

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

**Escuela Politécnica Superior y
Facultad de Ciencias Experimentales**



*Área de Química Analítica
Departamento de Química y Física*

**APLICACIÓN DE MEMBRANAS PTFE EN EL PROCESO DE
DESTILACIÓN POR MEMBRANAS**

**Memoria Trabajo Fin de Grado
MARINA CELIA CAMPOS MAÑAS
Septiembre 2014**

NICOLAUS COPERNICUS UNIVERSITY

Faculty of Chemistry



Membranes and Membrane Separation Processes Research Group

**APPLICATION OF PTFE MEMBRANES IN MEMBRANE
DISTILLATION PROCESSES**

Aplicación de membranas PTFE en el proceso de destilación por membranas.

Memoria del Trabajo Fin de Grado presentada por Marina Celia Campos Mañas.

Almería, 29 de Septiembre de 2014

Fdo.: Marina Celia Campos Mañas

Directores del Trabajo Fin de Grado

Dr hab. Wojciech Kujawski

Prof. Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Ana María Agüera López

Profesora Universidad de Almería

Departamento Hidrogeología y Química Analítica

Con motivo de la presentación del Trabajo Fin de Grado de Química me gustaría dar las gracias a todas aquellas personas que me han acompañado durante mis cuatro años de carrera y sobre todo durante el último, cuando he realizado esta memoria.

En primer lugar al profesor Wojciech Kujawski de la Universidad de Torun, Polonia, por haber confiado en mí desde el principio y haberme dado la oportunidad de trabajar con su grupo de investigación, en especial con Joanna Kujawa y Anna Rozicka, donde realicé toda la parte de laboratorio en relación al trabajo. Gracias por toda la paciencia que tuvisteis conmigo.

También a Ana Agüera López por ser más que una profesora para mí, un gran apoyo y alguien con quien se puede contar siempre. Es un placer tratar con personas como tú, gracias por enseñarme que cuando encuentras un trabajo que te apasiona, no tienes que *trabajar* ni un solo día más.

A mi coordinadora de Erasmus en Polonia Małgorzata Grudzińska, por haberme ayudado durante mis nueve meses allí y haber estado siempre atenta para resolver cualquier problema.

Por otra parte, a mi coordinador de Erasmus en Almería, Jose Antonio Pérez Sánchez, porque sin su ayuda no hubiera sido posible mi experiencia Erasmus en el último año de carrera.

Mil gracias a mi padre y a mi madre, por su constancia, por aguantarme, por ayudarme a ser mejor persona, por enseñarme a sonreír aunque las cosas no siempre salgan como uno quiere, por dejarme equivocarme para que cada día tome mejor mis propias decisiones, en definitiva, por estar ahí. A toda mi familia, tanto de Valencia como de Almería, gracias por ayudarme a luchar por lo que quiero.

A todos mis compañeros de carrera, y en especial a Virtu C. y Jose Manuel S., por todos los momentos vividos, por todas las meteduras de pata en el laboratorio y por haberos convertido en los mejores amigos de estudio y no estudio que se puede tener.

Me gustaría también dar las gracias a un grupo de personas que ha sido crucial para mí durante este último año, la gente que he conocido en Torun. Mis tres andaluzas, María G., Estefanía P. y María S., gracias por hacer que todo este trabajo haya sido mucho más ameno. A todos los estudiantes Erasmus y a los Estudiantes del Máster “Chemistry of Advanced Materials” de la Universidad de Torun, por ayudarme con todo lo que han podido.

ÍNDICE

ÍNDICE

I. OBJETIVOS	5
II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	9
1. Introducción	9
2. Fundamentos del proceso de destilación por membranas (MD)	10
3. Destilación osmótica	13
4. Variables de funcionamiento que afectan al proceso MD	14
4.1. Temperatura de la solución de alimentación o “ <i>feed solution</i> ”	14
4.2. Concentración de la “ <i>feed solution</i> ”	14
4.3. Flujo de la “ <i>feed solution</i> ”	15
4.4. Temperatura de la solución de permeado	15
4.5. Diferencia en la presión de vapor	15
5. Características de la membrana	16
5.1. Parámetros de la membrana que afectan al proceso MD	16
5.2. Materiales usados para las membranas	17
6. Áreas de aplicación de los procesos MD	18
III. EXPERIMENTAL	22
1. Materiales	22
2. Equipo y Procedimiento	22
2.1. Proceso de destilación osmótica	22
2.2. Proceso de destilación mediante “ <i>air gap</i> ”	24
3. Análisis	25
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29

1. Destilación osmótica por membranas (OMD)	29
1.1.Caracterización de la membrana de PTFE	29
1.2.Flujo en la concentración del zumo de manzana con membranas PTFE	30
1.3.Comparación de los resultados de Flujo, membranas PTFE o membranas PVDF.	31
1.4.Concentración de zumo de manzana con membranas PTFE	32
2. Destilación por membranas mediante “<i>air gap</i>” (AGMD)	34
V. CONCLUSIONES	40
VI. REFERENCIAS	44

OBJETIVOS

I. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo de fin de grado es alcanzar las competencias asociadas a un laboratorio de investigación del área de Química Física, trabajando con un grupo de investigación de la Universidad Nicolás Copérnico en Toruń (Polonia) el cual enfoca sus estudios en los procesos de destilación por membranas.

Con este fin, en primer lugar se hará una búsqueda bibliográfica sobre estudios similares realizados en los últimos años y artículos publicados en revistas internacionales.

En segundo lugar, se trabajará en el laboratorio con membranas PTFE (politetrafluoroetileno) en dos procesos distintos, estudiando las condiciones adecuadas para cada uno.

Además, se analizarán los resultados obtenidos para tener una visión general de la aplicación de este tipo de membranas en dos campos distintos de la química.

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1. Introducción

El proceso de separación o destilación por membranas (MD) se ha convertido en una de las tecnologías emergentes en las últimas décadas, especialmente en el campo de la tecnología de separación. Desde que apareció a final de los años sesenta y empezó a ser desarrollada a principios de los ochenta con el crecimiento de la ingeniería de membranas, la destilación por membranas demanda ser un proceso de separación económicamente eficiente que pueda utilizarse con un bajo grado de residuos y/o como una fuente de energía alternativa a la energía solar o geotérmica. Ofrece un gran número de ventajas sobre los métodos de separación convencionales en un amplio rango de aplicaciones como la destilación o la evaporación. Algunas de las ventajas clave del proceso de destilación por membranas frente a las tecnologías convencionales de separación son:

- Bajo coste energético relativo comparado con la destilación, la osmosis inversa y la pervaporación
- Rechazo considerable de las especies no volátiles disueltas
- Membrana con menos incrustaciones en comparación con microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa
- El espacio de vapor reducido en comparación con la destilación convencional
- Presión de trabajo más baja que los procesos de membrana impulsados por presión y una temperatura de funcionamiento más baja en comparación con la evaporación convencional.

El proceso por membranas puede ser fácilmente estudiado gracias a su característico diseño modular y compacto. Además, se pueden transferir componentes específicos de forma selectiva y son sistemas energéticamente eficientes que operan bajo condiciones de temperatura moderada asegurando un tratamiento delicado del producto. (Bazinet et al., 2009; Couto et al., 2011; Gomes et al., 2011; Lawson & Lloyd, 1996; Mello et al., 2010; Quoc et al., 2011; Santana et al., 2011)

La mayoría de los procesos de transporte por membranas son isotérmicos y las fuerzas conductoras a través de la membrana son potenciales hidrostáticos de presión, de concentración, eléctrico o químico. La destilación por membranas es un proceso no isotérmico conocido desde hace más de 40 años pero realmente necesita aún ser desarrollado para la implantación a nivel industrial. La primera patente fue archivada por Bodell el 3 de Junio de 1963 (Bodell B.R., 1963) y el primer artículo sobre MD fue publicado cuatro años después por Findley en la revista "Industrial & Engineering Chemistry Process Design Development" (Findley ME, 1967). De todos modos el proceso de MD no recibió mucho interés hasta principios de los ochenta, como he mencionado anteriormente, cuando membranas como Gore-Tex Membrane (politetrafluoroetileno expandido, PTFE, membrana porosa suministrado por Gore y Associated Co.) y módulos con mejores características estuvieron disponibles (Esato K. & Eiseman B., 1975; Gore DW, 1982).

2. Fundamentos del proceso de destilación por membranas

El proceso de MD es un proceso de membrana impulsado térmicamente en el que ocurre una transferencia de vapor de agua a través de una membrana microporosa hidrófoba. El término MD procede de la similitud entre el proceso de destilación convencional y esta variante con membranas, ya que las dos tecnologías están basadas en el equilibrio líquido-vapor y las dos necesitan el calor latente de la evaporación para que ocurra el cambio de fase de líquido a vapor, el cual se consigue calentando la “*feed solution*” o solución de alimentación. La fuerza conductora del proceso MD se obtiene por el gradiente de presión de vapor, el cual es generado por una diferencia de temperatura a través de la membrana. Como la fuerza conductora no es completamente térmica, la destilación por membranas puede llevarse a cabo a una temperatura mucho más baja que la destilación térmica convencional. La naturaleza hidrofóbica de la membrana previene la penetración de la solución acuosa a través de los poros, debido a las tensiones superficiales, a menos que se aplique una presión transmembranal superior a la presión de entrada del líquido en la membrana (LEP). Por lo tanto, las interfaces líquido/vapor se forman en las entradas de cada poro. El transporte de agua a través de la membrana se puede resumir en tres pasos: (1) formación de un espacio de vapor en la parte de la membrana en contacto con la “*feed solution*” caliente; (2) transporte de la fase de vapor a través del sistema microporoso y (3) condensación del vapor en la parte fría de la membrana, en contacto con la “*permeate solution*” (solución de permeado) (Jiao et al, 2004; Peinemann et al, 2010). La figura 1 muestra una representación esquemática del proceso.

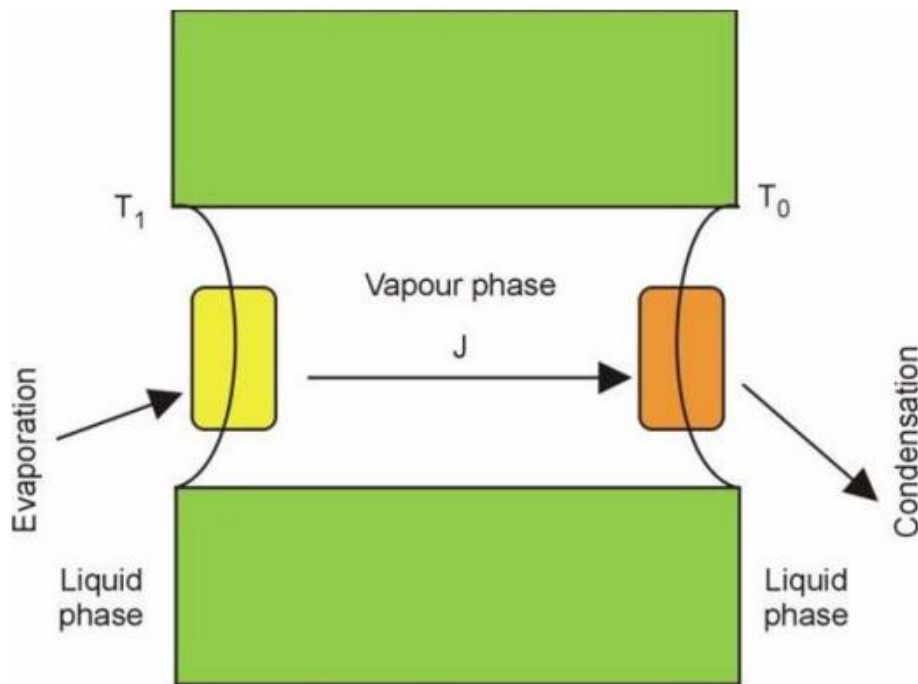


Figura 1. Esquema del proceso de destilación por membranas. T_1 , temperatura en la parte caliente; T_2 , temperatura en la parte fría; J , flujo de la fase vapor.

Varias configuraciones pueden ser utilizadas en MD para crear el flujo durante el proceso (El-Bourawi et al., 2006; Khayet, 2011; Susanto, 2011; Zhigang et al., 2005). La diferencia entre estas configuraciones es la forma en la que el vapor es condensado en el “*permeate side*” (parte

de la membrana en contacto con la disolución de permeado). La Figura 2 muestra las cuatro configuraciones más comunes usadas en el proceso MD, las descripciones son las siguientes:

1. En la destilación con membranas por contacto directo (DCMD), que el agua tenga una temperatura menor que el líquido en la “*feed side*” (parte de la membrana en contacto con la solución de alimentado) es usado para condensar el fluido en la “*permeate side*”. En este proceso, el líquido en las dos partes de la membrana está en contacto directo con la membrana hidrofóbica microporosa. DCMD es la configuración más usada por su fácil instalación en el laboratorio, aunque el contacto directo entre la membrana y la parte fría y la baja conductividad del polímero da lugar a la pérdida de calor a través de la membrana. Por otro lado, en el proceso DCMD la deficiencia térmica, definida como la fracción de calor usado para la evaporación, es menor que en las otras tres configuraciones.
2. En la destilación por membranas mediante “*air gap*” (“*air gap membrane distillation*”, AGMD), el vapor de agua es condensado en la superficie fría que está separada de la membrana mediante este “*gap*” (espacio). El calor perdido se reduce en este tipo de proceso con la adición del “*air gap*” entre la membrana y la superficie donde condensa el líquido.
3. En la destilación por membranas con gas de barrido (“*sweeping gas membrane distillation*”; SGMD), un gas frío inerte es usado en el “*permeate side*” para barrer y llevar las moléculas de vapor hacia fuera del módulo de la membrana donde tiene lugar la condensación. Es la configuración menos usada en los procesos de membrana por el coste que requiere un sistema de condensación externo.
4. En la destilación por membranas con vacío (“*vacuum membrane distillation*”, VMD), la fuerza conductora se consigue aplicando un vacío en el “*permeate side*”. La presión de vacío aplicada es menor que la presión de vapor en equilibrio. La condensación tiene lugar fuera del módulo donde se encuentra la membrana.

Cada una de las configuraciones en MD tiene sus propias ventajas y desventajas para cada aplicación.

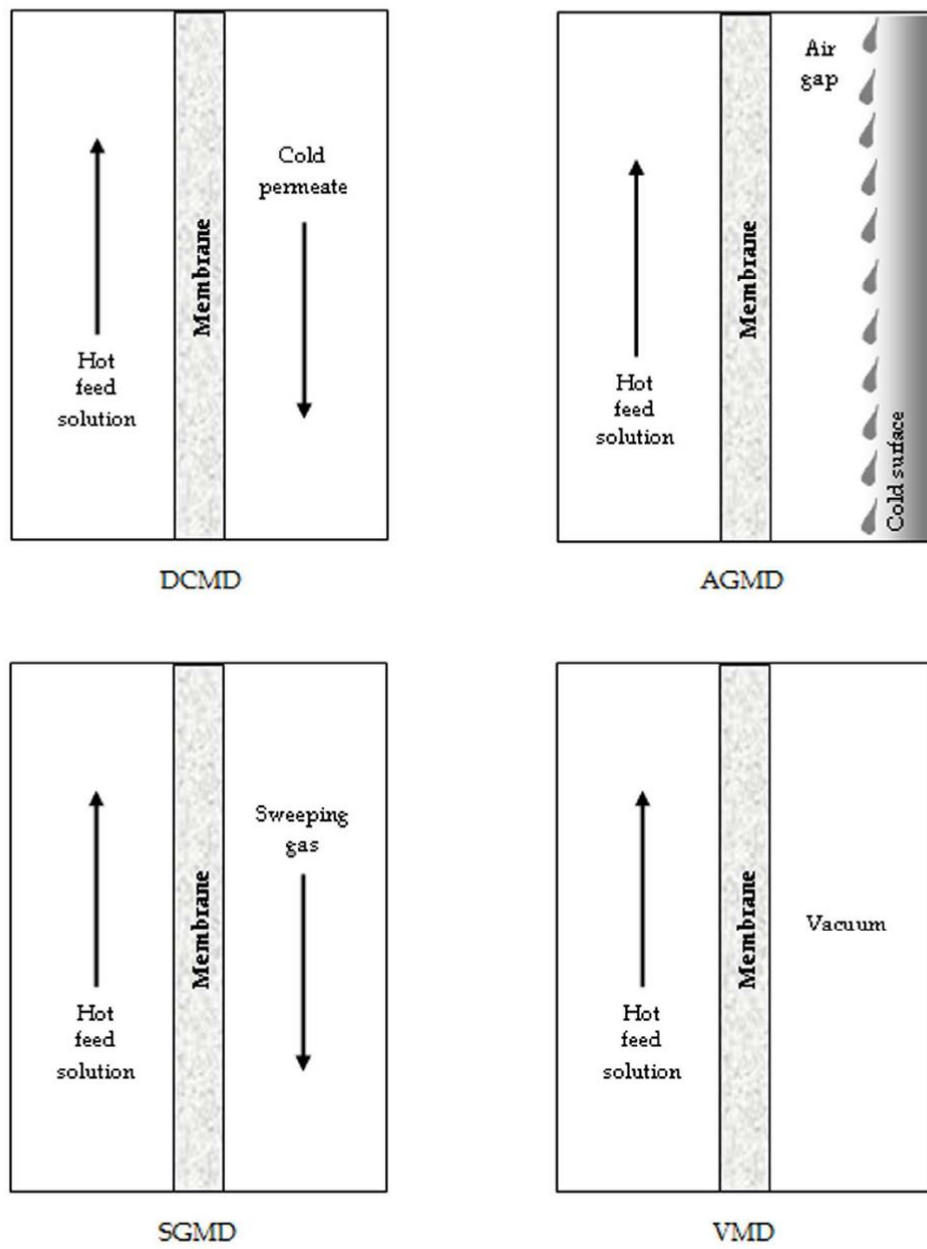


Figura 2. Esquema representativo de las configuraciones MD

3. Destilación osmótica

Además de estos cuatro procesos de destilación por membranas existe una variante atermal, que no necesita diferencia de temperatura para que el proceso se lleve a cabo, llamada destilación osmótica (“*osmotic distillation*”, OD). En este proceso, una membrana microporosa hidrofóbica separa dos disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de soluto. El proceso de OD puede operar a temperatura y presión ambiente. La fuerza conductora es el gradiente de presión que se forma a través de la membrana por el uso de una solución salina hipertónica en el lado de permeado, la llamada “*stripping solution*” o solución de extracción. La naturaleza hidrofóbica de la membrana previene la penetración de soluciones acuosas a través de los poros, creando interfaces liquido/vapor a la entrada de éstos. Bajo estas condiciones, se produce un flujo neto de agua que va desde la parte con mayor hasta la parte con menor presión de agua, dando lugar a la concentración de la solución de alimentación y a la dilución de la solución salina hipertónica (Cerneaux et al., 2009; Jiao et al., 2004; Peinemann et al., 2010; Ravindra Babu et al., 2008). A modo de ejemplo, la “*feed solution*” puede ser zumo diluido que queremos concentrar y una solución de agente osmótico la “*stripping solution*”. La conformación de la membrana osmótica para el proceso de destilación depende de la elección de una “*stripping solution*” adecuada. Normalmente se trabaja con sales inorgánicas como cloruro sódico (NaCl), cloruro magnésico (MgCl₂), cloruro cálcico (CaCl₂) o sulfato de magnesio (MgSO₄); o con soluciones orgánicas como el glicerol o el poliglicerol. Los requisitos básicos del agente osmótico son: ser no volátil, tener una alta actividad osmótica, con el propósito de mantener baja la presión de vapor y maximizar la fuerza conductora, y ser estable térmicamente para permitir la reconcentración de la “*stripping solution*”, una vez diluida, por evaporación. Otros factores a tener en cuenta son la solubilidad, toxicidad, el coste y la corrosividad. Aunque el cloruro sódico y el cloruro cálcico han sido elegidos como agente osmótico en la mayoría de los estudios publicados, estas sales tienen la desventaja de ser corrosivas ante aleaciones ferrosas (Celere and Gostoli, 2004; Shin and Johnson, 2007; Valdés et al., 2009). El principio de la destilación OD está esquemáticamente representado en la Figura 3.

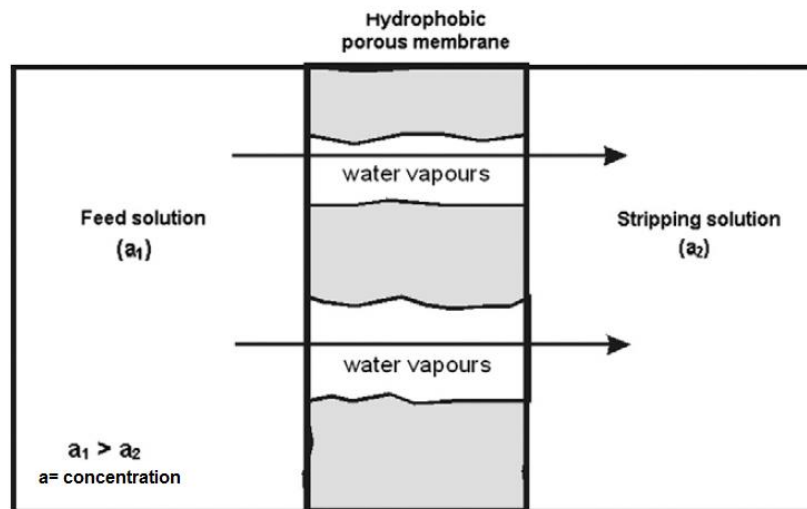


Figura 3. Proceso de destilación osmótica por membranas. Esquema del transporte de vapor de agua a través de la membrana, desde la “*feed solution*” a la “*stripping solution*”.

El transporte de agua a través de la membrana puede ser descrito en tres pasos: (1) evaporación del agua en la parte en contacto con la solución de alimentación, solución diluida que se quiere concentrar; (2) transporte del vapor a través de los poros de la membrana; (3) condensación del vapor de agua en la parte de la membrana en contacto con el agente osmótico, “*stripping solution*” (Kujawski W. et al., 2013).

4. Variables de funcionamiento que afectan al proceso de MD

4.1. Temperatura de la “*feed solution*”

El efecto de la temperatura de la “*feed solution*” en el flujo de permeado ha sido investigado en las diferentes configuraciones MD citadas. La temperatura de la solución de alimentación suele variar entre los 20 y los 80 °C (siempre por debajo del punto de ebullición de esta). Según estos estudios hay un incremento exponencial del flujo en el proceso MD con el incremento de la temperatura de la solución de alimentación. Esto es debido al incremento exponencial de la presión de vapor en la solución con la temperatura, ya que aumenta la presión de vapor transmembrana (como la fuerza conductora, por ejemplo) mientras que todos los demás parámetros del proceso MD se mantienen constantes. Se hace evidente así el hecho de que es mejor trabajar bajo condiciones de alta temperatura en la solución de alimentación para mejorar la eficiencia de la evaporación de esta (Lagana et al., 2000; Martínez-Díez and Vázquez-González, 2000; Phattaranawik et al., 2003).

4.2. Concentración de la “*feed solution*”

El efecto de la concentración de la “*feed solution*” en el flujo transmembrana depende en gran medida del proceso de separación en sí. Se entiende que el proceso MD puede ser utilizado para tratar soluciones muy concentradas (por ejemplo, soluciones no volátiles) sin sufrir el descenso en permeabilidad que se observa en otros procesos con membranas (Cath et al., 2004). En el caso de soluciones no volátiles, el efecto más importante de la concentración de la solución de alimentación es la disminución del flujo de permeado, en todas las configuraciones MD. Este hecho se atribuye a que la adición de un soluto no volátil al agua, reduce la presión de vapor parcial y consecuentemente la fuerza conductora del proceso de destilación por membranas (García-Payo et al., 2000; Tomaszewska et al., 1998). Por otro lado, cuando las soluciones acuosas contienen componentes volátiles (como alcoholes) el efecto del incremento de la concentración de soluto es completamente diferente y depende de las propiedades termodinámicas y de las interacciones de ese soluto con el agua. Generalmente, en esta situación,

incrementando la concentración de soluto volátil aumenta el flujo de permeado. Esto se atribuye al incremento de la presión de vapor transmembrana del componente volátil por el incremento de su concentración en el lado de alimentación. En este caso, hay que tener cuidado para evitar que se mojen los poros de la membrana. Otra cuestión a tener en cuenta en este apartado es la presencia de un componente no-volátil, como una sal, en disoluciones acuosas diluidas que contienen compuestos orgánicos que puedan alterar la presión de vapor de la solución. Por ejemplo, en el caso de una mezcla binaria de agua/alcohol, la adición de sal puede cambiar la proporción de presión de vapor e incrementar la selectividad en el proceso de destilación por membranas (Banat and Simandl, 1999; Lee and Hong, 2001).

4.3. Caudal de la “*feed solution*”

Dependiendo del tipo de configuración MD la velocidad del caudal de la solución de alimentación afecta de una manera u otra. Mientras que los procesos DCMD, AGMD y VDM muestran un incremento del caudal de permeado con la velocidad del flujo de la solución de alimentación, en la configuración SGMD el efecto es despreciable cuando solutos no volátiles están presentes en la solución de alimentación (Khayet et al. 2003). Sin embargo, cuando compuestos volátiles están presentes en la solución de alimentación, el proceso de separación (selectividad) se ve directamente afectado por la velocidad del flujo de la solución de alimentación. La mejora del proceso de separación se consigue con una mejora de las condiciones de mezcla, es decir, altas velocidades en el flujo de alimentación (Boi et al., 2005).

4.4. Temperatura de la “*permeate solution*”

El efecto general en el proceso de destilación por membranas es que un aumento en la temperatura de la “*permeate solution*” da lugar a un flujo de permeado menor. Esto es debido a la disminución de la presión de vapor transmembrana hasta que la temperatura de la solución de alimentación se mantiene constante, de forma que el hecho de disminuir la temperatura de la solución de permeado tiene como fin aumentar el flujo en las configuraciones MD (Martínez-Díez et al., 2003). Sin embargo, en el caso de procesos de AGMD no hay efecto apreciable en el aumento de la temperatura de la solución de alimentación (Banat et al., 1999).

4.5. Diferencia en la presión de vapor

Como se ha explicado anteriormente, la fuerza conductora del proceso MD es la diferencia en la presión de vapor entre los dos lados de la membrana. Esta diferencia puede ser creada aplicando una diferencia de temperatura o haciendo vacío en el lado de permeado del módulo de la membrana. Se admite que, en general, hay un incremento lineal del flujo MD con el aumento de la diferencia de presión de vapor transmembrana, en todas las configuraciones MD.

En el proceso de destilación osmótica, la temperatura de la solución de alimentación es menor y más próxima a la temperatura que tiene la solución en el otro lado de la membrana que en el resto de configuraciones MD. Es por ello que la diferencia de presión de vapor a través de la membrana se obtiene creando un gradiente de concentración entre las dos soluciones utilizadas en el proceso (Gryta, 2004).

5. Características de la membrana

Uno de los factores cruciales en los procesos de destilación por membranas es la elección de la membrana. De acuerdo con uno de los primeros estudios sobre este proceso (Franken and Ripperger, 1988), el nombre de destilación por membranas puede ser aplicado cuando se opera con membranas que tengan las siguientes características:

- La membrana debe ser porosa
- La membrana no debe mojarse cuando trabajamos con líquidos, hidrofóbica
- No debe tener lugar condensación capilar en los poros de la membrana
- Solo el vapor es transportado a través de los poros de la membrana
- La membrana no debe alterar el equilibrio de vapor de los diferentes compuestos en el procesamiento de líquidos
- Para cada componente la fuerza conductora del proceso es un gradiente parcial de presión de vapor.

Hay varios tipos de membranas que cumplen estas expectativas, aunque la eficiencia del proceso MD en sí depende también de varios factores como la resistencia a la transferencia de masa, estabilidad térmica, conductividad térmica y las características del módulo en el que se trabaje con éstas.

5.1. Parámetros de la membrana que afectan al proceso MD

Hay algunos criterios adicionales a tener en cuenta para la selección de la membrana apropiada para la aplicación del proceso MD, como el tamaño de poro y la distribución, la porosidad y el grosor de la membrana, entre otros.

Tamaño de poro. El rango del tamaño de poro puede variar desde los 10 nm hasta 1 μm . La distribución de los poros debe ser lo más estrecha posible y la solución de alimentación no debe penetrar en los poros. El flujo de permeado aumenta de forma proporcional con el tamaño de poro, por lo que, para evitar que se humedezcan los poros, se debe seleccionar un tamaño de poro pequeño. Así, debe determinarse un valor óptimo de tamaño de poro para cada aplicación del proceso MD, dependiendo del tipo de solución de alimentación con el que se trabaje (El-Bourawi et al., 2006; Khayet, 2011; Pabby et al., 2009).

La porosidad. La porosidad de la membrana se determina relacionando el volumen de los poros con el volumen total de la membrana. La superficie de evaporación aumenta con el incremento del nivel de porosidad en la membrana, resultando en un mayor flujo de permeado. La porosidad de la membrana también afecta a la cantidad de calor que se pierde por conducción, aunque este hecho puede reducirse incrementando la porosidad de la membrana (Huo et al., 2011). En general, la porosidad de las membranas usadas en los procesos MD está en el rango del 65-85%.

Grosor de la membrana. El flujo de permeado es inversamente proporcional al grosor de la membrana en el proceso MD. Por ello, la membrana debe ser lo más fina posible para lograr un buen nivel de flujo. El grosor también juega un papel importante en la cantidad de calor que es conducido a través de la membrana. Por este hecho la membrana debe ser lo más gruesa posible dando lugar a un conflicto con lo que se requiere, por otro lado, para tener un flujo de permeado alto. Esto implica la necesidad de una optimización del grosor de la membrana para obtener un

flujo de permeado óptimo y una conducción del calor eficiente. Los valores óptimos de grosor de la membrana han sido estimados en el rango de 30-60 μm (Lagana et al., 2000).

5.2. Materiales usados para las membranas

En el proceso de destilación por membranas pueden usarse una gran variedad de membranas, incluyendo membranas poliméricas e inorgánicas, aunque las membranas poliméricas han recibido mucha más atención por la posibilidad de modificar sus propiedades intrínsecas. Las membranas poliméricas más usadas son las de Politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP) y las de Polifluoruro de vinilideno (PVDF), por sus bajos valores de tensión superficial. Las membranas porosas hidrofóbicas pueden prepararse mediante diferentes técnicas, dependiendo de las propiedades de los materiales que se utilicen. Estos materiales deben ser seleccionados de acuerdo con ciertos criterios como la compatibilidad con los líquidos con los que se vaya a trabajar, el coste, facilidad de fabricación y montaje, temperaturas de trabajo convenientes y conductividad térmica (Liu et al. 2011). Entre ellas, las membranas de PTFE son las más hidrofóbicas, proporcionando estabilidad térmica y propiedades de resistencia química (son poco solubles en prácticamente todos los solventes comunes).

6. Áreas de aplicación de los procesos MD

La mayor aplicación de los procesos MD ha sido en desalación, para la producción de agua pura. Además, la MD ha sido aplicada satisfactoriamente en la concentración de solutos no volátiles en soluciones acuosas (sales, azúcar, zumos de frutas, sangre, tratamientos de aguas residuales, etc.). Hace unos 15 años se empezó a discutir la posibilidad de separar solutos volátiles en mezclas acuosas, habiendo sido este estudio retomado de nuevo en numerosos laboratorios de investigación.

La tabla 1 muestra un resumen de las áreas donde pueden aplicarse los procesos MD a escala de laboratorio.

Tabla 1. Áreas donde los procesos MD pueden ser aplicados a escala de laboratorio.

Área de aplicación	Configuración MD			
	DCMD	AGM D	SGM D	VMD
Desalación y purificación de agua salada	✓	✓	✓	✓
Industria nuclear (concentración de soluciones radioactivas y residuales; producción de agua pura)	✓			
Industria textil (eliminación de tintes y tratamiento de aguas residuales)	✓			✓
Industria química (concentración de ácidos, eliminación de VOCs del agua, separación de mezclas azeotrópicas como alcohol/agua y cristalización)	✓	✓	✓	✓
Industria biomédica y farmacéutica (eliminación de agua de la sangre y disoluciones proteicas, tratamiento de aguas residuales)	✓			
Industria alimentaria (concentración de zumos y procesado de leche) y en áreas donde la aplicación de altas temperaturas llevan a degradar los fluidos procesados	✓	✓		✓

En este Trabajo de Fin de Grado se estudiaron dos de ellas:

- la concentración de zumos mediante OMD
- la separación de una mezcla etanol/agua mediante AGMD.

EXPERIMENTAL

III. EXPERIMENTAL

En este Trabajo de Fin de Grado se han realizado una serie de experimentos relacionados con el proceso de destilación por membranas.

En la primera parte se llevó a cabo la concentración de zumo fresco de manzana mediante destilación osmótica, utilizando CaCl_2 como agente osmótico en la “*permeate side*”.

La aplicación de la destilación mediante “*air gap*” para la eliminación de alcohol de una mezcla etanol/agua fue el segundo estudio realizado.

MATERIALES

Las membranas utilizadas, tanto en la destilación osmótica como en la destilación por “*air gap*”, han sido membranas poliméricas de politetrafluoroetileno (PTFE 11806 series, suministrada por Sartorius,) de hoja plana, hidrofóbicas y de máxima porosidad. El tamaño de poro en todos los casos fue de 0.45 μm . Estas membranas son resistentes a altas temperaturas y presentan compatibilidad con ácidos, bases y disolventes comunes.

En el proceso de destilación osmótica se concentró zumo fresco de manzana de la marca Marwit, con una concentración inicial de 11°Brix. Como agente osmótico se utilizó una disolución de cloruro de calcio al 50%, que fue preparada en el laboratorio.

Por otro lado, en la destilación por “*air gap*”, se utilizó agua destilada para llevar a cabo el experimento y para la preparación de las soluciones acuosas de las mezclas binarias. El etanol fue suministrado por “Avantor Performance Materials Poland S.A.” (Polonia).

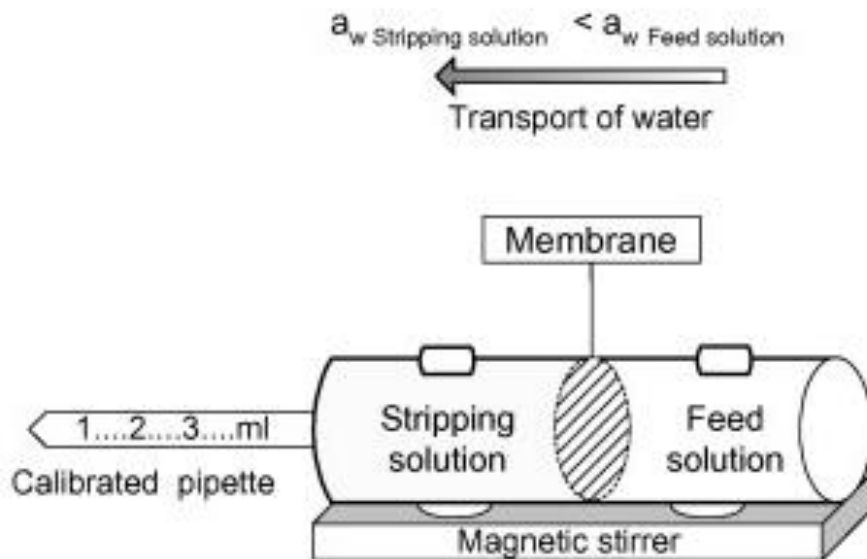
EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

1. Proceso de destilación osmótica

Antes de la utilización de los zumos en la destilación osmótica por membranas, estos fueron filtrados. El proceso de filtración se llevó a cabo mediante filtración bajo presión reducida. Se usó papel de filtro de uso habitual en el laboratorio y embudo Büchner. Además, para llevar a cabo el experimento fue necesario la caracterización de las membranas con agua destilada en lugar de zumo, con el objetivo de medir el flujo de agua a través de las membranas hidrofóbicas.

La concentración inicial de la “*stripping solution*” (agente osmótico) fue siempre de CaCl_2 al 50%. La concentración del zumo fue medida cada vez que se empezaba el experimento, pero aproximadamente era del 10% al inicio.

Los experimentos fueron llevados a cabo usando el sistema representado en el Esquema 1.



Esquema 1. Representación gráfica del montaje para el experimento de OMD

La celda de OMD consiste en dos compartimentos. El volumen de cada compartimento es de 140 cm². La solución osmótica, “*stripping solution*”, y el zumo, la solución de alimentación, quedaban separadas por la membrana hidrofóbica. La celda cerrada de OMD quedaba conectada con una pipeta calibrada en la “*stripping side*”. El compartimento de la solución osmótica estaba herméticamente sellado, de tal forma que el volumen que pasaba a través de la pipeta es igual al volumen de agua transportado a través de la membrana desde el compartimento con zumo al compartimento con la solución osmótica. Ambas soluciones eran constantemente agitadas con un imán mediante agitación magnética. El montaje de OMD se mantuvo en el laboratorio a temperatura ambiente. Para cada experimento una nueva membrana y nuevas disoluciones de zumo y CaCl₂ fueron usadas.

Durante el experimento fueron medidos tres parámetros: el flujo de la solución osmótica, la concentración del zumo y la concentración de la disolución de CaCl₂. El flujo de permeado (J) fue medido para cada membrana y calculado usando la siguiente ecuación:

$$J = \frac{\Delta v}{t \cdot s}$$

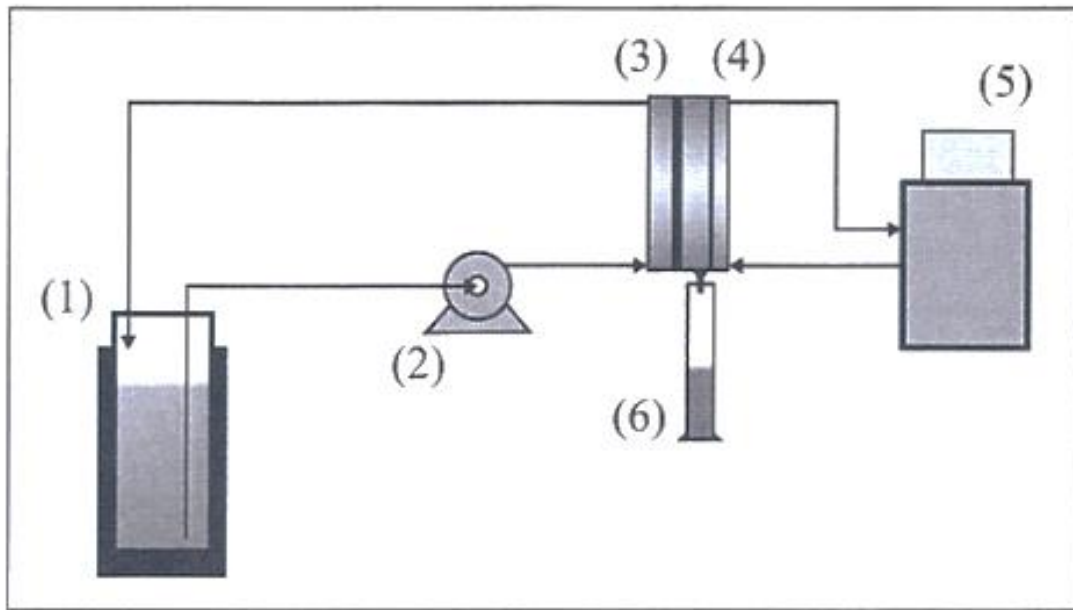
Donde v es el volumen de la solución osmótica que se recolecta durante un determinado tiempo (t), y s es el área efectiva de la membrana ($1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$).

2. Proceso de destilación mediante “air gap”

El sistema usado durante el proceso de AGMD en los experimentos queda representado en el Esquema 2. La membrana hidrofóbica, de forma redonda, con un área de $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, fue colocada en un soporte de acero inoxidable y sellada con un aro de goma.

La disolución del termostato (1) estuvo circulando continuamente entre la parte caliente del módulo de la membrana (3) y el tanque donde se disponía dicha disolución (1). La cara selectiva de la membrana estuvo en contacto directo con la “*feed solution*”. Los componentes que pasaban a través de la membrana eran condensados en la pared fría del módulo de la membrana (4) y recolectados en el recolector de permeado (6).

El experimento de AGMD fue llevado a cabo en contacto con agua y mezclas binarias acuosas de etanol, con membranas PTFE. En el sistema, el contenido de compuesto orgánico fue variando en el rango 1.7 – 4.1 %. La diferencia de temperatura entre la parte de alimentación y la de permeado fue mantenida en $57.2 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente.



Esquema 2. Representación del aparato usado para AGMD: (1) termostato de alimentación, (2) bomba de alimentación, (3) parte caliente del módulo de la membrana, (4) parte fría del módulo de la membrana, (5) termostato, (6) recolector de permeado

El transporte durante el proceso de AGMD es descrito mediante el flujo (J), definido por la ecuación:

$$J = \frac{m}{t \cdot s}$$

Donde m es la masa de la fracción de permeado en gramos, s es el área de la membrana (m^2) y t es el tiempo de recolección del permeado en horas.

Para el cálculo de la selectividad aparente de la membrana utilizamos el factor de separación ($\beta_{i/k}$), calculado a partir de:

$$\beta_{i/k} = \frac{y_i/y_k}{x_i/x_k}$$

Donde y_i , y_k son las fracciones molares del componente i y del componente k en la solución de permeado, respectivamente y x_i , x_k son las fracciones molares del componente i y del componente k en la solución de alimentación.

El índice de separación (SI) de la membrana se calcula mediante la ecuación: $SI = J_i(\beta - 1)$ dónde J_i es el flujo total.

ANÁLISIS

La concentración inicial y final de las soluciones de zumo de manzana y CaCl_2 , en el proceso de destilación osmótica, fueron medidas usando un refractómetro Abbe (ZUZI WAYAS-15), sabiendo que el índice de refracción, n_D , es linealmente dependiente de la concentración.

La composición de las disoluciones de alimentación y permeado, en el proceso de AGMD, fueron determinadas mediante cromatografía de gases (GC). Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian 3300, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD; Thermal Conductivity Detector) operando en las siguientes condiciones: temperatura del puerto de inyección 200°C , temperatura de la columna 180°C y temperatura en el detector 220°C . Los análisis se llevaron a cabo con una columna empacada del tipo PorapakQ. Para adquirir y procesar los datos se utilizó el software Borwin (JMBS, France).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

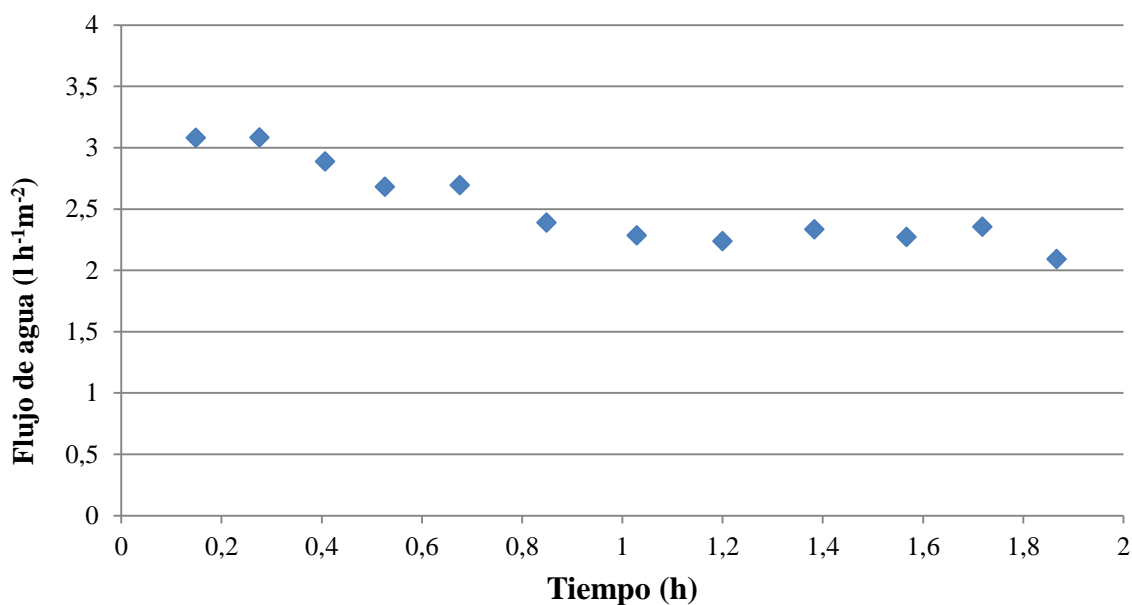
A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la destilación por membranas en el laboratorio, así como el análisis de estos para discutir las propiedades de las membranas y la aplicación de estas en los procesos elegidos para trabajar.

1. Destilación osmótica por membranas (OMD)

Uno de los objetivos de este trabajo es la aplicación de la destilación osmótica con membranas PTFE en la concentración de zumos. El estudio previo de este tipo de proceso con membranas PVDF en el grupo de investigación nos lleva a preguntarnos si las membranas PTFE darán lugar a diferentes resultados y/o mejores.

1.1. Caracterización de la membrana PTFE

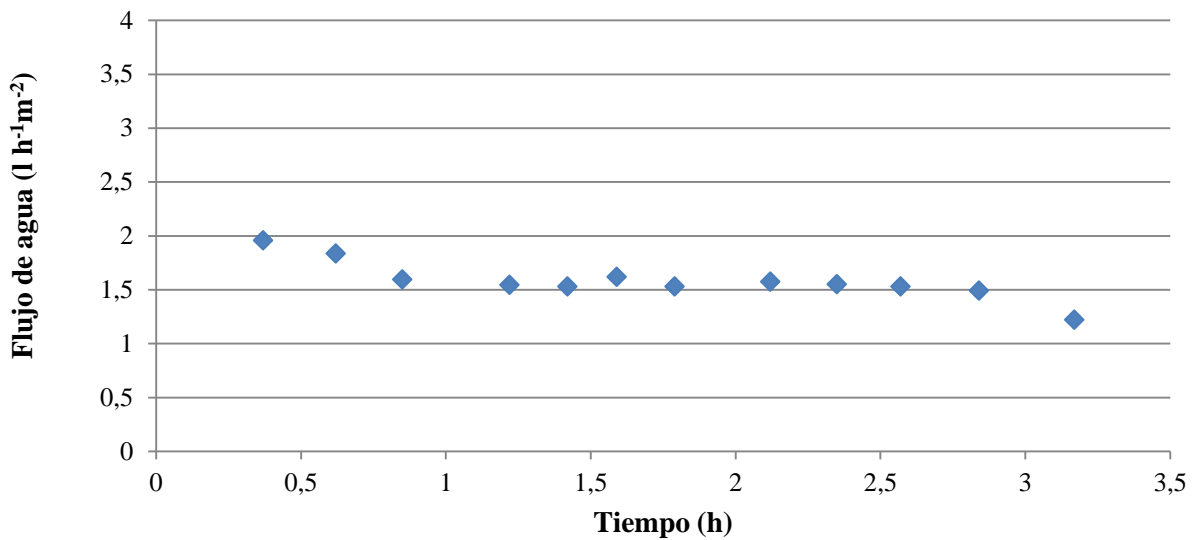
Los experimentos iniciales de OMD, realizados a temperatura ambiente, se llevaron a cabo usando agua destilada como solución de alimentación y CaCl_2 al 50% como agente osmótico. La evolución del flujo de agua a través de la membrana de PTFE se muestra en la Gráfica 1. Se observa que el flujo se mantiene en el intervalo de $2.25 - 3.08 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.



Gráfica 1. Flujo OMD de agua vs. tiempo de operación para membrana PTFE. *Feed*: agua destilada. Concentración inicial de la "stripping solution": CaCl_2 al 50%

1.2. Flujo en la concentración del zumo de manzana con membranas PTFE

Una vez hecha la caracterización de la membrana en agua destilada se procedió a la concentración del zumo de manzana, usando la misma disolución como agente osmótico que en el apartado anterior. En la Gráfica 2 se presentan los valores de flujo obtenidos en el proceso OMD. Podemos observar que en el inicio del experimento el flujo decrece rápidamente, alcanzando el estado pseudo-estacionario durante los primeros 30-50 minutos. Este comportamiento inicial del sistema es el resultado de la geometría de la célula experimental y del procedimiento aplicado para rellenar los compartimentos de la célula. En el comienzo de cada experimento, la membrana cambia ligeramente en su geometría causando la eliminación rápida de la solución en exceso del compartimiento de la solución osmótica. Esta primera parte del experimento está siendo el tema actual de investigación de muchos autores, y no va a ser descrita posteriormente. Tras esta primera fase el flujo es prácticamente constante hasta los 150 minutos de experimento, después de los cuales comienza a disminuir ya que disminuye la fuerza conductora a través de la membrana. Esta disminución de la fuerza conductora se debe a la disminución de la concentración de sal en la disolución osmótica, Gráfica 5.

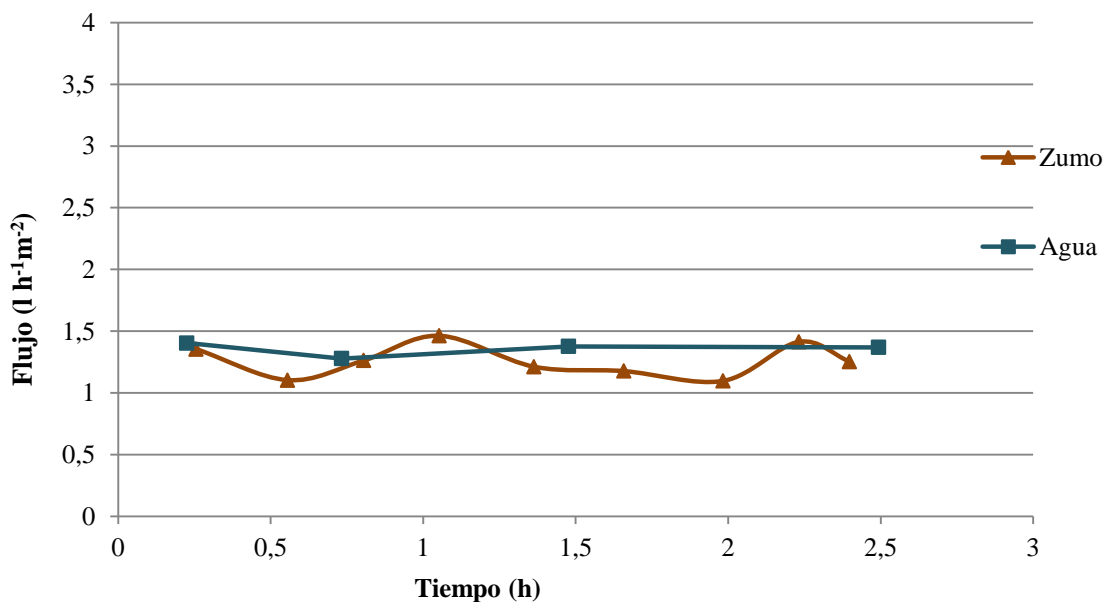


Gráfica 2. Curva típica de evolución del flujo durante el experimento de OMD. Concentración inicial del zumo: 11°Brix. Concentración inicial de la "stripping solution": CaCl₂ al 50%, membrana PTFE 0.45 μm.

Los resultados muestran la diferencia en el flujo de permeado durante la caracterización de la membrana usando agua destilada o zumo de manzana como solución de alimentación. El flujo durante la caracterización es mayor en OMD que cuando concentramos zumo.

1.3. Comparación de valores de flujo en membranas PTFE y PVDF.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en experimentos previos con membranas PVDF, Gráfica 3, se observa que los flujos son más apropiados con PTFE, pues con membranas PVDF los flujos eran irregulares en la concentración de zumo, además de menores, no superando los $1,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Esto es debido a diferencias en los métodos de preparación de las membranas. Las membranas de PTFE se preparan estirando una hoja de polímero con el fin de modificar su estructura y de crear una porosidad abierta, por lo que la forma de preparado tiene un impacto importante en las propiedades de la membrana. Además las membranas hechas a partir de diferentes polímeros se caracterizan por tener diferentes estabilidades y resistencias. En consecuencia, las membranas de PTFE proporcionan mejores resultados, pues son más estables que las membranas de PVDF.



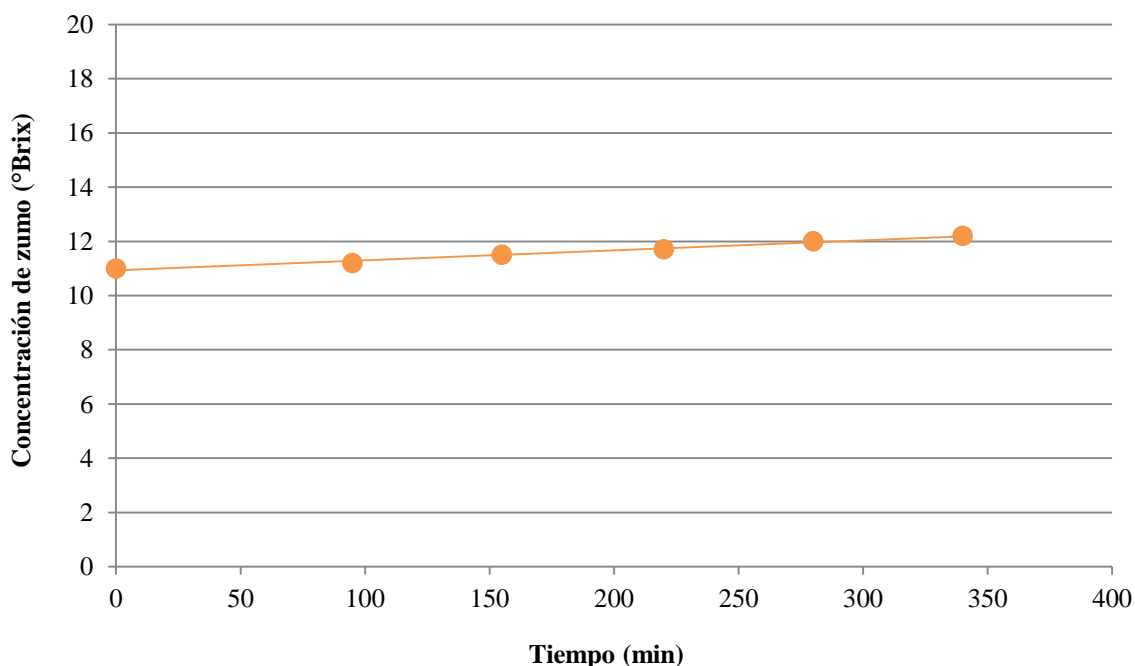
Gráfica.3 Evolución del Flujo en proceso OMD de agua y zumo como "feed solution". Concentración inicial de zumo: 11°Brix , concentración inicial de la "stripping solution": CaCl_2 al 50%, membrana PVDF $0,45 \mu\text{m}$.

Comprobada la mayor eficiencia de las membranas PTFE frente a las anteriormente usadas de PVDF para el tratamiento de zumos frescos, seguimos el experimento midiendo la variación en la concentración a los dos lados de la membrana.

1.4. Concentración de zumo de manzana con membranas PTFE

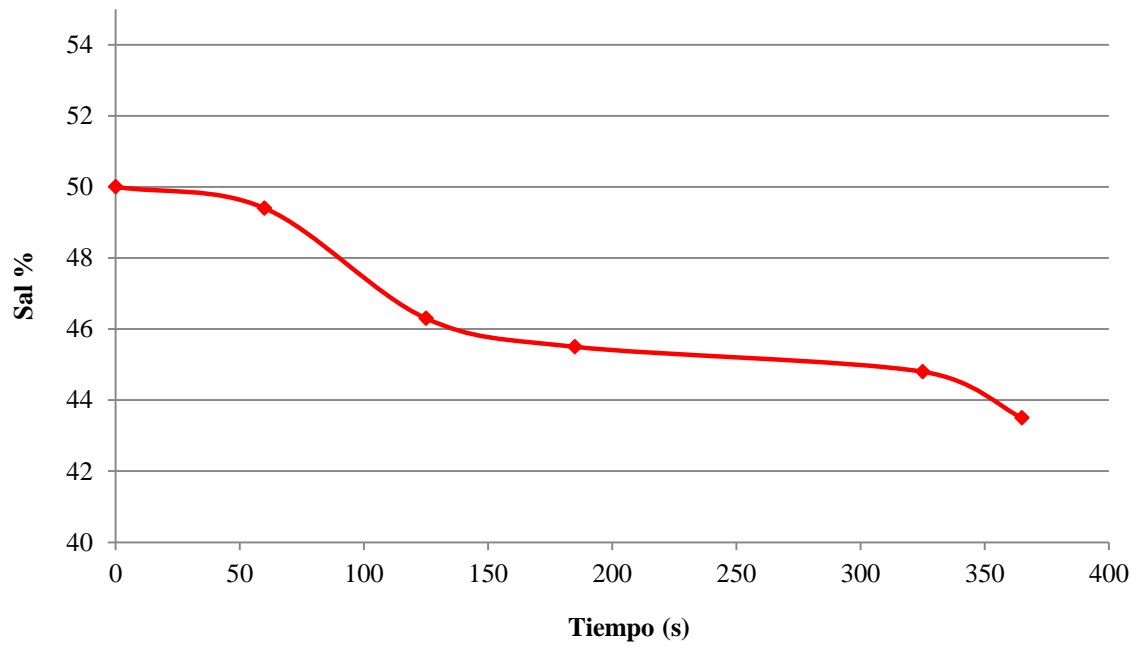
Tras la caracterización de la membrana y la medida del flujo, se procede a analizar los datos obtenidos de concentración de zumo en el lado del permeado durante el proceso.

La Gráfica 4 muestra los resultados de la influencia del tiempo de proceso en la concentración de zumo de manzana mediante membranas PTFE. Como podemos ver, durante el proceso OMD la concentración de azúcar en la solución de alimentación aumenta de 11°Brix a 12.2°Brix en un tiempo de 5h y 40 min.



Gráfica 4. Influencia del tiempo de procesamiento en la concentración final del zumo. Membrana 0.45 μm PTFE porosa. Concentración inicial de la "stripping solution": CaCl_2 al 50%

Además de la concentración del zumo, se mide la concentración de la disolución usada como agente osmótico durante el proceso. En la Gráfica 5 se puede observar la disminución lineal de la concentración de CaCl_2 . Como ya hemos mencionado antes, esta concentración influye en el flujo de agua que pasa a través de las membranas pues es proporcional a la fuerza conductora del proceso. Así cuanto menor se haga la concentración de CaCl_2 en la disolución osmótica durante el experimento el flujo disminuirá. Este hecho suele darse después de las 2h y media de destilación.



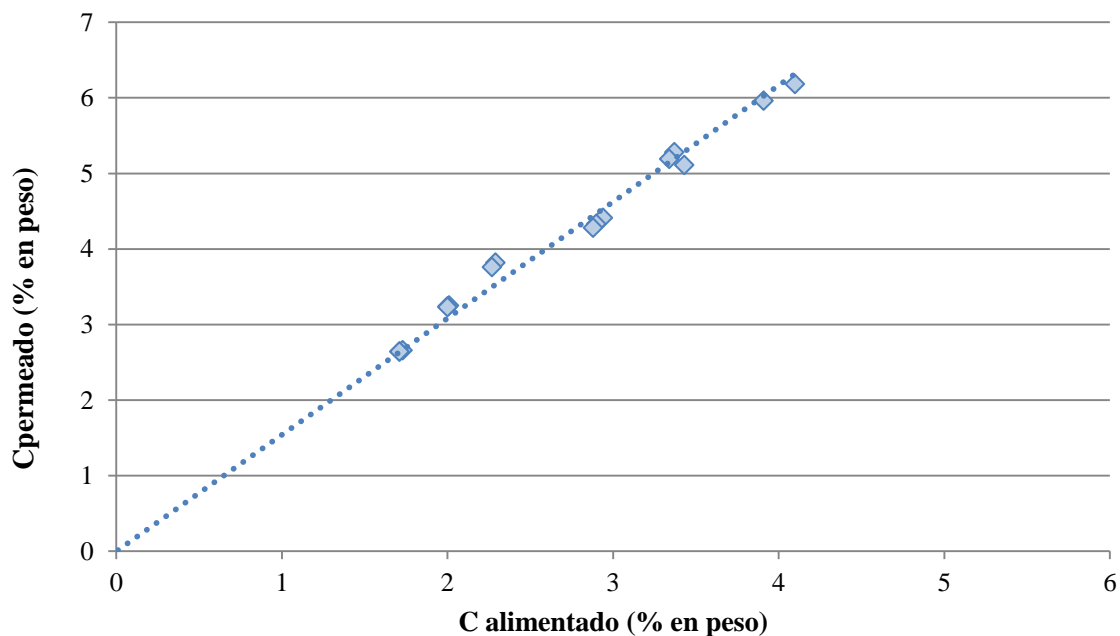
Gráfica 5. Concentración de sal vs. tiempo. Concentración inicial de la "stripping solution:" CaCl_2 al 50%. Membrana: $0.45 \mu\text{m}$ PTFE.

2. Destilación por membranas mediante “air gap” (AGMD)

El segundo objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es el estudio de otra configuración de destilación por membranas, esta vez aplicada a la eliminación de alcohol de una disolución etanol/agua.

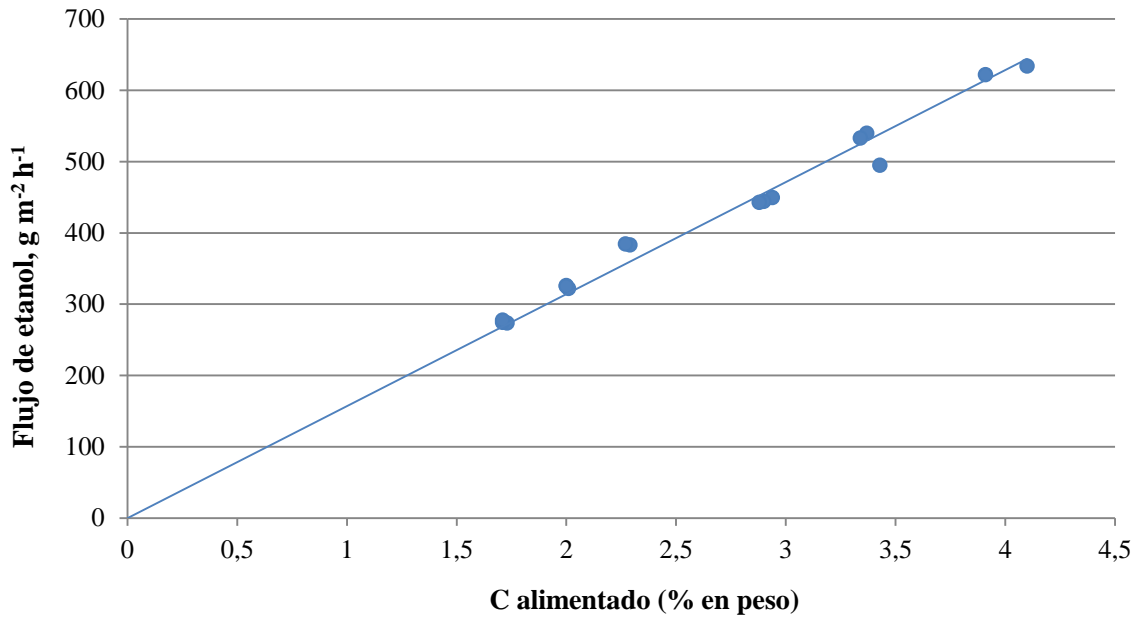
Para ello se analizan los resultados obtenidos de los diferentes parámetros, como el flujo de permeado y la composición de etanol tanto en la solución de alimentación como en la de permeado.

La primera observación es que el contenido en etanol en la solución de permeado aumenta con el incremento de la concentración en la solución de alimentación, Gráfica 6. Podemos decir que con una mayor concentración de etanol en la muestra el rango de selectividad de la membrana, para la eliminación del alcohol, aumenta.

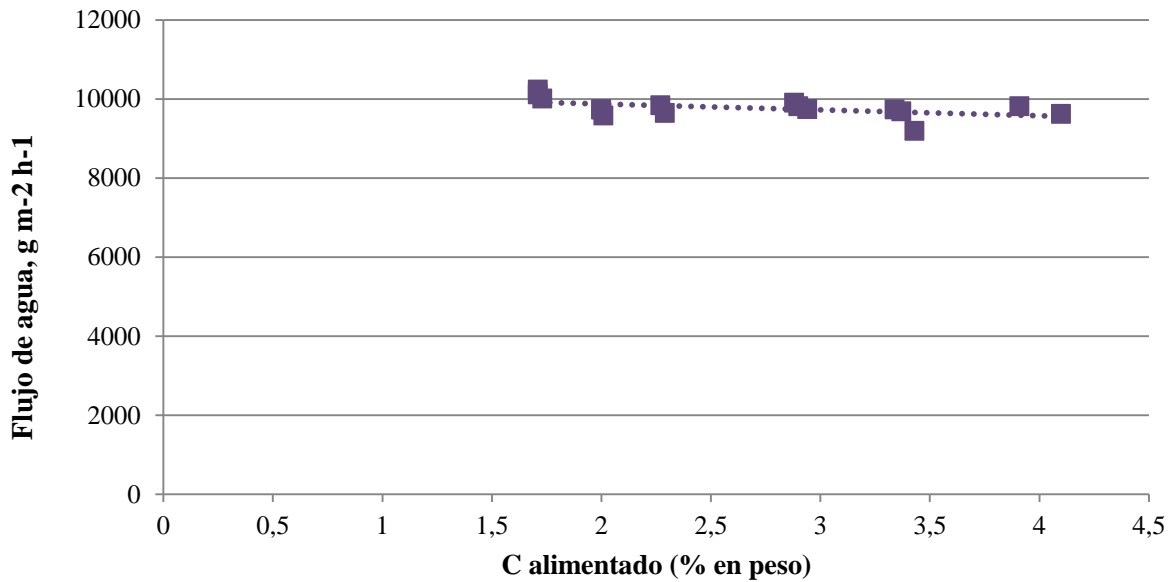


Gráfica 6. Diagrama del sistema etanol/agua, Temperatura de la disolución de alimentación: 63°C, temperatura en la pared fría de la membrana: 5,8°C.

El flujo de etanol, disolución de permeado, también aumenta conforme lo hace la concentración en la muestra, disolución de alimentación, por lo que el transporte de etanol a través de la membrana depende también de la concentración inicial de alcohol en la muestra. Esto se debe al fundamento de este proceso, la condensación de los componentes que pasan a través de la membrana para ser separados del agua. Estos resultados se muestran en la Gráfica 7. Sin embargo el flujo de agua es constante sin depender del contenido en etanol en la muestra, Gráfica 8.



Gráfica 7. Transporte de etanol a través de la membrana PTFE; sistema etanol/agua, temperatura de la disolución de alimentación: 63°C; temperatura en la pared fría de la membrana: 5,8°C.



Gráfica 8. Transporte de agua a través de la membrana PTFE; sistema etanol/agua, temperatura de la disolución de alimentación: 63°C; temperatura en la pared fría de la membrana: 5,8°C.

Si calculamos el Índice de Separación al 3% en peso de etanol en agua, se obtiene que es igual a $5.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. En un estudio reciente (Rozicka, A. et al.,2014), realizado por el grupo de investigación, se usó el mismo proceso, con diferencias de temperaturas similares y la misma concentración de etanol en agua y se obtuvieron resultados de $3.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y $5.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para membranas Pervatech y Pervap4060 respectivamente. Si comparamos los resultados con las membranas PTFE el Índice de Separación es mayor, por lo que este tipo de membranas parece ser más adecuado para la eliminación de etanol en mezclas binarias etanol/agua.

CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

1. Se ha trabajado con dos configuraciones diferentes de destilación por membranas y se ha comprobado la eficiencia de las membranas de PTFE (Politetrafluoroetileno) en ambos casos.
2. Se han comprobado las ventajas de las membranas PTFE ante las de PVDF (Polifloruro de vinilideno), tanto en estabilidad como en cantidad de flujo en el proceso de concentración mediante destilación osmótica.
3. Se han optimizado las condiciones para la concentración de zumo de manzana mediante la destilación osmótica.
4. Se han estudiado el proceso de destilación por membranas mediante “air gap”, y se han optimizado las condiciones de trabajo, para soluciones entre 1 y 4% en peso de etanol en agua, para la eliminación del etanol en la mezcla.
5. Se ha comprobado que, en el proceso de destilación por membranas mediante “air gap” las membranas PTFE muestran un mayor Índice de Separación que otras membranas, Pervatech y Pervap4060, utilizadas en la técnica de pervaporación con el mismo fin.

REFERENCIAS

VI. REFERENCIAS

- Banat, F.A., Simandl, J. Membrane distillation for dilute ethanol separation from aqueous streams, *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 333–348.
- Bazinet, L., Cossec, C., Gaudreau, H. & Desjardins, Y. Production of a Phenolic Antioxidant Enriched Cranberry Juice by Electrodialysis with Filtration Membrane. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (2009) 10245-10251.
- Bodell B.R., Silicone rubber vapor diffusion in saline water distillation, United States Patent Serial No. 285,032 (1963)
- Boi, C., Bandini, S., Sarti, G.C. Pollutants removal from wastewater through membrane distillation, *Desalination* 183 (2005) 383–394.
- Cath, T.Y., Adama, V.D., Childress, A.E., Experimental study of distillation using direct contact membrane distillation: a new approach to flux enhancement, *Journal of Membrane Science* 228 (2004) 5–16.
- Celere, M., Gostoli, C. Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol-salt mixtures. *Journal of Membrane Science* 229 (2004) 159–170.
- Cerneaux, S., Strużynska, I., Kujawski, W.M., Persin, M., Larbot, A. Comparison of various membrane distillation methods for desalination using hydrophobic ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* 337 (2009) 55–60.
- Couto, D. S., Dornier, M., Pallet, D., Reynes, M., Dijoux, D., Freitas, S. P. & Cabral, L. M. C. Evaluation of nanofiltration membranes for the retention of anthocyanins of acai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Desalination and Water Treatment*, 27 (2011) 108-113.
- El-Bourawi, M. S., Ding, Z., Ma, R. & Khayet, M. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 4-29.
- Esato K, Eiseman B. Experimental evaluation of Gore-Tex membrane oxygenator. *J Thorac Cardiovasc Surg* (1975) 69:690-7.
- Findley ME. Vaporization through porous membranes. *Ind Eng Chem Process Des Dev* (1967) 6:226-37.
- Franken, A.C.M., Ripperger, S. Terminology for membrane distillation, Issued January. *European Society of Membrane Science and Technology* (1988)
- García-Payo, M.C., Izquierdo-Gil, M.A., Fernández-Pineda, C., Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions, *J. Colloids Interf. Sci.* 230 (2000) 420–431.
- Gomes, F. D., da Costa, P. A., de Campos, M. B. D., Couri, S. & Cabral, L. M. C. Concentration of watermelon juice by reverse osmosis process. *Desalination and Water Treatment*, 27 (2011) 120-122.

- Gore DW. Gore-Tex membrane distillation. Proc. Of the 10th Ann. Convention of the Water Supply Improvement Assoc., Honolulu, USA, July 25-29 (1982)
- Gryta, M. Osmotic MD and other membrane distillation variants. *Journal of Membrane Science* 246 (2005) 146-156.
- Huo, R. T., Gu, Z. Y., Zuo, K. J. & Zhao, G. M. Fouling resistance of PVDF-fabric composite membrane in membrane distillation desalination. *Advances in Composites, Pts 1 and 2* (2011) 150-151, 334-339.
- Jiao, B., Cassano, A. & Drioli, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering*, 63 (2004) 303-324.
- Khayet, M., Godino, M.P., Mengual, J.I. Possibility of nuclear desalination through various membrane distillation configurations: a comparative study, *Int. J. Nucl. Desalinat.* 1 (2003) 30–46.
- Khayet, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164 (2011) 56-88.
- Kujawski, W., Sobolewska, A., Jarzynka, K., Güell, C., Ferrando, M., Warczok, J. Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration. *Journal of Food Engineering*, 116 (2013) 801-808.
- Lagana, F., Barbieri, G., Drioli, E., Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments *Journal of Membrane Science* 166 (2000) 1–11.
- Lawson, K. W. & Lloyd, D. R. Membrane distillation .2. Direct contact MD. *Journal of Membrane Science*, 120 (1996) 123-133.
- Lee, C.H., Hong W.H. Effect of operating variables on flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol, *Journal of Membrane Science*, 188 (2001) 79–86.
- Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y. T., Abed, M. R. M. & Li, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 375 (2011) 1-27.
- Martinez-Diez, L., Florido-Diaz, F.J., Hernandez, A., Pradanos, P. Estimation of vapor transfer coefficient of hydrophobic porous membranes for applications in membrane distillation, *Sep. Purif. Technol.* 33 (2003) 45–55.
- Martinez-Diez, L., Vazquez-Gonzalez, M.I., A method to evaluate coefficients affecting flux in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 173 (2000) 225–234.
- Mello, B., Petrus, J. C. C. & Hubinger, M. D. Performance of nanofiltration concentration process in propolis extracts. *Ciencia E Tecnologia De Alimentos*, 30 (2010) 166-172.
- Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H. & Sastre, A. M. (Eds.). *Handbook of Membrane Separations*, CRC Press, New York. (2009)

- Peinemann, K.-V., Nunes, S. P. & Giorno, L. (Eds.). *Membrane Technology: Volume 3: Membranes for Food Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany. (2010)
- Phattaranawik, J., Jiraratananon, R., Fane A.G., Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 177–193.
- Quoc, A. L., Mondor, M., Lamarche, F. & Makhlof, J. Optimization of electrodialysis with bipolar membranes applied to cloudy apple juice: Minimization of malic acid and sugar losses. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12 (2011) 45-49.
- Ravindra Babu, B., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S. Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 322 (2008) 146–153.
- Rozicka, A., Koter, S., Kujawski, W. Thermopervaporative transport of single solvent and binary mixtures. *Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection. Monographs of the Environmental Engineering Committee. Polish Academy of Sciences*. Vol. 118 (2014) 69-80.
- Valdés, H., Romero, J., Saavedra, A., Plaza, A., Bubnovich, V. Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. *Journal of Membrane Science* 330 (2009) 205–213.
- Santana, I., Gurak, P. D., da Matta, V. M., Freitas, S. P. & Cabral, L. M. C. Concentration of grape juice (*Vitis labrusca*) by reverse osmosis process. *Desalination and Water Treatment*, 27 (2011) 103-107.
- Shin, C. H. & Johnson, R. Identification of an appropriate osmotic agent for use in osmotic distillation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13 (2007) 926-931.
- Susanto, H. Towards practical implementations of membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 50 (2011) 139-150.
- Tomaszewska, M., Gryta, M., Morawski, A.W., The influence of salt in solution on hydrochloric acid recovery by membrane distillation, *Sep. Purif. Technol.* 14 (1998) 183–188.
- Zhigang, L., Biaohua, C. & Zhongwei, D. Special distillation processes. *The Netherlands: Elsevier*. (2005)

