

**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

**ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE  
TELECOMUNICACIÓN**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA**



**SEPARACIÓN DE AROMAS EN ETAPAS DEL PROCESADO DE  
ZUMOS DE FRUTAS Y BEBIDAS**

**Memoria de tesis para optar al grado de Doctor**

*Directoras de Tesis:*

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. Ane Miren Urtiaga Mendía

*Presentada por la Ingeniera Química:*

Nazely Diban Gómez

Santander, Abril 2008



*Me gustaría expresar mi gratitud a mis directoras de tesis, la Dra. Inmaculada Ortiz y la Dra. Ane Miren Urtiaga, por el esfuerzo y tiempo dedicados para que este trabajo saliera adelante. Gracias por haberme dado la oportunidad de introducirme en el fascinante mundo de la investigación.*

*Gracias a la Prof. Dra. Isabelle Souchon por la oportunidad de trabajar en el Departamento de Genie et microbiologie des procedes alimetaires (INRA) y a todo el personal de dicho departamento por la calurosa acogida recibida, en particular a la Dra. Violaine Athes. Merci beaucoup.*

*Gracias a la profesora Gema Ruiz y al profesor Daniel Gorri por su indudable aportación a esta tesis y su apoyo personal. Gracias también a la profesora Fresnedo San Román por los buenos momentos compartidos.*

*También quiero agradecer al personal de mantenimiento, Felix, Elena y Rafa y al administrativo, Inmaculada y Pilar, el facilitar las labores del día a día.*

*Gracias a Eugenio, Henar, Rebeka, Cristina, aparte de mis compañeros habeis sido unos grandes amigos. A mis compañeros de despacho Karre y Esther y a mi compañera "finlandesa" Verónica, llegaron y se hicieron querer. Gracias también a mis compañeros de doctorado y a aquellos cuyo camino se bifurcó, a todos ellos muchas gracias por los buenos ratos vividos tanto dentro como fuera de los laboratorios.*

*Quiero agradecer muy especialmente a mis abuelos, que han hecho posible que me haya convertido en la persona que soy y a mis padres que siempre han confiado en mí. Y por supuesto a Santi, que ha estado incondicionalmente en los buenos y malos momentos...*

*Por último agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de la beca FPI que ha permitido la elaboración de este trabajo de Tesis Doctoral.*



## Publicaciones relacionadas con esta tesis:

### 1. Artículos

*“Granular activated carbon for the recovery of the main aroma compound. Viability and kinetic modelling of ethyl 2, 4-decadienoate adsorption”*. N. Diban, G. Ruiz, A. Urtiaga, I. Ortiz. **Journal of Food Engineering** (2007) 78(4), 1259-1266.

*“Recovery of the main pear aroma compound by adsorption/desorption onto commercial granular activated carbon: Equilibrium and kinetics”*. N. Diban, G. Ruiz, A. Urtiaga, I. Ortiz. **Journal of Food Engineering** (2008) 84(1), 82-91.

*“Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane”* N. Diban, A. Urtiaga, I. Ortiz. **Desalination** (2008) 224(1-3) 34-39.

*“Separation and concentration of bilberry impact aroma compound by pervaporation”* V. Garcia, N. Diban, D. Gorri, R. Keiski, A. Urtiaga, I. Ortiz. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology** (2008) 83, disponible on-line.

*“Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: experimental study and mass transfer modelling”* N. Diban, O.C. Voinea, A. Urtiaga, I. Ortiz. **Journal of Membrane Science**, enviado.

*“Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor”*. N. Diban, V. Athes, M. Bes, I. Souchon. **Journal of Membrane Science**. (2008) 311, 136-146.

## 2. Comunicaciones a Congresos

*“Effect of the temperature on the adsorption/desorption of the main pear aroma compound (ethyl 2, 4-decadienoate) on Granular Activated Carbon.”* N. Diban, G. Ruiz, A. Urriaga, I. Ortiz. **10<sup>th</sup> Mediterranean Congress of Chemical Engineering**. Barcelona (España), (15-18 Noviembre, 2005). Póster.

*“Adsorption onto granular activated carbon (GAC) as an emerging technology for the recovery of aroma compounds in the fruit juice industry.”* N. Diban, G. Ruiz, A. Urriaga, I. Ortiz. **13<sup>th</sup> World Congress of Food Science & Technology (Food is Life)**. Nantes (Francia), (17-21 Septiembre 2006). Presentación oral. **In proceedings of IUFoST XIIIth Congress** (2006). Documento digital DOI: 10.1051/IUFoST: 20060824.

*“Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane”* N. Diban, A. Urriaga, I. Ortiz. **11<sup>th</sup> Aachener Membran Kolloquium**. Aachen (Alemania), (28-29 March 2007). Póster.

*“Vapor permeation and pervaporation as efficient alternatives in the recovery of fruit aroma compounds”*. N. Diban, A. Urriaga, I. Ortiz. **ICOM 2008**. Honolulu (Hawaii, USA), (12-18 Julio 2008). Aceptada Presentación oral.

**INDICE**

---





## RESUMEN

Resumen

ix

Abstract

xiii

## BLOQUE I. APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE CONCENTRADOS AROMÁTICOS 1

Capítulo 1. Planteamiento y estudio de antecedentes	3
1. Proceso industrial de obtención de zumos de fruta concentrados	13
1.1. Etapa convencional de recuperación de aromas.	21
2. Alternativas a la destilación. Estudio de antecedentes	25
2.1. Procesos de separación basados en el equilibrio	28
2.1.1. <i>Desorción con gas</i>	28
2.1.2. <i>Extracción líquido-líquido</i>	32
2.1.3. <i>Adsorción</i>	35
2.2. Procesos de separación con membranas	45
2.2.1. <i>Extracción L-L basada en membranas</i>	45
2.2.2. <i>Pervaporación</i>	50
2.2.3. <i>Destilación con membranas</i>	72
2.3. Alternativas a estudiar y objetivo	78
Nomenclatura	80
Bibliografía	80
Capítulo 2. Casos de estudio. Frutas y compuestos	101
1. Frutas seleccionadas y sus aromas: caracterización y análisis	106
1.1. La pera	106
1.1.1. <i>Identificación de los aromas de pera</i>	107
1.1.2. <i>Cuantificación del 2,4-decadienoato de etilo</i>	111
1.1.3. <i>Características del 2,4-decadienoato de etilo</i>	115
1.1.4. <i>Método analítico del 2,4-decadienoato de etilo</i>	117
1.2. El arándano	119
1.2.1. <i>Identificación de los aromas de arándano</i>	120
1.2.2. <i>Cuantificación del trans-2-hexen-1-ol</i>	123
1.1.3. <i>Características del trans-2-hexen-1-ol</i>	124
1.1.4. <i>Método analítico del trans-2-hexen-1-ol</i>	125
2. Etanol y agua ultrapura	128
Nomenclatura	131
Bibliografía	131

Capítulo 3. Adsorción/Desorción	135
1. Caracterización del Carbón Activo	141
2. Trabajo experimental	145
2.1. Etapa de adsorción	145
2.2. Etapa de desorción	150
2.2.1. <i>Desorción a vacío</i>	151
2.2.2. <i>Desorción por desplazamiento</i>	154
3. Resultados	154
3.1. Viabilidad	154
3.2. Resultados de adsorción	155
3.3. Resultados de desorción	159
3.3.1. <i>Desorción a vacío</i>	160
3.3.2. <i>Desorción por desplazamiento</i>	161
4. Estudio del equilibrio de adsorción	168
4.1. Determinación experimental de las isotermas de adsorción	168
4.2. Isotermas de equilibrio de adsorción/desorción	169
5. Estudio cinético. Modelo matemático y análisis de parámetros	177
5.1. Parámetros asociados al modelo	182
5.2. Resultados del modelado	190
5.3. Análisis de los parámetros de difusión intrapartícula	195
5.4. Análisis y simulación de la composición del concentrado aromático y los factores de concentración	203
Nomenclatura	207
Bibliografía	209
Capítulo 4. Destilación con Membranas a Vacío	213
1. Trabajo experimental	218
1.1. Equipo experimental	218
1.2. Metodología experimental	223
2. Resultados	225
2.1. Experimentos de DMV	227
2.1.1. <i>Etapa de sorción</i>	232
2.1.2. <i>Etapa de DMV. Influencia de variables</i>	234
3. Modelo matemático	243
3.1. Resistencia en la película líquida (polarización por concentración)	249
3.2. Resistencia en la membrana	255
3.2.1. <i>Estudio de los parámetros con la temperatura</i>	266
3.2.2. <i>Simulación de los flujos parciales y los factores de concentración</i>	269
Nomenclatura	273
Bibliografía	275

<b>Capítulo 5. Pervaporación</b>	<b>277</b>
1. Trabajo experimental	282
1.1. Equipo experimental	282
1.2. Metodología experimental	286
2. Resultados	287
2.1. Efecto de la concentración de alimentación	289
2.2. Efecto del caudal de circulación de la fase líquida	293
2.3. Efecto de la temperatura	294
3. Modelo matemático	297
3.1. Resistencia en la película líquida (polarización por concentración)	300
3.2. Resistencia en la membrana	302
3.3. Estudio de los parámetros del modelo	305
4. Simulación de pervaporación de sistemas multicomponentes	308
4.1. Sistema y modelo matemático	310
4.2. Estudio del perfil aromático del permeado	314
4.3. Influencia del espesor de la membrana	316
Nomenclatura	319
Bibliografía	321

**BLOQUE II. APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE BEBIDAS PARCIALMENTE DESALCOHOLIZADAS** **325**

<b>Capítulo 6. Desalcoholización parcial. Destilación Osmótica</b>	<b>327</b>
1. Tecnologías de separación. Estudio de antecedentes	332
1.1. Destilación Osmótica	334
1.2. Objetivo	337
2. Trabajo experimental	338
2.1. Equipo experimental	338
2.2. Equipo y métodos de análisis	339
2.2.1. <i>Análisis de etanol</i>	340
2.2.2. <i>Análisis de aromas</i>	340
2.2.3. <i>Determinación de los coeficientes de reparto L-V</i>	342
2.2.4. <i>Procedimiento de análisis sensorial</i>	343
3. Resultados	345
3.1. Resultados del método PRV	347
3.2. Resultados para el etanol	351
3.3. Resultados para los compuestos aromáticos	353
3.3.1. <i>Resultados del análisis sensorial</i>	357
4. Modelo matemático	358
4.1. Resistencia en la película líquida (polarización por concentración)	363
4.2. Resistencia en la membrana	365

4.3. Determinación de los parámetros característicos del modelo de transporte	365
4.3.1. <i>Parámetros de transporte de materia para el etanol</i>	365
4.3.2. <i>Parámetros de transporte de materia para los aromas</i>	368
Nomenclatura	373
Bibliografía	375
<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	<b>381</b>
<b>Resumen y conclusiones</b>	<b>385</b>
<b>Summary and conclusions</b>	<b>391</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>397</b>
<b>Apéndice I. Hojas de datos de seguridad</b>	<b>399</b>
<b>Apéndice II. Modelos de aspen custom modeler v. 12.1</b>	<b>411</b>

**RESUMEN**

---



## RESUMEN

La presente Tesis Doctoral se orienta al desarrollo de herramientas de modelado útiles para el diseño de procesos avanzados de separación aplicados a la recuperación y concentración de aromas naturales de fruta (*Adsorción/Desorción, Destilación con Membranas a Vacío y Pervaporación*) y a obtener nuevos productos (bebidas desalcoholizadas) sin que se vean alteradas sus propiedades organolépticas (*Destilación Osmótica*). El trabajo ha sido elaborado en el grupo de investigación *Procesos Avanzados de Separación (PAS)* de la *Universidad de Cantabria* (Santander, España), bajo la supervisión de las Dras. Inmaculada Ortiz y Ane Urtiaga, en el marco de los proyectos PPQ 2003/00934, CTQ2005-02583/PPQ, CTM2006-14360/PPQ y de la beca FPI BES-2004-4384, completando la formación mediante una estancia de tres meses en el Instituto Nacional de Investigación Agrónoma (*Institut National de la Recherche Agronomique, INRA*) en el departamento de *Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires* (Thiverval-Grignon, Francia) bajo la supervisión de la Prof. Dra. Isabelle Souchon.

Este trabajo se divide en el estudio de la obtención de dos tipos de productos bien diferenciados, los concentrados aromáticos de frutas y las bebidas fermentadas con menor contenido alcohólico, mediante el empleo de tecnologías avanzadas de separación. El nexo de unión entre ambos tipos de productos es su relación con la importancia de las propiedades aromáticas de los alimentos. Cada vez es mayor el interés mostrado en conseguir aromas procedentes de sus fuentes naturales y en la aplicación de procesos industriales más limpios y más económicos energéticamente. Dentro del ámbito de la industria alimentaria, en los procesos de tratamiento de bebidas, como son la concentración de zumos y la reducción del contenido de alcohol de bebidas fermentadas, se precisa separar uno de los componentes, agua o etanol respectivamente. En ambos casos, durante las etapas de tratamiento se pueden perder los compuestos aromáticos característicos del producto. Mediante el empleo de tecnologías separación tales como aquellas basadas en el transporte selectivo a través de membranas y/o en la utilización de

materiales adsorbentes, estos aromas pueden bien o ser recuperados o ser conservados en la matriz acuosa donde están contenidos.

En el primer bloque de esta tesis, que abarca la mayor parte del trabajo experimental, se estudia la obtención de productos de alto valor añadido, como son los concentrados de aromas naturales de frutas que se emplean posteriormente como aditivos alimenticios y con aplicaciones potenciales, en menor medida, en la industria cosmética, farmacéutica y en la de detergentes. En este caso se han abordado nuevas aplicaciones de tecnologías de separación de elevada eficacia que utilizan fases sólidas, adsorbentes o membranas, dirigidas a la obtención de los concentrados aromáticos. Se han seleccionado dos aplicaciones fundamentales, i) la separación-concentración de *trans-2, cis-4-decadienoato de etilo*, compuesto responsable del aroma impacto de la pera, e ii) la separación-concentración de *trans-2-hexen-1-ol*, que es uno de los compuestos que determina el aroma de los arándanos (bilberries). En ambos casos las corrientes acuosas de aromas a tratar en el proceso industrial serían generadas durante el proceso de concentración de zumos.

Para tratar el primer caso de estudio se han seleccionado las tecnologías de *Adsorción* y *Destilación con Membranas a Vacío (DMV)*. Ambas tecnologías, han sido poco estudiadas en el campo de aplicación a la separación y concentración de aromas, lo que ha permitido realizar contribuciones al conocimiento científico en este ámbito de estudio. Para llevar a cabo el análisis de la influencia de las variables de operación y el modelado de cada una de estas alternativas se procede al montaje de la instalación experimental a escala de laboratorio, empleando la configuración de lecho fijo de carbón activo granular (CAG) para el caso de la *Adsorción*, y la configuración en módulo de fibras huecas con membranas microporosas de polipropileno en el caso de la *DMV*. En la etapa de desorción se ha empleado etanol y sus disoluciones con agua como agente extractante. Se ha evaluado el rendimiento de la operación analizando los factores de enriquecimiento y/o flujos del aroma a través de la membrana.



Se ha llevado a cabo un análisis tanto del equilibrio como de la cinética de la separación del aroma obteniendo el modelo matemático y los parámetros característicos de cada proceso. En el sistema de adsorción en CAG considerado se ha puesto de manifiesto la importante resistencia cinética de la difusión intrapartícula en el carbón activo, caracterizada por un coeficiente de difusión eficaz,  $D_p^*$ , que a su vez es función del coeficiente de difusión en fase líquida en los poros,  $D_p$ , y del coeficiente de difusión superficial,  $D_s$ . La recuperación del compuesto aromático se ha realizado mediante desorción con etanol, alcanzándose factores de concentración de hasta 40 veces, con respecto a su concentración en la alimentación de partida. En el estudio realizado con la tecnología *DMV* y debido a las características particulares del *2,4-decadienoato de etilo*, esto es, alta hidrofobicidad y baja presión de vapor, durante la operación se ha observado una alta afinidad del compuesto por la membrana, determinando que el mecanismo de transporte para este aroma está controlado por la difusión en fase sólida en la membrana,  $D_a^s$ .

En cuanto al estudio de la separación-concentración del *trans-2-hexen-1-ol*, se ha empleado la tecnología de *Pervaporación (PV)*. De manera similar al caso de estudio anterior, se ha llevado a cabo el análisis experimental, empleando una instalación a escala de laboratorio con configuración de fibras huecas constituidas por membranas densas de polidimetilsiloxano. En este caso, el modelo matemático desarrollado considera el mecanismo clásico de disolución-difusión, caracterizado por un coeficiente de permeabilidad en la membrana,  $\phi_{m,i}$ . En una última etapa y partiendo del conocimiento previo desarrollado por el grupo de investigación PAS de la UC en pervaporación organofílica, así como el recogido en la literatura sobre la pervaporación de compuestos aromáticos se ha llevado a cabo un estudio de simulación sobre la concentración de un sistema multicomponente de aromas, en donde se analiza tanto la calidad del perfil aromático obtenido en el permeado como la influencia del espesor de la membrana sobre los flujos parciales y el factor de enriquecimiento del aroma.

Por último se presenta el estudio realizado en INRA, Francia, sobre la aplicación de la *Destilación Osmótica (DO)* para obtener vino con menor concentración de alcohol . Se ha empleado un módulo de fibras huecas Liqui-Cel de membranas microporosas de PP. En este caso se analiza el efecto de la reducción del contenido en alcohol sobre la pérdida de aromas empleando una disolución de alimentación modelo. Se ha desarrollado un modelo matemático que describe tanto el transporte de etanol como el de aromas a través de la membrana definido por un coeficiente de transporte de los componentes en la membrana,  $K_i^m$  . El modelo se ha validado con una disolución de vino real que ha sido sometida a una evaluación sensorial.

## ABSTRACT

This PhD thesis work is aimed to the development of modeling tools useful for the design of advanced separation processes applied to the recovery and concentration of natural fruit flavours (*Adsorption/Desorption, Vacuum Membrane Distillation and Pervaporation*) and to obtain new products (partially dealcoholized beverages) with adequate aromatic properties (*Osmotic Distillation*). The work has been developed within the research group Advanced Separation Processes of the Department of Chemical Engineering of the University of Cantabria, under the frame of the projects financed by the Ministry of Education (Spain): PPQ 2003/00934, CTQ 2005-02583/PPQ, CTM 2006-14360/PPQ and the FPI grant BES-2004-4384. The training period has been completed by a short stay in the National Institute of Agronomic Research (*Institut National de la Recherche Agronomique, INRA*) in the department of *Genie et Microbiologie des Procedes Alimentaires* (Thiverval-Grignon, France) under the supervision of the Prof. Dra. Isabelle Souchon.

This work is divided into obtaining two types of products, aroma concentrates and partially dealcoholized beverages, applying advanced separation technologies. Both products are related with the importance of the food aromatic quality. Besides, there is a high interest in the extraction of flavours from natural sources and the use of cleaner and more energetically sustainable processes. Regarding the scope of the food industry, during the beverages processing, i.e. juice concentration and alcohol reduction from fermented beverages, the removal of one of the components is needed, water or ethanol, respectively. During these treatment steps the aroma compounds characteristics of the product can be lost. The usage of separation technologies such as membrane and adsorbent materials based processes may be applied to recover the aroma compounds from or keep them inside the aqueous matrix they are contained.

In the first section of this PhD thesis, the separation and concentration of high added value products, i.e. natural flavour concentrates, has been studied. Those products can be

later employed as food additives and they have also other potential applications such as in the cosmetic, pharmacological and cleaning products industries. High efficient technologies that employ solid phases, adsorbents or membranes, have been selected. Two main applications have been studied, i) the separation-concentration of *ethyl trans-2, cis-4-decadienoate*, pear impact aroma compound, and ii) the separation-concentration of *trans-2-hexen-1-ol*, bilberries impact aroma compound. In both cases, the aqueous streams to be industrially processed would come from the juice concentration stage.

*Adsorption* and *Vacuum Membrane Distillation (VMD)* have been selected for the first case of study. Both technologies have been scarcely studied for the separation of aroma compounds, and the results obtained in this thesis have allowed to contribute significantly to the knowledge in this scientific area. The experimental study and the mathematical modeling of each of these alternatives were performed in two especially designed laboratory scale set-ups. A fixed-bed configuration of granular activated carbon (GAC) was employed for *Adsorption*, while a hollow fiber contactor with microporous polypropylene membranes was selected for *VMD*. During the desorption stage, ethanol/water solutions were employed as stripping agent. The yield of the process was evaluated by means of the values of enrichment factor and/or aroma fluxes through the membrane.

The equilibrium and kinetics of the separation of the aroma compound have been analysed, providing the mathematical model and characteristic parameters for each process. The *Adsorption* system under consideration has presented an important intraparticle diffusional resistance that is characterized by an effective diffusion coefficient,  $D_p^*$ , a lumped parameter that contains the contribution of the molecular liquid phase diffusion coefficient,  $D_p$ , and of the surface diffusion coefficient,  $D_s$ . Regarding the *VMD* analysis the high affinity between the aromatic compound and the membrane material has been observed, being assigned to the characteristic properties of the *ethyl 2, 4-decadienoate*, i.e. high hydrophobicity and low saturation pressure. Thus, the transport mechanism for the aroma compound through the membrane has been

explained by considering the diffusion through the solid fraction of the membrane the controlling kinetic step, described by the parameter  $D_a^s$ .

Regarding the separation/concentration of *trans-2-hexen-1-ol*, *Pervaporation (PV)* has been the selected technology. Similarly to the previous case, the experimental analysis was made at the laboratory scale using a hollow fiber module equipped with dense polydimethylsiloxane membranes. The classical solution-diffusion mass transfer model was considered, being the characteristic parameter the permeability coefficient,  $\rho_{m,i}$ . In a following stage, and based on the previous knowledge on organophilic pervaporation developed by the Advanced Separations Processes research group of the UC and also considering the literature on pervaporative recovery of aroma compounds, a simulation study was made considering an aromatic multicomponent system and where the influence of the membrane thickness on the aroma partial fluxes and enrichment factors, as well as the aroma profile quality on the permeate side were evaluated.

In the second section of this work, developed on INRA, France, the application of the *Osmotic Distillation (OD)* to reduce the alcohol content in wine is presented as a case of study. A Liqui-Cel® hollow fiber module of microporous polypropylene membranes was employed. The effect of the alcohol content reduction on the aroma compounds lost was analysed. A model wine solution was employed as feed solution. A mathematical model describing both the ethanol and aroma compounds transport has been developed. The transport was characterized by a mass transport coefficient through the membrane,  $K_i^m$ . Model validation and sensorial analysis on real wine were made.