



Métodos experimentales para la medición de porosidad de lecho de materiales biológicos

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

Sofía Andrighetti¹, Alumna de sexto año

Eduardo Richter¹, Alumno de sexto año

José Manuel del Valle¹, Profesor Asociado

¹DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOPROCESOS

INTRODUCCIÓN

Se define un lecho empacado como un medio poroso compuesto de partículas confinadas de manera aleatoria en recipientes cilíndricos. Un ejemplo de lecho empacado es el suelo que está formado por partículas de arcilla, arena y materia orgánica. Por su gran superficie específica (que puede equivaler a confinar la superficie de una cancha de fútbol en 2 m^3), los lechos empacados son utilizados en procesos industriales en los cuales se requiere transferencia de masa [1] o de calor [2] como cromatografía y lixiviación.

Se define la porosidad de un lecho empacado ε como la relación entre el volumen de espacios interpartícula ($V_{interpartícula}$) y el volumen total (V_{total}), como se muestra en la Figura 1 y la Ecuación 1.

$$\varepsilon = \frac{V_{interpartícula}}{V_{total}} \quad (1)$$

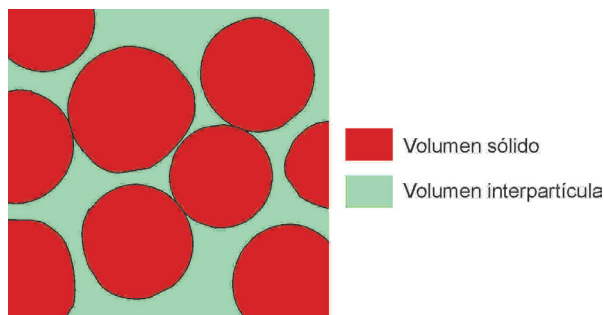


Figura 1. Diagrama de un corte a un lecho empacado.

Para un fluido que atraviesa un lecho empacado, menores porosidades implican menos espacio donde circular. Por continuidad de flujo, la velocidad del fluido será mayor mientras más escasa sea la porosidad del lecho [3]. Como los coeficientes de transferencia de calor [1] y masa [2] dependen de la velocidad del fluido, éstos variarán con la medida de espacios vacíos antes descrita.

Para lechos formados por partículas compactas (i.e., sin poros internos), la porosidad de lecho se determina desplazando el espacio interpartícula con un fluido (denominado fluido desplazante). El volumen desplazado se mide por diferencia de peso si se desplaza con un líquido (i.e., gravimetría) o de presión si se desplaza con un gas (i.e., pycnometría). Sin embargo, estas técnicas no pueden aplicarse a lechos formados por partículas porosas o que interactúen con el fluido desplazante. Efectivamente, para lechos compuestos de este tipo de partículas, como se muestra en la Figura 2, la porosidad medida por desplazamiento corresponde a la suma del volumen interpartícula y los huecos de las partículas en que el fluido puede penetrar. Adicionalmente, la interacción entre el material y el fluido desplazante puede deformar las partículas, cambiando su porosidad interna, el tamaño de las partículas y las características del empaque (con un consiguiente cambio en la porosidad de lecho).

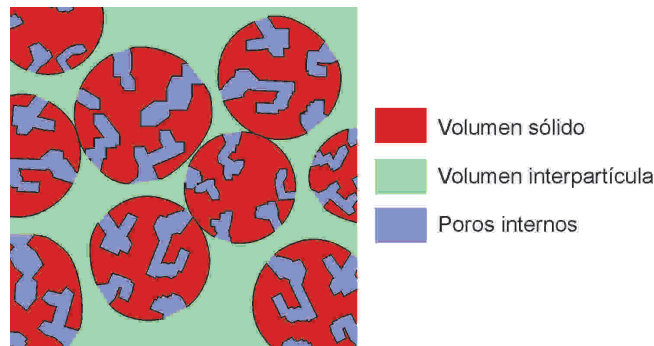


Figura 2. Esquema de un corte de un lecho empacado formado por partículas porosas.

En general, se han estudiado los lechos formados por partículas regulares como esferas, cilindros y cilindros perforados, por su amplio uso en operaciones industriales (e.g, relleno de columnas) y se han propuesto correlaciones empíricas para calcular la porosidad del lecho. Estas correlaciones dependen de la geometría de las partes (e.g, esferas, cilindros), y la relación entre el diámetro de estas y el tamaño del recipiente. En el caso de partículas distintas a esferas, se agrega un parámetro que describe su forma (i.e., esfericidad) [4, 5].

Empacar un material sólido densificado mediante peletización (generación de un *pellet*), extrusión o preensado incrementa el rendimiento de los procesos industriales que operan por lotes. Por ejemplo, la extracción de compuestos de alto valor agregado de materiales biológicos sólidos usando dióxido de carbono (CO_2) supercrítico como solvente, necesariamente se realiza por lotes, por las altas presiones del proceso [6]. Empacar los materiales biológicos densificados aumenta la productividad de las extracciones. Es importante conocer las características de lechos empacados de sustancias biológicas densificadas para poder modelar el proceso de extracción con CO_2 supercrítico. Sin embargo, las partículas obtenidas por pretratamiento de materiales biológicos son porosas [7], interactúan con agua aumentando su volumen y son de forma irregular. Las porosidades de este tipo de lechos no pueden medirse por métodos de desplazamiento de fluidos, ni calcularse directamente mediante correlaciones para formas regulares. El presente trabajo busca validar dos metodologías para caracterizar la porosidad de lecho de sustancias biológicas pretratadas y ajustarla a alguna de las correlaciones conocidas.

METODOLOGÍA

Se implementaron dos métodos experimentales para medir la porosidad interpartícula: análisis de imagen e intrusión de aceite. La determinación de la porosidad de lecho mediante análisis de imagen consiste en fijar el lecho empacado con un líquido que rellene el espacio entre las partículas y solidifique. El conjunto (llamado probeta) se corta y fotografía. La fotografía se analiza computacionalmente para calcular la porosidad del lecho [8], [9]. La determinación de porosidad mediante intrusión de aceite u otro fluido de densidad conocida consiste en llenar el volumen interpartícula, pero no los poros internos. El volumen desplazado se determina por diferencia de peso. La primera metodología se validó con un lecho de esferas (perlas plateadas comestibles). Luego, ambas metodologías se aplicaron a un lecho de pellets de tomate.

2.1. Materiales

El largo y el diámetro de los pellets y el diámetro de las esferas se midieron con un *caliper*. Se calcularon las dimensiones promedio para muestras representativas. Para los pellets se calculó el diámetro equivalente en volumen y la esfericidad, asumiendo una geometría cilíndrica. Las características de las partículas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las partículas.

Material	Característica	Valor
Pellets	Diámetro (mm)	4,0
	Largo (mm)	7,2
	Diámetro equivalente (mm)	5,7
	Esfericidad	0,88
Esferas	Diámetro (mm)	6,2

2.2. Procesamiento de imágenes

Las partículas se llenaron en tubos de PVC de 44,8 mm de diámetro interno y aproximadamente 80 mm de largo. Inicialmente se prepararon las probetas con resina poliéster teñida de negro (con el fin de opacar la translucidez de la resina). En los pellets, esta resina relleno y polimerizó inadecuadamente y la tinte tiñó las partículas, dificultando el análisis. Se preparó otra probeta con resina poliuretano para moldear. Por ser poco viscosa y opaca, esta resina produjo una buena probeta. Ambas resinas polimerizaron al ser mezcladas con un agente catalizador.

Las probetas se cortaron transversalmente para obtener 5 cortes cada 5 mm. Se desecharon los extremos para evitar la distorsión que provocan al empaque. Cada corte se fotografió con una cámara digital Olympus X-15 de 8,0 megapíxeles (Figura 1a).

El procesamiento y análisis de imagen se realizó en el software gratuito *Image J* (*The National Institutes of Health*, Bethesda, Maryland). Se filtró el ruido y otras imperfecciones de las imágenes y se eliminaron los segmentos que no pudieron ser procesados. Las imágenes trabajadas se transformaron a binarias, separándolas en píxeles correspondientes al lecho y píxeles correspondientes al espacio interpartícula. Las imágenes binarias se suavizaron para cambiar píxeles asignados incorrectamente.

Se contaron los píxeles de cada color, calculándose la porosidad de lecho como la relación de los píxeles correspondientes al espacio interpartícula y los píxeles totales, como se muestra en la Ecuación 2.

$$\varepsilon = \frac{\text{Píxeles interpartícula}}{\text{Píxeles totales}} \quad (2)$$

donde los píxeles totales corresponden a la suma entre los píxeles del lecho y los píxeles del espacio interpartícula.

Este análisis corresponde a una fracción vacía superficial, que se extrapola a todo el largo del lecho.

2.3. Intrusión de aceite

Se aforó un matraz de 200 ml con las partículas. Se vertió aceite hasta completar el aforo y se realizó un leve vacío para romper las burbujas de aire atrapadas. La masa de aceite se calculó como la diferencia del matraz antes y después de agregar el aceite. Su volumen se calculó con la Ecuación 3 utilizando una densidad de 0,919 g/ml, medida experimentalmente con un densímetro Gamma M.R, N° 52:

$$V_{\text{interpartícula}} = V_{\text{aceite}} = \frac{m_{\text{aceite}}}{\rho_{\text{aceite}}} \quad (3)$$

Donde V_{aceite} , m_{aceite} y ρ_{aceite} son el volumen ocupado por el aceite, su masa y densidad, respectivamente. La porosidad de lecho se calculó con la Ecuación 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Procesamiento de imágenes

El proceso completo de procesamiento de imágenes se muestra en la Figura 3 para un corte de la probeta de esferas y otro de la probeta de pellets. El espacio interpartícula puede estar representado por píxeles blancos o negros dependiendo de los colores originales del lecho y la resina. Se usaron las herramientas ‘erosionar’ (que convierte a negro los píxeles blancos adyacentes a píxeles negros) y ‘dilatarse’ (que convierte a blancos los píxeles negros adyacentes a píxeles blancos) para borrar píxeles de un color aislados en zonas del otro color. Al usar estas herramientas se debe comparar la imagen tratada con la original para comprobar que no se distorsionó accidentalmente.

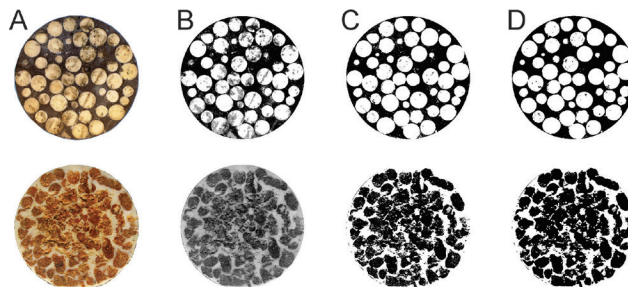


Figura 3. Etapas en el procesamiento de imágenes. Arriba esferas; abajo pellets. a) Imagen original, b) filtro de colores en imagen de 8 bits, c) imagen binaria, d) imagen final limpia.

La Tabla 2 presenta el número de píxeles de partícula, número de píxeles de espacios vacíos y porosidad de lecho respectivamente para cada corte de la probeta con esferas. La porosidad de lecho calculada mediante la Ecuación 2 es de $0,425 \pm 0,045$. Las correlaciones propuestas por Benyahia y O'Neill [4] y por Dixon [5] estiman ambas una porosidad de 0,415 (2,5% diferentes a los datos experimentales). Como la diferencia es menor que la desviación estándar de la muestra, se valida el método de análisis de imagen para caracterizar la porosidad de lecho.

Tabla 2. Resultados análisis de imágenes esferas.

Muestra	Píxeles de partículas	Píxeles de espacios	Porosidad de lecho
1	896112	655402	0,422
2	911022	501218	0,355
3	789814	732029	0,481
4	724495	539834	0,427
5	833468	655680	0,440
Promedio			0,425
Desviación estándar			0,045

La Tabla 3 presenta el número de píxeles de partícula, número de píxeles de espacios vacíos y porosidad de lecho respectivamente para cada corte de la probeta con pellets. La porosidad de lecho calculada mediante la Ecuación 2 es de $0,361 \pm 0,026$. La correlación propuesta por Benyahia y O'Neill [4] estima una porosidad de 0,397 (10,0% diferente a los datos experimentales). La correlación propuesta por Dixon [5] estima una porosidad de 0,384 (6,4% diferente a los datos experimentales). Como la diferencia para la ecuación de Dixon [5] es menor a la desviación estándar del experimento, se valida el uso de esta correlación para estimar la porosidad de un lecho de pellets.

Tabla 3. Resultados análisis de imagen de pellets.

Muestra	Píxeles de partículas	Píxeles de espacios	Porosidad de lecho
1	1370351	818719	0,374
2	1436867	732629	0,338
3	1652997	807659	0,328
4	1970189	1240663	0,386
5	2138687	1305069	0,379
Promedio			0,361
Desviación estándar			0,026

3.2. Intrusión de aceite

La diferencia de masa al aforar el matraz con aceite es de 85,99 g. Utilizando la Ecuación 3 se obtiene un volumen desplazado por el aceite de 93,57 ml. La porosidad calculada mediante la Ecuación 1 es de 0,468.

La medición a través de intrusión de aceite es 29,6% mayor que la del mismo lecho, realizada por análisis de imagen. El aumento de la permeabilidad local en el cuello del matraz se desprecia como causa de la diferencia en los resultados. Si bien según la Ecuación 3 la porosidad en el cuello del matraz (con una relación entre los diámetros del tubo y de partícula de 2,3) es 0,538, en esta zona es sólo un 5% del volumen de aforo, por lo que la mayor porosidad local afecta sólo en 0,009 la porosidad total del lecho en el matraz. Se atribuye la diferencia entre la porosidad medida por intrusión de aceite y los demás métodos a que los pellets absorbieron el aceite en sus poros internos. La masa de aceite no correspondió al volumen interpartícula y, por ende, se invalida la Ecuación 3. Lawrence [10] estudió la sorción de líquidos apolares en arcilla y concluyó que la interacción es débil, tardándose “del orden de días” en alcanzar un equilibrio. En suma, se puede concluir que los materiales orgánicos no se comportan como la arcilla, siendo probablemente de naturaleza afín a compuestos apolares.

CONCLUSIONES

Se desarrollaron dos métodos experimentales para determinar la porosidad de lecho de esferas y de pellets. Por medio de esta labor, se logró validar el método de análisis de imagen para determinar la porosidad de lecho de esferas, comparado con una correlación empírica. Se concluyó, además, que el empaque formado por pellets es parecido a un empaque formado por cilindros y que se puede utilizar una correlación de este tipo para calcular su porosidad. Por el contrario, se extrae de esta investigación que el desplazamiento de volumen con aceite no es un buen método para la determinación de la porosidad de lecho, pues este penetraría en los poros internos de las partículas.

PRINCIPIO CIENTÍFICO UTILIZADO

La porosidad ε se define como la relación entre el volumen de espacios interpartícula ($V_{interparticula}$) y el volumen total (V_{total})

$$\varepsilon = \frac{V_{interparticula}}{V_{total}}$$

Se han propuesto numerosas correlaciones en literatura para calcular la porosidad de lechos de partículas esféricas, las cuales han sido revisadas por van Antwerpen et al. [11]. Los trabajos de Benyahia y O'Neill [4] y Dixon [5] presentan correlaciones para lechos de partículas tanto esféricas como cilíndricas y son, por lo tanto, relevantes para este estudio.

Benyahia y O'Neill proponen la Ecuación (I):

$$\varepsilon = \alpha + \frac{\beta}{\left(\frac{d_t}{d_p} + \gamma\right)^2} \quad (I)$$

donde d_t y d_p son los diámetros del tubo y de las partículas respectivamente. Los factores de ajuste por la geometría y la forma de las partículas α , β , γ se encuentran en la Tabla 4, donde ϑ es la esfericidad del cilindro. Por otro lado, Dixon [5] propone la Ecuación (II):

$$\varepsilon = A + B \frac{d_p}{d_t} + C \left(\frac{d_p}{d_t}\right)^2 \quad (II)$$

Donde los factores de ajuste por la geometría de las partículas A, B, C se encuentran en la Tabla 4. La correlación de Dixon para cilindros es válida sólo para empaque de cilindros con altura igual a su diámetro.

Tabla 4. Parámetros de ajuste para la Ecuación 2 y la Ecuación 3 [4, 5].

	α	β	γ	A	B	C
Esferas	0,390	1,740	1,140	0,400	0,050	0,412
Cilindros	$0,1504 + \frac{0,2024}{\vartheta}$	1,0814	0,1226	0,360	0,100	0,700

GLOSARIO

Caliper (Vernier): Instrumento para medir longitudes relativamente pequeñas. Tienen generalmente una precisión de 0,05 mm y una medición máxima de 15 cm. También llamado “pie de metro”.

Cromatografía: Proceso químico en que se separa una mezcla de compuestos en solución por diferente adsorción de ellos en una matriz porosa

Diámetro equivalente en volumen: Diámetro de la esfera que ocupa el mismo volumen.

Esfericidad (de una partícula): Relación entre la superficie de una esfera de igual diámetro de volumen equivalente y la superficie de la partícula. Es un número adimensional (sin unidades de dimensión) que varía entre 0 para partículas con alta superficie específica (e.g., discos, láminas) y 1 para una esfera, la partícula con menor superficie específica.

Lixiviación: Extracción de un compuesto de interés de una matriz sólida mediante el uso de un solvente líquido afín al compuesto de interés.

Pellet: Partícula aglomerada de sección transversal cilíndrica y largo variable. Se obtiene comprimiendo el material a través de un disco agujereado. Se realiza mediante una máquina denominada peletizadora.

Pixel: Unidad mínima de una imagen digital. Corresponde a un número o código de números que describen el color de una posición dada de la imagen.

Polimerización: Proceso químico en el cual moléculas simples (monómeros) se unen formando una más compleja llamada polímero.

Supercrítico: Por sobre su temperatura y presión críticos. En el caso del dióxido de carbono son de 31,1°C y 72,9 atm.

Superficie específica: Relación entre el área y el volumen de un cuerpo.

Transformación a imagen binaria: Convertir una imagen en colores o escala de grises a sólo dos colores opuestos según esté cada pixel sobre o debajo un umbral asignado.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los miembros del Laboratorio de Extracción de Materiales Biológicos: Gonzalo Núñez, Freddy Urrego y Fabián Reyes. Además, a las profesoras Loreto Muñoz, por el apoyo en el análisis de imagen, y Loreto Valenzuela.

REFERENCIAS

- Harrison, R. G.; Todd, P.; Rudge, S. R.; Petrides, D. P. *Bioseparations Science and Engineering*, New York - Oxford: Oxford University Press, 2003.
- Ni, J.; Beckermann, C. Natural convection in a vertical enclosure filled with anisotropic porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 113: 1033-1037, 1991.
- McCabe, W. L.; Smith, J. C. *Operaciones Básicas de Ingeniería Química*. Barcelona, España: Editorial Reverté S.A.. 153-190, 1973.
- Benyahia, F.; O'Neill, K. E. Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes. *Particulate Science and Technology* 23 (2): 169-177, 2005.
- Dixon, A. G. Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66 (5): 705-708, 1988.
- Del Valle, J.; Aguilera, J. Revisión: Extracción con CO₂ a alta presión. *Fundamentos y aplicaciones en la industria de alimentos*. *Food Science and Technology International* 5 (1): 1-24, 1999.
- Del Valle, J.; Germain, J.; Uquiche, E.; Zetzl, C.; Brunner, G. Microstructural effects on internal mass transfer of lipids in prepressed and flaked vegetable substrates. *Journal of Supercritical Fluids* 37 (0): 178-190, 2006.
- Van Antwerpen, W., du Toit, C. G., & Rousseau, P. G. A review of correlations to model packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles. *Nuclear Engineering and Design* 240 (7): 1803-1818, 2010.
- Walaszek, W.; Ay, P. Porosity and interior structure analysis of pellet-flocs. *Colloids and Surfaces. A- Physicochemical and Engineering Aspects* 280 (1-3): 155-162, 2006.
- Montillet, A.; Le Coq, L. Characteristics of fixed beds packed with anisotropic particles. Use of image analysis. *Powder Technology* 121 (2): 138-148, 2001.
- Lawrence, G. Pore sizes in fine-textured soils. *Journal of Soil Science* 28: 527-540, 1977.

EQUIPO DE INVESTIGADORES

- Sofía Andrighetti
- Eduardo Richter
- Profesor José Manuel del Valle



1

2

3