la turbidez, se controla el tiempo con un cronómetro hasta inyectar la cantidad de FD deseada, tras lo cual se detiene la bomba.

#### 6.1.2.6. Procedimiento de emulsificación con membrana oscilante

En este tipo de emulsificación, la membrana se encuentra sumergida en posición vertical en una celda que contiene FC. Se llenan previamente con FC el cabezal y los tubos de goma que alimentan la FD, lo que se consigue mediante succión con una jeringa. Una vez se ha preparado la FD, se carga en la jeringa y se conecta al tubo de alimentación, evitando la presencia de burbujas que puedan desactivar los poros, para posteriormente encender la bomba de jeringa. Si el caudal de FD que se va a utilizar es bajo (1 mL/min), se recomienda llenar previamente la mayor parte del tubo de goma y el cabezal, inyectando FD con un flujo elevado durante un periodo de tiempo controlado (el volumen del circuito hasta llegar a la membrana es de unos 7 mL, por lo que se inyecta FD con un flujo de 10 mL/min durante 40 s) y se para la bomba. En ese punto, se establece la frecuencia y amplitud de oscilación de la membrana con la fuente de ondas y el amplificador, de manera que su valor se puede monitorizar con el software correspondiente (*Oscillation loop*).

Una vez establecidos los parámetros de oscilación, se fija el caudal de FD y se enciende la bomba. Como en el caso anterior, el tiempo empieza a contar cuando aparece turbidez en la celda. La FD va llenando la cavidad interior de la membrana y permeando a través de sus poros, mientras el movimiento de vaivén del cabezal proporciona el esfuerzo cortante necesario para el desprendimiento de las gotas. En función de la naturaleza de la FD y de su caudal, el área activa de membrana será mayor o menor, ya que se activan en primer lugar los poros de la parte inferior de la membrana y, progresivamente, se siguen activando un número mayor de poros, a medida que se llena la membrana.

Al tratarse de una emulsión W/O, las gotas generadas tienen tendencia a sedimentar y depositarse en el fondo de la celda, lo que ocasiona la formación de agregados (*clusters*) amorfos. Para evitarlo, la celda se somete a agitación magnética, lo que permite mantener las gotas en suspensión durante el periodo de inyección de la FD. Una vez transcurrido el tiempo necesario, se detiene la bomba, se aparta la celda (que continua con la agitación) y se desmonta la membrana para su lavado. Resulta importante destacar que ésta ha sido la primera vez que se producen partículas de sílice mediante gelificación de silicato de sodio en emulsión, utilizando membranas oscilantes. Por tanto, fue necesario determinar las condiciones de operación óptimas (geometría de la celda, FC, flujo de FD, toma de muestra, procedimiento de limpieza de la membrana, etc.), así como establecer el procedimiento para la emulsificación y posterior reacción.

#### 6.1.2.7. Lavado de las membranas

Las membranas planas utilizadas en la celda de dispersión se lavan con agua caliente y detergente, en baño de ultrasonidos durante 20 minutos, para eliminar los restos de FD. La membrana se aclara con agua, se seca con aire comprimido y

se sumerge en queroseno, durante al menos 1 hora, antes de realizar el siguiente experimento.

Las membranas oscilantes se lavan con agua caliente y detergente, en baño de ultrasonidos durante 40 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, se desecha el agua de lavado y se somete a un segundo lavado en las mismas condiciones. Posteriormente, se aclara con agua de red a bajo caudal, para eliminar los restos de detergente, y se seca con aire comprimido. La membrana limpia y seca se sumerge en queroseno, durante al menos 1 hora, antes de iniciar el siguiente experimento.

El lavado de las membranas oscilantes es más delicado que el de las planas, ya que el tamaño de poro es notablemente menor que el de éstas, por lo que se lleva a cabo inmediatamente después de finalizar la inyección de FC, y antes incluso de tomar muestra de la emulsión recién hecha, para lo que se desmonta la membrana del cabezal, se retira la FD que contiene en su interior y se lava.

Tanto para las planas, como para las oscilantes, es muy importante que las membranas sucias estén en contacto con agua y detergente, ya que su carácter alcalino evita que la FD alcance el pH en torno a 5 – 6, que ocasiona una gelificación prácticamente instantánea. Por tanto, si la membrana se aclara con agua se puede producir obturación de los poros. El baño de ultrasonidos permite separar y desincrustar los posibles restos de FD presentes en los poros.

#### 6.1.2.8. *Etapa de reacción*

Una vez finalizada la inyección de FD y tras tomar una muestra para determinar su tamaño de gota mediante análisis de imagen, la emulsión pasa a la etapa de reacción, en la que la gelificación tiene lugar de manera independiente en cada gota.

Se ha comprobado que la mejor forma de llevar a cabo esta etapa es utilizando un vaso de precipitados (de 250 mL para los experimentos con el dispositivo de tanque agitado y de 100 mL para la membrana oscilante), en el cual se mantienen las gotas en suspensión mediante un agitador de paletas, similar al del dispositivo de tanque agitado. En esta etapa de reacción, se descartó la agitación magnética, tras comprobar que el roce del imán con el fondo del vaso producía la rotura de las partículas sólidas, además de la dificultad para controlar su velocidad.

En el caso concreto de la emulsificación con membrana oscilante, la etapa de reacción se realizaba en un principio en el interior de la celda de emulsificación. Sin embargo, se decidió nuevamente trasvasar la emulsión a un vaso de precipitados, debido a la dificultad para la toma de muestras representativas y a los inconvenientes asociados a la agitación magnética.

Para realizar el seguimiento de la reacción con el tiempo, se toman muestras a distintos intervalos para su análisis con el microscopio. La muestra ha de ser representativa, aunque debido a la baja concentración de gotas de algunas de las emulsiones preparadas resulta difícil conseguirlo. Por ese motivo, se hace necesario detener la agitación durante 1 o 2 minutos (dependiendo del tamaño de las gotas y de la viscosidad de la FC), para tener muestras más concentradas por sedimentación de las gotas en el fondo del vaso. Inmediatamente tras la toma de la muestra, se vuelve a agitar la emulsión para evitar la formación de agregados. Una vez depositada la muestra en la placa del microscopio se precisa tomar las micrografías rápidamente, incluyendo el mayor número posible de gotas, ya que con el paso del tiempo el queroseno se evapora y las gotas encogen y se deforman, con lo que las micrografías realizadas a partir de entonces no son representativas de lo que sucede en la emulsión.

El tiempo de reacción estimado, con pH igual a 2.5, es de unas 23 h, ya que transcurrido ese tiempo se observa una suspensión de partículas. A continuación, se toma una muestra de las mismas para la caracterización de su tamaño y apariencia.

Las partículas se recuperan mediante filtración con embudo y papel de filtro Whatman tipo 3 cualitativo (6  $\mu\text{m}$ ), para partículas de tamaño superior a 15  $\mu\text{m}$ , y tipo 542 (2.7  $\mu\text{m}$ ) para partículas de pequeño tamaño. Resulta importante destacar que en muchos experimentos se dejó la emulsión en agitación otras 24 h para asegurarse de que la reacción se completara antes filtrar, ya que si las partículas se filtran sin que se haya completado la reacción se promueve la formación de clusters en el filtro, como se observa en la Fig.6.4. Posteriormente, la torta con partículas de sílice se lava haciendo pasar acetona a través del filtro, de manera que se eliminen los restos de queroseno y tensioactivo, y se deja secar. Las partículas ya lavadas se vuelven a suspender en agua y se determina su forma y tamaño con el microscopio.

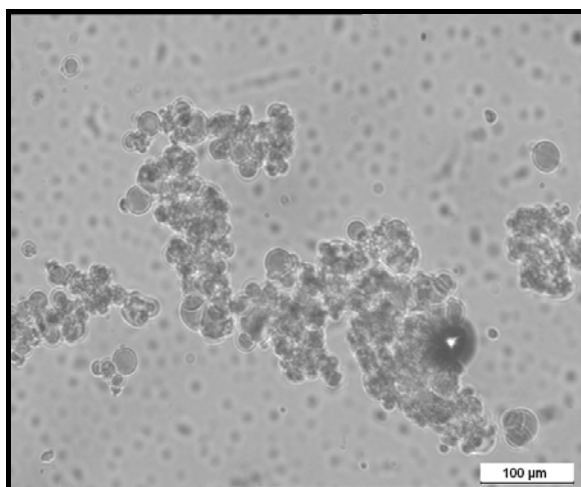


Figura 6.4. Micrografía de un cluster en partículas lavadas

El tiempo de reacción depende en gran medida del pH, de manera que, para valores más próximos a 2.6, la reacción finaliza antes. La naturaleza de la gelificación del silicato de sodio hace especialmente difícil la monitorización de la reacción en un tanque agitado, para poder reducir el tiempo de reacción. Aunque todos los experimentos se han realizado a pH entre 2.5 y 2.6, se ha estudiado la reacción para diferentes valores de pH en un tanque agitado, monitorizando la potencia necesaria para mover la masa reaccionante, obteniéndose los tiempos de reacción indicados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. *Tiempos de reacción para diferentes valores de pH*

pH	Tiempo de reacción (h)
2.5	23
3.0	18
3.4	6.5
4.0	1.0

Cuando se forma el gel, se produce un incremento importante de la potencia consumida por el agitador para poder moverse, aunque poco tiempo después la potencia de agitación es capaz de vencer la resistencia que opone el gel y lo rompe justo en la zona en la que las paletas giran, con una consiguiente disminución de la potencia consumida.

También es importante señalar que resulta difícil controlar el pH en el intervalo estudiado, debido a la sensibilidad del mismo frente a la adición de disolución de silicato de sodio.

### **6.1.3. Resultados experimentales**

#### **6.1.3.1. Condiciones de operación en el dispositivo de tanque agitado**

Antes de llevar a cabo los experimentos de preparación de partículas de sílice, se hizo un estudio con emulsiones W/O en el dispositivo de tanque agitado, para poder determinar el intervalo de velocidad de rotación y los tamaños de las gotas formadas. Se utilizaron velocidades de 600, 800, 1000 y 1200 rpm, con un caudal de FD de 0.8 mL/min, durante 2 minutos. La emulsión estudiada tenía como FD la disolución diluida de silicato de sodio, indicada anteriormente, y como FC la disolución de Span 80 del 2% en peso en queroseno.

Una vez establecido el comportamiento del dispositivo de tanque agitado con la FD sin reaccionar, se prepararon emulsiones W/O con la mezcla reaccionante en las mismas condiciones de agitación. De manera adicional, se utilizó como FC una disolución de Span 80 del 2% en peso en una mezcla de queroseno y aceite de

girasol. Ambas FC tienen diferente viscosidad, lo que debería permitir reducir el tamaño de gota, al aumentar el esfuerzo cortante [Stillwell *et al*, 2007]. Asimismo, durante el desarrollo de estos experimentos, se optimizaron las condiciones de la etapa de reacción, determinándose los tamaños de las partículas de sílice obtenidas en cada uno de los experimentos.

### 6.1.3.2. Preparación de emulsiones W/O en el dispositivo de tanque agitado

La influencia de la velocidad de rotación, sobre el tamaño de las gotas de la emulsión W/O de silicato de sodio sin reaccionar, es similar a la observada en emulsiones convencionales O/W y W/O, ya que, cuanto mayor es la velocidad, menor es el tamaño de gota, como muestran los resultados presentados en la Fig.6.5A. Esto indica que el mecanismo de formación de las gotas depende del esfuerzo cortante.

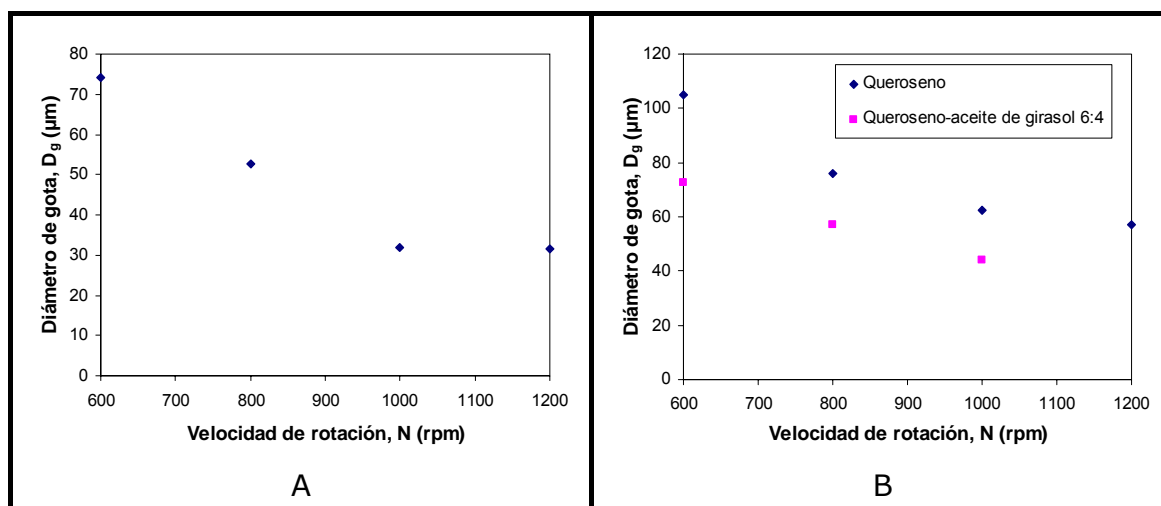


Figura 6.5. Influencia de la velocidad de rotación sobre el tamaño de gota de emulsiones W/O preparadas con membranas metálicas planas en el dispositivo de tanque agitado, utilizando como FD disolución de silicato de sodio. (A) Sin reacción, (B) Con reacción química catalizada por  $H_2SO_4$ .

Se aprecia claramente que, con la FD sin reaccionar y para velocidades de rotación a partir de 1000 rpm, el esfuerzo cortante es tan elevado que las gotas se desprenden una vez formadas, de forma que un incremento de velocidad no supone una disminución del tamaño de gota, estableciéndose un límite en torno a 30  $\mu m$ . Se encontró un comportamiento muy similar, cuando se prepararon las emulsiones utilizando la mezcla reaccionante como FD, como se observa en la Fig.6.5B. No obstante, existe una diferencia entre los tamaños obtenidos para la misma FC, utilizando como FD la disolución de silicato de sodio sin reacción y con reacción, ya que, con el sistema reactivo, se obtienen gotas mayores, que con la disolución de silicato de sodio diluida.

Este comportamiento se puede explicar de acuerdo a posibles cambios internos en la FD reaccionante, con respecto a la FD sin reacción. En la FD ya está teniendo lugar la reacción de gelificación, lo que podría afectar a la tensión

interfacial. Este comportamiento podría estar relacionado también con la viscosidad de la FD. A pesar de que el aumento de este parámetro suponga un aumento de la fuerza de rozamiento, según se indicó en el Capítulo 3, Danov *et al* indican que puede favorecer el crecimiento de la gota, lo que explicaría que el tamaño de gota sea mayor con la mezcla reaccionante. En la Fig.6.6 se presentan micrografías de emulsiones preparadas con y sin reacción de la FD.

Por su parte, se aprecia el mismo comportamiento, cuando se utiliza FC de elevada viscosidad, ya que el tamaño de gota es tanto menor, cuanto mayor sea la velocidad de rotación, como se observa en la Fig.6.5B. También se aprecia que las gotas son significativamente más pequeñas (del orden de unas 20  $\mu\text{m}$ ), que las de la emulsión cuya FC es queroseno, lo que se debe al mayor esfuerzo cortante. No obstante, utilizando como FC la formada por una mezcla de queroseno y aceite de girasol, las gotas tienden a agruparse, como se aprecia en la Fig.6.6C, aunque estos agregados de gotas no impliquen posteriormente la formación de agregados de partículas sólidas.

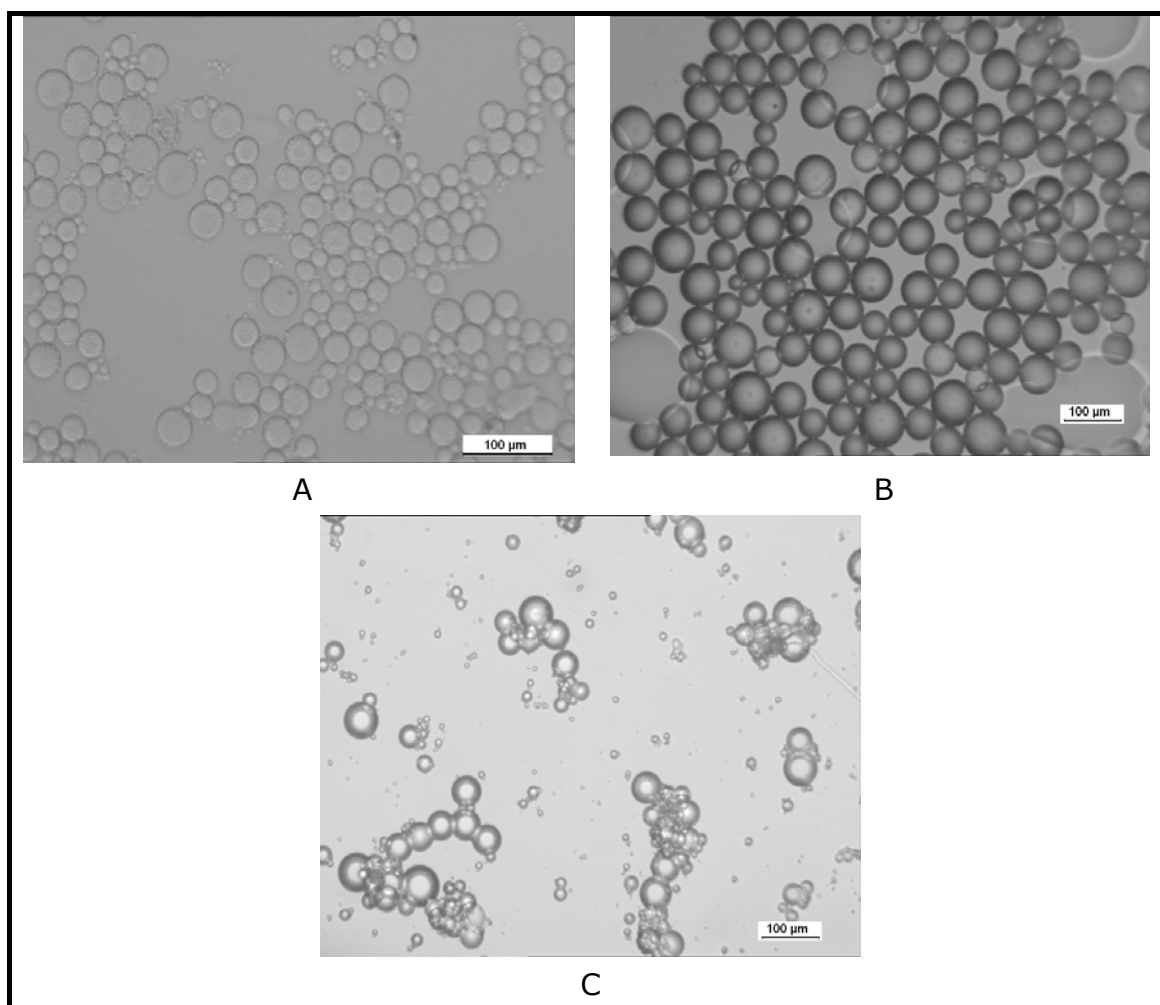


Figura 6.6. Micrografías de emulsiones preparadas con el dispositivo de tanque agitado a 1000 rpm, utilizando como FD disolución de silicato de sodio. (A) Sin reacción, (B) Con disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC, (C) Con disolución de Span 80 al 2% en una mezcla 6:4 de queroseno y aceite de girasol como FC



Con respecto al coeficiente de variación, CV, se obtuvieron valores mayores (33-40%) con la mezcla, que con el queroseno solo (22-33%), por lo que, en experimentos posteriores, se utilizó como FC la disolución de Span 80 al 2% en queroseno.

#### 6.1.3.3. Preparación de partículas de sílice en el dispositivo de tanque agitado

Tras obtener las emulsiones W/O con la mezcla reaccionante, éstas se dejaban reaccionar hasta que se formaban las partículas de sílice. El objetivo era determinar las condiciones óptimas, para llevar a cabo esta etapa de reacción.

Se encontró que la velocidad de agitación es un parámetro fundamental para el correcto desarrollo de esta etapa y que su valor óptimo depende del tamaño de las gotas. Así, cuanto menor sea su tamaño, menor debe ser la velocidad de agitación, de forma que se utilizaron 380 rpm. Si la velocidad es demasiado elevada, las gotas se deforman debido al esfuerzo cortante, lo que provoca que, a medida que transcurre la reacción y aumenta su viscosidad, las partículas generadas presenten una forma alargada o elíptica, como se aprecia en la Fig.6.7A. Este efecto es más acusado, cuando las gotas son de pequeño tamaño.

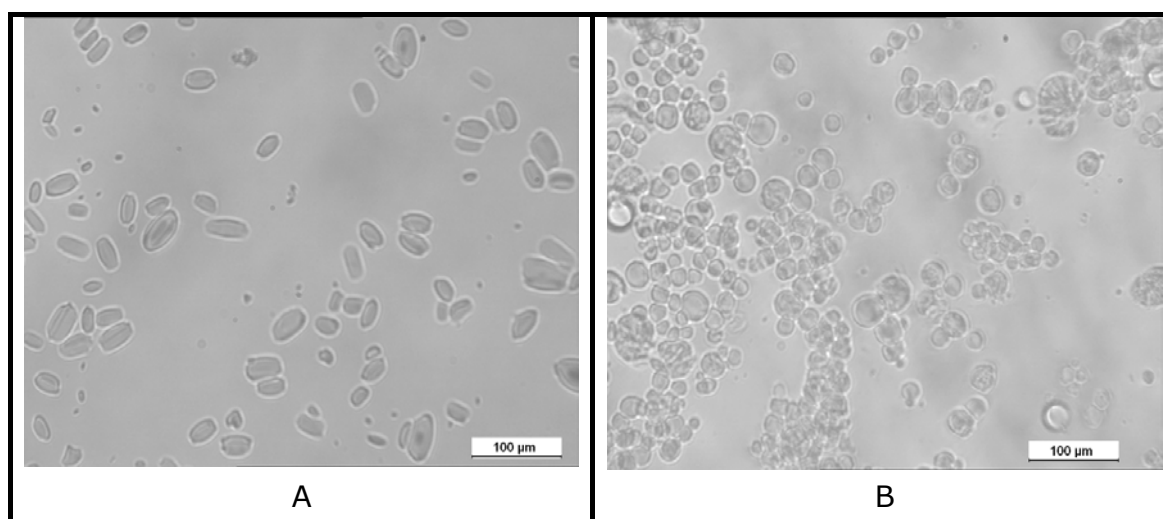


Figura 6.7. Micrografías de partículas de sílice. (A) Deformadas por efecto de la agitación mecánica, (B) Clusters con partículas visibles

Si por el contrario la velocidad de agitación es demasiado baja y no consigue mantener las gotas en suspensión, se puede producir la sedimentación de éstas. A consecuencia de la sedimentación, se producen efectos no deseados, como la coalescencia de las gotas, la interrupción de la agitación y la formación de agregados de partículas.

La coalescencia de las gotas puede ocasionar que la agitación se interrumpa, como consecuencia del aumento de viscosidad, que conlleva la formación de una masa de gel alrededor del agitador. Si posteriormente se vuelve a agitar a mayor

velocidad, la masa de gel se rompe y se generan de nuevo gotas, pero su tamaño es totalmente independiente del conseguido con la membrana.

La sedimentación de gotas puede conducir a su agregación en el fondo del vaso, dando lugar a agregados de sílice. Dependiendo del momento en el que se produce la sedimentación, en estos agregados se puede o no distinguir la forma esférica de las gotas iniciales.

Si la sedimentación tiene lugar en una fase avanzada de la reacción, gran parte de las gotas han adquirido ya la forma esférica y, por tanto, se pueden agrupar, como se muestra en la Fig.6.7B. Si por el contrario, la sedimentación de gotas tiene lugar en una fase inicial de la reacción, el crecimiento del gel es mucho más desordenado, lo que da lugar a agregados amorfos. Una característica de los agregados es que en su interior la velocidad de reacción disminuye en cierto modo, de manera que, cuando se desmenuzan, las partículas que están en el interior incrementan su velocidad de reacción.

Las partículas de sílice generadas tras los experimentos de emulsificación eran discretas y esféricas, con los tamaños determinados mediante análisis de imagen, que se indican en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Tamaños ( $\mu\text{m}$ ) de partículas de sílice obtenidas mediante emulsificación con membranas metálicas planas

Velocidad de agitación durante la emulsificación (rpm)	FC (2% en peso de Span 80)	
	Queroseno	Queroseno - aceite de girasol (6:4)
600	51.7	30.8
800	51.7	26.8
1000	42.4	26.8

El tamaño de las partículas es inferior al de las gotas de la emulsión de partida. Por otro lado, la velocidad de rotación durante la etapa de emulsificación tiene menor influencia sobre el tamaño de las partículas que sobre el de las gotas, aunque se mantenga la misma tendencia, como se observa en la Fig.6.8.

Se aprecia también que, para el intervalo de tamaños de gota de las emulsiones de partida, no hay una variación importante del tamaño de partícula. Sin embargo, se observa una diferencia significativa en cuanto al tamaño de partícula, si se comparan las series realizadas utilizando diferente FC, como muestran los valores experimentales presentados en la Tabla 6.2.

Con respecto al CV, no se encontró ninguna tendencia con respecto a la velocidad de rotación, aunque los valores utilizando como FC queroseno (24-33%)

eran significativamente menores, que los obtenidos con la mezcla de queroseno y aceite de girasol (30-37%).

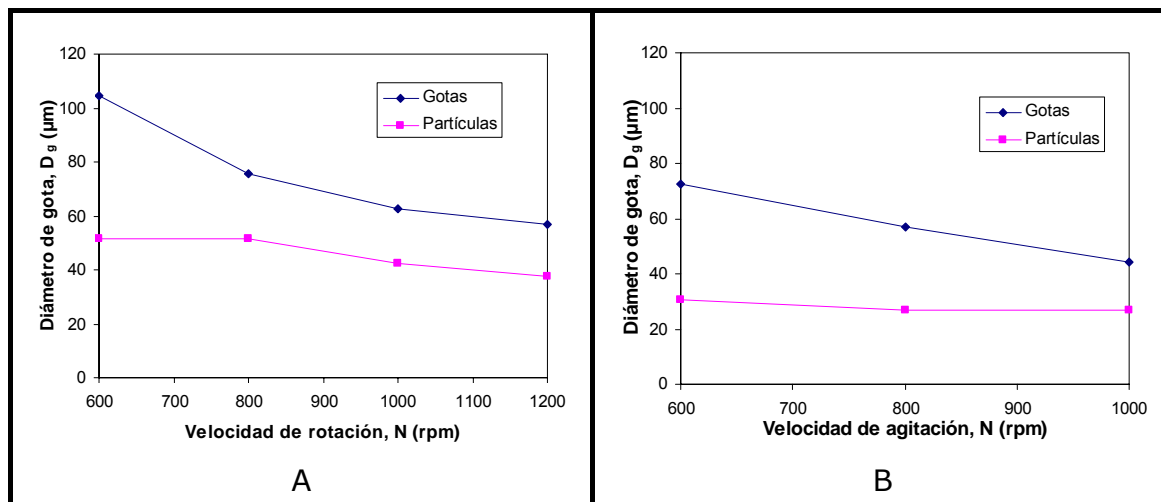


Figura 6.8. Influencia de la velocidad de agitación en la etapa de emulsificación con membranas metálicas planas en celda de tanque agitado sobre el tamaño de gotas y partículas. (A) Emulsiones W/O y partículas de sílice, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC, (B) Emulsiones W/O y partículas de sílice, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en una mezcla 6:4 de queroseno y aceite de girasol como FC

Otro efecto del cambio de FC observado en las emulsiones era la tendencia a la agregación de las gotas, cuando se utilizaba la mezcla de queroseno y aceite de girasol. No obstante, se constató que se formaban partículas discretas, siempre que las condiciones de la etapa de reacción fueran las adecuadas, como se aprecia en la Fig.6.9.

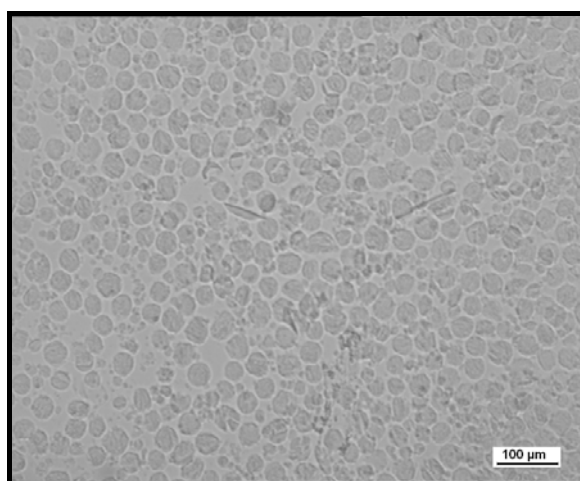


Figura 6.9. Micrografía de partículas de sílice preparadas con membranas metálicas planas en celda de tanque agitado, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en una mezcla 6:4 de queroseno y aceite de girasol como FC. N = 600 rpm en la etapa de emulsificación

La relación entre el tamaño de las gotas y el de las partículas oscila entre 1.4 y 2, siendo mayor para las gotas de gran tamaño. No obstante, todos estos

datos corresponden a un valor de pH comprendido entre 2.5 y 2.6, lo que significa que la velocidad de reacción es lenta.

La reacción de gelificación de silicato de sodio tiene lugar mediante nucleación y crecimiento, lo que implica que, en primer lugar, se forman núcleos de gel de densidad mayor que la de la disolución. Cada gota es un pequeño reactor en cuyo interior no hay ningún tipo de agitación, por lo que puede llegar a tener lugar una separación de fases entre los núcleos de gel iniciadores y la disolución, como se aprecia en la Fig.6.10.

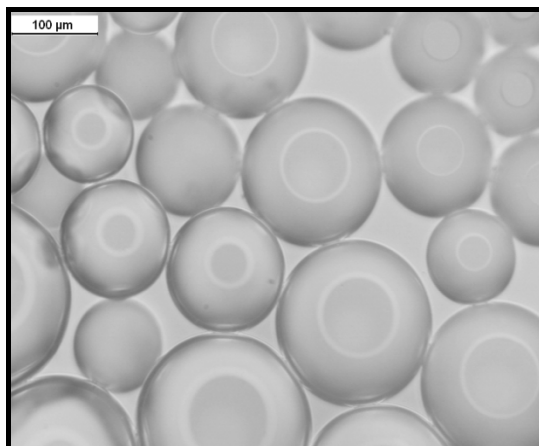


Figura 6.10. Micrografía de gotas de emulsión fresca preparadas con membranas metálicas planas en celda de tanque agitado, utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC.  $N = 600$  rpm en la etapa de emulsificación

Por otro lado, debido al elevado tiempo de reacción, parte del agua de las gotas podría difundir hacia la FC, de manera que, cuanto mayor sea la gota, mayor será la superficie de transferencia, lo que puede explicar que la reducción de tamaño sea más acusada para gotas de gran tamaño. Se observó también que todas las partículas de sílice presentaban una cierta rugosidad en su superficie.

#### 6.1.3.4. Condiciones de operación en el dispositivo de membrana oscilante

El dispositivo de membrana oscilante se utilizó con el objetivo de obtener gotas más pequeñas que las generadas con el de tanque agitado. En un primer lugar, se estudió el efecto del caudal de FD sobre el tamaño de gota, en un intervalo comprendido entre 1 y 40 mL/min. Este estudio se realizó para una oscilación de 10 Hz de frecuencia y una amplitud de 3.5 mm, en una celda de vidrio de 250 mL. No obstante, en posteriores experimentos se sustituyó la celda por una probeta de 100 mL. La FC utilizada fue la disolución de queroseno con un 2% en peso de Span 80, ya que, como en este caso el esfuerzo cortante lo genera la membrana, un incremento de la viscosidad de la FC no supondría una reducción del tamaño de gota.

Posteriormente, se estudió la influencia de la amplitud de oscilación sobre el tamaño de gota, utilizando una frecuencia de 10 Hz. En un principio, la FD se alimentaba con un caudal de 10 mL/min durante 1 minuto, que se modificó posteriormente a 1 mL/min durante 5 minutos, para obtener gotas de menor tamaño. En estas condiciones, se analizó el efecto sobre el tamaño de gota, tanto de la frecuencia, utilizando valores de 10, 30 y 40 Hz, como de la amplitud. No obstante, el sistema no permitía desarrollar para frecuencias elevadas el mismo intervalo de amplitudes que con frecuencias bajas. Por ello, la influencia de la amplitud se estudió con valores de 1.75, 3.5 y 5 mm, para una frecuencia de 10 Hz.

Por otra parte, la etapa de reacción se llevó a cabo de diferente manera. En el estudio del caudal de FD, se utilizó la propia celda de 250 mL con agitador magnético, mientras que, en los siguientes experimentos, se llevó a cabo en un vaso de precipitados con agitador de paletas a 280 rpm, que es menor que la velocidad empleada con el dispositivo de tanque agitado. Esto se debía a que las gotas generadas con la membrana oscilante eran más sensibles a la deformación.

#### 6.1.3.5. Emulsiones y partículas de sílice preparadas en el dispositivo de membrana oscilante

El caudal de FD tiene una influencia importante sobre el tamaño de gota de la emulsión, lo que también influye en cierta medida en el tamaño de partícula, como se puede comprobar en los datos de la Fig.6.11. No obstante, estos caudales también están relacionados con la fracción de poros activos, que se estima en torno al 75% del área de membrana, para un caudal de 10 mL/min, mientras que, para 20 y 40 mL/min, la membrana estaba totalmente activa.

El CV observado oscila entre 30 y 37%. Se puede comprobar que en este caso el tamaño de partícula también sigue una tendencia similar con respecto al caudal de FD.

Con estos resultados se confirma la influencia del caudal de FD sobre el tamaño de gota y partícula. Es importante señalar que estos resultados no son comparables a los obtenidos posteriormente con la celda de 100 mL, ya que la distribución de corrientes en el interior de la celda, debido a su geometría y a la agitación, son diferentes, lo que indica que estos parámetros también contribuyen en cierta medida al desprendimiento de las gotas.

Se observó que, para experimentos equivalentes con diferentes celdas, los tamaños de gota de emulsión preparada eran mayores en la celda de 100 mL que en la celda de 250 mL. Esto indica que la contribución de la agitación en la celda de 100 mL al esfuerzo cortante sobre las gotas es menor, lo que hace que la celda de 100 mL sea más adecuada para el estudio de la influencia sobre el tamaño de gota de los parámetros de operación típicos de la membrana oscilante.

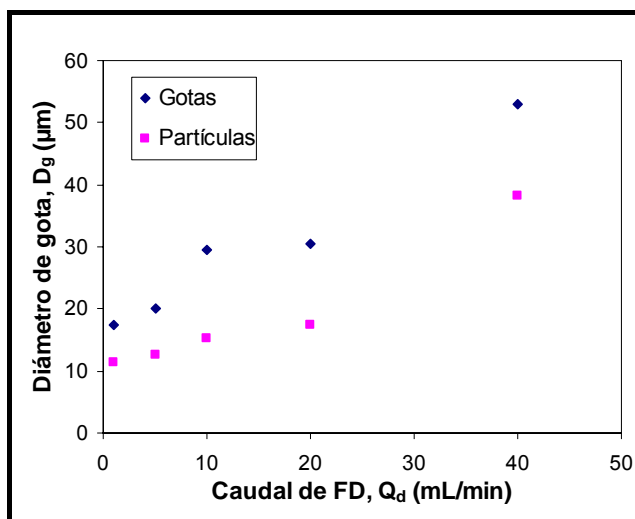


Figura 6.11. Influencia del caudal de FD sobre el tamaño de gotas de emulsión W/O y partículas de sílice preparadas con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. Frecuencia = 10 Hz, Amplitud = 3.5 mm, Volumen celda = 250 mL

Asimismo, se estudió la influencia de la amplitud de oscilación sobre el tamaño de gota de la emulsión y de las partículas. En la Fig.6.12 se puede comprobar que, cuanto mayor es la amplitud de oscilación, para una misma frecuencia, mayor es el esfuerzo cortante y menor el tamaño de gota.

También se aprecia que el efecto de la amplitud es más acusado, cuanto mayor sea el flujo de FD, puesto que para un mismo valor de esfuerzo cortante la gota tiene más tiempo para crecer antes de su desprendimiento. No obstante, con un flujo de FD elevado, no se pueden obtener gotas de pequeño tamaño, lo que sí se consigue con un flujo de 1 mL/min.

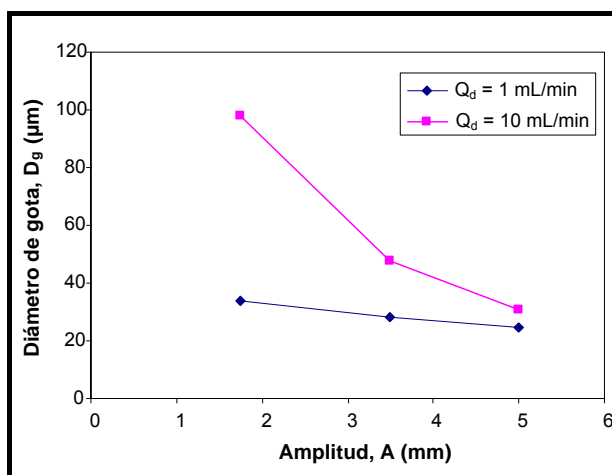


Figura 6.12. Influencia de la amplitud de oscilación sobre el tamaño de gotas de emulsión W/O preparada con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. Frecuencia = 10 Hz, Amplitud = 3.5 mm, Volumen celda = 100 mL

En la Fig.6.13A se aprecia la influencia de la amplitud sobre el tamaño, tanto de gotas, como de partículas de sílice, que como se puede comprobar siguen la

misma tendencia. En la Fig.6.13B se puede ver la influencia de la frecuencia de oscilación sobre el tamaño de gota, para un mismo valor de amplitud, de manera que, cuanto mayor es la frecuencia, mayor es el esfuerzo cortante y menor el tamaño de gota.

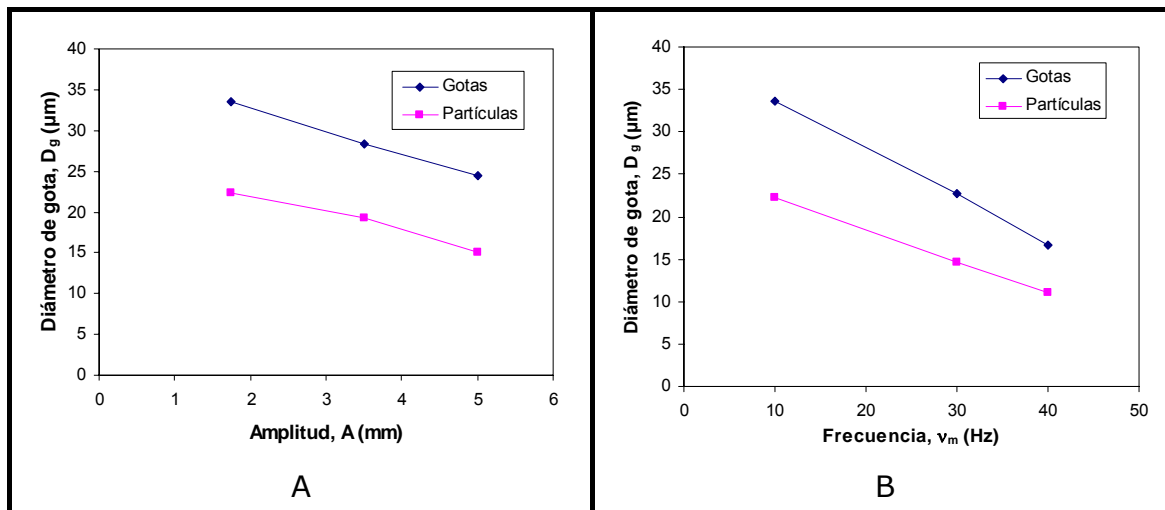


Figura 6.13. Influencia de la amplitud de oscilación y de la frecuencia sobre el tamaño de gotas de emulsión W/O y partículas de sílice preparadas con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. (A) Frecuencia = 10 Hz, (B) Amplitud = 1.75 mm. Volumen celda = 100 mL,  $Q_d = 1 \text{ mL/min}$

La pendiente de las líneas indica que la frecuencia influye más que la amplitud sobre el tamaño de gota y de partícula. Por otro lado, se observa que resulta posible conseguir gotas de emulsión con tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ , para frecuencias de 40 Hz, alcanzando valores de 16  $\mu\text{m}$  en gotas y de 11  $\mu\text{m}$  en partículas, como muestran los resultados de la Fig.6.14. No obstante, para frecuencias elevadas, el esfuerzo cortante es tan elevado que las diferencias de tamaño, tanto en gotas, como en partículas, no son muy significativas.

El CV para estas series de experimentos oscila entre 27 y 35%, tanto para gotas, como para partículas, resultando mayor para valores bajos de amplitud de oscilación, aunque no varía con la frecuencia.

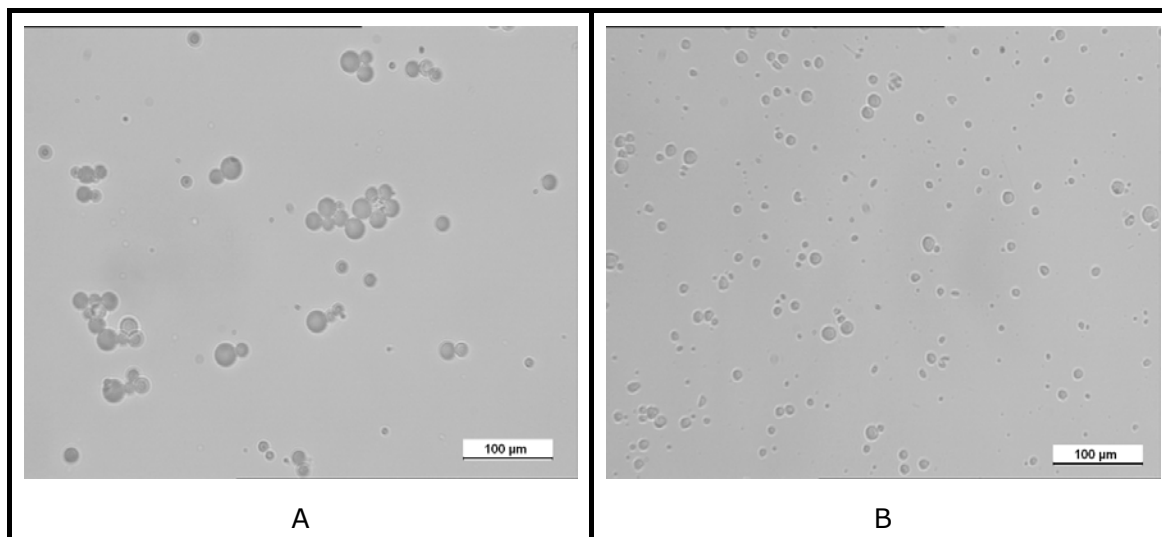


Figura 6.14. Micrografías de la emulsión W/O (A) y de las partículas de sílice (B) a las que dio lugar en el experimento con la membrana metálica oscilante utilizando una disolución de Span 80 al 2% en queroseno como FC. Frecuencia = 40 Hz, Amplitud= 1.75 mm, Volumen celda = 100 mL,  $Q_d = 1$  mL/min

#### 6.1.4. Conclusiones

Se ha demostrado que es factible aplicar dos técnicas diferentes de emulsificación con membranas metálicas a un sistema reactivo, para llevar a cabo una polimerización en emulsión. El tamaño de las gotas de la emulsión se puede controlar modificando diferentes parámetros de operación según el dispositivo.

En el de tanque agitado, modificando la velocidad de rotación y la viscosidad de la FC, se puede controlar el tamaño de las gotas de emulsión, aunque existe un límite para la velocidad de rotación por debajo del cual no se puede reducir más el tamaño de las gotas, para un tamaño de poro determinado. Por otro lado, incrementando la viscosidad de la FC se consigue reducir el tamaño de las gotas.

En el caso del dispositivo de membrana oscilante, se puede controlar el tamaño de gota modificando el caudal de FD, la amplitud de oscilación y, sobre todo, la frecuencia de oscilación. Este tipo de dispositivo es capaz de producir gotas de tamaño inferior a 20 µm.

Las condiciones de la etapa de reacción son críticas para la calidad de las partículas de sílice, en especial el tipo de agitación y su velocidad. Estos parámetros han de ser adecuados para evitar, tanto la deformación de las gotas, como la formación de agregados. Si las condiciones son las apropiadas, se obtienen partículas de sílice discretas y esféricas con una cierta rugosidad en su superficie, cuyo tamaño se sitúa entre 1.4 y 2 veces el de las gotas de la emulsión de partida, en la mayoría de los casos.



Las condiciones óptimas, tanto de emulsificación, como de la etapa de reacción, dependen de la naturaleza del sistema reactivo. En el sistema estudiado, se ha comprobado que el pH es un parámetro crítico, ya que determina la cinética de reacción y otros aspectos técnicos del procedimiento.

Todos los resultados presentados en este apartado se obtuvieron durante la estancia realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Loughborough (Reino Unido), en otoño de 2010. Corresponden a la fase de estudio de los parámetros de operación con las dos técnicas empleadas, aunque en ese periodo no se llegaron a optimizar las condiciones de la cinética de reacción. Ésta fue estudiada con más detalle posteriormente por el grupo de investigación mencionado anteriormente, lo que dio lugar a otro tipo de resultados [Dragosavac *et al*, 2012]. En ese estudio, se utilizaron valores de pH más elevados, que aceleraron la reacción y permitieron producir partículas de sílice con una superficie más lisa, que la obtenida en los experimentos anteriores.

## **6.2. PREPARACIÓN DE MICROCÁPSULAS CON MICROCANALES MEDIANTE ADSORCIÓN CAPA A CAPA (ACC) A PARTIR DE EMULSIONES MONODISPERSAS**

### **6.2.1. Introducción a la encapsulación mediante ACC**

Un segundo ejemplo de aplicaciones de la emulsificación con membranas es la encapsulación, que consiste en la introducción y posterior liberación de una sustancia en el interior de una microcápsula. El compuesto encapsulado puede tener distintas funciones (fármaco, nutriente, catalizador, etc.), por lo que la encapsulación resulta de gran interés para la industria farmacéutica, cosmética, alimentaria, biomédica o en el recubrimiento de materiales (pinturas). En el caso de la industria alimentaria, las microcápsulas se pueden aplicar en la elaboración de alimentos funcionales.

Las microcápsulas, descritas en el Capítulo 3, constan de una cubierta y un núcleo en el que se encuentra el compuesto encapsulado.

Entre la gran variedad de técnicas susceptibles de producir microcápsulas, cabe citar las siguientes: secado por atomización, recubrimiento en lecho fluidizado, extrusión, polimerización o adsorción capa a capa (ACC). Algunas de estas técnicas requieren la preparación de emulsiones, siendo un requisito importante que la DTG sea lo más estrecha posible. El control del tamaño de gota se puede conseguir utilizando una formulación y un protocolo de preparación adecuados, o bien mediante microcanales, dispositivos a escala microscópica con diseños especiales habitualmente de sílice transparente [Sugiura *et al*, 2002; Kobayashi *et al*, 2003].

La emulsificación con membranas también juega un papel importante en la encapsulación, ya sea mediante la preparación de emulsiones dobles [Higashi *et al*,

1999; Van der Graaf *et al*, 2005], la fabricación de microcápsulas por polimerización en superficie [Chu *et al*, 2003] o la producción de gotas monodispersas que sirvan como molde en la ACC.

La técnica de encapsulación mediante ACC consiste en la fabricación de una cubierta con una cierta resistencia mecánica, mediante adsorciones sucesivas de polímeros con cargas opuestas. Estas adsorciones se realizan sobre gotas esféricas con una cierta carga superficial y tamaño controlado, que actúan como molde. El método convencional de ACC [Decher, 1997; Sukhoroukov *et al*, 1998] consiste en sumergir las gotas molde en una disolución de polielectrolito, cuya carga sea opuesta a la de la superficie de la gota, de manera que, mediante interacción electrostática, el polielectrolito recubra la gota. Si la concentración de la disolución es adecuada, la gota se recubre por completo con el polielectrolito y su carga superficial cambia de signo.

Posteriormente, es necesario separar las gotas recubiertas (lo que se suele hacer mediante centrifugación) y lavarlas para eliminar el exceso de polielectrolito. La presencia de polielectrolito en exceso puede provocar la formación de agregados, al entrar en contacto con la siguiente disolución, si se supera una determinada concentración [McClements, 2005].

En la siguiente etapa, las gotas recubiertas y lavadas se sumergen en una disolución de polielectrolito de carga opuesta al del recubrimiento, de manera que se produce un segundo recubrimiento mediante interacción electrostática. Nuevamente, las gotas se separan y se elimina por lavado el exceso de este segundo polielectrolito, con lo que el signo de la carga superficial vuelve a ser el mismo que el de la gota molde.

De esta manera, mediante etapas sucesivas de adsorción y lavado en disoluciones de los dos polielectrolitos, se va formando una estructura sobre la gota molde, que está constituida por capas alternas de polielectrolitos de cargas opuestas, como se aprecia en la Fig.6.15.

En general, cuanto mayor sea el número de capas, mayor será la resistencia mecánica de la estructura, hasta llegar a un cierto límite [Rossier-Miranda *et al*, 2010]. Sin embargo, a mayor número de capas, menor resulta la permeabilidad de la microcápsula y mayor el tiempo de eliminación del líquido del molde [Antipov & Sukhoroukov, 2004], por lo que se requiere una solución de compromiso.

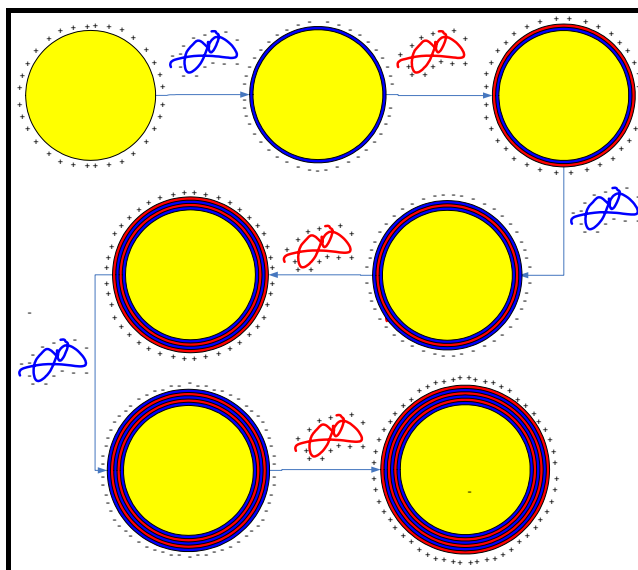


Figura 6.15 Esquema del proceso de adsorción capa a capa (ACC)

En general, la permeabilidad de las estructuras formadas suele ser sensible al pH, la fuerza iónica o los disolventes, por lo que un cambio en estos factores puede ocasionar la apertura de la microcápsula y la salida del líquido. Una vez formadas las cápsulas, es necesario eliminar la gota molde, lo que se puede conseguir mediante la disolución en un disolvente adecuado, el secado por congelación o el secado por punto crítico, entre otros métodos [Sagis *et al*, 2008; Sawalha *et al*, 2008]. Las microcápsulas huecas se rellenan, aprovechando su variación de permeabilidad, frente a algunos de los factores indicados anteriormente. Así, una modificación del pH permite abrir una microcápsula formada por proteínas y rellenarla con un determinado compuesto, para posteriormente volver a cerrarla con un nuevo cambio del valor de pH [Antipov & Sukhoroukov, 2004].

Este proceso es extremadamente laborioso, ya que después de cada etapa de adsorción se precisa una etapa de lavado. Una alternativa para evitar las etapas de lavado es la adición secuencial de las cantidades de polielectrolito exactas, necesarias para formar una monocapa. Aunque el método es rápido, requiere un cálculo muy exacto de la cantidad de polielectrolitos a añadir y, además, se genera una proporción importante de agregados [Sukhoroukov *et al*, 1998]. Las concentraciones de las disoluciones de polielectrolitos dependen de las condiciones de saturación sobre la gota, que a su vez dependen del tamaño y la fracción volumétrica de gotas, así como de la naturaleza de los polielectrolitos [McClements, 2005].

Por otra parte, también se ha intentado mejorar la ACC, sustituyendo las etapas de centrifugado, por microfiltración de las disoluciones de polielectrolitos con membranas orgánicas (0.2-0.8  $\mu\text{m}$ ) en un tanque agitado. En este método, se añaden de forma secuencial cantidades controladas de disoluciones de polielectrolitos, con etapas de lavado entre cada etapa de adsorción. Este método

presenta la ventaja de poder operar en forma continua y no se generan agregados de partículas [Voigt *et al*, 1999].

Otro método diferente para mejorar la ACC es la utilización de microcanales diseñados de forma específica. Los microcanales ya se han utilizado con éxito en procesos de emulsificación [Sugiura *et al*, 2002; Kobayashi *et al*, 2003; Steegmans *et al*, 2009] y de gelificación con tamaño de gota controlado [Amici *et al*, 2008]. También se han obtenido en microcanales gotas molde de cristal líquido orgánico, para su posterior ACC con etapas intermedias de lavado [Priest *et al*, 2008].

En este apartado, se presentarán los resultados experimentales correspondientes a la posible aplicación de la emulsificación con membranas, en un proceso de producción de microcápsulas para su uso en la industria alimentaria.

Las gotas de las emulsiones monodispersas producidas se utilizaron como molde en la preparación de microcápsulas, mediante ACC, de pectina y fibras de proteínas de suero lácteo, realizada en microcanales. El objetivo era producir microcápsulas en una sola etapa, con un número controlado de capas, sin etapas de separación ni lavado intermedias, mediante la adición controlada de las disoluciones de polielectrolitos en un circuito con tres microcanales (un canal central para las gotas molde y dos canales laterales para las disoluciones de polianión y policación) expresamente diseñado.

El trabajo experimental se realizó en el Grupo de Ingeniería de Procesos Alimentarios (*Food Process Engineering Group*) de la Universidad de Wageningen (Países Bajos), donde se han diseñado los microcanales y se ha desarrollado el sistema de preparación de microcápsulas.

## **6.2.2. Materiales y métodos**

### **6.2.2.1. Emulsión y polielectrolitos**

Las microcápsulas están constituidas por proteína de suero lácteo (Davisco Food International) y pectina de elevado grado de metoxilación (CP Kelco). Estas sustancias se denotarán, respectivamente, por sus siglas en inglés WPI (*whey protein isolate*) y HMP (*high methoxylated pectine*). Por otro lado, se ha utilizado como diluyente de las mismas una disolución reguladora de formiato-ácido fórmico (Aldrich, grado reactivo), en agua MilliQ 10 mM, cuyo pH es igual a 3.5. Para el ajuste del pH, se emplea ácido clorhídrico e hidróxido de sodio (Merck, grado analítico).

A partir de una disolución de WPI del 2% en peso en agua MilliQ, se han obtenido fibras, mediante la metodología descrita por Rossier-Miranda *et al*, 2010, en la cual se ajusta el pH de la disolución con HCl 6M hasta alcanzar un valor de 2. La disolución se calienta a 80°C, agitando a 600 rpm durante 10 horas, lo que da

lugar a fibras de WPI de 1  $\mu\text{m}$  de longitud y 10 nm de espesor. Esta disolución de fibras de proteína de suero lácteo, que se denota como WPIF (*whey protein isolate fibrils*), actúa como polianión en la ACC. El polianión es la HMP. Al entrar en contacto estos dos polielectrolitos, se forma un complejo que confiere resistencia mecánica a la microcápsula [Sagis *et al*, 2008; Rossier-Miranda *et al*, 2010].

Como partículas molde, se utilizaron gotas de una emulsión O/W monodispersa, preparada mediante dos técnicas diferentes: emulsificación premezcla con membranas orgánicas y emulsificación con membranas tubulares SPG. Como FD de la emulsión, se utilizó n-hexadecano (Merck, grado síntesis), mientras que, como FC, se empleó una disolución acuosa de WPI, con una concentración del 0.3% en peso.

#### 6.2.2.2. Microcanales

Los microcanales son dispositivos diseñados a escala microscópica, a través de los cuales circulan líquidos con los que se llevan a cabo procesos que requieren gran precisión. Los microcanales utilizados en los experimentos están fabricados en vidrio de borosilicato transparente y constan de dos partes: una inferior, en la que se encuentran los surcos correspondientes a los canales por los que fluye el líquido, y una tapa superior, que tiene 5 orificios con conexiones roscadas, tanto para la entrada, como para la salida de los fluidos. El conjunto de ambas piezas de vidrio se inserta dentro de una estructura, que lo protege y le confiere cierta resistencia mecánica. Al conjunto de las piezas de vidrio y la carcasa se le denomina *microchip*, el cual se muestra en la Fig.6.16, donde se pueden apreciar sus dimensiones.



Figura 6.16 Fotografía de uno de los microchips utilizados en los experimentos de adsorción capa a capa (ACC)

Los circuitos de los canales de emulsión, HMP y WPIF, fueron diseñados por el Grupo de Ingeniería de Procesos Alimentarios de la Universidad de Wageningen y fabricados por Micronit Microfluidics BV (Enschede, Países Bajos). Se hicieron tres diseños diferentes para preparar microcápsulas con 6, 8 y 10 capas de polielectrolitos, cuyos esquemas se muestran en la Fig.6.17.

Todos los canales tienen sección rectangular, con una profundidad de 50  $\mu\text{m}$  y anchos de 600  $\mu\text{m}$  para los tres canales principales y de 300  $\mu\text{m}$  para las conexiones. Como se puede observar, por el canal central fluye la emulsión con las

gotas molde, mientras que por los canales laterales se alimentan las disoluciones de HMP y WPIF de manera alterna, a través de conexiones.

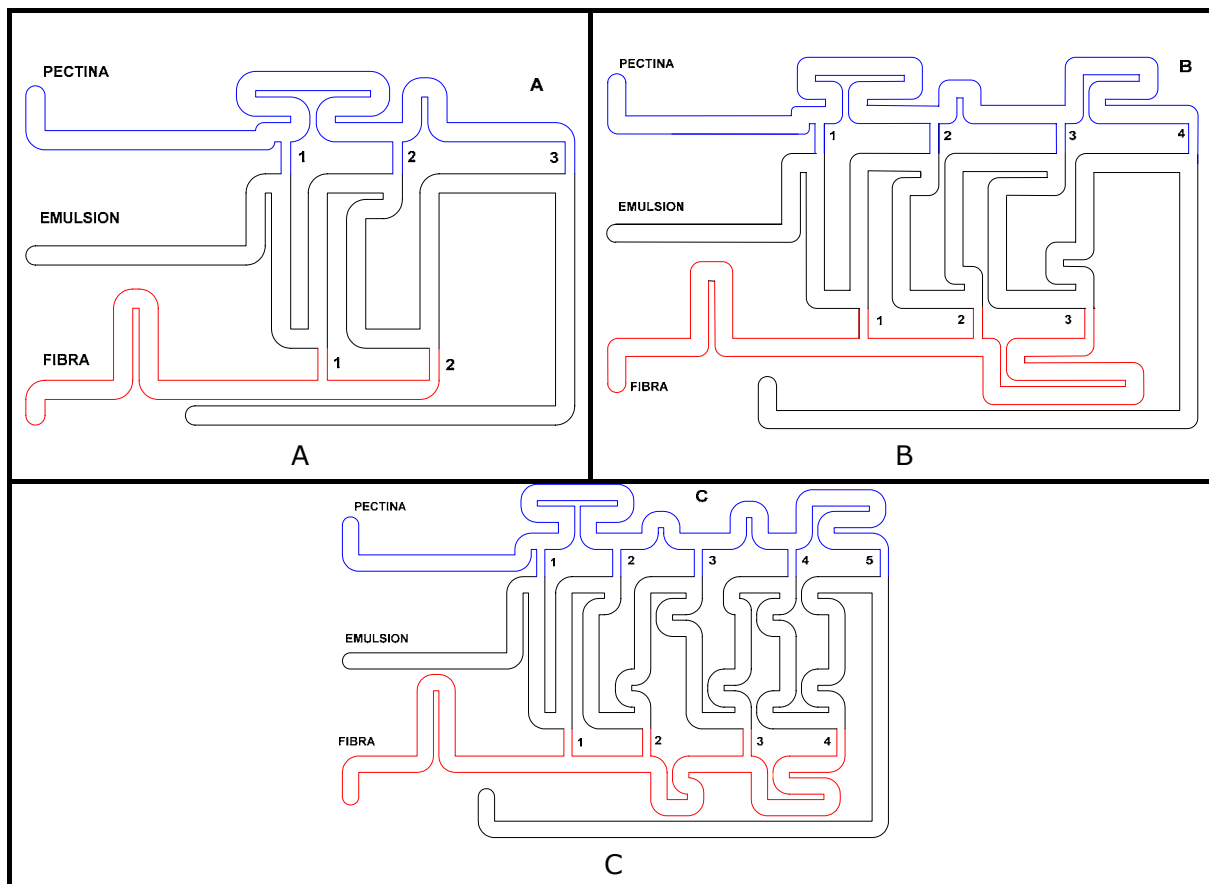


Figura 6.17 Diseño de los microcanales para preparar microcápsulas con distintas capas de polielectrolitos. (A) 6 capas, (B) 8 capas, (C) 10 capas

Cada microchip consta de dos circuitos idénticos, que son imágenes especulares, de manera que, si se produce algún problema en alguno de los canales, es posible utilizar el otro circuito en el mismo microchip.

#### 6.2.2.3. Determinación de propiedades

La caracterización de las cargas superficiales de las microcápsulas producidas en los microcanales se realizó midiendo el potencial Z, con un equipo Malvern Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Reino Unido). Por otro lado, la DTG de las emulsiones de gotas molde se determinó con un equipo de difracción láser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Reino Unido), cuyo funcionamiento es análogo al Mastersizer S, ya descrito en anteriores capítulos.

#### 6.2.2.4. Emulsificación premezcla con membranas orgánicas

El procedimiento de preparación de la emulsión, siguiendo esta metodología, está bien establecido y asegura un tamaño de gota del orden de 5  $\mu\text{m}$ , que resulta adecuado para la industria alimentaria.

En primer lugar, se prepara una emulsión previa del 1% en peso, con las cantidades correspondientes de FC y FD. La mezcla de hexadecano y disolución de WPI se somete a agitación magnética previa a 1200 rpm, para reducir en la medida de lo posible el tamaño de gota. Posteriormente, esa emulsión inicial se agita con un homogeneizador rotor-estator Ultraturrax T18 básico, con vástago S18N-19G (IKA, Alemania) durante 5 minutos, empezando con una velocidad de 11000 rpm, que se incrementa cada 30 segundos tres veces, hasta llegar a 24000 rpm.

Una vez preparada esta emulsión previa, se trasvasa a un recipiente presurizado metálico para someterla a emulsificación premezcla, siguiendo un procedimiento similar al descrito por Suzuki *et al* en 1998, el cual se muestra de manera esquemática en la Fig.6.18.

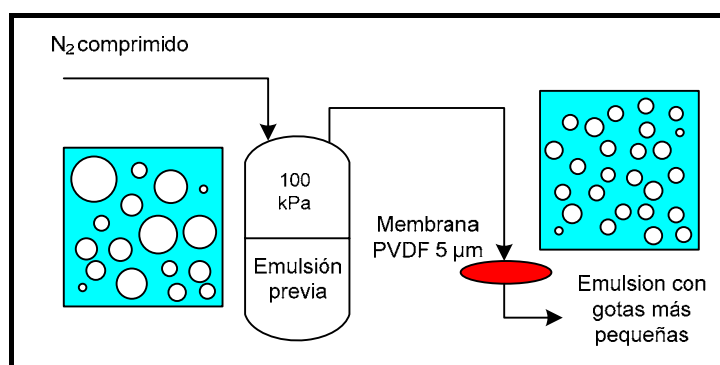


Figura 6.18 Esquema del método de emulsificación premezcla

La salida del recipiente se encuentra conectada a una membrana orgánica, tipo filtro jeringa desechable de PVDF Durapore (Millex SV, Millipore), con un tamaño nominal de poro de 5 µm y un diámetro de 25 mm. El recipiente se presuriza hasta 100 kPa, de manera que la emulsión puede fluir a través de la membrana orgánica.

La emulsión se retorna al recipiente de presurización después del primer paso y se cambia la membrana, que puede encontrarse tupidada con FD debido al paso de gotas de gran tamaño. El recipiente se vuelve a presurizar hasta 100 kPa y se hace pasar a través de la membrana de nuevo, repitiéndose esta operación hasta completar 10 pasos por la membrana, aunque a partir del segundo paso ya no es necesario cambiar la membrana.

#### 6.2.2.5. Emulsificación con membranas tubulares SPG

En algunos experimentos, se preparó la emulsión de gotas molde mediante un dispositivo con membranas tubulares SPG (Miyazaki, Japón). En este caso, se ha utilizado una membrana SPG hidrófila, con tamaño de poro de 5 µm, longitud de 30 cm y 0.01 m de diámetro externo, situada en un módulo tubular comercial (Miyazaki, Japón). El circuito de emulsificación se presenta en la Fig.6.19.

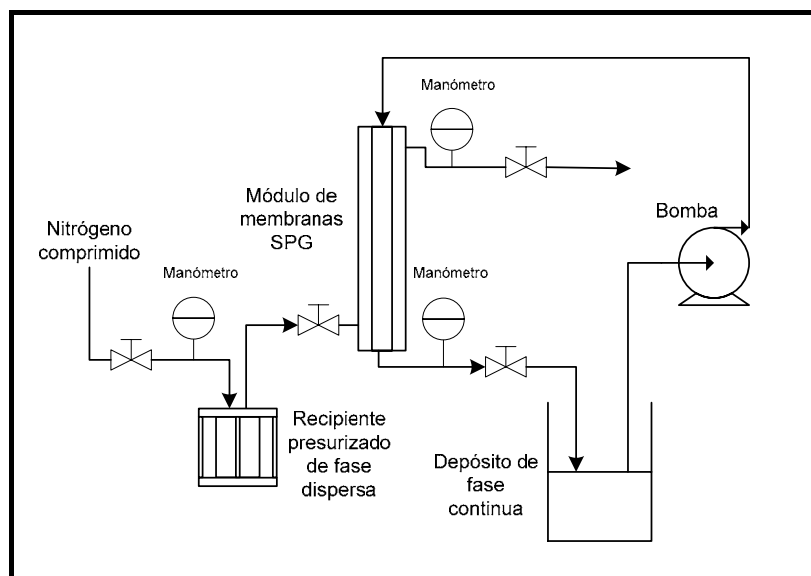


Figura 6.19 Esquema del dispositivo de emulsificación con membranas tubulares SPG

La FC se impulsa con una bomba de engranajes Verder 2035 Manual (Amberes, Bélgica) con variador de velocidad, que proporciona caudales entre 70 y 270 L/h. Las tuberías son de PTFE con un diámetro de  $\frac{1}{4}$ " , fluyendo por el canal interior de la membrana.

La FD se alimenta desde un recipiente presurizado de vidrio de 100 mL de capacidad con carcasa metálica de protección. El líquido se presuriza mediante la conexión del recipiente a una línea de nitrógeno, regulando la presión mediante la válvula de entrada, lo que permite controlar el flujo de FD. La FD entra en el módulo de membranas tubulares por la parte inferior atravesando una válvula y permea por los poros de la membrana desde la parte externa hacia el interior.

#### 6.2.2.6. Procedimiento de concentración y lavado de la emulsión

Las gotas de la emulsión, del 1% en peso de hexadecano en disolución de WPI, no se pueden utilizar directamente como molde de microcápsulas en ACC, ya que todavía queda gran cantidad de WPI libre en la FC. La WPI, al estar en una disolución con pH igual a 3.5, se encuentra cargada positivamente, al igual que las gotas de la emulsión. Por tanto, para evitar la interacción de la pectina (cargada negativamente) con el exceso de WPI es necesario lavar las gotas de emulsión. El procedimiento consiste en concentrarlas mediante centrifugación y lavar en varias etapas el concentrado de gotas sobrenadante.

El protocolo de concentración y lavado de las gotas de emulsión es el establecido por Rossier-Miranda *et al*, 2010. En un principio, la emulsión se separa en diferentes tubos y se somete a centrifugación durante 1 hora a 700 rpm, en una centrífuga Beckmann Coulter Allegra X-22R, rotor SX4250, a una temperatura de



25°C. De esta manera, se consigue acelerar el proceso de decantación de las gotas de emulsión.

Una vez se ha centrifugado, se desecha el clarificado y se recoge el sobrenadante con emulsión concentrada. Los restos de emulsión que pudieran haber quedado en los tubos se recuperan con disolución reguladora de pH igual a 3.5. Cuando se ha recuperado toda la emulsión concentrada posible, se diluye hasta 20 mL con la disolución reguladora.

El contenido de esta nueva dispersión se trasvasa a varios tubos Eppendorf de 2 mL, que se centrifugan durante 1 minuto a 2000 rpm. Una vez centrifugado se desecha el clarificado (en el caso de que haya FD libre también se separa y desecha) y se recoge el concentrado blanquecino con las gotas. Los tubos Eppendorf se enrasan con más disolución reguladora de pH igual a 3.5, se redispersan las gotas de emulsión y se someten de nuevo a centrifugación, durante 1 minuto a 2000 rpm. El procedimiento se repite una vez más, hasta completar 3 ciclos de centrifugación, después de los cuales las gotas de emulsión concentrada se redispersan y diluyen con la disolución reguladora, hasta una concentración de 10-15% de emulsión concentrada. La emulsión así obtenida ya está preparada para su alimentación a los microcanales.

#### 6.2.2.7. Procedimiento de operación con los microcanales

El procedimiento de operación para ACC con microcanales no se encontraba optimizado, por lo que fue necesario incluir algunos de los pasos, a medida que se iban realizando experimentos. No obstante, es posible indicar algunos detalles previos.

El microchip se introduce en una carcasa de acero inoxidable, que dispone de cinco orificios para las conexiones. Las disoluciones de pectina y fibra y la emulsión se alimentan al microchip mediante bombas de jeringa Harvard PHD2000 Infusion y Harvard Pump 33 (Massachusetts, EE.UU). En estas bombas se colocan tres jeringas de vidrio, con los fluidos correspondientes usados en cada experimento, a las que se conectan, respectivamente, tres tubos de polieterecetona (PEEK). Estos tubos se conectan a la carcasa, mediante tres uniones roscadas, dejando un cuarto tubo para la salida de las microcápsulas.

El flujo máximo proporcionado por las bombas fue de 400  $\mu\text{L}/\text{h}$ , ya que con caudales mayores se producían fugas en las conexiones de entrada. Debido a las dimensiones de los microcanales, el seguimiento de cada experimento se realizó con un microscopio óptico inverso AxioVert MAT200 (Zeiss, Alemania), en el que se coloca la carcasa con el microchip.

El montaje experimental se puede ver en la Fig.6.20. El microscopio tiene una cámara conectada a un ordenador desde el cual se pueden tomar fotografías y

hacer grabaciones. A partir de estas imágenes, se determina la distribución de flujos en los microcanales.



Figura 6.20 Fotografía del microscopio y las bombas de jeringa en el dispositivo experimental con microcanales

Debido a la naturaleza hidrófila del vidrio de borosilicato, con el que están fabricados los microchips, es necesario someterlos a un tratamiento previo para la modificación de su superficie, ya que las partículas de emulsión cargadas positivamente podrían interactuar con las paredes de los microcanales, que están cargadas negativamente.

Para ello, se hace circular por los tres microcanales una disolución del 0.25% en peso de tensioactivo no iónico Synperonic F108. Debido a su naturaleza anfífila, la parte hidrófila se adhiere a la superficie del canal, dejando hacia fuera su cola hidrófoba, lo que evita la adhesión de las gotas de emulsión a las paredes. No obstante, la modificación que se consigue con esta sustancia es temporal, por lo que posteriormente se precisó llevar a cabo una modificación más intensa con silanos.

### 6.2.3. Resultados experimentales

#### 6.2.3.1. Preparación de gotas molde mediante emulsificación con membranas

Se prepararon emulsiones, utilizando membranas SPG y operando en las condiciones indicadas en la Tabla 6.3, donde también se muestran algunos de los resultados obtenidos. Se probaron dos caudales de FC, 210 y 270 L/h, y presiones de alimentación de FD ( $P_d$ ), comprendidas entre 20 y 40 kPa.

Tabla 6.3. Tamaños de gota y valores de span de emulsiones preparadas con una membrana tubular SPG de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro en diferentes condiciones de operación

$Q_c$ (L/h)	210	270	270	270
$P_d$ (kPa)	22.0	26.9	38.0	27.5
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	23.8	15.8	27.2	17.2
Span	1.16	1.50	1.42	1.52

Se observa que, con una  $P_d$  de 22.0 kPa y el caudal más bajo de fase continua, se obtienen gotas de 23.8  $\mu\text{m}$  y la DTG más estrecha, como se muestra en la Fig.6.21A.

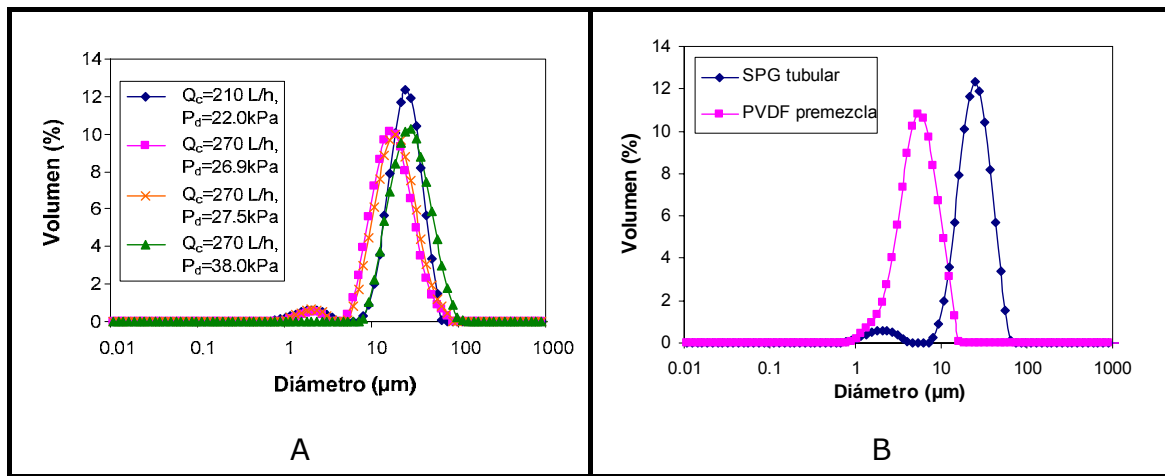


Figura 6.21 DTGs de emulsiones preparadas utilizando como FC una disolución de WPI del 0.3% ( $\text{pH} = 3.5$ ) y hexadecano como FD. (A) Membrana SPG tubular de 5  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, (B) Emulsificación premezcla con una membrana orgánica de 5  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro

Posteriormente, se intentó obtener una emulsión con gotas más pequeñas, para lo que se operó con un mayor caudal de FC, incrementando también el valor de  $P_d$ , ya que la presión del lado de la FC aumenta al aumentar el caudal. Se consiguieron gotas en torno a 15  $\mu\text{m}$ , aunque con una DTG más ancha.

Asimismo, se probó a aumentar el valor de  $P_d$ , con el objetivo de que el incremento en la fracción de poros activos permitiera obtener una DTG más estrecha, aunque el tamaño de gota obtenido fue significativamente mayor, como se observa en la Fig.6.21 A.

Si se comparan estas DTGs, con las de las emulsiones producidas mediante emulsificación premezcla (Fig.6.21B), se observa que el tamaño es siempre superior y no se produce una mejora sustancial en cuanto a la amplitud de la distribución, al menos en el intervalo de parámetros de operación estudiado. De hecho, el valor de span típico de la emulsificación premezcla (1.3) es de un orden de magnitud similar a los indicados en la Tabla 6.3.

Por otro lado, en la Fig.6.21A también se observa en las distribuciones la presencia de gotas de pequeño tamaño, que pueden deberse a una posible rotura causada por la bomba de engranajes.

Con respecto a la reproducibilidad, si se comparan los resultados obtenidos en experimentos en condiciones similares (270 L/h y  $P_d = 27$  kPa), se observa que las DTGs son parecidas. No obstante, conviene destacar la dificultad del equipo para conseguir condiciones de operación similares, especialmente en cuanto al control de  $P_d$ , puesto que, debido al tamaño de poro de la membrana (5  $\mu\text{m}$ ) y a la capacidad limitada del recipiente presurizado, la descarga del mismo tiene lugar muy deprisa. Por el contrario, con el procedimiento de emulsificación premezcla con membranas orgánicas, la reproducibilidad de la DTG es muy elevada, como se aprecia en la Fig.6.22.

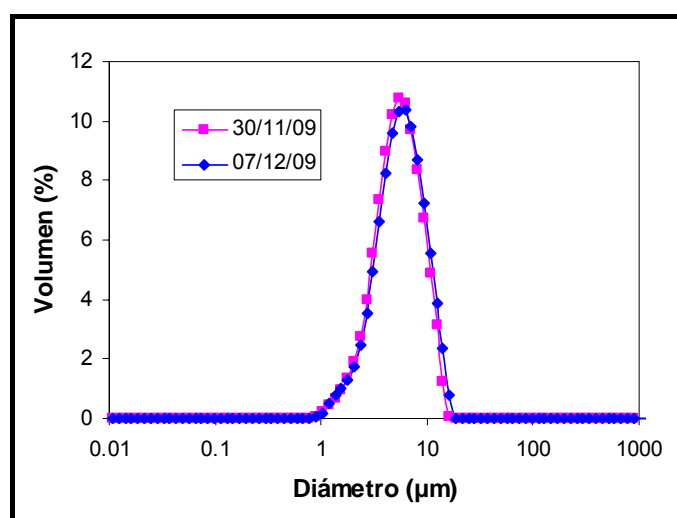


Figura 6.22 DTGs de emulsiones preparadas mediante emulsificación premezcla con una membrana orgánica de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, utilizando como FC una disolución de WPI del 0.3% ( $\text{pH} = 3.5$ ) y hexadecano como FD

La emulsificación premezcla es, por tanto, más robusta, en cuanto a la reproducibilidad de los resultados, a pesar de ser más laboriosa, ya que cualquier variación que se produzca en la preparación de la emulsión previa se elimina en los 10 pasos de refino por la membrana orgánica.

Finalmente, se optó por continuar con el método de emulsificación premezcla con membranas orgánicas, ya que en ningún caso el tamaño de gota obtenido era inferior a 10  $\mu\text{m}$ , aun modificando algunos de los parámetros de operación. Asimismo, la dificultad a la hora de asegurar que el polielectrolito correspondiente cubre toda la superficie de la gota, se incrementa para tamaños de gota mayores.

Por tanto, debido a que el tamaño de gota obtenido está en torno a 5  $\mu\text{m}$  y a su mayor robustez, se decidió utilizar la emulsificación premezcla para el resto de experimentos, especialmente porque, en todo caso, resultaba necesario eliminar los

restos de WPI sobrantes, mediante el protocolo de concentración y lavado descrito anteriormente.

Resulta importante señalar que estos experimentos se realizaron con anterioridad a cualquier otro de los programados con membranas cerámicas tubulares, los cuales se describieron en el Capítulo 5. Por tanto, mediante un análisis a posteriori, se puede afirmar que el tratamiento previo de la membrana SPG fue crítico para que los resultados obtenidos no fueran lo suficientemente satisfactorios, ya que la membrana permanecía sumergida en agua y no en FC antes de los experimentos, lo que modificaba en cierta medida la interacción de la FD con la misma. No obstante, la FD utilizada en estos experimentos fue hexadecano, cuya carácter hidrófobo es más acusado que el del aceite de oliva. Por otro lado, el tamaño de poro seleccionado no fue el más adecuado, ya que no permitía obtener tamaños de gota más pequeños y hacía difícil el control de la alimentación de FD. Asimismo, el tamaño de la WPI, mayor que los tensioactivos convencionales, hacen que la difusión sea más difícil que con otros tensioactivos, lo que puede afectar a la DTG de la emulsión obtenida [Rayner *et al*, 2005].

### 6.2.3.2. Estudio del flujo en los microcanales

Debido a la complejidad del diseño de los microcanales, se realizó un estudio para comprobar que el sentido del flujo de las disoluciones de polielectrolitos fuera el adecuado, es decir, desde los canales laterales hacia el canal central. Para ello, se optimizaron las proporciones entre las tres corrientes, mediante un análisis de las resistencias al flujo de cada uno de los tramos de los canales. El método de análisis de las resistencias se asemeja al de los circuitos eléctricos, mediante las leyes de Kirchoff de mallas, siendo el flujo de líquido en cada canal equivalente a la intensidad eléctrica y la resistencia al flujo equivalente a la resistencia eléctrica. Esta metodología ha sido utilizada por Yamada & Seki, 2005.

Para describir la resistencia ( $R_i$ ) al flujo en el tramo  $i$  del canal, se ha utilizado la ecuación de Hagen-Poiseuille, ya que debido a sus reducidas dimensiones se puede considerar que el flujo es laminar:

$$R_i = \frac{32\mu L_i}{BWD_h^2} \quad (6.1)$$

$L$  es la longitud del tramo  $i$  del canal,  $B$  y  $W$  son la profundidad y el ancho del canal, mientras que  $D_h$  es el diámetro hidráulico:

$$D_h = \frac{2BW}{B+W} \quad (6.2)$$

Se tomó como viscosidad de referencia la del agua, ya que las disoluciones de HMP y WPIF utilizadas están diluidas. Se aplica un balance de materia a cada

nodo, entendiendo por nodo aquel punto en el que se juntan varias corrientes, dando lugar a n tramos de canal (en general tres), cuyo flujo es  $Q_j$ :

$$\sum_{j=1}^n Q_j = 0 \tag{6.3}$$

Por otro lado, se ha aplicado un balance a las caídas de presión en cada *malla*, entendiendo por malla un circuito local cerrado delimitado por tres o más tramos de canal. En cada malla, la suma de las m caídas de presión, dadas por los productos de las resistencias ( $R_i$ ) y los flujos ( $Q_i$ ) según la Ec. (6.4), ha de ser la misma en uno y otro sentido.

$$\sum_{i=1}^m R_i Q_i = 0 \tag{6.4}$$

De esta manera, se obtiene una matriz formada por los coeficientes de las ecuaciones de los balances a los nodos, los balances a las mallas y los tres valores de los flujos de alimentación a los tres canales. Esta matriz, multiplicada por la matriz de las incógnitas (flujos), debe dar la matriz de los términos independientes (en este caso un vector, cuyos únicos valores distintos de 0 son los de los 3 flujos de alimentación). Así, el vector solución es el producto de la matriz inversa de los coeficientes por el vector de los términos independientes.

Por tanto, se modifican de manera iterativa las proporciones relativas de los flujos de emulsión, fibras y pectina, hasta conseguir (si es posible) que todos los términos del vector solución sean positivos, lo que indicaría que la dirección del flujo es la correcta. Se consideran condiciones óptimas de operación, aquellas en que se minimiza el número de corrientes que fluyen en sentido contrario al deseado. Para facilitar los cálculos, se toma como caudal de referencia la unidad, que en este caso es igual a 400  $\mu\text{L/h}$ , para tratar de maximizar la producción minimizando las fugas en la conexión de la alimentación al microcanal. Los resultados de la optimización teórica se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. *Proporciones óptimas de las corrientes de pectina, emulsión y fibra determinadas teóricamente*

Número de capas	Pectina	Emulsión	Fibras
6	1	0.3	1
8	1	0.1	1
10	1	0.3	0.7

Para estudiar la distribución de los flujos, se alimentaron corrientes de líquido por cada uno de los tres canales, utilizando las proporciones calculadas de forma teórica para los mismos, y se hicieron grabaciones ópticas de los flujos en cada una de las conexiones con los tres microchips.

En primer lugar, se estudió la distribución de flujos, alimentando por los canales laterales una disolución reguladora de pH igual a 3.5 y por el canal central una suspensión monodispersa de partículas de látex de poliestireno de 5  $\mu\text{m}$ . De esta manera, podría aproximarse al comportamiento de la emulsión y de las disoluciones. En este primer estudio, se comprobó que el comportamiento de los flujos en el microchip de 6 capas coincidía con el predicho de forma teórica, como se observa en la Tabla 6.5. Los símbolos  $\checkmark$  y  $\times$  indican, respectivamente, si el sentido del flujo es correcto (hacia el canal central) o incorrecto (hacia los canales laterales). En algunas conexiones las disoluciones apenas fluyen y no se puede establecer un sentido de flujo, lo que se denota por el símbolo  $\sim$ . Los números de las conexiones de las Tablas 6.5 a 6.7 corresponden con los indicados en la Fig.6.20.

Tabla 6.5. Direcciones del flujo de las corrientes en las conexiones del microchip de 6 capas

Entrada	PECTINA (HMP)				FIBRA (WPIF)			
	Teórico	Látex	Emulsión	ACC	Teórico	Látex	Emulsión	ACC
1	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
2	$\times$	$\times$	$\times$	$\sim$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
3	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$				

Con respecto a los microchips de 8 y 10 capas, es importante señalar que, debido a las reducidas dimensiones de la carcasa en que se dispone el microchip, no es posible visualizar las primeras entradas de HMP y WPIF, lo que se denota como NV (no visible).

Se observa que la distribución de flujos con látex en el canal de 8 capas coincide con la predicha teóricamente. Sin embargo, esto no es así en el canal de 10 capas, donde las terceras entradas, tanto de WPIF, como de HMP, no siguen el sentido teórico, y en el caso de la cuarta entrada de pectina la velocidad es tan lenta que no se puede asegurar que exista flujo ni en un sentido ni en el otro. Por el contrario, la teoría acierta con el sentido incorrecto del flujo en la segunda entrada de HMP.

Por otra parte, también se estudió la distribución de flujos con la emulsión lavada, formada por gotas de hexadecano estabilizadas con WPI, centrándose los experimentos en los microchips de 6 y 10 capas.

En las Tablas 6.5 y 6.7, se puede comprobar que las distribuciones de los flujos en ambos microchips son idénticas a las observadas con látex, salvo para la cuarta entrada de HMP en el microchip de 10 capas, donde el sentido de flujo es el correcto, aunque no coincide con el predicho teóricamente.

Tabla 6.6. Direcciones del flujo de las corrientes en las conexiones del microchip de 8 capas

Entrada	PECTINA (HMP)			FIBRA (WPIF)		
	Teórico	Látex	ACC	Teórico	Látex	ACC
1	√	NV	NV	√	NV	NV
2	x	x	x	√	√	√
3	x	x	√	√	√	√
4	√	√	√			

Tabla 6.7. Direcciones del flujo de las corrientes en las conexiones del microchip de 10 capas

Entrada	PECTINA (HMP)				FIBRA (WPIF)			
	Teórico	Látex	Emulsión	ACC	Teórico	Látex	Emulsión	ACC
1	√	NV	NV	x	x	NV	NV	√
2	x	x	x	x	√	√	√	√
3	√	x	x	x	x	√	√	√
4	x	~	√	~	√	√	√	√
5	√	√	√	√				

Tanto en las pruebas realizadas con látex, como en las hechas con emulsión, a través de los canales laterales fluía disolución reguladora de pH igual a 3.5, ya que el objetivo era comprobar que el flujo en los canales siguiera las direcciones establecidas teóricamente.

De forma orientativa, se han indicado también en las Tablas 6.5 a 6.7 las distribuciones de los flujos en los posteriores experimentos de ACC, realizados con los dos polielectrolitos y la emulsión. Se aprecia que el comportamiento es muy similar al observado alimentando sólo emulsión, y que las únicas diferencias se producen en la segunda y cuarta entrada de HMP en los microchips de 6 y 10 capas, respectivamente, donde apenas se observa flujo. Sin embargo, la tercera entrada de HMP en el microchip de 8 capas fluye en el sentido correcto, a diferencia de lo predicho teóricamente y de lo observado con látex.

Se monitorizaron las velocidades de las gotas con ayuda del programa Image J, obteniéndose valores entre 100 y 2500  $\mu\text{m/s}$ . Teniendo en cuenta las reducidas dimensiones de la sección de flujo de los microcanales ( $600 \times 50 \mu\text{m}^2$  en los microcanales más anchos), es importante señalar que el flujo es laminar ( $Re < 1$ ), lo que se manifiesta también en la existencia de perfiles de velocidad y en que las diferentes corrientes no se mezclan de manera instantánea, sino que durante algunos tramos fluyen en paralelo.

De los resultados presentados en las Tablas 6.5 a 6.7, se puede deducir que el microchip de 6 capas es aquel en el que la mayor parte de las corrientes llevan el



sentido adecuado. Esto se debe principalmente a que su complejidad es menor y a que solamente la segunda entrada de pectina va en sentido contrario. Cuanto mayor es el número de capas, mayor es la complejidad del diseño y, por tanto, la distribución de flujos resulta más difícil de controlar, lo que hace que el microchip de 10 capas sea el que tenga un mayor número de conexiones fluyendo en sentido contrario al correcto.

Además, una vez que se produce una desviación en una de las conexiones resulta más probable que el resto se desvíen también, ya que se altera el patrón de flujo. Asimismo, la complejidad y la variabilidad del flujo hacen que se incremente la sensibilidad frente a cualquier modificación externa, por lo que el comportamiento se hace difícil de predecir en esos casos. Esto se puede deducir a partir de las discrepancias entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales en varias de las conexiones.

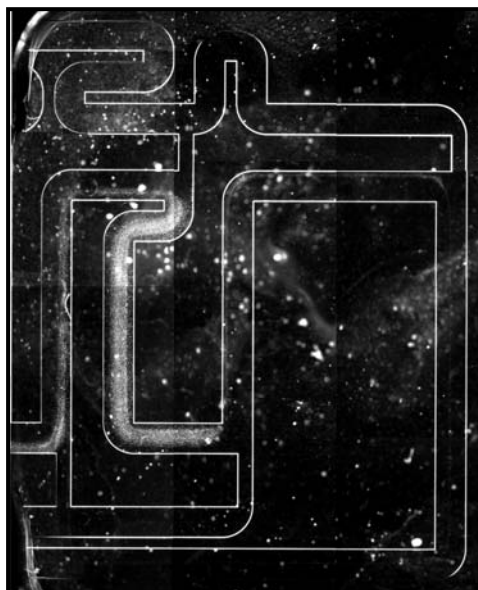
#### 6.2.3.3. ACC en microcanales

Posteriormente, se programaron diversos experimentos para determinar las condiciones óptimas de operación para la preparación de microcápsulas mediante ACC, utilizando principalmente el microcanal de 6 capas, aunque también se llevaron a cabo experimentos con los microcanales de 8 y 10 capas. Se analizaron los siguientes factores de influencia:

- *Control de pH.* La adsorción se debe realizar en condiciones de pH óptimas para la formación del complejo entre la HMP y la WPIF. Si el pH es superior o inferior al valor óptimo de 3.5, apenas se produce complejo y, por tanto, no tiene lugar el recubrimiento de las gotas de la emulsión.
- *Control de las concentraciones de polielectrolitos.* Las concentraciones, tanto de HMP, como de WPIF, han de optimizarse, de manera que permitan recubrir las gotas, pero sin que haya un exceso de las mismas. En el caso de que la concentración sea demasiado elevada, los polielectrolitos en exceso van a reaccionar entre sí a pH igual a 3.5, dando lugar a la formación y crecimiento desordenado del complejo en el interior de los canales, lo que es una situación a evitar. Se comprobó que con concentraciones de HMP y WPIF de 0.01% y 0.001% en peso, respectivamente, no se generaba el complejo por exceso.
- *Modificación de la superficie de los microcanales.* La modificación temporal con Synperonic F108 no es capaz de resistir durante todo el experimento, por lo que se hizo necesario tratar los microcanales con silanos. Para ello, se hace fluir por cada uno de los canales una disolución al 1% en peso de dimetildiclorosilano (DMDCS) en tolueno. Antes de inyectarlo, se hace pasar tolueno por el microcanal para eliminar posibles restos de agua. A continuación, se hacen circular 300  $\mu\text{L/h}$  de la disolución durante 20 minutos, por cada uno de los canales de manera independiente. Posteriormente, se eliminan los posibles restos

no adheridos a la superficie con tolueno y acto seguido se lava con etanol para eliminar el tolueno. Finalmente, se hace pasar agua para eliminar los restos de disolventes orgánicos, de manera que el canal queda modificado y listo para su uso.

En la Fig.6.23 se puede ver una imagen de los microcanales en funcionamiento durante la ACC con las condiciones establecidas. La modificación de la superficie de los microcanales no afecta a la distribución de flujos, pero permite mejorar la limpieza de los mismos y facilita la eliminación de burbujas de aire.



*Figura 6.23 Micrografía de un microchip de 6 capas con superficie modificada con DMDCS durante la preparación de microcápsulas mediante ACC a partir de partículas molde de emulsión monodispersa*

Tras determinar las condiciones óptimas de operación, se pudieron obtener finalmente las microcápsulas, aunque la producción de las mismas no fuera muy elevada (del orden de 0.8 a 1 mL/h). Una vez obtenida la suspensión de microcápsulas a la salida de los microcanales, éstas se concentran mediante centrifugación a 1000 rpm, durante 3 minutos, en tubos Eppendorf y redispersión con disolución reguladora de pH igual a 3.5.

En la Fig.6.24 se muestran dos micrográficas de las microcápsulas preparadas con los microchips de 6 y 10 capas, respectivamente.

Como se puede comprobar, la concentración de microcápsulas en el microchip de 6 capas fue inferior a la obtenida con el de 10. Esto se debe a un efecto de adhesión de las microesferas al tubo de salida, posteriormente subsanado, pero que no afectó a las medidas del potencial Z.

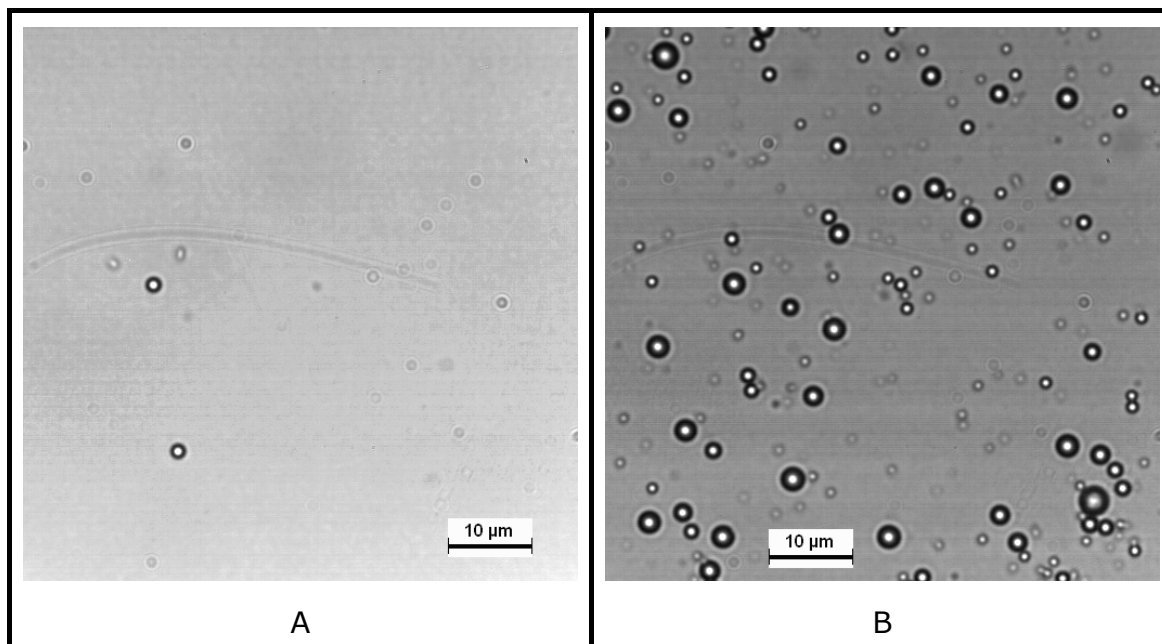


Figura 6.24 Micrografías de microcápsulas preparadas mediante ACC a partir de partículas molde de emulsión monodispersa en microchips con superficie modificada con DMDCS. (A) 6 capas, (B) 10 capas. Magnificación: 50 x 2.5

Para comprobar que efectivamente se había producido el recubrimiento de las gotas de emulsión, se hicieron medidas del potencial Z de las microesferas obtenidas. No se observaron diferencias significativas entre los valores para los microcanales sin modificar o modificados con silanos, ya que no afecta a los flujos, sino solamente a las condiciones de limpieza.

Se obtuvieron unos valores de -10.1 mV para el microchip de 6 capas, -10.0 mV para el de 8 capas y -8.8 mV para el de 10 capas. Estos valores se compararon con los que se habían obtenido con anterioridad, mediante el método de ACC en discontinuo [Rossier-Miranda *et al*, 2010], como se indica en la Fig.6.25.

Se puede comprobar que los valores de potencial Z de las microcápsulas obtenidas con microcanales son similares en orden de magnitud a los de las obtenidas por el método convencional. Además, el signo del potencial Z es negativo lo que indica que están recubiertas al menos de una capa de pectina.

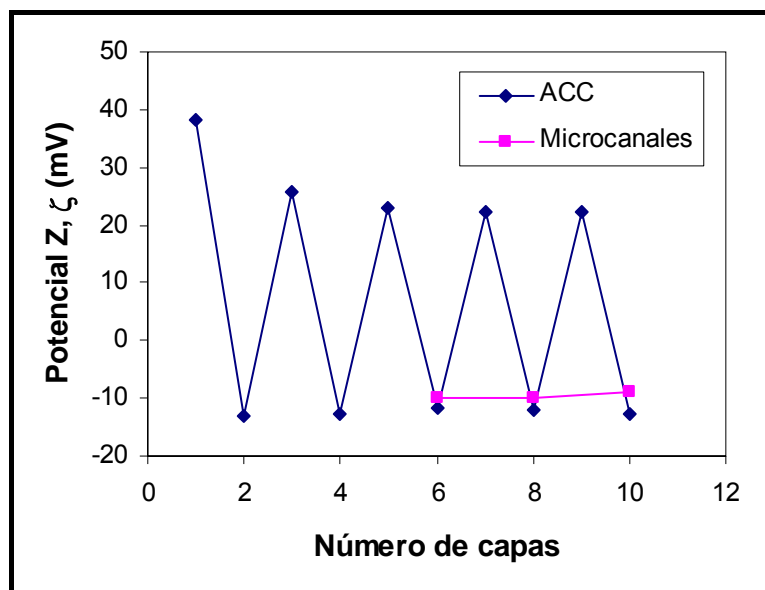


Figura 6.25 Potencial zeta en función del número de capas de las microcápsulas preparadas mediante ACC partir de gotas molde de emulsión monodispersa, utilizando el método convencional y microcanales

#### 6.2.4. Conclusiones

Se ha podido comprobar que la emulsificación con membranas es una técnica con un importante potencial de aplicación en el campo de la encapsulación, ya que tanto la emulsificación premezcla, como la emulsificación con membranas SPG, ha conseguido producir gotas monodispersas, que sirven como molde en un proceso de ACC.

Por otro lado, se ha observado que los microcanales son una tecnología prometedora para reducir el tiempo de operación en ACC. Sin embargo, el tiempo de cada experimento sigue siendo elevado (del orden de 1.5 días), debido al lavado de las gotas de emulsión y a la preparación previa de los microcanales.

Los resultados experimentales presentados en este apartado se obtuvieron durante una estancia en la Universidad de Wageningen (Países Bajos), en otoño de 2009, y correspondían a una primera fase de aplicación y optimización de la técnica, que posteriormente fue estudiada con más detalle en el grupo de investigación mencionado anteriormente.

# **CAPÍTULO 7**

## **CONCLUSIONES GENERALES**

## **GENERAL CONCLUSIONS**



---

## CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados obtenidos en los experimentos realizados en la presente Tesis Doctoral permiten extraer las siguientes conclusiones:

1. La emulsificación con membranas es una técnica adecuada para obtener emulsiones con una distribución de tamaños de gota estrecha. El material y la naturaleza de la membrana tienen gran influencia en el mecanismo de formación de gotas, lo que repercute en el comportamiento del dispositivo frente a los diferentes parámetros de operación.
2. Utilizando membranas metálicas, tanto planas como tubulares, se pueden obtener emulsiones con tamaños de gota superiores a 35  $\mu\text{m}$ , con una DTG estrecha, mediante un mecanismo basado en el esfuerzo cortante, el cual se puede describir, desde el análisis dimensional, utilizando los números capilar (Ca) y de Euler (Eu). Los dispositivos de emulsificación con membranas metálicas son versátiles y con gran potencial para el paso de escala.
3. Para la preparación a escala piloto de emulsiones monodispersas con tamaños de gota superiores a 40  $\mu\text{m}$ , se recomiendan dispositivos de tanque agitado con membranas metálicas planas, siendo el parámetro de paso de escala la velocidad terminal del agitador, si se mantiene la semejanza geométrica para las dimensiones óptimas.
4. Las membranas cerámicas de microfiltración son adecuadas para producir emulsiones a escala piloto con una DTG muy estrecha, siempre que se utilice un protocolo de lavado y unos tratamientos previos apropiados, así como una presión de alimentación de fase dispersa óptima.
5. Con membranas cerámicas de microfiltración, las gotas se forman mediante un mecanismo de emulsificación espontánea, lo que permite obtener emulsiones con DTGs similares a las obtenidas con membranas SPG, pero con membranas más resistentes y de menor coste. No obstante, este mecanismo es menos versátil, ya que el tamaño de gota depende principalmente de las características de la membrana.
6. La emulsificación con membranas metálicas es aplicable a sistemas reactivos (fabricación de partículas de sílice) utilizando diferentes dispositivos con potencial para su paso de escala. Por su parte, la emulsificación con membranas es aplicable a la fabricación de partículas molde para la formación de microcápsulas.

## GENERAL CONCLUSIONS

From the experimental results obtained in this Thesis the following conclusions can be drawn:

1. Membrane emulsification is a suitable technique for the production of emulsions with a narrow droplet size distribution. The membrane material and its nature have a significant influence on the droplet formation mechanism, which affects the behaviour of the emulsification device.
2. Emulsions with a droplet size larger than 35  $\mu\text{m}$  and narrow droplet size distribution can be prepared using flat and tubular metallic membranes. Droplets are formed by a shear-based mechanism, which can be described through dimensional analysis, using capillary (Ca) and Euler (Eu) dimensionless numbers. Emulsification devices with metallic membranes are versatile and have a high potential for scaling-up.
3. Devices using flat metallic membranes in a stirred tank are recommended for the production of monodisperse emulsions with a droplet size larger than 40  $\mu\text{m}$  at pilot-scale. The scale-up parameter is the impeller tip speed, keeping geometrical similarity with the optimal dimensions.
4. Microfiltration ceramic membranes are suitable for the production of emulsions with very narrow droplet size distribution at pilot-scale, when proper washing procedure and previous treatments are used, and also the optimum dispersed phase feed pressure is used.
5. Droplets are formed by a spontaneous emulsification mechanism with microfiltration ceramic membranes, yielding emulsions with droplet size distributions similar to those obtained with SPG membranes, but with membranes being more resistant and cheaper. This mechanism is less versatile, as droplet size depends mainly on membrane characteristics.
6. Metallic membrane emulsification can be applied to reactive systems (silica particles production) using different devices with potential for scaling-up. Furthermore, membrane emulsification can be applied to the preparation of templates for microcapsules production.



## **CAPÍTULO 8**

### **BIBLIOGRAFÍA**



---

## BIBLIOGRAFÍA

- Abrahamse, A.J.; Van der Padt, A.; Boom, R.M.; De Heij, W.B.C., *Process fundamentals of membrane emulsification: simulation with CFD*, *AIChE J.*, **47**, 1285-1291 (2001)
- Abrahamse, A.J.; Van Lierop, R.; Van der Sman, R.G.M.; Van der Padt, A.; Boom, R.M., *Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification*, *J. Membr. Sci.*, **204**, 125–137 (2002)
- Amici, E.; Tetradis-Meris, G.; Pulido de Torres, C.; Jousse, F., *Alginate gelation in microfluidic channels*, *Food Hydrocolloid.*, **22**, 97-104 (2008)
- Antipov, A.A.; Sukhorukov, G.B., *Polyelectrolyte multilayer capsules as vehicles with tunable permeability*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **111**, 49-61 (2004)
- Aryanti, N.; Hou, R.; Williams, R.A., *Performance of a rotating membrane emulsifier for production of coarse droplets*, *J. Membr. Sci.*, **326**, 9–18 (2009)
- Asano, Y.; Sotoyama, K., *Viscosity change in oil/water food emulsions prepared using a membrane emulsification system*, *Food Chem.*, **66**, 327-331 (1999)
- Bancroft, W.D., *The theory of emulsification*, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501-520 (1913)
- Benito, J.M.; Conesa, A.; Rodríguez, M.A., *Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización*, *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, **43**, 829-842 (2004)
- Bernat, X.; Piacentini, E.; Bazzarelli, F.; Bengoa, C.; Fabregat, A.; Drioli, E.; Font, J.; Giorno, L., *Ferrous ion effects on the stability and properties of oil-in-water emulsions formulated by membrane emulsification*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 3818–3829 (2010)
- Bueno de las Heras, J.L., *Tamaño de sólidos particulados*, *Ing. Quim.*, **392**, 432-450 (2002)
- Cambiella, A., *Formulación de Emulsiones Aceite/agua en Función de sus Propiedades Físico-Químicas y Tribológicas para su Aplicación en la Industria Metalúrgica*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo (2007)
- Charcosset, C.; Limayem, I.; Fessi, H., *The membrane emulsification process—a review*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 209–218 (2004)
- Charcosset, C.; Fessi, H., *Preparation of nanoparticles with a membrane contactor*, *J. Membr. Sci.*, **266**, 115-120 (2006)
- Cheng, C.J.; Chu, L.Y.; Xie, R., *Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes*, *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 375–382 (2006)

- Cheng, C.J.; Chu, L.Y.; Zhang, J.; Zhou, M.Y.; Xie, R., *Preparation of monodisperse poly(N-isopropylacrylamide) microspheres and microcapsules via Shirasu-porous-glass membrane emulsification*, Desalination, **234**, 184–194 (2008)
- Christov, N.C.; Ganchev, D.N.; Vassileva, N.D.; Denkov, N.D.; Danov, K.D.; Kralchevsky, P.A., *Capillary mechanisms in membrane emulsification: oil-in-water emulsions stabilized by Tween 20 and milk proteins*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **209**, 83–104 (2002)
- Christov, N.C.; Danov, K.D.; Danova, D.K.; Kralchevsky, P.A., *The drop size in membrane emulsification determined from the balance of capillary and hydrodynamic forces*, Langmuir, **24**, 1397-1410 (2008)
- Chu, L.Y.; Xie, R.; Zhu, J.H.; Chen, W.M.; Yamaguchi, T.; Nakao, S.I., *Study of SPG membrane emulsification processes for the preparation of monodisperse core-shell microcapsules*, J. Colloid Interface Sci., **265**, 187–196 (2003)
- Ciofalo, M., *Turbulent flow in closed and free surface unbaffled tanks stirred by radial impellers*, Chem. Eng. Sci., **51**, 3557-3573 (1996)
- Clint, J.H., *Surfactant Aggregation*, Chapman & Hall, New York, USA (1992)
- Cussler, E.L., *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, 8<sup>th</sup> Edition, New York, USA (1994)
- Danov, K.D.; Danova, D.K.; Kralchevsky, P.A., *Hydrodynamic forces acting on a microscopic emulsion drop growing at a capillary tip in relation to the process of membrane emulsification*, J. Colloid Interface Sci., **316**, 844-857 (2007)
- De los Reyes, J. S.; Charcosset, C., *Preparation of water-in-oil and ethanol-in-oil emulsions by membrane emulsification*, Fuel, **89**, 3482-3488 (2010)
- De Luca, G.; Sindona, A.; Giorno, L.; Drioli, E., *Quantitative analysis of coupling effects in cross-flow membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **229**, 199–209 (2004)
- De Luca, G.; Drioli, E., *Force balance conditions for droplet formation in cross-flow membrane emulsification*, J. Colloid Interface Sci., **294**, 436–448 (2006)
- De Luca, G.; Di Maio, F.P.; Di Renzo, A.; Drioli, E., *Droplet detachment in cross-flow membrane emulsification: Comparison among torque- and force-based models*, Chem. Eng. Process., **47**, 1150-1158 (2008)
- Decher, G., *Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites*, Science, **277**, 1232-1237 (1997)
- Derjaguin, B.V.; Landau, L.D., *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physicochim. URSS, **14**, 633-662 (1941)

- 
- D'Oria, C.; Charcosset, C.; Barresi, A.A.; Fessi, H., *Preparation of solid-lipid particles by membrane emulsification-Influence of process parameters*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **338**, 114-118 (2009)
  - Dowding, P.J.; Goodwin, J.W.; Vincent, B., *Production of porous suspension polymer beads with a narrow size distribution using a cross-flow membrane and a continuous tubular reactor*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **180**, 301-309 (2001)
  - Dragosavac, M.M.; Sovilj, M.N.; Kosvintsev, S.R.; Holdich, R.G.; Vladisavljevic, G.T., *Controlled production of oil-in-water emulsions containing unrefined pumpkin seed oil using stirred cell membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **322**, 178-188 (2008)
  - Dragosavac, M.M.; Vladisavljevic, G.T.; Holdich, R.G.; Suarez Valdes, M.A.; Stillwell, M.T., *Novel method of producing highly uniform silica particles using inexpensive silica sources*, UK Colloids 2011, 4-6 julio 2011, London, United Kingdom, Abstract booklet, p.52
  - Dragosavac, M.M.; Holdich, R.G.; Vladisavljevic, G.T.; Sovilj, M.N., *Stirred cell membrane emulsification for multiple emulsions containing unrefined pumpkin seed oil with uniform droplet size*, J. Membr. Sci., **392– 393**, 122–129 (2012)
  - Dragosavac, M.M.; Vladisavljevic, G.T.; Holdich, R.G.; Stillwell, M.T., *Production of porous silica microparticles by membrane emulsification*, Langmuir, **28**, 134–143 (2012)
  - Ebrahimi, M.; Lavi, G.; Schmidts, T.; Runkel, F.; Czermak, P., *Development and production of oil-in-water vehicles-sub-micron emulsion using tubular ceramic membranes*, Desalination, **224**, 40–45 (2008)
  - Egidi, E.; Gasparini, G.; Holdich, R.G.; Vladisavljevic, G.T.; Kosvintsev, S., *Membrane emulsification using membranes of regular pore spacing: Droplet size and uniformity in the presence of surface shear*, J. Membr. Sci., **323**, 414-420 (2008)
  - Eisner, V., *Emulsion Processing with a Rotating Membrane (ROME)*, PhD Thesis, Laboratory of Food Process Engineering, ETH Zürich, Switzerland (2007)
  - Fuchigami, T.; Toki, M.; Nakanishi, K., *Membrane emulsification using sol-gel derived macroporous silica glass*, J. Sol-Gel Sci. Technol., **19**, 337- 341 (2000)
  - Gasparini, G.; Kosvintsev, S.R.; Stillwell, M.T.; Holdich, R.G., *Preparation and characterization of PLGA particles for subcutaneous controlled drug release by membrane emulsification*, Colloids Surf. B: Biointerfaces, **61**, 199–207 (2008)

- Geerken, M.J.; Lammertink, R.G.H.; Wessling, M., *Interfacial aspects of water drop formation at micro-engineered orifices*, J. Colloid Interface Sci., **312**, 460-469 (2007)
- Geerken, M.J.; Lammertink, R.G.H.; Wessling, M., *Tailoring surface properties for controlling droplet formation at microsieve membranes*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **292**, 224–235 (2007)
- Geerken, M.J.; Groenendijk, M.N.W.; Lammertink, R.G.H.; Wessling, M., *Micro-fabricated metal nozzle plates used for water-in-oil and oil-in-water emulsification*, J. Membr. Sci., **310**, 374-383 (2008)
- Gerber, T.; Himmel, B.; Hübert, C., *WAXS and SAXS investigation of structure formation of gels from sodium water glass*, J. Non-Cryst. Solids, **175**, 160-168 (1994)
- Gijsbertsen-Abrahamse, A.J.; Van der Padt, A.; Boom, R.M., *Influence of membrane morphology on pore activation in membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **217**, 141-150 (2003)
- Gijsbertsen-Abrahamse, A.J.; Van der Padt, A.; Boom, R.M., *Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application*, J. Membr. Sci., **230**, 149–159 (2004)
- Giorno, L.; Li, N.; Drioli, E., *Preparation of oil-in-water emulsions using polyamide 10 kDa hollow fiber membrane*, J. Membr. Sci., **217**, 173–180 (2003)
- Giorno, L.; Mazzei, R.; Oriolo, M.; De Luca, G.; Davoli, M.; Drioli, E., *Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-in-water emulsions*, J. Colloid Interface Sci., **287**, 612–623 (2005)
- Giorno, L.; D'Amore, E.; Mazzei, R.; Piacentini, E.; Zhang, J.; Drioli, E.; Cassano, R.; Picci, N., *An innovative approach to improve the performance of a two separate phase enzyme membrane reactor by immobilizing lipase in presence of emulsion*, J. Membr. Sci., **295**, 95–101 (2007)
- Giorno, L.; Piacentini, E.; Mazzei, R.; Drioli, E., *Membrane emulsification as a novel method to distribute phase-transfer biocatalysts at the oil/water interface in bioorganic reactions*, J. Membr. Sci., **317**, 19–25 (2008)
- Godin, T.; Bouzidi, M.; Lallemand, P.; Ambari, A., *Numerical calculation of wall effect and 'backflow' on the Stokes force*, C.R. Mec., **330**, 837-842 (2002)
- Grace, H.P., *Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems*, Chem. Eng. Commun., **14**, 225-277 (1982)
- Griffin, W.C., *Classification of surface active agents by HLB*, J. Soc. Cosmet. Chem., **1**, 311-326 (1949)

- 
- Griffin, W.C., *Calculation of HLB values of non-ionic surfactants*, J. Soc. Cosmet. Chem., **5**, 249-256 (1954)
  - Groeneweg, F.; Agterof, W.G.M.; Jaeger, P.; Janssen, J.J.M.; Wieringa, J.A.; Klahn, J.K., *On the mechanism of the inversion of emulsions*, TranslChemE, **76 (A)**, 55-63 (1998)
  - Gutiérrez, G.; Rayner, M.; Dejmek, P., *Production of vegetable oil in milk emulsions using membrane emulsification*, Desalination, **24**, 631–638 (2009)
  - Gutiérrez, G., *Evaporación de Disoluciones de Tensioactivos y Emulsiones Aceite/Agua*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo (2011)
  - Gutiérrez, G.; Matos, M.; Coca, J.; Pazos, C., *HIPes preparation by membrane emulsification and vacuum evaporation*, ICOM 2011, 23-29 Julio 2011, Amsterdam, The Netherlands, Abstract book ICOM1490, p. 293
  - Ha, Y.K.; Song, H.S.; Lee, H.J.; Kim, J.H., *Preparation of core particles for toner application by membrane emulsification*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **162**, 289–293 (1999)
  - Hao, D.X.; Gong, F.L.; Hu, G.H.; Zhao, Y.J.; Lian, G.P.; Ma, G.H.; Su, Z., *Controlling factors on droplets uniformity in membrane emulsification: experiment and modelling analysis*, Ind. Eng. Chem. Res., **47**, 6418-6425 (2008)
  - Happel, J.; Brenner, H., *Low Reynolds Number Hydrodynamics*, Prentice Hall Inc, 2<sup>nd</sup> Edition, Englewood Cliffs, New Jersey, USA (1965)
  - Henzler, H.J.; Kauling, J., *Scale up of mass transfer in highly viscous liquids*, European Conference on Mixing. Würzburg, Germany, Cranfield BHRA, 1985, pp. 303-312
  - Herrero, E.P.; Martín Del Valle, E.M.; Galán, M.A., *Development of a new technology for the production of microcapsules based in atomization processes*, Chem. Eng. J., **117**, 137–142 (2006)
  - Higashi, S.; Tabata, N.; Kondo, K.H.; Maeda, Y.; Shimizu, M.; Nakashima, T.; Setoguchi, T., *Size of lipid microdroplets effects results of hepatic arterial chemotherapy with an anticancer agent in water-in-oil-in-water emulsion to hepatocellular carcinoma*, J. Pharmacol. Exp. Ther., **289**, 816-819 (1999)
  - Holdich, R.G.; Dragosavac, M.M.; Vladisavljevic, G.T.; Kosvintsev, S.T., *Membrane emulsification with oscillating and stationary membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., **49**, 3810-3817 (2010)
  - Holland, F.A.; Chapman, F.S., *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*, Reinhold Publishing, 1<sup>a</sup> Edición, New York, USA (1966)
  - Hoppe, J.; Melin, T., *A new technology for producing mono-disperse macroemulsions*, J. Memb. Sci., **303**, 100-111 (2007)

- Hunter, R.J., *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*, Academic Press, New York, USA (1981)
- Hwang, T.; Park, T.J.; Koh, W.G.; Cheong, I.W.; Choi, S.W.; Kim, J.H., *Fabrication of nano-scale liposomes containing doxorubicin using Shirasu porous glass membrane*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **392**, 250–255 (2011)
- Iler, R.K., *The adhesion of submicron silica particles on glass*, J. Colloid Interface Sci., **38**, 496-501 (1972)
- Iler, R.K., *The Chemistry of Silica– Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, New York (1979)
- Ipponmatsu, M.; Nishigaki, M.; Hirano, A.; Tsuratani, T., *Uniform inorganic microspheres and production thereof*, US Patent 5376347 (1994)
- Ito, F.; Honnami, H.; Kawakami, H.; Kanamura, K.; Makino, K.; *Preparation and properties of PLGA microspheres containing hydrophilic drugs by the SPG (Shirasu porous glass) membrane emulsification technique*, Colloids Surf. B: Biointerfaces, **67**, 20–25 (2008)
- Jal, P.K.; Patel, S.; Mishra, B.K., *Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions*, Talanta, **62**, 1005-1028 (2004)
- Jesionowski, T., *Characterization of silicas precipitated from solution of sodium metasilicate and hydrochloric acid in emulsion medium*, Powder Technol., **127**, 56-65 (2002)
- Jing, W.; Wu, J.; Xing, W.; Jin, W.; Xu, N., *Emulsions prepared by two-stage ceramic membrane jet-flow emulsification*, AIChE J., **51**, 1339–1345 (2005)
- Joscelyne, S.M.; Trägårdh, G., *Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets*, J. Food Eng., **39**, 59-64 (1999)
- Joscelyne, S.M.; Trägård, G., *Membrane emulsification-a literature review*, J. Membr. Sci. **169**, 107-117 (2000)
- Kamio, E.; Yonemura, S.; Ono, T.; Yoshizawa, H., *Microcapsules with macroholes prepared by the competitive adsorption of surfactants on emulsion droplet surfaces*, Langmuir, **24**, 13287-13298 (2008)
- Kandori, K.; Kishi, K.; Ishikawa, T., *Preparation of monodispersed W/O emulsions by Shirasu-porous-glass filter emulsification technique*, Colloids Surf., **55**, 73-78 (1991)
- Kandori, K.; Kishi, K.; Ishikawa, T., *Preparation of uniform silica hydrogel particles by SPG filter emulsification method*, Colloids Surf., **62**, 259-262 (1992)



- Katoh, R.; Asano, Y.; Furuya, A.; Sotoyama, K.; Tomita, M., *Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system*, J. Membr. Sci., **113**, 131-135 (1996)
- Kawakatsu, T.; Kikuchi, Y.; Nakajima, M., *Regular-seized cell creation in microchannel emulsification by visual microprocessing method*, J. Am. Oil Chem. Soc., **74 (3)**, 317–321 (1997)
- Kawakatsu, T.; Komori, H.; Nakajima, M.; Kikuchi, Y.; Yonemoto, T., *Production of monodispersed oil-in-water emulsion using crossflow-type silicon microchannel plate*, J. Chem. Eng. Jpn, **32**, 241-244 (1999)
- Keh, H.J.; Chen, P.Y., *Slow motion of a droplet between two parallel plane walls*, Chem. Eng. Sci., **56**, 6863-6871 (2001)
- Kelder, J.D.H.; Janssen, J.J.M.; Boom, R.M., *Membrane emulsification with vibrating membranes: A numerical study*, J. Membr. Sci., **304**, 50-59 (2007)
- Khayata, N.; Abdelwahed, W.; Chehna, M.F.; Charcosset, C.; Fessi, H., *Preparation of vitamin E loaded nanocapsules by the nanoprecipitation method: From laboratory scale to large scale using a membrane contactor*, Int. J. Pharm., **423**, 419– 427 (2012)
- Kiatkamjornwong, S.; Nuisin, R.; Ma, G.H.; Omi, S., *Synthesis of styrenic toner particles by SPG emulsification technique*, Chinese J. Polym. Sci., **18**, 309-322 (2000)
- Knoblich, B.; Gerber, T., *Aggregation in SiO<sub>2</sub> sols from sodium silicate solutions*, J. Non-Cryst. Solids, **283**, 109-113 (2001)
- Kobayashi, I.; Yasuno, M.; Iwamoto, S.; Shono, A.; Satoh, K.; Nakajima, M., *Microscopic observation of emulsion droplet formation from a polycarbonate membrane*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **207**, 185-196 (2002)
- Kobayashi, I.; Nakajima, M.; Mukataka, S., *Preparation characteristics of oil-in-water emulsions using differently charged surfactants in straight-through microchannel emulsification*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **229**, 33–41 (2003)
- Kobayashi, I.; Mukataka, S.; Nakajima, M., *Effect of slot aspect ratio on droplet formation from silicon straight-through microchannels*, J. Colloid Interface Sci., **279**, 277-280 (2004)
- Koris, A.; Piacentini, E.; Vatai, G.; Bekassy-Molnar, E.; Drioli, E.; Giorno, L., *Investigation on the effects of a mechanical shear-stress modification method during cross-flow membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **371**, 28–36 (2011)
- Kosvintsev, S.R.; Gasparini, G.; Holdich, R.G.; Cumming, I.W.; Stillwell, M.T., *Liquid-liquid membrane dispersion in a stirred cell with and without controlled shear*, Ind. Eng. Chem. Res., **44**, 9323-9330 (2005)

- Kosvintsev, S.R.; Gasparini, G.; Holdich, R.G., *Membrane emulsification: Droplet size and uniformity in the absence of surface shear*, J. Membr. Sci., **313**, 182-189 (2008)
- Kukizaki, M.; Goto, M., *Preparation and characterization of a new asymmetric type of Shirasu porous glass (SPG) membrane used for membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **299**, 190–199 (2007)
- Kukizaki, M., *Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification in the absence of shear flow at the membrane surface: Influence of surfactant type and concentration, viscosities of dispersed and continuous phases, and transmembrane pressure*, J. Membr. Sci., **327**, 234-243 (2009)
- Kukizaki, M.; Goto, M., *A comparative study of SPG membrane emulsification in the presence and absence of continuous-phase flow*, J. Chem. Eng. Jpn., **42**, 520-530 (2009)
- Kurczewska, J.; Schroeder, G.; *Chemically modified silica surface as effective sodium cation scavenger*, Sensor Actuat. B-Chem., **134**, 672-679 (2008)
- Lambrich, U.; Schubert, H., *Emulsification using microporous systems*, J. Membr. Sci., **257**, 76-84 (2005)
- Landau, L.D.; Lifshitz, E.M., *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, 1<sup>st</sup> Edition, London, United Kingdom (1959)
- Laouini, A.; Jaafar-Maalej, C.; Sfar, S.; Charcosset, C.; Fessi, H., *Liposome preparation using a hollow fiber membrane contactor—Application to spironolactone encapsulation*, Int. J. Pharm., **415**, 53– 61 (2011)
- Lee, S.G.; Jang, Y.S.; Park, S.S.; Kang, B.S.; Moon, B.Y.; Park, H.C., *Synthesis of fine sodium-free silica powder from sodium silicate using W/O emulsion*, Mater. Chem. Phys., **100**, 503-506 (2006)
- Lepercq-Bost, E.; Giorgi, M.L.; Isambert, A.; Arnaud, C., *Use of the capillary number for the prediction of droplet size in membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **314**, 76-89 (2008)
- Lepercq-Bost, E.; Giorgi, M.L.; Isambert, A.; Arnaud, C., *Estimating the risk of coalescence in membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **357**, 36-46 (2010)
- Limayem Blouza, I.; Charcosset, C.; Sfar, S.; Fessi, H., *Preparation and characterization of spironolactone-loaded nanocapsules for paediatric use*, Int. J. Pharm., **325**, 124-131 (2006)
- Liu, X.D.; Bao, D.C.; Xue, W.M.; Xiong, Y.; Yu, W.T.; Yu, X.J., *Preparation of uniform calcium alginate beads by membrane emulsification coupled with internal gelation*, J. Appl. Polym. Sci., **87**, 848-852 (2003)
- Lobo, A.; Cambiella, A.; Benito, J.M.; Pazos, C.; Coca, J., *Effect of a previous coagulation stage on the ultrafiltration of a metalworking emulsion using ceramic membranes*, Desalination, **200**, 330–332 (2006)

- Lobo, A.; Cambiella, A.; Benito, J.M.; Pazos, C.; Coca, J., *Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity*, J. Membr. Sci., **278**, 328-334 (2006)
- Ma, G.H.; Nagai, M.; Omi, S., *Preparation of uniform poly(lactide) microspheres by employing the Shirasu Porous Glass SPG emulsification technique*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **153**, 383-394 (1999)
- Ma, G.H.; Nagai, M.; Omi, S., *Effect of lauryl alcohol on morphology of uniform polystyrene- poly(methyl methacrylate) composite microspheres prepared by porous glass membrane emulsification technique*, J. Colloid Interface Sci., **219**, 110-128 (1999)
- Ma, G.H.; Omi, S., *Mechanism of formation of monodisperse polystyrene hollow particles prepared by membrane emulsification technique. Effect of hexadecane amount on the formation of hollow particles*, Macromol. Symp., **179**, 223-240 (2002)
- Ma, G.H.; Sone, H.; Omi, S., *Preparation of uniform-sized polystyrene-polyacrylamide composite microspheres from a W/O/W emulsion by membrane emulsification technique and subsequent suspension polymerization*, Macromolecules, **37**, 2954-2964 (2004)
- Maan, A.A.; Schroën, K.; Boom, R., *Spontaneous droplet formation techniques for monodisperse emulsions preparation – Perspectives for food applications*, J. Food Eng. **107**, 334–346 (2011)
- Maeda, D., SPG Technologies, Comunicación privada (2010)
- Makino, K.; Agata, H.; Ohshima, H., *Dependence of temperature-sensitivity of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogel microspheres upon their sizes*, J. Colloid Interface Sci., **230**, 128-134 (2000)
- Martínez, C., PANTUR S.L., Comunicación privada (2008)
- Mason, T.G.; Graves, S.M.; Wilking, J.N.; Lin, M.Y., *Extreme emulsification: formation and structure of nanoemulsions*, Condens. Matter Phys., **9**, 193–199 (2006)
- Matos, M.; Lobo, A.; Fernández, E.; Benito, J.M.; Pazos, C.; Coca, J., *Recycling of oily ultrafiltration permeates to reformulate O/W emulsions*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **331**, 8–15 (2008)
- Matos, M.; Benito, J.M.; Pazos, C.; Coca, J., *Emulsification using ultrafiltration ceramic membranes*, Formula VI, 7-10 junio 2010, Stockholm, Sweden, Book of abstracts, NPT-P7
- Matos, M.; Benito, J.M.; Cambiella, A.; Coca, J.; Pazos, C., *Ultrafiltration of activated sludge: Flocculation and membrane fouling*, Desalination, **281**, 142–150 (2011)

- Matos, M.; Gutiérrez, G.; Coca, J.; Pazos, C., *Behaviour of microfiltration ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> flat membranes in a batch emulsification process*, ICOM 2011, 23-29 julio 2011, Amsterdam, The Netherlands, Abstract book ICOM942, p.290
- Mazzei, R.; Drioli, E.; Giorno, L., *Biocatalytic membrane reactor and membrane emulsification concepts combined in a single unit to assist production and separation of water unstable reaction products*, *J. Membr. Sci.*, **352**, 166–172 (2010)
- McCabe W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P., *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, McGraw Hill, 6ª Edición, México (2004)
- McClements, J., *Theoretical analysis of factors affecting the formation and stability of multilayered colloidal dispersions*, *Langmuir*, **21**, 9777-9785 (2005)
- Mengual, O.; Meunier, G.; Cayré, I.; Puech, K.; Snabre, P., *TURBISCAN MA 2000: multiple Light scattering measurement for concentrated emulsion and suspensión instability analysis*, *Talanta*, **50**, 445-456 (1999)
- Meyer, R.F.; Crocker, J.C., *Universal dripping and jetting in a transverse shear flow*, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 194501-194504 (2009)
- Mie, G., *Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen*, *Ann. Phys. Leipzig*, **25**, 377-445 (1908)
- Mine, Y.; Shimizu, M.; Nakashima, T., *Preparation and stabilization of simple and multiple emulsions using a microporous glass membrane*, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **6**, 261-268 (1996)
- Nagashima, S.; Ando, S.; Tsukamoto, T.; Ohshima, H.; Makino, K., *Preparation of monodisperse poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel microspheres by a membrane emulsification technique and their size-dependent surface properties*, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **11**, 47-56 (1998)
- Nagata, S. *Mixing. Principles and Applications*; John Wiley & Sons Inc., 1<sup>st</sup> Edition, New York, USA (1975)
- Nakashima, T.; Shimizu, M.; Kukizaki, M., *Membrane emulsification by microporous glass*, *Key Eng. Mater.*, **61-62**, 513-516 (1991)
- Nakashima, T.; Kukizaki, M.; Shimizu, M.; Nakahara, Y.; Kageyama, H.; Nakahara, F.; Mizaguchi, M., *Inorganic particulate material comprising fine balls of uniform size and process for producing same*, US Patent 5278106, (1994)
- Nakashima, T.; Shimizu, M.; Kukizaki, M., *Membrane Emulsification Operation Manual*, 1<sup>st</sup> Edition, Miyazaki City, Japan (1991)
- Nakashima, T.; Shimizu, M.; Kukizaki, M., *Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications*, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **45**, 47-56 (2000)

- 
- Nazir, A.; Schroën, K.; Boom, R., *Premix emulsification: A review*, J. Membr. Sci., **362**, 1–11 (2010)
  - Nazir, A.; Schroën, K.; Boom, R., *High-throughput premix membrane emulsification using nickel sieves having straight-through pores*, J. Membr. Sci., **383**, 116– 123 (2011)
  - Noble, R.D.; Stern, R.A., *Membrane separations technology. Principles and applications*, Elsevier Science B.V., 1<sup>st</sup> Edition, Amsterdam, The Netherlands (1995)
  - Oldshue, J.Y., *Fluid Mixing Technology*, McGraw Hill, 1<sup>st</sup> Edition, New York, USA (1983)
  - Omi, S., *Preparation of monodisperse microspheres using the Shirasu porous glass emulsification technique*, Colloids Surf. A.: Physicochem. Eng. Aspects, **109**, 97-107 (1996)
  - O'Neill, M.E., *A slow motion of viscous liquid caused by a slowly moving solid sphere*, Chem. Eng. Sci., **23**, 67-74 (1965)
  - Ono, H.; Takahashi, K., *Preparation of silica microcapsules by sol-gel method in W/O Emulsion*, J. Chem. Eng. Jpn., **31**, 808-812 (1998)
  - Pathak, M., *Numerical simulation of membrane emulsification: Effect of flow properties in the transition from dripping to jetting*, J. Membr. Sci., **382**, 166-176 (2011)
  - Peng, S.J.; Williams, R.A., *Controlled production of emulsions using a crossflow membrane: Part I: Droplet formation from a single pore*, Chem. Eng. Res. Des. **76**, 894-901 (1998)
  - Pham, T.T.; Jaafar-Maalej, C.; Charcosset, C.; Fessi, H., *Liposome and niosome preparation using a membrane contactor for scale-up*, Colloids Surf. B: Biointerfaces, **94**, 15-21 (2012)
  - Priest, C.; Quinn, A.; Postma, A.; Zelikin, A.N.; Ralston, J.; Caruso, F.; *Microfluidic polymer multilayer adsorption on liquid crystal droplets for microcapsule synthesis*, Lab Chip, **8**, 2182-2187 (2008)
  - Quarch, K.; Kind, M., *Inorganic precipitated silica gel. Part 1: gelation kinetics and gel properties*, Chem. Eng. Technol., **33**, 1034-1039 (2010)
  - Quarch, K.; Durand, E.; Kind, M., *Inorganic precipitated silica gel. Part 2: fragmentation by mechanical energy*, Chem. Eng. Technol., **33**, 1208-1212 (2010)
  - Rayner, M.; Trägårdh, G., *Membrane emulsification modelling: how can we get from characterisation to design?*, Desalination, **145**, 165-172 (2002)
  - Rayner, M.; Trägårdh, G.; Trägårdh, C.; Dejmek, P., *Using the Surface Evolver to model droplet formation processes in membrane emulsification*, J. Colloid Interface Sci., **279**, 175–185 (2004)

- Rayner, M.; Trägård, G.; Trägård, C., *The impact of mass transfer and interfacial tension expansion rate on droplet size in membrane emulsification processes*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **266**, 1-17 (2005)
- Rossier-Miranda, F.J.; Schroën, K.; Boom, R., *Mechanical characterisation and release properties of fibril-reinforced microcapsules prepared by layer-by-layer adsorption*, Langmuir, **26**, 19106-19113 (2010)
- Sagis, L.M.C.; De Ruyter, R.; Rossier Miranda, F.J.; De Ruyter, J.; Schroën, K.; Van Aelst, A.C.; Kieft, H.; Boom, R.; Van den Linden, E., *Polymer microcapsules with a fiber-reinforced nanocomposite shell*, Langmuir, **24**, 1608-1612 (2008)
- Sánchez Pérez, J.A.; Rodríguez Porcel, E.M.; Casas López, J.L.; Fernández Sevilla, J.M.; Chisti, Y., *Shear rate in stirred tank and bubble column bioreactors*, Chem. Eng. J., **124**, 1-5 (2006)
- Sawalha, H.; Purwanti, N.; Rinzema, A.; Schroën, K.; Boom, R., *Poly lactide microspheres prepared by premix membrane emulsification-Effects of solvent removal rate*, J. Membr. Sci., **310**, 484-493 (2008)
- Schadler, V.; Windhab, E.J., *Continuous membrane emulsification by using a membrane system with controlled pore distance*, Desalination, **189**, 130-135 (2006)
- Scherze, I.; Marzilger, K.; Muschiolik, G., *Emulsification using micro porous glass (MPG): surface behaviour of milk proteins*, Colloids Surf. B: Biointerfaces, **12**, 213-221 (1999)
- Schröder, V.; Behrend, O.; Schubert, H., *Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous ceramic membranes*, J. Colloid Interface Sci., **202**, 334-340 (1998)
- Schröder, V.; Schubert, H., *Production of emulsions using microporous ceramic membranes*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **152**, 103-109 (1999)
- Sheibat-Othman, N.; Burne, T.; Charcosset, C.; Fessi, H., *Preparation of pH-sensitive particles by membrane contactor*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **315**, 13-22 (2008)
- Shimoda, M.; Miyamae, H.; Nishiyama, K.; Yuasa, T.; Noma, S.; Igura, N., *Swirl-flow membrane emulsification for high throughput of dispersed phase flux through shirasu porous glass (SPG) membrane*, J. Chem. Eng. Jpn., **44**, 1-6 (2011)
- Smit, L.; Düring, J., *Vortex geometry in stirred vessels*. Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Congress on Mixing, Brügge, Belgium, 1991, **2**, pp 633-639
- Song, S.H.; Cho, Y.H.; Park, J., *Microencapsulation of lactobacillus casei YIT 9018 using a microporous glass membrane emulsification system*, J. Food Sci., **68**, 195-200 (2003)

- Sotoyama, K.; Asano, Y.; Ihara, K.; Takahashi, K.; Doi, K., *Water/oil emulsions prepared by the membrane emulsification method and their stability*, J. Food Sci., **64**, 211-215 (1999)
- Steegmans, M.L.J.; Schroën, C.G.P.H.; Boom, R.M., *Generalised insights in droplet formation at T-junction through statistical analysis*, Chem. Eng. Sci., **64**, 3042-3050 (2009)
- Steegmans, M.L.J.; Warmerdam, A.; Schroën, K.G.P.H.; Boom, R.M., *Dynamic interfacial tension measurements with microfluidic Y-junctions*, Langmuir, **25**, 9751-9758 (2009)
- Sterbacek, Z.; Tausk, P., *Mixing in the Chemical Industry*, Pergamon Press, Oxford, United Kingdom (1965)
- Stillwell, M.T.; Holdich, R.G.; Kosvintsev, S.R.; Gasparini, G.; Cumming, I.W., *Stirred cell membrane emulsification and factors influencing dispersion drop size and uniformity*, Ind. Eng. Chem. Res., **46**, 965-972 (2007)
- Stillwell, M., Micropore Technologies Ltd, Comunicacion privada (2011)
- Stöber, W; Fink, A.; Bohn, E.; *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, J. Colloid Interface Sci., **26**, 62-69 (1968)
- Suárez Valdés, M.A. *Diseño y Construcción de un Dispositivo de Emulsificación con Membranas Metálicas Planas*, Trabajo de Investigación, Universidad de Oviedo (2009)
- Sugiura, S.; Nakajima, M.; Ushijima, H.; Yamamoto, K.; Seki, M., *Preparation characteristics of monodispersed water-in-oil emulsions using microchannel emulsification*, J. Chem. Eng. Jpn, **34**, 757-765 (2001)
- Sugiura, S.; Nakajima, M.; Kumazawa, N.; Iwamoto, S.; Seki, M., *Characterization of spontaneous transformation-based droplet formation during microchannel emulsification*, J. Phys. Chem. B., **106**, 9405-9409 (2002)
- Sukhoroukov, G.B.; Donath, E.; Lichtenfeld, H.; Knippel, E.; Knippel, M.; Budde, A.; Möhwald, H., *Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **137**, 253-266 (1998)
- Supsakulchai, A.; Ma, G.H.; Nagai, M.; Omi, S., *Uniform titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) microcapsules prepared by glass membrane emulsification with subsequent solvent evaporation*, J. Microencapsul., **19**, 425-449 (2002)
- Surh, J.; Jeong, Y.G.; Vladislavljevic, G.T., *On the preparation of lecithin-stabilized oil-in-water emulsions by multi-stage premix membrane emulsification*, J. Food Eng., **89**, 164-170 (2008)
- Suzuki, K.; Shuto, I.; Hagura, Y., *Characteristics of the membrane emulsification method with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions*, Food Sci. Technol. Int., **2**, 43-47 (1996)

- Suzuki, K.; Fujiki, I.; Hagura, Y., *Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes*, Food Sci. Technol. Int. Tokyo, **4**, 164-167 (1998)
- Timgren, A.; Trägårdh, G.; Trägårdh, C., *Effects of cross-flow velocity, capillary pressure and oil viscosity on oil-in-water drop formation from a capillary*, Chem. Eng. Sci., **64**, 1111-1118 (2009)
- Timgren, A.; Trägårdh, G.; Trägårdh, C., *Effects of pore spacing on drop size during cross-flow membrane emulsification—A numerical study*, J. Membr. Sci., **337**, 232–239 (2009)
- Timgren, A.; Trägårdh, G.; Trägårdh, C., *A model for drop size prediction during cross-flow emulsification*, Chem. Eng. Res. Des., **88**, 229-238 (2010)
- Trentin, A.; Ferrando, M.; López, F.; Güell, C., *Premix membrane O/W emulsification: Effect of fouling when using BSA as emulsifier*, Desalination, **245**, 388-395 (2009)
- Trentin, A.; Güell, C.; López, F.; Ferrando, M., *Microfiltration membranes to produce BSA-stabilized emulsions by premix membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **356**, 22-32 (2010)
- Trentin, A.; De Lamo, S.; Güell, C.; López, F.; Ferrando, M., *Protein-stabilized emulsions containing beta-carotene produced by premix membrane emulsification*, J. Food Eng., **106**, 267–274 (2011)
- Van der Graaf, S.; Schroën, C.G.P.H.; Van der Sman, R.G.M.; Boom, R.M., *Influence of dynamic interfacial tension on droplet formation during membrane emulsification*, J. Colloid Interface Sci., **277**, 456-463 (2004)
- Van der Graaf, S.; Schroën, C.G.P.H.; Boom, R.M., *Preparation of double emulsions by membrane emulsification—a review*, J. Membr. Sci., **251**, 7–15 (2005)
- Van der Graaf, S.; Steegmans, M.L.J.; Van der Sman, R.G.M.; Schroën, C.G.P.H.; Boom, R.M., *Droplet formation in a T-shaped microchannel junction: A model system for membrane emulsification*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **266**, 106–116 (2005)
- Van der Zwan, E.; Schroën, K.; Van Dijke, K.; Boom, R., *Visualization of droplet break-up in pre-mix membrane emulsification using microfluidic devices*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **277**, 223–229 (2006)
- Van Dijke, K.; Veldhuis, G.; Schroën, K.; Boom, R., *Parallelized edge-based droplet generation (EDGE) devices*, Lab Chip, **9**, 2824-2830 (2009)
- Van Dijke, K.C.; Schroën, K.; Van der Padt, A.; Boom R., *EDGE emulsification for food-grade dispersions*, J. Food Eng., **97**, 348-354 (2010)
- Verwey, E.J.W.; Overbeek, H.T.G., *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1948)



- 
- Vladisavljevic, G.T.; Schubert, H., *Preparation and analysis of oil-in-water emulsions with a narrow droplet size distribution using Shirasu-porous-glass (SPG) membranes*, Desalination, **144**, 167-172 (2002)
  - Vladisavljevic, G.T.; Tesch, S.; Schubert, H., *Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibers: influence of some operating parameters on droplet size distribution*, Chem. Eng. Process., **41**, 231–238 (2002)
  - Vladisavljevic, G.T.; Schubert, H., *Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets*, J. Membr. Sci., **225**, 15–23 (2003)
  - Vladisavljevic, G.T.; Lambrich, U.; Nakajima, M.; Schubert, H., *Production of O/W emulsions using SPG membranes, ceramic-aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silicon microchannel plate-a comparative study*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **232**, 199-207 (2004)
  - Vladisavljevic, G.T.; Shimizu, M.; Nakashima, T., *Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **244**, 97–106 (2004)
  - Vladisavljevic, G.T.; Shimizu, M.; Nakashima, T., *Permeability of hydrophilic and hydrophobic Shirasu-porous-glass (SPG) membranes to pure liquids and its microstructure*, J. Membr. Sci., **250**, 69–77 (2005)
  - Vladisavljevic, G.T.; Williams, R.A., *Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes*. Adv. Colloid Interface Sci., **113**, 1-20 (2005)
  - Vladisavljevic, G.T.; Shimizu, M.; Nakashima, T., *Production of multiple emulsions for drug delivery systems by repeated SPG membrane homogenization: Influence of mean pore size, interfacial tension and continuous phase viscosity*, J. Membr. Sci., **284**, 373-383 (2006)
  - Vladisavljevic, G.T.; Surh, J.; McClements, J.D., *Effect of emulsifier type on droplet disruption in repeated Shirasu porous glass membrane homogenization*, Langmuir, **22**, 4526-4533 (2006)
  - Vladisavljevic, G.T.; Williams, R.A., *Manufacture of large uniform droplets using rotating membrane emulsification*, J. Colloid Interface Sci., **299**, 396-402 (2006)
  - Vladisavljevic, G.T.; Kobayashi, I.; Nakajima, M.; Williams, R.A.; Shimizu, M.; Nakashima, T., *Shirasu porous glass membrane emulsification: Characterisation of membrane structure by high-resolution X-ray microtomography and microscopic observation of droplet formation in real time*, J. Membr. Sci., **302**, 243–253 (2007)

- Voigt, A.; Lichtenfeld, H.; Sukhoroukov, G.B.; Zastrow, H.; Donath, E.; Bäumlner, H.; Möhwald, H., *Membrane filtration for microencapsulation and microcapsules fabrication by layer-by-layer polyelectrolyte adsorption*, Ind. Eng. Chem. Res., **38**, 4037-4043 (1999)
- Wagdare, N.A.; Marcelis, A.T.M.; Boen Ho, O.; Boom, R.M.; Van Rijn, C.J.M., *High throughput vegetable oil-in-water emulsification with a high porosity micro-engineered membrane*. J. Membr. Sci., **347**, 1-7 (2010)
- Wagdare, N.A.; Marcelis, A.T.M.; Boom, R.M.; Van Rijn, C.J.M., *Porous microcapsule formation with microsieve emulsification*, J. Colloid Interface Sci., **355**, 453–457 (2011)
- Wang, W.; Fu, X.; Tang, J.; Jiang, L.; *Preparation of submicron spherical particles of silica by the water-in-oil microemulsion method*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **81**, 177-180 (1993)
- Williams, R.A.; Peng, S.J.; Wheeler, D.A.; Morley, N.C.; Taylor, D.; Whalley, M.; Houldsworth, D.W., *Controlled production of emulsions using a crossflow membrane. Part II: Industrial scale manufacture*, Chem. Eng. Res. Des., **76**, 902-910 (1998)
- Wu, J.; Wei, W.; Wang, L.Y.; Su, Z.G.; Ma, G.H., *Preparation of uniform-sized pH-sensitive quaternized chitosan microsphere by combining membrane emulsification technique and thermal-gelation method*, Colloids Surf. B: Biointerfaces, **63**, 164–175 (2008)
- Xu, J.H.; Luo, G.S.; Chen, G.G.; Wang, J.D., *Experimental and theoretical approaches on droplet formation from a micrometer screen hole*, J. Membr. Sci., **266**, 121-131 (2005)
- Yamada, M.; Seki, M., *Hydrodynamic filtration for on-chip particle concentration and classification utilizing microfluidics*, Lab Chip, **5**, 1233-1239 (2005)
- Yamazaki, N.; Naganuma, K.; Nagai, M.; Ma, G.H.; Omi, S., *Preparation of W/O (Water-in-Oil) emulsions using a PTFE (Polytetrafluoroethylene) membrane - A new emulsification device*, J. Dispersion Sci. Technol., **24**, 249-257 (2003)
- Yanagishita, T.; Tomabechi, Y.; Nishio, K.; Masuda, H., *Preparation of monodisperse SiO<sub>2</sub> nanoparticles by membrane emulsification using ideally ordered anodic porous alumina*, Langmuir, **20**, 554-555 (2004)
- Yang, J.; Hao, D.X.; Bi, C.X.; Su, Z.G.; Wang, L.Y.; Ma, G.H., *Rapid synthesis of uniform magnetic microspheres by combining premix membrane emulsification and in situ formation techniques*, Ind. Eng. Chem. Res., **49**, 6047-6053 (2010)
- Yasuno, M.; Nakajima, M.; Iwamoto, S.; Maruyama, T.; Sugiura, S.; Kobayashi, I.; Shono, A.; Satoh, K., *Visualization and characterization of SPG membrane emulsification*, J. Membr. Sci., **210**, 29-37 (2002)

- 
- You, J.O.; Park, S.B.; Park, H.Y.; Haam, S.; Chung, C.H.; Kim, W.S., *Preparation of regular sized Ca-alginate microspheres using membrane emulsification method*, J. Microencapsul., **18**, 521-532 (2001)
  - Yuan, Q.; Williams, R.A., *Large scale manufacture of magnetic polymer particles using membranes and microfluidic devices*, China Particuol., **5**, 26–42 (2007)
  - Yuan, Q.; Hou, R.; Aryanti, N.; Williams, R.A.; Biggs, S.; Lawson, S.; Silgram, H.; Sarkar, M.; Birch, R., *Manufacture of controlled emulsions and particulates using membrane emulsification*, Desalination, **224**, 215-220 (2008)
  - Yuan, Q.; Aryanti, N.; Gutiérrez, G.; Williams, R.A., *Enhancing the throughput of membrane emulsification techniques to manufacture functional particles*, Ind. Eng. Chem. Res., **48**, 8872–8880 (2009)
  - Yuan, Q.; Aryanti, N.; Hou, R.; Williams, R.A., *Performance of slotted pores in particle manufacture using rotating membrane emulsification*, Particuology, **7**, 114–120 (2009)
  - Yuan, Q.; Williams, R.A.; Biggs, S., *Surfactant selection for accurate size control of microcapsules using membrane emulsification*, Colloids Surf. A.: Physicochem. Eng. Aspects, **347**, 97-103 (2009)
  - Yuan, Q.; Cayre, O.J.; Manga, M.; Williams, R.A.; Biggs, S., *Preparation of particle-stabilized emulsions using membrane emulsification*, Soft Matter, **6**, 1580-1588 (2010)
  - Yuan, Q.; Williams, R.A.; Aryanti, N., *Innovations in high throughput manufacturing of uniform emulsions and capsules*, Adv. Powder Technol., **21**, 599-608 (2010)
  - Yuyama, H.; Watanabe, T.; Ma, G.H.; Nagai, M.; Omi, S., *Preparation and analysis of uniform emulsion droplets using SPG membrane emulsification technique*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **168**, 159–174 (2000)
  - Zhang, Y.; Lian, G.; Zhu, S.; Wang, L.; Wei, W.; Ma, G., *Investigation on the uniformity and stability of sunflower oil/water emulsions prepared by Shirasu porous glass membrane*, Ind. Eng. Chem. Res., **47**, 6412-6417 (2008)
  - Zhang, Y.; Wei, W.; Lv, P.; Wang, L.; Ma, G.; *Preparation and evaluation of alginate–chitosan microspheres for oral delivery of insulin*, Eur. J. Pharm. Biopharm., **77**, 11–19 (2011)
  - Zhou, Q.Z.; Wang, L.Y.; Ma, G.H.; Su, Z.G., *Preparation of uniform-sized agarose beads by microporous membrane emulsification technique*, J. Colloid Interface Sci., **311**, 118–127 (2007)

- Zhu, J.; Barrow, D., *Analysis of droplet size during crossflow membrane emulsification using stationary and vibrating micromachined silicon nitride membranes*, *J. Membr. Sci.*, **261**, 136-144 (2005)
- Zurawska, J.; Krysztafkiewicz, A.; Jesionowski, T., *Effect of ammonium salts on dispersive and adsorptive parameters of silicas precipitated from sodium metasilicate solution*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **223**, 201-214 (2003)