

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 Urutiaga Mendía

Presentada por la Ingeniera Química:

Nazely Diban Gómez

Santander, Abril 2008

BLOQUE I

Aplicación de Tecnologías de Separación para la Obtención de Concentrados Aromáticos

Capítulo 1.

Planteamiento y Estudio de Antecedentes

“En torno de la esencia está la morada de la ciencia”

Platón, filósofo griego (427-347a.C.)

El aroma es la impresión combinada de olor y sabor sobre los órganos sensoriales. Al consumir un alimento, la interacción de las sensaciones sápidas, olorosas y de la textura produce la sensación global que se describe mediante el término inglés “flavour” (Belitz & Grosch, 1987). Los aromas dan un alto valor organoléptico al alimento a la vez que aportan el efecto de apetencia y apoyan al sistema digestivo. La calidad de un aroma, a menudo determina la aceptabilidad del alimento (Sulc, 1984). Los compuestos responsables de sabor son en general no volátiles a temperatura ambiente e interaccionan con los receptores gustativos existentes localizados en las papilas gustativas. El aroma típico de un alimento o bebida viene descrito por todas las sustancias volátiles presentes que es normalmente una mezcla de cientos de compuestos de un amplio espectro de estructuras moleculares, puntos de ebullición y solubilidades (por ejemplo ésteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, hidrocarburos, aminas, y mercaptanos) (Bomben et al., 1973).

La concentración más baja de un compuesto que puede ser percibida por su olor o sabor se conoce como concentración umbral. Las concentraciones umbral dependen de la presión de vapor del compuesto, la temperatura y la composición del medio. Por tanto son muy importantes, no sólo los métodos de determinación cuantitativa, sino el dictamen de los equipos de degustación.

Como sustancias aromáticas sólo se consideran los compuestos volátiles cuya concentración en el alimento es superior a su concentración umbral. Los constituyentes del aroma particularmente importantes son aquellos responsables del aroma característico del alimento, los llamados compuestos impacto. De acuerdo a la presencia de estos compuestos clave, los alimentos se pueden clasificar en 4 grupos que son recogidos en la Tabla 1.1.

Los tipos de aromas se pueden clasificar a su vez como:

1. Natural: Los aromas naturales se obtienen por procedimientos físicos, incluida la destilación y extracción por disolventes o por procedimientos enzimáticos o microbiológicos y por tanto, a partir de materias primas vegetales o animales.
2. Idéntico al natural (I.N.): La industria de los aromas aprendió a analizar las moléculas que configuran un aroma. Si se conoce la estructura química de un determinado aroma y se utiliza el material apropiado, puede ser obtenida por síntesis química o aislada por procesos químicos. De esta manera, se copia exactamente la estructura química de la molécula y se puede fabricar de forma industrial en una planta química. El resultado es un compuesto idéntico a la sustancia natural, ya sea de origen vegetal o animal, por lo que es imposible distinguir un aroma “natural” de uno “idéntico al natural” en lo que respecta al sabor y la estructura química.
3. Artificial: Tras analizar las moléculas que definen un sabor determinado, es posible modificar dichas moléculas a fin de reforzar y mejorar el sabor. Así, se obtiene de forma química una molécula que no es químicamente idéntica a la natural pero que tiene el aroma deseado.

Tabla 1.1. Grupos de alimentos por clasificación aromática. Compuestos aromáticos de diversas frutas.

Grupo 1: El aroma es determinado por un compuesto característico (“character impact compound”).	
Ejemplo:	
Plátano	Isopentilacetato
Pera	Trans-2-cis-4-decadienoato (metil-, etil- y ésteres superiores)
Uva (Concord)	Metilntranilato
Limón	Citral
Grupo 2: El aroma es determinado por unos pocos compuestos, uno de los cuales (“character impact compound”) puede infundir mayor carácter. Ejemplo:	
Manzana (Delicias)	Etil-2-metilbutirato, hexanal, trans-2-hexenal
Frambuesa	1-(p-hidroxifenil)-3-butanona, cis-3-hexen-1-ol, damascenona, α -ionona, β -ionona
Grupo 3: El aroma puede ser reproducido satisfactoriamente sólo con un número elevado de compuestos. En general falta un “character impact compound”. Ejemplo:	
Fruta de la pasión	Etilbutirato, etilhexanoato, hexilbutirato, hexilhexanoato
Melocotón	γ -lactona (C ₆ , C ₈ , C ₁₀), δ -lactona (C ₁₀), varios ésteres, alcoholes, ácidos, benzaldehídos
Grupo 4: El aroma no ha podido ser reproducido satisfactoriamente ni con una mezcla de numerosos compuestos. Ejemplo:	
Fresa	una lista de varios hidrocarburos, alcoholes, aldehídos y cetonas, ácidos, ésteres, compuestos de azufre, etc.

Las características generales del aroma de un alimento se pueden resumir como:

1. Los aromas producen una respuesta en el sentido olfativo del ser humano.
2. Están presentes en muy bajas concentraciones en los alimentos.
3. Son todos compuestos orgánicos, pero no están limitados a un grupo funcional específico.

Sin embargo los aromas de los alimentos forman una matriz muy compleja, cuyo comportamiento durante el procesado industrial del alimento es de muy difícil comprensión. Los compuestos aromáticos presentes en los alimentos tienen altos pesos moleculares comparados con el agua y tienen bajas presiones de vapor. Están formados por largas cadenas alquílicas que generan una fuerza repulsiva entre las moléculas de aromas y las de agua a su alrededor. Esta fuerza repulsiva se describe termodinámicamente mediante el coeficiente de actividad. La presión de vapor junto con el coeficiente de actividad determinan la volatilidad de un compuesto y por tanto su facilidad para escapar de un alimento.

Un área que está tomando cada vez más peso dentro de la industria alimentaria es la de los aditivos aromáticos. Éstos aditivos son sustancias que proveen de un particular olor a los alimentos o bebidas. Hay varias razones para emplear estos aditivos (Giese 1994):

1. Para crear un olor totalmente nuevo, como por ejemplo, en el caso de la Coca-Cola™, aunque esto no suele ser muy habitual.
2. Para potenciar o matizar los aromas que están ya presentes.
3. Para suplementar la pérdida de aromas debidas al procesado de los alimentos.
4. Para simular o reemplazar aromas que son demasiado caros o que no se pueden conseguir.
5. Para enmascarar olores no deseables.

Como aditivos que son, los aromas deben someterse a la legislación que los regula. Esta regulación es diferente en los distintos países, así por ejemplo, en EEUU, en Japón y en la

UE hay diferentes organismos que regulan las bases de la seguridad e higiene alimentarias y que dan lugar a diferentes documentos legislativos, y sustancias aprobadas (Barret et al., 2005).

En Europa los aditivos alimenticios están regulados por el Parlamento Europeo y la Directiva del Consejo 89/107/CEE del 21 de Diciembre de 1988 relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros sobre los aditivos alimentarios autorizados en los productos alimenticios destinados al consumo humano. Según esta Directiva, la seguridad de los aditivos alimenticios permitidos se debe evaluar por el Comité Científico Europeo de Alimentación (European Scientific Committee for Food, SFC) según los criterios listados en el Anexo de dicha Directiva (Goodburn, 2001). Dentro de esta Directiva se adoptan otras específicas que incluyen listas de aditivos autorizados y condiciones para su uso, que son la Directiva 94/35/CE de Junio de 1994 relativa a edulcorantes, la Directiva 94/36/CE de Junio de 1994 relativa a los colorantes y la Directiva 95/2/CE de Febrero de 1995 que regula aditivos alimentarios distintos de colorantes y edulcorantes. Desde 1988 se han hecho considerables enmiendas y adaptaciones de la Directiva 89/107/CEE. Desde la aprobación de todas estas Directivas, todos los países miembros se rigen por las mismas reglas en este aspecto.

La principal legislación europea acerca de la información que debe incluirse en las etiquetas se conoce como la Directiva Europea relativa a los aromas (88/388/CEE). Junto con la Directiva 91/71, estas normativas europeas establecen conjuntamente la definición de aroma, las normas generales de uso y los niveles máximos permitidos.

A diferencia de los Estados Unidos, donde los aromas se clasifican siempre como naturales o artificiales, la ley europea sólo requiere el uso de la palabra “aroma”. Si la sustancia es natural, la etiqueta precisará “aroma natural” o especificará el tipo. Si es idéntica a la natural o artificial, entonces la etiqueta indicará simplemente “aroma”.

La UE dispone de un registro de todos los aromas que se utilizan en su territorio. Actualmente se realizan mayores esfuerzos para evaluar todas las sustancias según

criterios de seguridad y elaborar una única lista positiva (o autorizada). El propósito de esta lista de ámbito europeo es acabar con la situación actual, en la que algunos aromas artificiales seguros son aceptados en algunos estados miembros y en otros, no.

Los alimentos se pueden clasificar como productos dependientes de los aromas e independientes de los aromas. Los alimentos dependientes de los aromas no pueden existir sin la aplicación de aromatizantes durante su fabricación como son el caso de los caramelos, gelatinas, postres, y bebidas carbonatadas. Los alimentos independientes de los aromas son aquellos que pueden ser desarrollados sin aromas, como las galletas, los cereales, o las nueces, o alimentos en los que los aditivos aromáticos están prohibidos (salvo que el alimento cambie de identidad) como sucede con la leche o la mantequilla. Entre algunos de los productos a los que se puede aplicar aromatizantes se encuentran:

1. *Alimentos "Light" o de bajo contenido en grasa:* la grasa de los alimentos actúa como portador de los aromas y juega un papel muy importante en la liberación de los mismos. Los aditivos aromáticos de estos productos contienen una mezcla de compuestos que contienen componentes lipo- e hidro-fílicos que influirán en el carácter, impacto y equilibrio de cada aroma.
2. *Bebidas:* La tendencia actual en las bebidas es hacia productos con sabores naturales de fruta y a bebidas de café y té con otros sabores combinados, lo que se conocen como bebidas de nueva generación. Estos aromas deben proceder, pues, de fuentes naturales.
3. *Productos lácteos:* los productos lácteos que son típicamente aromatizados son los yogures, helados y postres congelados.

Para la aromatización de los alimentos se emplean concentrados aromáticos, esencias, extractos y compuestos individuales (Belitz & Grosch, 1987; Barret et al., 2005). Los compuestos aromáticos pueden tener procedencia natural o artificial. Aproximadamente el 75% de los aromas utilizados son de origen vegetal bajo la forma de aceites esenciales, extractos y destilados. El resto son sintéticos tanto existentes como no existentes en los

productos naturales (aunque sólo un 1% de los aromas sintéticos corresponden a este tipo).

A pesar de que se han identificado gran número de compuestos aromáticos en los alimentos, los factores económicos sólo han permitido sintetizar un número limitado de los mismos a escala industrial. Los requerimientos de pureza impuestos a las sustancias aromáticas sintéticas son muy altos. Las fases de purificación utilizadas son necesarias tanto para cumplir los estrictos requerimientos legales (es decir, que sean sanos e inocuos para la salud sin ninguna duda) como para eliminar compuestos aromáticos contaminantes no deseables.

Una vez obtenidos estos compuestos aromáticos, se pueden formular mezclas de varios componentes, abarcando desde unos pocos hasta cientos, formados tanto por aromas sintéticos, como extractos, aceites esenciales, destilados, disolventes, etcétera (Barret, et al. 2005). Esta mezcla se puede concentrar, diluir con disolventes, o unirla a portadores como por ejemplo lípidos, grasas, ceras y etanol (Sulc, 1984). Estos aromas se comercializan para su uso en las industrias alimentaria, del tabaco, cosmética y farmacia. Habitualmente, estas mezclas aromáticas se crean a gusto del consumidor para una aplicación específica.

La obtención de aromas naturales de calidad es por tanto de alta importancia en la industria alimentaria. Durante el procesado de zumos de fruta concentrados los aromas de fruta son separados y recuperados en un concentrado. Esta es una valiosa fuente de aromas naturales y las plantas de producción de zumos de frutas están cada vez más interesadas en la producción, utilización y venta de estos concentrados de aromas (Sulc, 1984). Sin embargo, la actual etapa de recuperación y concentración de aromas, que se realiza mediante destilación, requiere un alto consumo energético y devalúa la calidad del concentrado aromático. Se hace por tanto necesaria la búsqueda de nuevas tecnologías de separación y recuperación de aromas que no dañen el concentrado aromático.

A continuación se pasará a describir más en detalle el procesado que se emplea en la actualidad para la fabricación de zumos concentrados y la etapa de recuperación de aromas.

1. Proceso industrial de obtención de zumos de fruta concentrados

Los zumos representan un segmento muy importante en el global del procesado de la industria de la fruta, debido sobre todo a sus beneficiosos atributos para la salud. La evolución que se está llevando a cabo en la actualidad en la industria de los zumos, como por ejemplo la aparición de nuevos aromas, sabores, zumos fortalecidos, entre otros, hacen que sea un interesante sector a tener en cuenta.

Los zumos concentrados presentan la ventaja de que se reduce el volumen del producto de forma importante, facilitando así el transporte y reduciendo el espacio empleado para el almacenamiento, lo que supone un abaratamiento de los costes (Barret, et al., 2005; Bielig & Gunding, 1985; Bomben et al., 1973; Sulc, 1984). Además, la alta concentración de azúcar hace que la actividad microbiológica sea muy baja, alargando el tiempo de almacenamiento sin necesidad de refrigeración.

La representación general del proceso industrial de zumos de fruta concentrados se muestra en la Figura 1.1. Este diagrama es común en el procesado de la mayor parte de las frutas, como manzana, pera, melocotón, nectarina, albaricoque, fresa, uva, etc. En el caso de frutas con hueso, es necesario un paso de deshuesado. Para el caso de los cítricos, como la naranja o la mandarina, los pasos de preparación y extracción del zumo son algo diferentes, aunque el proceso posterior de clarificado y concentrado es común.

La empresa Nufri (S.A.T N° 1596) ubicada en Lleida, España, ha facilitado el diagrama de flujo del procesado de zumo concentrado, para el caso de las frutas no cítricas tratadas en dicha planta, presentado en la Figura 1.2.

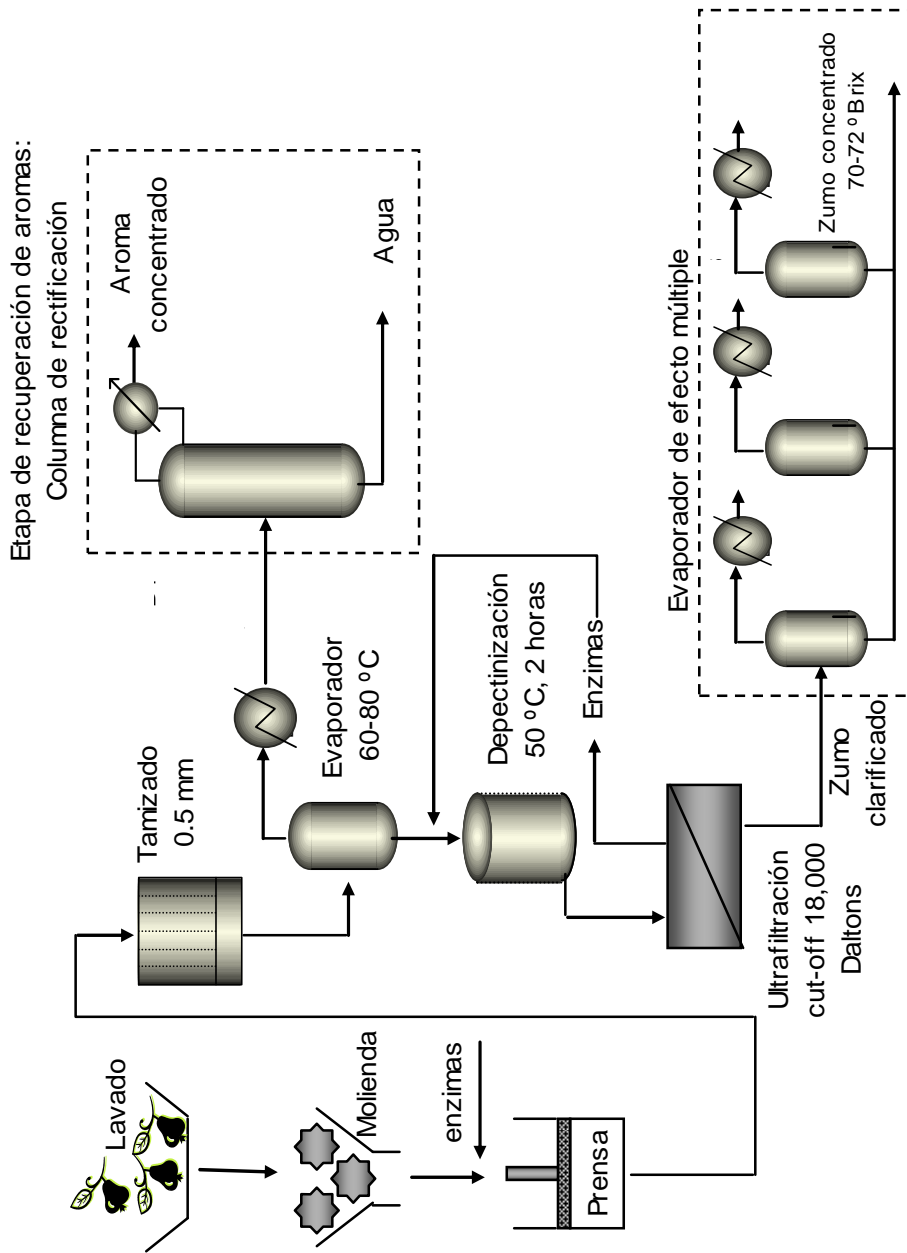


Figura 1.1. Esquema del proceso de obtención de zumo de frutas concentrado.

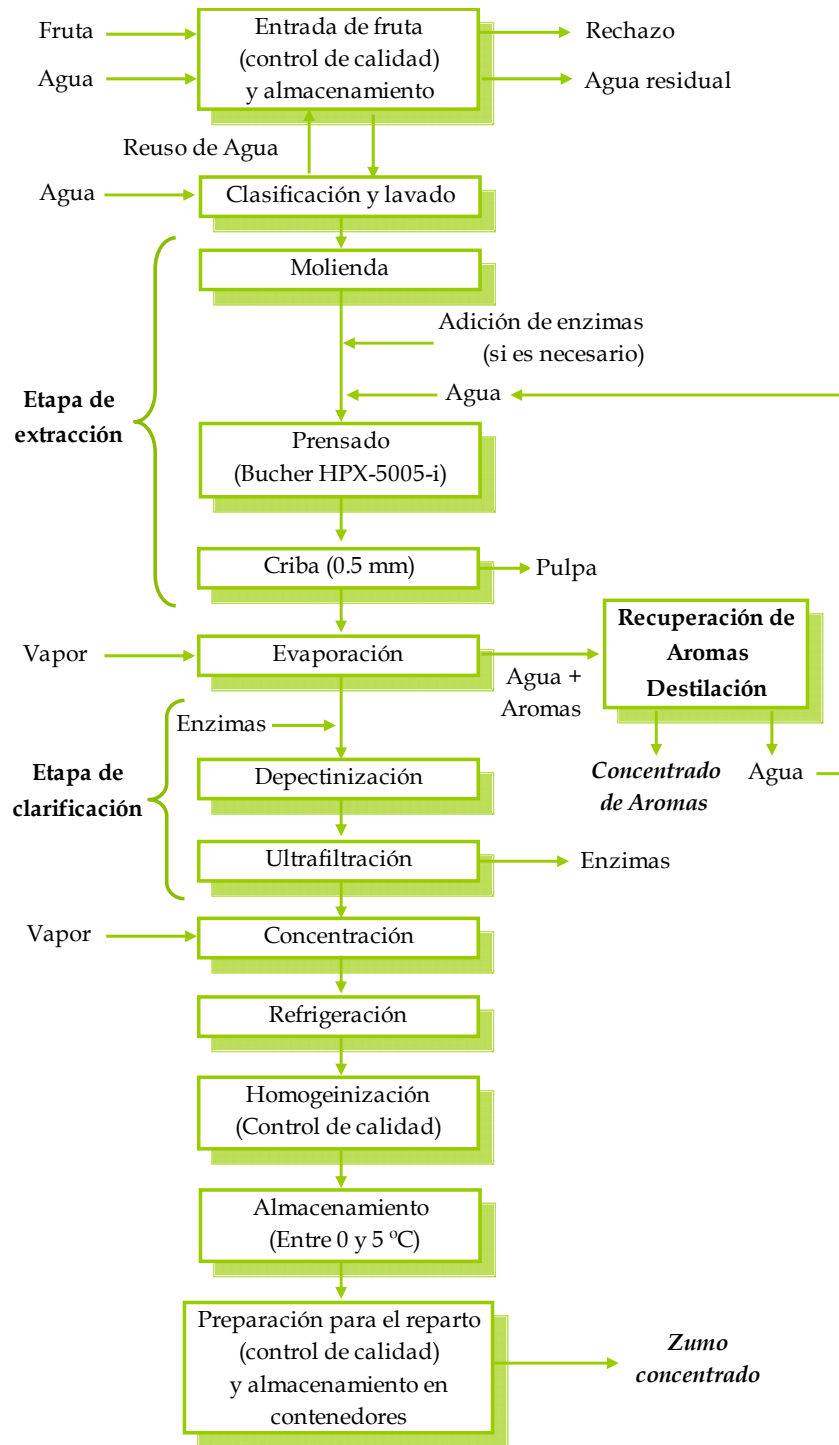


Figura 1.2. Diagrama de flujo del procesado de la pera para la obtención del zumo concentrado.

La fruta llega en contenedores o a granel, y antes de descargar la mercancía se lleva a cabo un primer **control de calidad** para comprobar que la fruta que se va a procesar tiene las características requeridas acorde a los estándares de calidad. Se **descarga** y **clasifica** en silos diferenciados y separados para evitar que distintas calidades se vean entremezcladas, además se eliminan objetos extraños que hayan podido venir con la fruta, Figura 1.3, así como aquella que no se encuentre en buen estado.



Figura 1.3. Proceso de selección de fruta en Nufri (Lleida).

La fruta restante sigue un proceso de **lavado** con agua a alta presión para eliminar ramas, hojarasca, arena, etc. Una vez limpia, se somete a un **triturado** y posterior **prensado** para la obtención de la pulpa. Se emplean molinos y prensas tipo “Bucher”, y la masa obtenida tras estos procedimientos pasa una **criba** con tamices de 0.5 mm de luz de malla.

Los siguientes pasos se llevan a cabo para extraer el **concentrado del aroma**: Se calienta el zumo obtenido tras el proceso de criba a temperaturas entre 85- 90°C, o bien se reduce el pH, obteniendo de esta forma una polimerización entre los polifenoles y las proteínas y consiguiendo además que mejore la estabilidad de los concentrados, es decir, la disminución de la turbidez. Luego se somete al zumo a una expansión a vacío, forzando una evaporación en la que las sustancias aromáticas, debido a su alta volatilidad, son fácilmente extraídas. La fracción de evaporado resultante, conteniendo la fracción

aromática, se recoge y se lleva a una columna de platos, donde se produce una destilación con rectificación.

El zumo procedente de la etapa previa de evaporación se enfría hasta 50°C y después, se añaden las enzimas necesarias para evitar que contenga restos de almidón o pectinas. El tiempo necesario para que la depectinización sea efectiva es de unas dos horas y las enzimas empleadas son, en este caso, no-GMO pectinasas y amilasas.

El zumo tratado enzimáticamente es filtrado mediante membranas de ultrafiltración (Equipos Bucher con cut-off de 18000 Da, >686 m² de área de membrana y posteriormente una membrana cerámica de SFEC con 125 m² de área y un cut-off de 40000 Da), asegurando que el producto posee total esterilidad y estabilidad. Por último, el zumo pasa por una etapa final de concentración mediante evaporación múltiple hasta alcanzar la concentración de azúcares (°Brix) deseada, y posteriormente se enfría hasta una temperatura inferior a los 5°C.

En la Figura 1.4 se puede observar una imagen de las distintas partes del proceso de producción del zumo concentrado en la industria Nufri (Lleida): prensas tipo “Bucher”, tanques de tratamiento enzimático, módulos de ultrafiltración y evaporadores de efecto múltiple.

El concentrado de zumo se mantiene en recipientes cerrados de almacenamiento intermedio (*buffer tank*), Figura 1.5, hasta que se completa la producción, se **homogeneiza** y entonces, se toma una muestra que será clasificada en función de su **calidad** en el tanque correspondiente. Así permanecerá **almacenada** hasta que sea necesaria su preparación para ser sacada al mercado.

En función de las características requeridas por el cliente, se prepara el producto final y se pasa el correspondiente **control de calidad**.

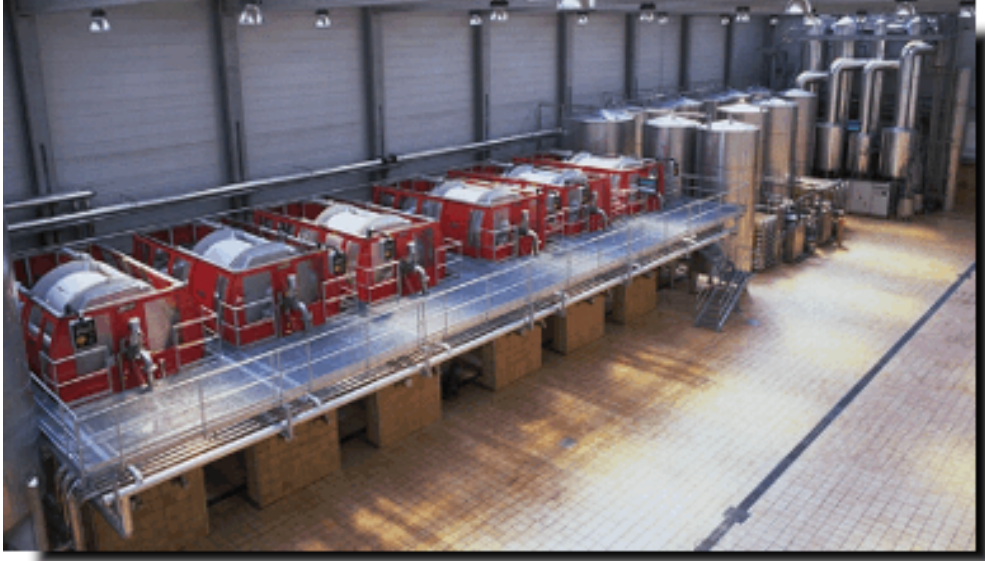


Figura 1.4. Fotografía de los equipos de producción de zumo concentrado en Nufri (Lleida).

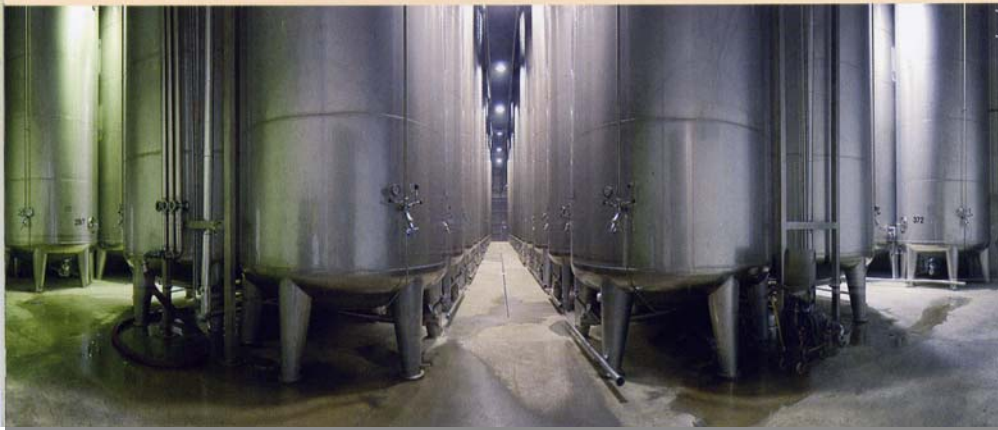


Figura 1.5. Tanques de almacenamiento intermedio del producto en Nufri (Lleida).

Un punto crítico durante este proceso es la etapa de concentración en donde se retira agua de los zumos para incrementar su contenido en sólidos en suspensión. Hay tres tipos principales de métodos de concentración de zumos de frutas (Rao, 1989; Sulc, 1984): evaporación, ósmosis inversa y congelación.

El proceso de concentrado mediante evaporación conlleva una pérdida sustancial no sólo del agua, sino de los componentes volátiles constituyentes del aroma del zumo, mientras

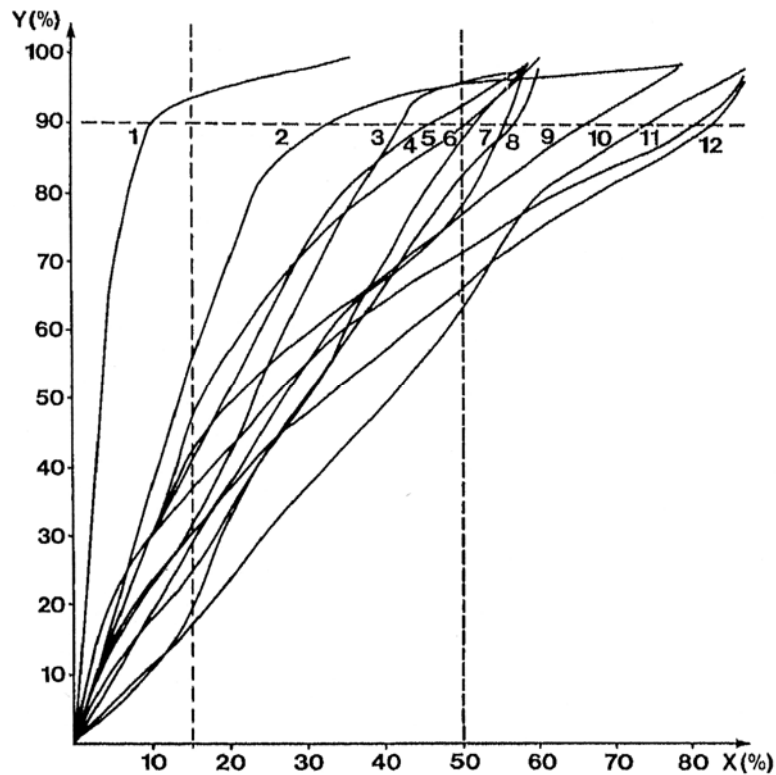
que con los métodos de ósmosis inversa y cristalización, los aromas son preservados, parcial y totalmente respectivamente, en el zumo concentrado (Bomben et al., 1973; Sulc, 1984). Sin embargo, debido a la alta presión osmótica existente en los zumos y el importante efecto del fenómeno de polarización por concentración que tiene lugar durante esta operación, el grado de concentración que se puede alcanzar es muy bajo y por lo tanto no es aplicable en la industria (Sulc, 1984). De la misma forma, aunque la calidad aromática del zumo concentrado mediante cristalización es muy alta, los altos costes energéticos para reducir la temperatura y la separación mecánica necesaria posteriormente, hacen que este método de concentración sea excesivamente caro y su uso no es justificable en la industria (Bielig & Gunding, 1985).

Por tanto en la actualidad, el método de concentración de zumos que se emplea en la industria es el de evaporación. Para reducir el daño térmico a los zumos y aromas, se emplean evaporadores de película que operan a vacío, permitiendo así trabajar a temperaturas lo más bajas posible y empleando tiempos de retención del zumo cortos.

Teniendo en consideración que los aromas de las frutas son mezclas de compuestos fácil y difícilmente volatilizables donde los componentes individuales del aroma difieren en su solubilidad, peso molecular y estructura molecular, punto de ebullición, el potencial de formación de azeótropos y sobre todo, volatilidad relativa, la complejidad de la separación de aromas es diferente completamente por tipo de fruta y aroma de fruta. Esto significa que la eficiencia de una planta de separación de sustancias aromáticas es diferente para cada zumo de fruta. Así, para cada tipo de zumo de fruta, se necesita un grado de evaporación distinto y diferentes condiciones de operación para asegurar que la separación de los componentes del aroma es tan completa como es posible. En la Figura 1.6 se muestra la eficiencia de separación de aroma total mediante evaporación a vacío para una variedad de zumos de frutas (Sulc, 1984).

En la actualidad la industria trabaja con grados de evaporación de zumo de un 50%. Según la Figura 1.6, se puede obtener grados de separación de aromas desde un 60-70 %

para aromas considerados como muy poco volátiles como por ejemplo el zumo de frambuesa, de zarzamora y fresa pasando por un 75-82 % para aquellos considerados como poco volátiles (por ejemplo el zumo de albaricoque, de membrillo y de melocotón), un 90-95 % para los que se clasifican como de alta-media volatilidad entre los que se incluyen el zumo de ciruela, de uva, grosella negra, pera y cereza y por último hasta un 100 % para el zumo de manzana, que es clasificado como de aroma altamente volátil, puesto que sólo con un 15 % de evaporación se conseguiría la separación de aroma necesaria. Así, se puede concluir, que este método de separación es bastante adecuado para casi todos los zumos, aunque la calidad del concentrado aromático de los zumos considerados como muy poco volátiles es bastante limitada.



Curvas de separación o evaporación de aromas de los zumos de:
 1= manzana; 2= ciruela; 3= uva; 4= grosella negra; 5= pera; 6= cereza; 7= albaricoque; 8= membrillo;
 9= melocotón; 10= frambuesa; 11= zarzamora; 12= fresa.

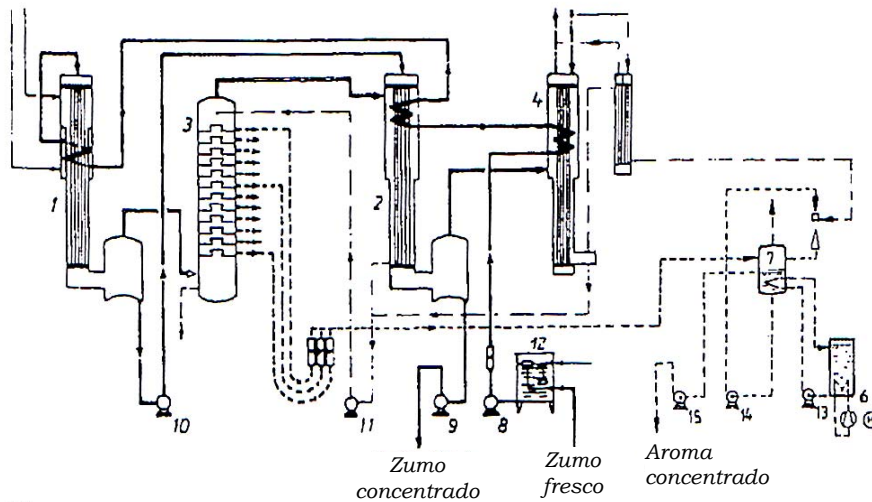
Figura 1.6. Eficiencia de separación de aroma total mediante evaporación a vacío para diferentes zumos de frutas (Sulc, 1984). Donde: Y (%)=separación (evaporación) de aroma total en %; X (%)= grado de evaporación del zumo en %.

1.1. Etapa convencional de recuperación de aromas

El proceso de recuperación de aromas implica dos etapas básicas: la separación de los aromas del zumo y una posterior concentración de la corriente acuosa que contiene los aromas diluidos (Bomben et al., 1973; Sulc, 1984). Debido a que la evaporación es el método más habitual para concentrar zumos, éste es el método más empleado para separar los aromas.

La corriente acuosa diluida de aromas que resulta de la etapa de evaporación es concentrada mediante una columna de destilación de platos. Trabajar con destilación a vacío supone la ventaja de que ciertas mezclas azeotrópicas de aromas se pueden romper, sin embargo, los aromas que son altamente volátiles se pueden perder por la bomba de vacío o se puede producir un fraccionamiento indeseable del aroma. Para la separación de los aromas de fruta a vacío se necesitan largas y caras columnas de rectificación y además, los equipos de condensación, lavado de gases y concentración de aromas con enfriamiento en multi-etapas deben ser grandes también. Por tanto, las plantas de recuperación de aromas que trabajan a vacío son más caras que las plantas que trabajan a presión atmosférica.

Un compromiso óptimo entre el rendimiento y la calidad del aroma y la economía es trabajar con plantas de recuperación de aromas combinadas, es decir, trabajar con evaporación a vacío, y con rectificación a presión atmosférica empleando columnas de platos de burbuja y trabajando en contra-corriente. En la Figura 1.7 se muestra un esquema de una planta combinada de recuperación de aromas en dos etapas (2 evaporadores) para explicar el funcionamiento teórico.



1=Evaporador de película descendente I; 2= Evaporador de película descendente II; 3= columna de rectificación de 12 platos burbuja; 4= condensador; 5= bomba de chorro de líquido (generación de vacío y lavado de gases); 6= producción de agua fría; 7= enfriamiento de aroma; 8, 9, 10= bombas de zumo; 11= bomba para el condensado que contiene el aroma; 12= recipiente de zumo fresco; 13= bomba de agua fría; 14= bomba de líquido de lavado; 15= bomba de concentrado de aroma.

Figura 1.7. Diagrama de una planta combinada de recuperación de aromas con columna de platos burbuja (Sulc, 1984).

A través de la bomba de zumo (8) se conduce el zumo de fruta fresco desde el recipiente de zumo (12) a través del condensador (4), calentando la sección de los evaporadores de película descendente tanto el segundo (2) como el primero (1), y precalentando el zumo hasta la temperatura requerida. Este zumo precalentado es concentrado en dos etapas mediante los evaporadores I y II y el concentrado obtenido se descarga continuamente a través de la bomba de zumo (9).

Los vapores enriquecidos de aroma obtenidos a partir de la evaporación en un 50%, se introducen en la parte inferior de la columna de rectificación (3) donde se separan mediante destilación en contra-corriente entre el concentrado de aroma y el agua recondensada. La fracción más ligera del aroma sale a través de la cabeza de columna hacia la sección de calentamiento del segundo evaporador (2) donde es condensado y cede su calor al zumo que se evapora y concentra.

La bomba (11) alimenta de nuevo el aroma condensado como reflujo en cabeza de columna para enriquecerla con aromas y enfriar esta parte superior de la columna.

De cada plato de la columna se puede obtener diferentes fracciones de aromas. Los aromas más ligeros se obtienen de los platos en cabeza (plato número 12), la fracción media de aromas del medio de la columna (plato número 7) y la fracción más pesada de aromas se retira de la parte baja de la columna (del primer plato).

La fracción líquida de aroma se lleva al enfriador de aromas (7) donde se enfría a 2-10°C. Los gases inertes (O₂, N₂, CO₂, etc.) que van con los compuestos aromáticos se enfrían primero y luego se lavan con aromas fríos en una bomba de chorro de líquido (5) para recuperar los aromas.

Como en todo proceso de destilación con rectificación, los componentes altamente volátiles se enriquecen en la fase vapor y los poco volátiles se enriquecen en la fase líquida. Si se alcanza el equilibrio, los componentes poco volátiles se mueven hacia los fondos de la columna mientras que los volátiles se mueven hacia arriba. Así pues, en la columna se separan la porción de agua junto con los componentes poco volátiles de los componentes volátiles que son enriquecidos junto con los gases no condensables.

Para enriquecer los aromas se emplea una elevada fracción de reflujo. Durante las primeras 1-2 horas de operación se trabaja con reflujo total del concentrado de aroma. Cuando se alcanza una concentración de unos 100-200 *folds*, se regula el reflujo de forma que se recoge 1 L de concentrado de aroma por cada 100 L de concentrado de zumo fresco que se introduce.

Si este concentrado aromático está protegido contra la luz, se puede almacenar a 2°C. La luz, el contenido de O₂ y la presencia de metales pesados pueden provocar cambios químicos en el concentrado aromático.

En la rectificación a presión atmosférica se emplean principalmente columnas de platos que varían ampliamente en su eficiencia. Una separación con éxito de aromas muy y poco volátiles mediante rectificación se determina principalmente por las propiedades termodinámicas de los componentes a la vez que por las propiedades termodinámicas de la mezcla de aromas, como son las presiones parciales, el punto de ebullición y la volatilidad relativa tanto de los compuestos individuales como del aroma total. Algunos valores de volatilidades relativas se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Volatilidades relativas, α_{eff} , del aroma total de distintos zumos de frutas analizados (Sulc, 1984).

Tipo de zumo de fruta	Grado de evaporación del zumo, X (%)	Volatilidad relativa del aroma total, α_{eff}
Zumo de manzana	10	21.90
Zumo de ciruela	32	5.97
Zumo de uva	42	4.23
Zumo de grosella negra	45	3.85
Zumo de pera	50	3.32
Zumo de cereza	52	3.24
Zumos de albaricoque	55	2.88
Zumo de membrillo	56	3.80
Zumo de melocotón	65	2.19
Zumo de frambuesa	73	1.76
Zumo de zarzamora	80	1.43
Zumo de fresa	82	1.34

Ya que las volatilidades relativas de los aromas de frutas son tan diferentes de un zumo a otro, la columna de rectificación tendrá diferente eficiencia, ya que normalmente se diseña para concentrar los aromas de una determinada fruta de forma eficiente y habitualmente es la manzana.

Junto con esta falta de eficiencia global para todos los zumos de frutas concentrados, otros problemas importantes en las columnas de rectificación son, como ya se han mencionado previamente, por un lado, las altas temperaturas a las que es necesaria llevar a cabo la rectificación, que puesto que no se trata de una operación a vacío, suele rondar los 100-105°C y causa daños en los aromas, y por otro las pérdidas de los aromas menos volátiles

por fondos de columna. Además, otro punto a tener en cuenta es el hecho de que la rectificación es una operación que requiere un consumo energético alto.

Es por tanto, un punto importante, investigar nuevas tecnologías que puedan servir para sustituir esta operación de rectificación por otras que empleen temperaturas menos agresivas, que recuperen con eficiencia compuestos de menor volatilidad y que puedan ser aplicadas en un mayor rango de zumos de frutas.

2. Alternativas a la destilación. Estudio de antecedentes

Para evitar los problemas que la rectificación ocasiona, se están llevando a cabo importantes esfuerzos en el estudio e investigación de nuevas técnicas de separación para recuperar y concentrar los compuestos aromáticos procedentes del procesado de zumos concentrados. En la literatura hay trabajos que presentan algunas alternativas viables para la sustitución de la destilación por otras tecnologías. Así por ejemplo Bomben et al., (1973) proponen tecnologías tales como la desorción con gas, extracción líquido-líquido y adsorción, y Karlsson & Trägårdh (1997) indican la posibilidad de aplicar técnicas basadas en inyección de gases, adsorción, extracción con fluidos supercríticos y pervaporación.

En general, los procesos de separación de mezclas fluidas se clasifican en dos categorías mostradas en la Figura 1.9 (Brüschke, 1995):

1. Separación mediante equilibrio
2. Separación por diferencias de velocidad de transporte

Los procesos de separación más comunes empleados a escala industrial son los basados en la distribución de equilibrio, cuyo principio de separación se muestra en la Figura 1.8 (a). En estos procesos una fase I se pone en contacto con una fase II. Después de cierto tiempo se establece un estado de equilibrio entre las dos fases, es decir se alcanza una misma temperatura y un mismo potencial químico entre ambas fases. Ejemplos de este tipo de

procesos son la evaporación, la destilación, la extracción líquido-líquido convencional, la adsorción, la absorción, etc.

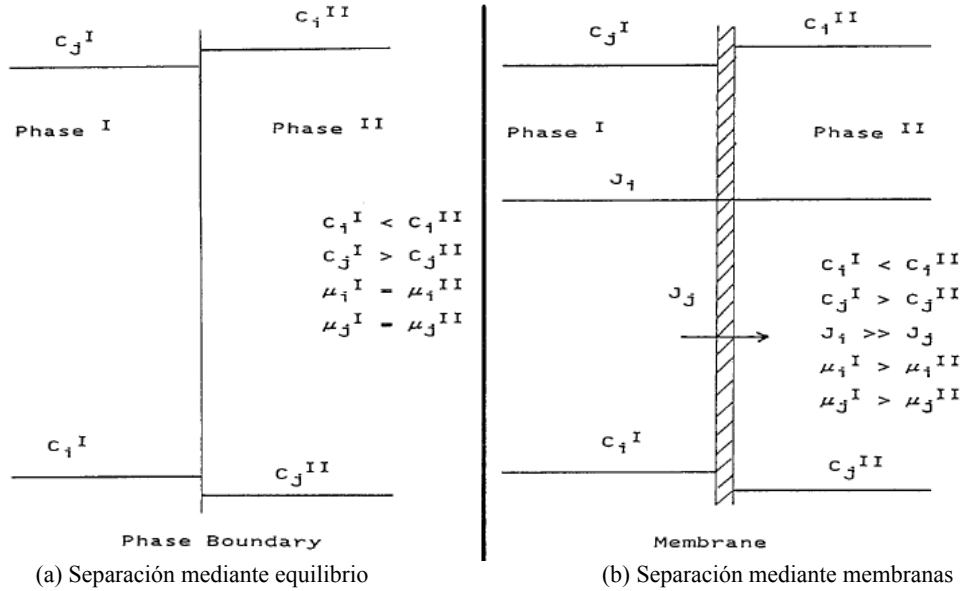


Figura 1.8. Procesos de separación.

Si la separación se lleva a cabo mediante diferencia de velocidad de transporte se requiere de un medio de separación, esto es, una membrana, que impida el contacto entre las dos fases, Figura 1.8 (b). El gradiente impulsor que se aplique, bien un gradiente de presión, de concentración, de temperatura, etc., se debe mantener a través de la membrana, para lo cual, el componente que pase al otro lado de la membrana debe ser retirado continuamente. Gracias a este gradiente impulsor, los componentes de la mezcla se separan pasando desde el lado de la membrana en la que poseen un mayor potencial químico hacia el lado de menor potencial químico. La separación entre los diferentes componentes se debe a diferencias en la velocidad de transporte.

En los procesos de separación de membranas, la corriente de alimentación se divide en dos corrientes, el retenido y el permeado (Figura 1.9):

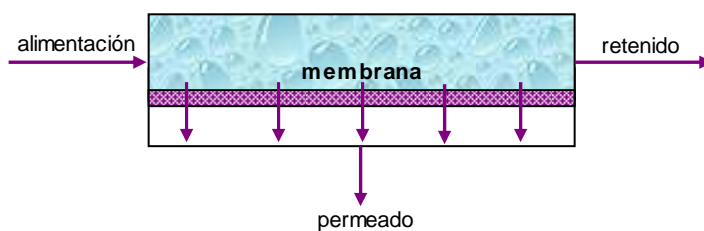


Figure 1.9. Representación esquemática de un proceso de separación de membranas.

Los procesos de separación con membranas son una tecnología en continua evolución y debido a su carácter multidisciplinar se puede emplear para un amplio número de procesos de separación. Sin embargo, la comparación entre los diferentes procesos de separación es complicada. Los beneficios de la tecnología de membrana se puede resumir en los siguientes (Mulder, 1996):

1. La separación se puede llevar a cabo continuamente
2. El consumo de energía es generalmente bajo
3. Los procesos de membrana se pueden combinar fácilmente con otros procesos de separación
4. La separación se puede llevar a cabo bajo condiciones suaves de operación
5. Se puede cambiar de escala con facilidad debido a su carácter modular
6. Las propiedades de la membrana son variables y pueden ser ajustadas
7. No se requiere aditivos

Se debe mencionar las siguientes desventajas (Mulder, 1996):

1. Fenómenos de polarización por concentración/ ensuciamiento o “fouling” de la membrana
2. El periodo de vida de la membrana puede ser bajo
3. Generalmente la selectividad es baja

Algunos de los procesos de separación basados en el equilibrio que han sido estudiados con aplicación a la concentración de aromas contenidos en corrientes acuosas son la

desorción con gas, la extracción líquido-líquido y la adsorción (Bomben et al., 1973; Karlsson & Trägårdh, 1997).

Más recientemente, las propiedades de los procesos con membranas, han supuesto que estas tecnologías se hayan considerado como prometedoras para su aplicación en la recuperación y concentración de compuestos aromáticos (Pereira et al., 2006). Entre los procesos más habituales de recuperación de aromas mediante tecnologías de membrana se encuentran la pervaporación (Pereira et al., 2006) y los procesos de destilación con membranas (Viladomat et al., 2006a), entre otros. La extracción líquido-líquido basada en membranas (Baudot et al., 2001), es una tecnología basada en el equilibrio que aprovecha ciertas cualidades de los contactores de membrana para incrementar su área de contacto y reducir los problemas de separación entre las fases, mejorando así el proceso convencional.

2.1. Procesos de separación basados en el equilibrio

2.1.1. Desorción con gas

La formación de un vapor/gas rico en compuestos aromáticos se puede obtener mediante la inyección de un gas inerte, como nitrógeno o aire, en la corriente de salida del evaporador. Esta tecnología, aunque sólo es muy empleada en química analítica y preparativa (Poll, 1983), puede ser empleada en plantas de recuperación de aromas (Bomben et al., 1973).

La unidad de inyección de gas tiene que facilitar el buen contacto entre la fase líquida y el gas de arrastre. Esta unidad debe ir seguida de un sistema de condensación de alta eficiencia que trabaje a temperaturas muy bajas para recuperar los aromas del gas de arrastre. Un sistema de estas características fue empleado para la recuperación de aromas de café molido (Ghodsizadeh, 1986). En el condensador se utilizó nitrógeno líquido a -196 °C y se sugirió adecuado tener un substrato sólido en la zona de contacto entre el gas

portador y el líquido criogénico para facilitar la condensación de los aromas sobre la superficie de dicho substrato. El gas de arrastre empleado será uno con un punto de ebullición igual o inferior al del líquido criogénico de forma que no condense junto con los aromas. En ocasiones se suele emplear como protección un equipo lavador de los gases portadores antes de que sean venteados (Smith & Cornwell, 1963) que incluso puede llegar a sustituir completamente el sistema de condensación criogénico.

Más recientemente, se ha planteado a nivel de laboratorio un sistema híbrido de arrastre de gas y permeación de gases para mejorar el sistema de recuperación de aromas (Ribeiro et al., 2004). Un esquema del equipo experimental empleado se muestra en la Figura 1.10. Se emplea un sistema en serie de cuatro condensadores en serie con diferente temperatura en cada uno de forma que se pueda fraccionar los compuestos de menos a más volátiles.

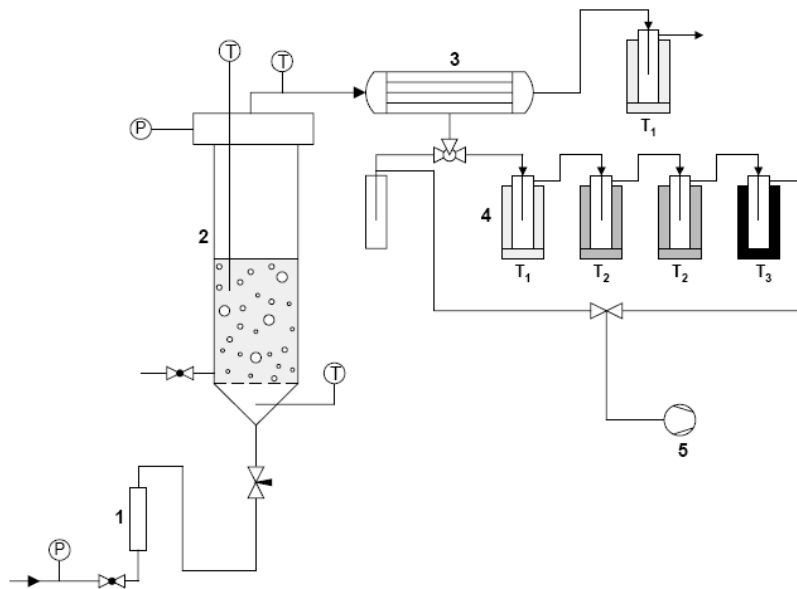


Figure 1.10. Equipo experimental combinado de gas-stripping y permeación de gases: (1) rotámetro, (2) columna de burbujas, (3) módulo de membranas de fibras huecas, (4) trampas frías, (5) bomba de vacío.

La dificultad de condensar aromas en bajas concentraciones contenidos en un gas inerte se puede usar para enriquecer los aromas de una corriente de vapor de agua mediante la inyección de un gas inerte seguido de una condensación parcial. En la condensación parcial el gas inerte induce una mayor retención de los aromas en la fase vapor en comparación con la condensación tradicional. Un ejemplo de planta comercial en la que se emplea una combinación de destilación/gas stripping/condensación parcial es la Tetra Alvac CS (Tetra Pak, 1995), Figura 1.11. La corriente líquida que contiene los aromas se alimenta por cabeza de la columna de destilación. A medida que la alimentación líquida va cayendo, interacciona con el gas de salida o de arrastre que es recirculado y con los vapores que se producen en el rehervidor situado en el fondo de la columna. Por otro lado, la fracción vapor, enriquecida en aromas, se lleva a un condensador parcial. La fracción líquida se recircula a lo alto de la columna como reflujo y los vapores se alimentan a un segundo condensador parcial, donde de nuevo la fracción líquida se retorna a la columna, pero en este caso, los vapores se llevan a una bomba de vacío de anillo líquido. Los aromas quedan retenidos en este anillo líquido y se origina una mezcla líquido-gas. El líquido formado en esta bomba de vacío es el concentrado de aromas que es separado de la fracción gas que contiene algunos aromas y el gas de arrastre. Esta fracción gaseosa se lleva a un scrubber y se enfría. Parte del líquido se añade al concentrado aromático y otra parte se recircula a lo alto del scrubber.

Un punto importante que se debe tener en cuenta es que si los aromas son sensibles a la oxidación, se debe emplear un gas de arrastre diferente al aire, que suele ser el más habitual (Karlsson & Trägårdh, 1997).

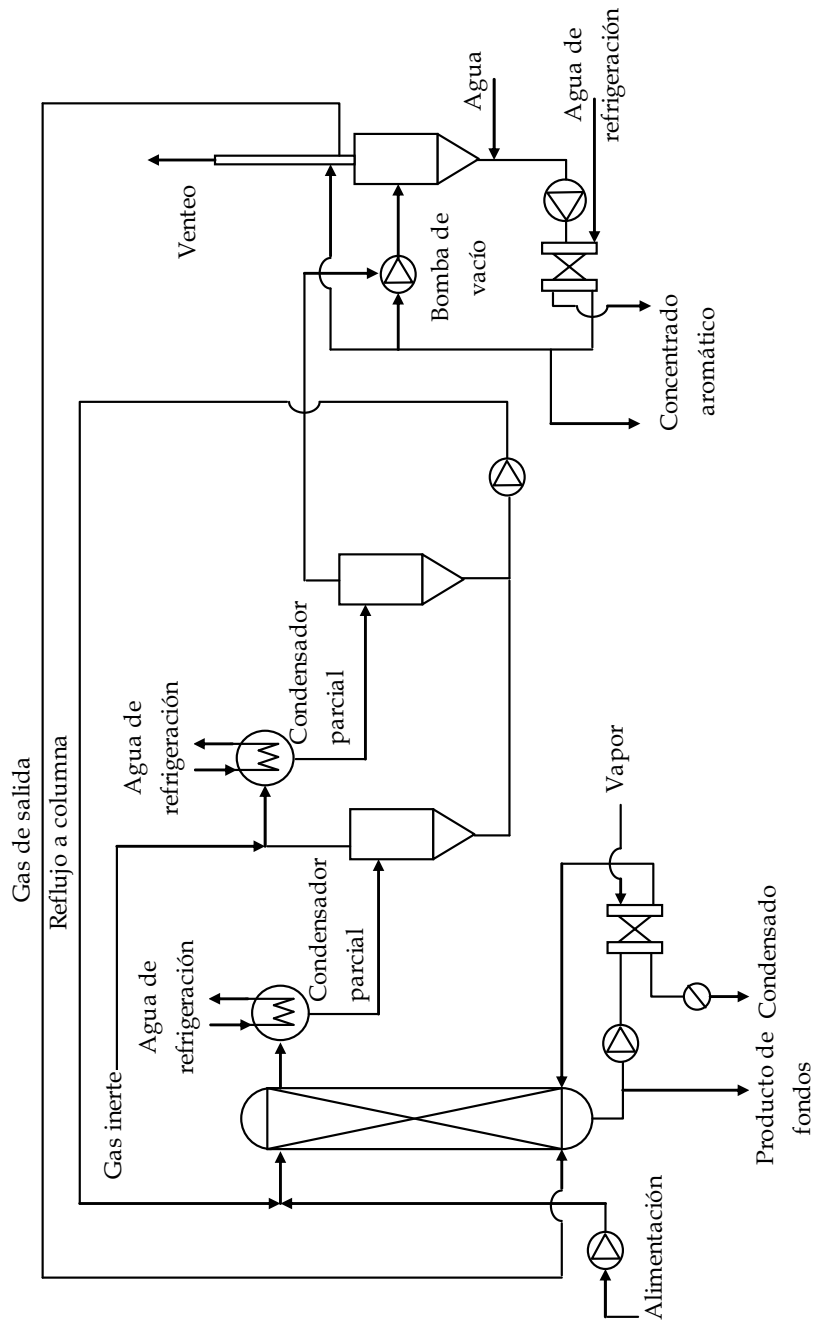


Figura 1.11. Diagrama de flujo de una planta comercial híbrida de recuperación de aromas (Tetra Pak, 1995).

2.1.2. Extracción líquido-líquido

En la operación de extracción líquido-líquido, un disolvente líquido se pone en contacto con la disolución aromática acuosa y los aromas se distribuyen entre las dos fases (Bomben et al., 1973; Karlsson & Trägårdh, 1997). En este proceso se distinguen tres pasos: mezcla de la fase alimentación y el extractante, la separación de las dos fases y la recuperación del extractante. El contacto se debe realizar, bien en mezcladores de una sola etapa, es decir, tanques agitados y/o mezcladores de chorro incidente, o en equipos multietapas tales como las columnas de spray, columnas de plato perforadas, columnas empaquetadas y extractores centrífugos. Estos equipos convencionales, sin embargo, tienen muchas desventajas: la necesidad de dispersión y coalescencia, problemas de emulsificación, inundaciones y límites de carga en equipos en continuo a contracorriente, la necesidad de una diferencia de densidad entre fases y los altos costes de mantenimiento de los aparatos de centrifugación (Gabelman & Hwang, 1999; Baudot et al., 2001). El extractante deber ser altamente selectivo hacia los aromas de forma que se favorezca su distribución sobre el disolvente. Además el extractante y la alimentación deben ser fases insolubles. El disolvente debería ser recuperable, no reactivo químicamente, no tóxico, no inflamable, fácil de manejar y almacenar y de bajo coste.

La extracción de aromas con disolventes orgánicos se aplica de forma estándar en la práctica de laboratorio para los estudios de análisis químico de aromas (Heinz et al., 1966; Pino et al., 1994; Schultz et al., 1967). Sin embargo su empleo en el procesado de alimentos no es tan habitual (Karlsson & Trägårdh, 1997) por la dificultad en la recuperación del aroma desde el extractante y las trazas del mismo que pueden quedar presentes en el concentrado aromático.

Debido a estos problemas, Schultz & Randall (1970) propusieron el uso de fluidos supercríticos como disolvente. La tecnología de fluidos supercríticos aprovecha las propiedades inherentes de un compuesto puro o de una mezcla a presión y temperaturas críticas o en sus proximidades (Palmer & Ting, 1995). En la extracción con fluidos supercríticos el disolvente, que bajo condiciones normales es un gas, se convierte en un

fluido supercrítico modificando la temperatura y la presión hasta superar la temperatura y presión críticas, Figura 1.12. El punto crítico que se muestra como ejemplo de forma sencilla en este diagrama de fases se encuentra en el final de la curva de vaporización, donde la fase líquida y vapor se combinan para formar una fase fluida homogénea. Más allá de este punto se encuentra la región de fluido supercrítico. Los fluidos supercríticos se caracterizan por tener altas densidades, bajas viscosidades y valores de difusividades intermedias entre las de los gases y los líquidos (Rizvi et al., 1986). Estas inusuales características hacen que los fluidos supercríticos posean unas buenas propiedades como disolventes. La solubilidad de un compuesto en un disolvente supercrítico depende no solo de la densidad del disolvente sino también de la afinidad fisico-química entre soluto y disolvente. Los compuestos disueltos pueden ser recuperados simplemente disminuyendo la presión y/o aumentando la temperatura, ya que ambos procedimientos hacen que se reduzca la densidad del fluido.

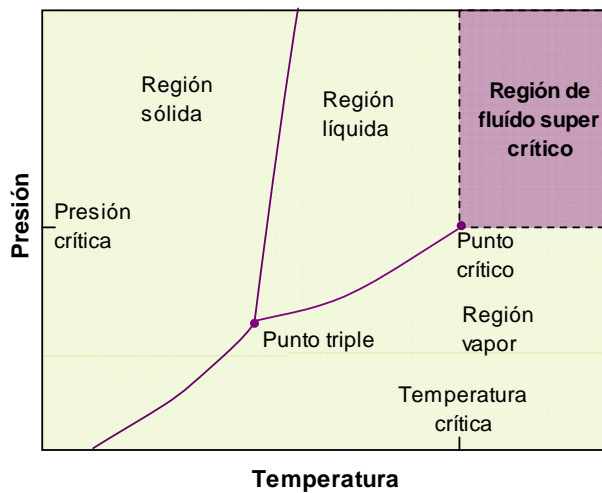


Figure 1.12. Diagrama de fases presión-temperatura para un compuesto puro.

En la Tabla 1.3 se recogen algunas referencias bibliográficas en las que se ha estudiado a escala de laboratorio la extracción con fluidos supercríticos como tecnología para recuperar aromas de matrices de alimentos vegetales.

Existen algunas plantas comerciales en las que se lleva a cabo la extracción de aromas de plantas con dióxido de carbono líquido como la Carlton and United Breweries (CUB) en Melbourne, Australia o la Universal Flavors Ltd (UK), que extraen el aroma del lúpulo (Clark & Mailer, 1981).

Tabla 1.3. Tabla resumen de publicaciones sobre recuperación de aromas mediante extracción con fluidos supercríticos en aplicaciones alimentarias.

Producto	Matriz	Fluido supercrítico	Referencia
Manzana, pera y naranja	Esencias procedentes de zumos	CO ₂	Schultz & Randall, 1970
Baya del saúco	Zumo	CO ₂	Eberhardt & Pfannhausen, 1985
Manzana	Piel	CO ₂	Bundschuh et al., 1986
Cítrico	Aceite frío prensado	CO ₂	Temeli et al., 1988
Fruta de la pasión	Piel y pulpa	CO ₂	Raasch & Knorr, 1990
Café	Tostado y molido	CO ₂	Lucas & Cocero, 2006
Soja	Pulpa	CO ₂ modificado con etanol	Quitain et al., 2006

Este sistema, aparentemente simple, se complica porque en la mayoría de las aplicaciones prácticas de los fluidos supercríticos se emplean mezclas binarias, ternarias o multicomponentes de disolventes de mayor complejidad en el equilibrio que la observada para un sistema de un solo componente en la Figura 1.12. Las interacciones físico-químicas que ocurren en estos sistemas, junto con los problemas prácticos y económicos asociados a la construcción y operación de instalaciones a alta presión a escala industrial, ha supuesto un problema importante para la aplicación de esta tecnología a la extracción y fraccionamiento de matrices complejas como son los productos naturales y alimenticios (King & Bott, 1993; McHugh, 1986; McHugh & Krukoni, 1986; Rizvi et al., 1986).

2.1.3. Adsorción

La adsorción es una operación de separación de gran importancia con varias aplicaciones en el campo de la industria química y en laboratorio. Algunas de las aplicaciones más importantes de la adsorción en fase líquida incluyen la eliminación de compuestos orgánicos de corrientes acuosas o disoluciones orgánicas, impurezas coloreadas de corrientes orgánicas y productos de fermentación de los efluentes de fermentadores. Algunas de las separaciones más importantes que se llevan a cabo mediante adsorción son la de parafinas de compuestos aromáticos y fructosa de glucosa empleando zeolitas. (Geankoplis, 1993; Tien, 1994).

Durante la adsorción se emplea un sólido (adsorbente) que adsorbe o retiene sobre su superficie el soluto (adsorbato) que quiere ser retirado o recuperado de una fase fluida. Por tanto, la adsorción tiene lugar debido a la interacción entre las especies presentes en el fluido y la superficie del sólido. Puesto que la adsorción se produce sobre una superficie, se califica de buen adsorbente a aquella sustancia que posea un alto área superficial por unidad de masa (o volumen) (Tien, 1994). En general, se identifican dos tipos básicos de adsorción en función de las fuerzas de interacción responsables del fenómeno: la fisisorción y la quimisorción. En la primera las interacciones se producen mediante enlaces de van der Waals y por tanto son reversibles, mientras que en el segundo tipo los enlaces que tienen lugar son de tipo químico entre el adsorbato y el adsorbente y el proceso es irreversible. La adsorción física es por tanto un procedimiento atractivo para recuperar aromas (Bomben, et al. 1973; Coulson et al., 1987).

La separación mediante adsorción se basa en tres mecanismos diferentes: estérico, de equilibrio y cinético. En el mecanismo de separación estérico, los propios poros intrapartícula del sólido actúan como tamices permitiendo la entrada de ciertas moléculas e impidiendo la de otras más grandes. Hay especies que son más afines al sólido adsorbente que otras. Esta afinidad es el principio que condiciona el mecanismo basado en el equilibrio. El mecanismo cinético está basado en las diferentes velocidades de difusión de las especies dentro de los poros. Así, el tiempo de contacto del soluto con el adsorbente

controla la separación, haciendo que los que difunden más rápidamente queden retenidos en el lecho de adsorción mientras que los más lentos son rechazados.

La configuración en lecho fijo de partículas granulares de material adsorbente es una de las más ampliamente utilizadas. La corriente fluida a tratar pasa a través del lecho empaquetado a caudal constante. A medida que el fluido que contiene el soluto pasa a través del lecho adsorbente, su concentración cae en esta fase y pasa a aumentar la concentración de soluto en la fase sólida. Ambas concentraciones se ven modificadas a su vez con el tiempo y la posición en el lecho a medida que la adsorción tiene lugar. (Geankoplis, 1993). Esta transferencia de materia entre ambas fases se produce hasta que el sólido está saturado y la separación del soluto cesa.

Cuando el lecho se satura, es regenerado mediante el proceso de desorción que se considere más adecuado de forma que el sólido adsorbente este listo para un nuevo ciclo de adsorción. De esta forma, los ciclos de carga, se alternan con los de descarga. Este sistema de ciclos en discontinuo es el más implantado en los procesos de adsorción a gran escala. Los distintos métodos de regeneración existentes se pueden clasificar en cuatro tipos básicos, aunque las combinaciones de dos a más tipos de estos métodos pueden ser más ventajosos en ciertas situaciones (Ruthven, 1984). Los métodos básicos son los siguientes:

1. *Desorción térmica (thermal swing)*: el lecho se regenera calentando, normalmente haciendo pasar una corriente de gas (o menos comúnmente líquido caliente) a una temperatura tal que las especies adsorbidas se desorban y sean retiradas del lecho en la corriente fluida.
2. *Desorción por presión (pressure swing)*: en este tipo de proceso la desorción se lleva a cabo reduciendo la presión a una temperatura constante. El lecho se purga a baja presión. La *desorción a vacío (vacuum desorption)* se puede considerar un caso especial de este tipo de regeneración.

3. *Extracción con purga de gas (purge gas stripping)*: el lecho se regenera a temperatura y presión constantes. Se emplea un gas inerte que purga el compuesto tal y como sucede en cromatografía por elusión. Sólo se puede aplicar cuando las especies son débilmente adsorbidas.
4. *Desorción por desplazamiento (displacement desorption)*: tanto la temperatura como la presión se mantienen esencialmente constantes, pero se hace pasar una corriente con una especie competidora.

La selección del mejor método de regeneración para un sistema en particular depende tanto de factores económicos como consideraciones técnicas. Sin embargo, hay un número de consideraciones generales que pueden servir de guía, Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Resumen de los factores que gobiernan la selección de métodos de regeneración.

Método de regeneración	Ventajas	Desventajas
Desorción térmica	Bueno para especies fuertemente adsorbidas	Daño térmico en el adsorbente
	La especie desorbida se recoge en alta concentración	La pérdida de calor implica ineficiencia en la utilización energética
	Aplicable en gases y líquidos	No aplicable en ciclos rápidos ya que el adsorbente no se usa con máxima eficiencia En sistemas líquidos se añade un calor latente del líquido intersticial alto.
Desorción por presión	Buena cuando la especie está adsorbida débilmente y se requiere en alta pureza	Se requiere muy baja presión
	En ciclos rápidos se hace un uso eficiente del adsorbente	La energía mecánica es más cara que la calorífica
Desorción por desplazamiento	Bueno para especies fuertemente retenidas	Se necesita separación y recuperación posterior del producto (la selección del desorbente es crucial)
	Se evita el riesgo de reacciones de craqueo durante la regeneración	
	Se evita el daño térmico al adsorbente	

El adsorbente empleado durante la operación de adsorción resulta una variable crítica. El éxito o fracaso del proceso depende en buena medida de la selección del sólido a emplear. Un sólido con buena capacidad pero lenta cinética no es una buena elección puesto que las moléculas de adsorbato necesitan mucho tiempo para alcanzar el interior de la partícula y por tanto un largo tiempo de residencia. Igualmente, un sólido con alta cinética y baja capacidad de adsorción tampoco es efectivo puesto que se necesita mayor cantidad de adsorbente para retirar una cantidad dada de soluto. Para que el adsorbente posea tanto buena capacidad de adsorción como buenas características cinéticas el adsorbente debe satisfacer los siguientes aspectos:

- a) Tener un área superficial razonablemente alta.
- b) Tener una red de poros relativamente grande para el transporte de moléculas en el interior.

La porosidad es la propiedad que definirá el cumplimiento de estas características. La clasificación del tamaño de poros es definida por la IUPAC (Sing et al., 1985):

Microporos	$d_{\text{poro}} < 20 \text{ \AA}$
Mesoporos	$20 < d_{\text{poro}} < 500 \text{ \AA}$
Macroporos	$d_{\text{poro}} > 500 \text{ \AA}$

Hay numerosos adsorbentes comerciales (Geankoplis, 1993) con diferentes formas (pellets, en polvo, granular, etc.) y tamaños (desde 0.1 mm hasta 12 mm aproximadamente). Todos ellos se caracterizan por tener grandes áreas superficiales de entre 100 a 2000 m²/g. Los más empleados son recogidos en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Tipos de adsorbentes comerciales y características.

Adsorbente	Características
Carbón activo	Se define como un material microcristalino formado mediante descomposición térmica de la madera, conchas vegetales, carbón, etc., y tiene áreas superficiales de 300 a 1200 m ² /g con un diámetro de poro medio de 10 a 60 Å. Los compuestos orgánicos son adsorbidos generalmente en carbón activo.
Silica gel	Se consigue mediante tratamiento ácido de una disolución de silicato de sodio posteriormente secada. Tiene un área superficial de entre 600 a 800 m ² /g y diámetros de poro medios de 20 a 50 Å. Se emplea principalmente para deshidratar gases y líquidos y fraccionar hidrocarburos.
Alumina activada	Se prepara activando el óxido de aluminio hidratado, calentando para eliminar el agua. Es usado fundamentalmente para secar gases y líquidos. Las áreas superficiales se encuentran desde 200 a 500 m ² /g con un diámetro de poro medio de 20 a 140 Å.
Zeolitas en tamiz molecular	Son aluminosilicatos cristalinos porosos que forman una red de cristales de poros uniforme haciendo que el tamaño de poro sea uno y no un rango de tamaños como ocurre en otros adsorbentes. Las distintas zeolitas tienen tamaños de poro desde 3 a 10 Å. Las zeolitas se usan para secar, separar hidrocarburos, mezclas, etc.
Polímeros sintéticos o resinas	Se forman por polimerización de 2 tipos principales de monómeros, los aromáticos, tales como estireno y divinilbenceno que se usan para adsorber compuestos orgánicos de disoluciones acuosas, y los ésteres acrílicos que se usan para solutos más polares.

Los sólidos adsorbentes se usan ampliamente en la industria alimentaria para decolorar disoluciones azucaradas, para refinar vinos y para eliminar olores indeseados y otros contaminantes, como por ejemplo en la purificación de agua. El aire empleado en los espacios de almacenamiento de las frutas con atmósferas controladas se recicla a través de filtros de carbón para eliminar los volátiles desprendidos de la fruta. El principal propósito es retardar el proceso de descomposición eliminando de forma selectiva el etileno del ambiente rico en dióxido de carbono, pero el proceso podría resultar en la obtención de una fuente de aroma de fruta para su adición a alimentos. Ciertos adsorbentes se podrían usar como portadores para añadir concentrados de aroma a polvos deshidratados tales como lactosa (Nickerson, 1965; Nickerson & Dolby, 1971) y gomas de dextrinas y celulosa. También hay trabajos en los que se usa la adsorción para eliminar compuestos coloreados oscuros de zumos de frutas (Carabasa et al., 1998; Gökmen &

Serpen, 2002; Arslanoğlu et al., 2005), recuperar la vitamina E procedente de los ácidos grasos (Chu et al. 2004a; Chu et al. 2004b; Chu et al., 2004c), y los propios ácidos grasos de cadena corta (volátiles) de la leche y los productos lácteos (Deeth et al., 1983), también para recuperar ácido láctico procedente de caldos de fermentación o de disoluciones acuosas (Aljundi et al., 2005), para la separación de mono-, di- y maltooligosacáridos (Lee et al., 2004), entre otras aplicaciones. El carbón activo es un material adsorbente ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas con carga orgánica debido a su alta afinidad de enlace con estas sustancias orgánicas (Cooney, 1999). Según datos de 1987 (Baker et al., 1992), en los Estados Unidos, un 24 % del uso total del carbón activo se utiliza en la producción de agua potable y un 21 % para tratar aguas residuales. La aplicación de carbón activo para tratamiento en la industria alimentaria se encuentra en la quinta posición de la clasificación, incluyéndose en este punto la industria de bebidas.

El procedimiento de la adsorción para recuperar aromas consiste en hacer pasar la corriente de proceso que contiene el aroma a una torre rellena de un sólido adsorbente selectivo al aroma (Karlsson & Trägårdh, 1997). Al saturarse el adsorbente, se procedería a la regeneración, que puede llevarse a cabo por desplazamiento lavando con un líquido o gas con capacidad de retirar el adsorbato de la superficie, aumentando la temperatura (*thermal swing*) o bajando la presión (*pressure swing*). El extracto desorbido contiene entonces el aroma recuperado o lo que se conoce como concentrado de aroma.

La mayoría de los estudios de recuperación de aromas mediante adsorción encontrados en la literatura tratan de la producción de muestras para análisis mediante cromatografía gas-líquido (Teranishi et al., 1971; Nongonierma et al., 2006). En la actualidad hay un número importante de aplicaciones de adsorbentes para la extracción y concentración de aromas en alimentos como la microextracción en fase sólida (SPME), *stir bar sorptive extraction* (SBSE) y extracción adsorbtiva en espacio de cabeza (HSSE).

Algunos de los trabajos en los que se emplea la adsorción para separar y/o recuperar aromas de distintos alimentos se recogen en la Tabla 1.6 Como se puede observar, se

emplean diferentes materiales adsorbentes y sólo en algunos casos se estudia el proceso de desorción. Las aplicaciones son muy diversas, y abarcan desde el interés de la concentración con fines analíticos, hasta el interés de recuperar aromas valiosos o eliminar aquellos indeseables. De forma general, para aquellos casos en que el objetivo final sea recuperar el aroma, la desorción será una etapa relevante en el estudio de la adsorción.

El estudio y comparativa de diferentes compuestos adsorbentes aplicados a la separación de aromas ha sido llevado a cabo en trabajos previos (Krings et al., 1993). En este trabajo se ensayaron 31 materiales adsorbentes para recuperar 12 aromas de una disolución sintética. El que mejor resultados obtuvo fue el carbón activo que recuperó más del 86 % de los aromas. Un gran número de los trabajos mostrados en la Tabla 1.6 emplean el carbón activo como material adsorbente. El carbón activo se usa para recuperar aromas de disoluciones acuosas porque es relativamente poco afín por el agua y presenta una gran capacidad de adsorción hacia estos compuestos (Krings et al., 1993).

Gross & Rahal (1963) describe un procedimiento comercial para usar carbón activo en la recuperación de aromas de la corriente acuosa que sale del proceso de producción de zumos de frutas. En dicho trabajo se planteó el empleo de un lecho fijo con desorción mediante elución con disolvente orgánico. La desorción térmica en carbones activos suele ser pobre debido a las relativamente fuertes uniones entre soluto y adsorbente necesitándose altas temperaturas para llevar a cabo la regeneración del adsorbente y por tanto la desorción mediante disolvente es más adecuada porque previene la degradación y oxidación de los aromas que ocurre a altas temperaturas (Ismail et al., 1980).

Así pues, el producto obtenido de esta operación, un disolvente con una alta concentración de aromas, es muy similar al obtenido en la extracción líquido-líquido convencional. La ventaja de la adsorción consiste en que es más simple de operar y de diseño, ya que se trata de una simple columna (Karlsson & Trägårdh, 1997).

Tabla 1.6. Tabla resumen de publicaciones sobre recuperación de aromas mediante adsorción en aplicaciones alimentarias.

Referencia	Sistema aromático	Adsorbente	Desorción	Descripción
Heinz et al., 1966	Esencia de pera Bartlett	Charcoal	Eter etílico (extractor Soxhlet)	Comparación de preparación de muestras para métodos analíticos Lecho fijo en continuo
Schultz et al., 1967	Esencia de manzana Delcuios	Charcoal	Elución con éter etílico	Preparación de muestras para análisis Batch/rotatorios
Jennings & Nursten, 1967	Disoluciones modelo diluídas	Varias sustancias activadas	Elución con disulfuro de carbono. Desorción térmica a baja presión absoluta con condensación en trampa fría	Preparación de muestras para análisis Adsorción mediante destilación a vacío
Matsukura et al., 1984	Planta de tabaco tostada	Carbón Activo	Elución con éter dietílico	Estudio de la adsorción y posterior recuperación de 176 compuestos aromáticos
Di Cesare & Polesello, 1987	Corriente de aromas evaporados de zumos de frutas	Silica-RP8 Resina de poliestireno KS112	Elución con etanol absoluto	Estudio del grado de recuperación de aromas con diferentes adsorbentes y comparación con la destilación Columnas de adsorción.
Bitteur & Rosset, 1988	Aromas de la corriente residual acuosa del procesado de zumo de grosella negra (blackcurrant)	Silica y Resina de estireno	Elución con etanol y cloruro de metileno	Estudio de la recuperación y concentración de aromas de frutas mediante adsorción

Tabla 1.6. (continuación)

Referencia	Sistema aromático	Adsorbente	Desorción	Descripción
Di Cesare et al., 1988	Corriente de aromas evaporados de zumos de frutas	Silica-RP8 y Resina de poliestireno KS112	Elución con etanol absoluto	Estudio del grado de recuperación de aromas con diferentes adsorbentes y comparación con la destilación Columnas de adsorción
Krings et al., 1993	Disolución modelo de 12 aromas representativos de cultivos microbianos	31 adsorbentes (resinas basadas en estireno-divinilbenceno, zeolitas y carbones activados modificados)	Elución con isopropanol, dietil éter y cloruro de metileno	Comparación de distintos adsorbentes para la recuperación de aromas generados en procesos de fermentación
Tseng et al., 1993	Esencia de naranja	Adsorbentes poliméricos	Elución mediante etanol al 95 %	Comparativa de la capacidad de adsorción y recuperación de adsorbentes para su aplicación industrial.
Sakano et al., 1996	Corriente gas de aroma de café (aromas a adsorber: metil mercaptano y acetaldehído)	Zeolita tipo-A	—	Eliminación selectiva de aromas indeseables del café durante la producción de café tostado y molido
Souchon et al., 1996	Disolución modelo (1-ocetn-3-ol; etil acetato, 2,5-difenilpirazina, γ -decalactona)	Carbón activo y polímeros de poliestireno (Porapak Q, Chromosorb 105, Amberlite XAD-4)	—	Separación y recuperación de aromas procedentes de procesos de fermentación Trabajo en lecho fijo en discontinuo
Souchon et al., 1998	Solución modelo del cultivo de fermentación de la γ -decalactone	Carbón activo y polímeros de poliestireno (Porapak Q, Chromosorb 105, Amberlite XAD-4)	—	Separación de la γ -decalactona del caldo de fermentación.

Tabla 1.6. (continuación)

Referencia	Sistema aromático	Adsorbente	Desorción	Descripción
Suryadi & Suresh, 2000	Sintética (propionato, butirato e isovalerato de etilo)	Carbón activo granular Filtrasorb 400	—	Estudio de los modelos de isoterma de adsorción
Edris et al., 2003	Sintética (mentol, mentona, citral, myrceno, l-carvona, d-limoneno, 1,8-cineol, 3-nonanone)	Carbón activo de origen vegetal (de la cáscara de pistacho)	Elución con éter dietílico	Recuperación de los aromas solubles en agua de los aceites esenciales de las plantas aromáticas
Ishii et al., 2006	Disolución modelo (Hinokitiol, vainilla, 3-fenil-2-propen-1-ol)	Arcilla (montmorillonita)	Estudio de la desorción térmica	Encapsular aromas y crear compuestos polímero/aroma

2.2. Procesos de separación con membranas

2.2.1. Extracción L-L basada en membranas

La extracción con disolventes convencional ha sido empleada durante casi un siglo en la industria química. El principal reto es el diseño y su forma de operación de forma que se maximice el área de contacto entre las fases alimentación y extractante. Para superar este inconveniente, una alternativa consiste en inmovilizar la interfase entre la alimentación y el disolvente dentro de una membrana porosa, en lo que se conoce como contactores de membranas, pudiendo ser su configuración en fibras huecas o en membranas planas, aunque es la configuración en fibras huecas la más ampliamente encontrada en los trabajos (Drioli et al., 2006; Gabelman & Hwang, 1999) ya que son equipos compactos y poseen un alto valor de área interfacial de intercambio por unidad de volumen de equipo. Así por ejemplo, en los contactores de membranas, los valores típicos de área interfacial por unidad de volumen de equipo se encuentran entre 1500-300 m^2/m^3 , mientras que en los sistemas convencionales esta relación está en el rango de 100-800 m^2/m^3 (Drioli et al., 2006).

Al contrario que en otras operaciones con membranas, en este caso la membrana no ejerce selectividad en la separación, la tecnología de separación se basa realmente en el equilibrio, que en este caso es un reparto del componente objeto de la separación entre las dos fases, alimentación y extractante, y la fuerza impulsora es una diferencia de concentración y no un gradiente de presión como por ejemplo en la microfiltración, ultrafiltración, y ósmosis inversa (Gableman & Hwang, 1999). Sólo se requiere una mínima caída de presión para asegurar una interfase estable en la boca del poro.

La transferencia de materia tiene lugar a través de la interfase que se crea en los poros de la membrana. Este tipo de técnica que se conoce como “extracción con disolvente basada en membranas” (membrane-based solvent extraction, MSE) se ha desarrollado principalmente a finales de los 80 por los equipos de Sirkar (Prasad & Sirkar, 1987; Frank & Sirkar, 1985) y Cussler (Dahuron & Cussler, 1988; Yang & Cussler, 1986). Estos

estudios se han centrado de forma muy importante en la separación de VOC's de las corrientes residuales. Gabelman & Hwang (1999) ha hecho una revisión bibliográfica importante de los resultados publicados sobre la técnica MSE, entre otras de las aplicaciones de los contactores de membranas.

Importantes estudios en el campo de la extracción líquido-líquido empleando contactores de membranas han sido desarrollados en el grupo de investigación donde se ha realizado el presente trabajo de tesis doctoral (PAS, Universidad de Cantabria), con diferentes configuraciones de trabajo tales como la extracción con membrana líquida soportada para separar y concentrar fenol de disoluciones acuosas (Urriaga et al., 1992a y 1992b). Pero también se han estudiado otro tipo de sistemas de extracción con membranas conocidos como extracción con disolvente no dispersiva (NDSX, non-dispersive solvent extraction) para separar y concentrar metales pesados de diferentes efluentes acuosos tales como cromo(VI) (Alonso et al., 1999; Galán et al., 2006); Cadmio (Ortiz & San Roman, 2002), Cobre (Ortiz et al., 2003) y Zinc (Ortiz et al., 2004; Samaniego et al., 2007) y pertracción en emulsión, también con aplicación en la separación/concentración de metales como el Cobre (Urriaga et al., 2005), el Zinc (Carrera et al., 2008) y el Cromo(VI) (Bringas et al., 2006). En estos trabajos se desarrollan tanto la parte experimental como la descripción matemática del modelo de transporte.

Una potencial aplicación de la extracción L-L con contactores de membranas es la recuperación de compuestos aromáticos (Drioli et al., 2006) que tiene un alto interés en la industria alimentaria a pesar de que hay un bajo número de estudios en la bibliografía que se centren en el empleo de esta tecnología, Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Tabla resumen de bibliografía sobre recuperación de aromas mediante extracción L-L mediante contactores de membranas.

Referencia	Sistema aromático	Disolvente extractante	Comentarios
Matsumura, 1991	Etanol, isopropanol, n-butanol	—	Empleo de membrana hidrofílica
Brose, 1993	Aceite de cebolla y otros aromas	—	Tratamiento de aguas residuales de proceso
Spinnler et al., 1994	γ -decalactona (aroma de melocotón)	hexano	Aumento del rendimiento de la obtención del aroma mediante el proceso de fermentación.
Fabre et al., 1996	Alcohol fenilético (aroma de rosa)	—	Comparación de distintas técnicas para la recuperación/concentración del aroma con aplicación en perfumería
Baudot et al., 2001	Mezcla sintética de 8 aromas con diferentes propiedades: butanal, 2-butanona, trans-2-hexenal, 2-hexanona, 2-heptanona, pentanoato de etilo, 2-nonanona, heptanoato de etilo	aceite de girasol	Estudio del modelo matemático de transporte en MSE.
Pierre et al., 2001	Dimetilsulfuro, butanoato de tiometilo, dimetiltrisulfuro	n-hexano	Tratamiento de aguas residuales de proceso. Modelado matemático.
Hüsken et al., 2002	3-metilcatecol	1-octanol	Mejora de la bioproducción de este precursor del aroma de vainilla.

Tabla 1.7. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Disolvente extractante	Comentarios
Pierre et al., 2002	Dimetilsulfuro, butanoato de tiometilo, dimetiltrisulfuro, 1-propen-3-isotiocianato	n-hexano y miglyol	Tratamiento de aguas residuales de proceso.
Souchon et al., 2002b	Hexanal, 6-metil-5-hepten-2-ona, 2-isobutiltiazol, 2-feniletanol	n-hexano y miglyol	Recuperación de aromas de corrientes residuales de la industria de procesado de tomate.
Souchon et al., 2004	Dimetilsulfuro, butanoato de tiometilo, dimetiltrisulfuro, alil isotiocianato, hexanal, heptanal, benzaldehído, butirato de etilo, acetato de hexilo, hexanol	—	Comparativa entre extracción L-L y air-stripping
Bocquet et al., 2006a	Dimetilsulfuro, butirato de etilo, benzaldehído, 2-feniletanol	—	Estudio de la selección de módulos y configuración de trabajo
Bocquet et al., 2006b	2-feniletanol, benzaldehído, butirato de etilo, dimetiltrisulfuro.	—	Selección de la configuración óptima de trabajo (sentido y circulación de las fases en el módulo de fibras huecas) en función de las propiedades de los aromas

En general hay un elevado número de trabajos que aplican técnicas de extracción líquido con membranas para tratar efluentes de industrias alimentarias con dos finalidades principales, por un lado desodorizar la corriente acuosa para poder ser vertida y por otro lado recuperar los compuestos aromáticos que son valiosos como aditivos aromáticos (Brose, 1993; Pierre et al., 2001 y 2002; Souchon et al., 2002b). De esta forma, algunos compuestos de sulfurados, tales como el dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, o el S-metil tiobutanoato, que son los principales causantes de malos olores en las corrientes del agua del blanqueado de la coliflor (Pierre, et al., 2001, Souchon et al., 2002b y 2004) son los compuestos aromáticos clave de algunos productos alimenticios como quesos o vegetales. En otros casos se aplica la extracción L-L para mejorar el rendimiento de los procesos de obtención de aromas mediante fermentación (Spinnler et al., 1994; Hüsken et al., 2002).

Los disolventes que se emplean como extractantes son muy variados, aunque el n-hexano es uno de los que más empleados en la literatura relacionada con la separación de aromas y también hay numerosas referencias al empleo del *miglyol*. También se han hecho incursiones en el empleo de aceites naturales como el de girasol como agente extractante, obteniéndose resultados bastante buenos. El problema es que, al igual que sucede con la adsorción, el producto que se obtiene es un disolvente orgánico con una alta concentración de aromas que, dependiendo de su destino final, deberán ser o no recuperados.

2.2.2. Pervaporación

La pervaporación (PV) fue descubierta en 1917 por P.A. Kober gracias a la observación en laboratorio durante una experimentación sobre diálisis (Kober, 1917). Desde entonces, han surgido numerosas aplicaciones de la pervaporación en la industria química, siendo prometedoras las expectativas de su aplicación en los procesos de separación de la industria alimentaria, como por ejemplo la recuperación y concentración de aromas, la reducción del grado alcohólico de las bebidas alcohólicas o la eliminación del agua de las mezclas azeotrópicas (Karlsson & Trägårdh, 1996).

La PV es una técnica en la que una alimentación líquida se separa mediante vaporización parcial a través de una membrana permeable, no porosa y selectiva (Karlsson & Trägårdh, 1997). En esta tecnología, la membrana determina la selectividad del proceso y por tanto su aplicabilidad. Para la separación de compuestos orgánicos de mezclas orgánico/agua diluídas se emplean habitualmente membranas selectivas poliméricas hidrofóbicas densas o no porosas. Los compuestos orgánicos se enriquecen al pasar de la fase líquida al permeado, en ocasiones, hasta cientos de veces (Karlsson & Trägårdh, 1994). La PV requiere únicamente de una vaporización parcial de la mezcla líquida, de forma que consume menos calor latente que el necesario en la destilación convencional. Esto supone una gran ventaja cuando se quiere separar compuestos sensibles a la temperatura, ya que no se necesita calentar la mezcla hasta su temperatura de ebullición y por tanto es un proceso que es recomendable para tratar aromas lábiles o sensibles al calor.

El gradiente impulsor que origina el transporte de materia (TM) es un gradiente de potencial químico que se forma por la reducción de la presión parcial o de la actividad de los componentes en el lado del permeado y que puede ser originado aplicando vacío o inyectando un gas inerte de arrastre. La PV con empleo de gas de arrastre origina gradientes impulsores menores que la de vacío y por tanto es menos utilizada en aplicaciones industriales, aunque tiene un alto interés desde el punto de vista analítico, ya que el permeado puede ser reinyectado directamente en un equipo analítico sin necesidad

de ser condensado y recalentado posteriormente o bien cuando el permeado pueda ser desechado sin condensar (Huang, 1991; Feng & Huang, 1997).

El mecanismo de solución-difusión (Figura 1.13) describe la permeación de gases a través de membranas densas poliméricas. Según este mecanismo, el TM transcurre en tres etapas:

1. Sorción selectiva de los componentes sobre la superficie de la membrana.
2. Difusión de los componentes a través de la membrana.
3. Desorción de los componentes en el lado del permeado.

La afinidad entre el compuesto a permear y el material polimérico de la membrana (factor de carácter termodinámico), así como su movilidad a través de la matriz polimérica (factor de carácter cinético), son los responsables del transporte y en su conjunto definen la selectividad de la membrana.

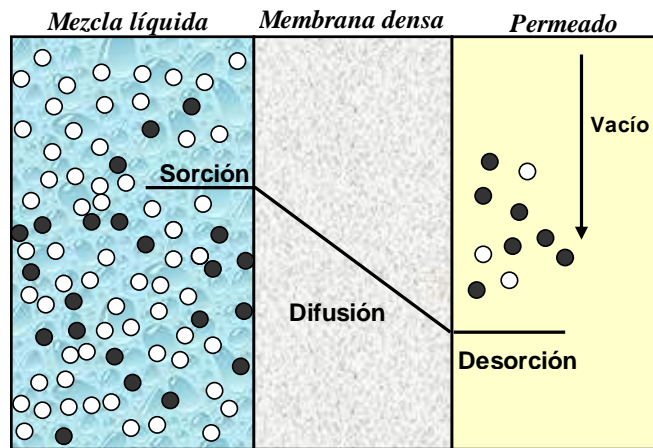


Figura 1.13. Diagrama del mecanismo de solución-difusión en pervaporación.

Las aplicaciones de la PV se clasifican en tres tipos (Baker, 2004), todas ellas ampliamente estudiadas por el grupo PAS (Procesos Avanzados de Separación) de la Universidad de Cantabria:

1. Deshidratación de disolventes orgánicos (Urtiaga et al., 2003a y 2003b; Casado et al. 2005; Ortiz et al., 2005; Gómez et al., 2006; Ortiz et al., 2006; Urtiaga et al., 2006; Gómez et al., 2007).
2. Separación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas (Urtiaga et al., 1999a, 1999b, 2002; Gorri et al., 2005; Urtiaga et al., 2006).
3. Separación de compuestos orgánicos anhidros como es el caso de mezclas azeotrópicas (González & Ortiz, 2001; Eliceche et al., 2002; Ortiz et al., 2002; Ortiz et al., 2005; Gorri et al., 2006).

Las dos primeras aplicaciones son las que se han comercializado principalmente, mientras que la separación de mezclas orgánico-orgánico esta menos desarrollada, aunque la separación metanol/metil ter-butil eter/azeótropos C₄ es de gran interés comercial para la producción de gasolinas con alto octanaje (Feng & Huang, 1997). Para la deshidratación de disolventes se emplean membranas hidrófilas mientras que para la separación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas las membranas hidrofóbicas han sido aplicadas con éxito, siendo también posible su empleo en la separación de mezclas de compuestos orgánicos (Smitha et al., 2004).

Existen tres tipos de membranas hidrófobas empleadas en PV y ampliamente estudiadas para la eliminación de VOCs de aguas residuales industriales:

1. Membranas con simetría homogénea que constan de un polímero no poroso o capa densa (Urtiaga et al., 2002).
2. Membranas asimétricas de un compuesto, que constan de un soporte poroso y de una capa densa muy fina, pero tanto el soporte como la capa densa son del mismo polímero (Ji et al., 1994).
3. Membranas compuestas, que al igual que las asimétricas están formadas por un soporte y una capa densa, pero que ambas capas están formadas por diferentes materiales (Jou et al., 1999; Pereira et al. 1998 y 2003).

Las membranas asimétricas y compuestas tienen la ventaja que consiguen una alta permeabilidad y por tanto alto flujo ya que se puede reducir el espesor de la capa densa gracias a que el soporte le confiere estabilidad mecánica. Las capas densas de las membranas, que son las que aportan la selectividad, pueden ser de diferentes materiales hidrófobos. Así por ejemplo, hay membranas de polidimetilsiloxano (PDMS), que son las más ampliamente empleadas ya que tiene una gran estabilidad en operación por sus buenas propiedades de procesado y porque es adecuada para fabricar membranas compuestas ultrafinas. La selectividad de esta membrana a los VOCs respecto al agua es alta, pero incluso cuando su selectividad es baja, este material es apto para cumplir los requerimientos de la mayoría de las aplicaciones (Karlsson & Trägårdh, 1993a; Lipnizki et al., 1999; She & Hwang, 2004, 2006a y b; Urtiaga et al., 1999a y b; Yeom et al., 1999). Pero además de este material, existen otros muchos que han sido aplicados con éxito en la separación de compuestos orgánicos de mezclas acuosas, como la polieteramida en bloque (PEBA) (Böddeker et al., 1997; Djebbar et al., 1998; She & Hwang, 2006a), poliuretano (PUR) (Ji et al., 1994; Hoshi et al., 2000), fluoruro de polivinilideno (PVDF) (Jian et al., 1996; She & Hwang, 2006b) o polioctilmetilsiloxano (POMS) (Börjesson et al., 1996; Kanani et al., 2003; She & Hwang, 2006a y b) entre otros materiales.

Hay tres tipos de configuraciones de módulos de membranas comerciales que son más comúnmente utilizados en la separación de VOCs de disoluciones acuosas: de placas y marcos, de fibras huecas y de rollos en espiral. Los de placas y marcos son los más empleados por su simple diseño y porque permite además probar membranas que no se pueden producir con formas de fibras huecas o en espiral (Peng et al., 2003) o nuevas membranas modificadas para ciertas aplicaciones que son obtenidas a nivel de laboratorio para estudiar su funcionamiento (Gómez et al., 2006). Los módulos de fibras huecas se construyen de forma similar a los intercambiadores de calor de caracas y tubos. La alimentación puede circular tanto por el interior de las fibras como de la carcasa dependiendo de cuales son los requerimientos del sistema. En la Tabla 1.8 se resumen las ventajas y desventajas de los tres tipos de configuraciones (Feng & Huang, 1997; Peng et al., 2003):

Tabla 1.8. Comparación de las propiedades de los diferentes tipos de módulos de membranas empleados en PV.

Tipo de módulo	Ventajas	Desventajas
Placas y marcos	-buenas condiciones hidrodinámicas	-baja densidad de área superficial
	-fácil preparación de las membranas	-infraestructura cara
	-Soporte inerte	-montaje delicado y laborioso
Rollo en espiral	-autosoportadas y no necesitan depósito para aplicar vacío	-pérdidas de carga y fenómenos de polarización
	-mayor densidad de área superficial	-dificultad para reemplazar la membrana
	-menor costo	
Fibras huecas	-mismas que el rollos en espiral pero mejores	-las mismas que en rollos en espiral pero peores
	-permiten tratar grandes volúmenes con bajas concentraciones	-la resistencia de los adhesivos depende del medio

El esfuerzo investigador que se ha hecho en el estudio de la PV de aromas de disoluciones acuosas diluídas ha sido muy intenso desde finales de los años 80 y comienzos de los 90 hasta la actualidad. Karlsson & Trägårdh (1993a) realizaron una revisión bibliográfica sobre los modelos de transporte y las aplicaciones de la PV a la recuperación de compuestos aromáticos y más recientemente, Pereira et al. (2006) presentaron un estudio del estado del arte muy completo de los trabajos publicados en la recuperación de aromas a partir de zumos de frutas mediante pervaporación. En la Tabla 1.9 se recogen algunos de los trabajos publicados de PV de aromas en mezclas acuosas diluídas.

Tabla 1.9. Tabla resumen de bibliografía sobre recuperación de aromas mediante pervaporación.

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Bengtsson et al., 1989	Multicomponente: etanol, butanol, isopentanol, hexanol, trans-2-hexenal, hexanal, butil acetato, acetato de isopentilo, acetato de hexilo, butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, butil butanoato	Membranas: PDMS Configuración de placas y marcos.	Estudio de la recuperación de compuestos aromáticos del zumo de manzana.
Zhang & Matsuura, 1991	Esencia real de manzana	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Estudio de la recuperación y concentración de aromas de la esencia de manzana.
Beaumeille et al., 1992	Disoluciones sintéticas acuosas con o sin etanol de propanol, acetato de etilo y butirato de etilo	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Estudio de la influencia de la presencia de etanol en la pervaporación de aromas.
Bengtsson et al., 1992	Condensado industrial del evaporador del proceso de concentración de zumo de manzana	Membrana: PDMS en configuración de placas y marcos	Estudio de la recuperación de los aromas de manzana.
Bengtsson et al. 1993	Disolución binaria agua/ butirato de butilo	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Estudio del fenómeno de polarización por concentración.
Karlsson & Trägårdh, 1993b	Disolución multicomponente: 2-metil-propanal, 2-metil-butanal, trans-2-hexenal, linalool, 1-penten-3-ol	Membrana: PDMS-1060. Configuración de placas y marcos	Estudio del fenómeno de polarización por concentración.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Karlsson & Trägårdh, 1994	Disolución multicomponente: 2-metil-propanal, 2-metil-butanal, trans-2-hexenal, linalool, 1-penten-3-ol, etanol	Membrana: PDMS-1060. Configuración de placas y marcos	Estudio del efecto de la concentración (aromas y etanol) sobre los flujos parciales.
Lamer et al., 1994	Disoluciones modelo: Acetato de etilo, butirato de etilo, Hexanoato de etilo, etil-2-metil-propanoato, 1-octen-3-ol	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Estimación de la resistencia de la membrana mediante el estudio del equilibrio y cinética de adsorción.
Karlsson et al., 1995	Disolución modelo del moscatel: acetato de etilo, i-butanol, isoamil alcohol, metil lactato, hexanol, furaldehído, 2,3-butanodiol, 5-metil-furaldehído	Membrana: PDMS-1060. Configuración de placas y marcos	Estudio del efecto de la temperatura.
Rajagopalan & Cheryan, 1995	Disoluciones modelo: metil antranilato, etanol. Esencia comercial de uva.	Membrana: PDMS-1070, PEBA, PDMS-b-PC. Configuración de placas y marcos	Evaluación del potencial de la pervaporación para la recuperación de aromas de zumo de uva.
Baudot & Marin, 1996	Disoluciones modelo: Diacetil acetato, tiobutanoato de metilo	Membrana: PDMS-1070, PEBA-40. Configuración de placas y marcos	Estudio de variables y permeabilidades.
Börjesson et al., 1996	Disolución multicomponente: acetato de etilo, butirato de etilo, etil-2-metil butanoato, acetato de isopentilo, acetato de hexilo, trans-2-hexenal, isobutanol, butanol, isopentanol, n-hexanol	Membranas: PDMS-1060, PDMS-1070, PDMS-PT 1100, POMS-PEI, POMS-PVDF, PEBA. Configuración de placas y marcos	Estudio del rendimiento de diferentes membranas:

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Marin et al., 1996	Disolución binaria (agua-etanol) y ternaria (agua-etanol-acetato de etilo)	Membrana: PDMS-1060, PDMS-1070. Configuración de placas y marcos	Condensación en etapas múltiples.
Böddeker et al., 1997	Disolución binaria de vainilina (vainilla)	Membrana: PEBA. Configuración de placas y marcos	Estudio de la purificación del aroma de vainilla.
Molina et al. 1997	Disolución ternaria: etanol, linalool	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Desarrollo de un modelo de transporte de materia basado en termodinámica.
Vankelecom et al., 1997	Disolución multicomponente: etanol, butanodiona, acetato de etilo, valeralehdo, isoamil alcohol, hexanal, hexanona, isoamil acetato	Membrana: PDMS con y sin relleno de zeolitas. Configuración de placas y marcos	Estudio de la influencia de la composición de la membrana en el proceso.
Djebbar et al., 1998	Disolución modelo: acetato de etilo, propionato de etilo, butirato de etilo	Membrana: PEBA y PDMS. Configuración de placas y marcos	Comparativa de las membranas
Karlsson et al., 1998	Disolución multicomponente: isobutanol, isoamil alcohol, trans-2-hexenal, acetato de etilo, butirato de etilo	Membrana: POMS-PEI, PDMS-PT1100, PDMS-1060. Configuración de placas y marcos	Trabajo teorico del rendimiento de una planta de pervaporación industrial.
Baudot & Marin, 1999	Disolución binaria: acetato de etilo	Membrana: PDMS-1070. Configuración de placas y marco	Condensación en etapas múltiples..

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Baudot et al., 1999	Disolución modelo: dietil acetato, acetato de etilo, tiobutanoato de metilo, γ -decalactona	Membrana: PDMS y PEBA. Configuración de placas y marcos	Influencia de la presión en el permeado.
Olsson & Trägårdh 1999a	Disolución multicomponente: acetato de etilo, butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, isoamil acetato, aacetato de hexilo, isobutanol, trans-2-hexenal, butanol, isoamil alcohol, hexanol	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marco	Estudio de la polarización por concentración.
Olsson & Trägårdh 1999b	Disolución multicomponente: acetato de etilo, butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, isoamil acetato, acetato de hexilo, isobutanol, trans-2-hexenal, butanol, isoamil alcohol, hexanol	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Estudio de la influencia de la temperatura.
Alvarez et al., 2000	Disolución multicomponente: acetato de etilo, butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, isoamil acetato, aacetato de hexilo, isobutanol, trans-2-hexenal, butanol, isoamil alcohol, hexanol	Membrana: POMS-PEI, POMS-PVDF, PDMS-PT1100. Configuración de placas y marcos	Estudio de la sustitución de las etapas/tecnologías convencionales de producción de zumo concentrado de manzana por tecnologías de membranas.
Beauchêne et al. 2000	Disolución multicomponente: acetato de etilo, 2-butanona, 3-metilbutanal, 2,2-dimetilpropanal, 1-penten-3-ol, 2-penten-1-ol, 2-hexenal, hexanal, 3-hexen-1-ol, hexanol, octano, heptanal, 3-octanona, heptanal, 3-octanona, 1-octen-3-ol, octanal, 2-etil-1-hexanol	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Recuperación de aromas del proceso de maceración de un alga.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Sampranpiboon et al. 2000a	Disolución binaria: butirato de etilo-agua e isopropanol-agua	Membrana: PEBA. Configuración de placas y marcos	Estudio de los efectos de la concentración y la temperatura de alimentación y rendimiento del proceso.
Sampranpiboon et al. 2000b	Disolución binaria y ternaria: butanoato de etilo, hexanoato de etilo	Membrana: POMS y PDMS. Configuración de placas y marcos	Comparación del rendimiento entre membranas.
Bluemke & Schröder, 2001	Cultivo. Acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isobutilo, isoamil acetato, citronellol y geraniol	Membrana: POMS y PEBA. Configuración de placas y marcos	Recuperación de aromas sintetizados en birreactor.
Olsson & Trägårdh, 2001	Disolución multicomponente: acetato de etilo, butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, isoamil acetato, acetato de hexilo, isobutanol, trans-2-hexenal, butanol, isoamil alcohol, hexanol	Membrana :POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Desarrollo de un modelo que predice la influencia de la presión de vacío sobre el factor de separación.
Olsson et al. 2001	Disolución multicomponente: acetato de etilo, butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, isoamil acetato, acetato de hexilo, isobutanol, trans-2-hexenal, butanol, isoamil alcohol, hexanol	Membrana :POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Desarrollo de un modelo que predice la influencia de la presión de vacío sobre los flujos parciales.
Huang et al., 2002	Disolución binaria: butirato de etilo-agua	Membrana: EPDM-PAN, EPDM-PVDF, EPDM-PMMA, EPDM-PSF. Configuración de placas y marcos	Estudio de nuevos materiales aplicados como membranas.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Jiraratananon et al., 2002	Disolución binaria: butanoato de etilo-agua	Membrana: PEBA, PEBA-PAN, PEBA-PSF, PDMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Desarrollo y ensayo de membranas.
Lipnizki et al., 2002a	Disolución multicomponente: acetato de etilo, butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, isoamil acetato, acetato de hexilo, isobutanol, trans-2-hexenal, butanol, isoamil alcohol, hexanol	Membrana: PDMS, POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Modelo aplicado a sistemas multicomponentes.
Lipnizki et al., 2002b	Disolución multicomponente: butanoato de etilo, etil-2-metil butanoato, isoamil acetato, acetato de hexilo, trans-2-hexenal, butanol, isoamil alcohol, hexanol	—	Diseño y escalado de una planta de pervaporación para recuperar aromas de zumo de manzana.
Mishima & Nakagawa, 2002	Disolución binaria: butanoato de etilo-agua	Membrana: PMSP, PMSP rellena de PHDFNMA. Configuración de placas y marcos	Estudio del mecanismo solución-difusión.
Pereira et al., 2002	Disoluciones binarias: acetato de etilo, butanoato de etilo, hexanoato de etilo, 1-octen-3-ol	Membrana: PDMS-1060, PDMS-1070, PDMS, EVA, EDPM. Configuración de placas y marcos y de fibras huecas	Estudio de la recuperación de aromas de la fruta de la pasión.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Olsson et al., 2002	Disolución multicomponente: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, i-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, propanal, butanal, ventanal, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de pentilo, acetato de hexilo	Membrana: POMS-PEI, POMS-PAN. Configuración de placas y marco	Estudio de la influencia del grosor de la membrana. s
Pinheiro et al., 2002	Aroma de moscatel procedente de la fermentación de vino	—	Empleo de la pervaporación para mejorar el rendimiento de la producción de aromas en biorreactores.
Shepherd et al., 2002	Disolución binaria: butirato de etilo-agua	Membrana: PDMS. Configuración de fibras huecas	Recuperación de aromas de zumo de naranja.
Souchon et al., 2002a	Disoluciones multicomponente: dimetil disulfuro, dimetil trisulfuro, s-metil tiobutirato	Membrana: PDMS-1060, PDMS-1070, PEBA. Configuración de placas y marcos	Eliminación de aromas indeseables de efluentes acuosos.
Kanani et al., 2003	Disoluciones binarias y multicomponentes: trans-2-hexenal, linalool, cis-3-hexenol, 3-metilbutanal, 2-metilpropanal, alcohol benzílico, fenilacetaldéhid, β-ionona	Membrana: PDMS, POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Recuperación de aromas de té.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Peng & Liu., 2003	Disolución multicomponente: linalool, d-limonene, 1-heptanol, 1-hexanol, trans-2-hexenal, acetato de etilo	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Recuperación de los aromas de zumo de arándanos (blueberry).
Song et al., 2003	Disoluciones binarias: acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo	Membrana: Substrato de alúmina injertada con silano fluorado. Configuración tubular	Estudio de las características de transporte de los ésteres en membranas hidrofóbicas inorgánicas.
Trifunovic & Trägårdh, 2003	Disolución multicomponente: etanol, propanol, n-butanol, i-butanol, n-pentanol, i-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de pentilo, i-pentil acetato, acetato de hexilo, butirato de etilo, etil-2-metil butirato	Membrana: POMS.	Estudio de la influencia de las propiedades de los aromas sobre la permeabilidad.
Czerwinski et al., 2004	Disolución binaria: acetato de butilo-agua	Membrana: PSU. Configuración de placas y marcos	Preparación de membranas densas a partir de dispersiones.
Gómez-Ariza et al., 2004	Disolución multicomponente: butanoato de etilo, limoneno, linalool, α -pineno, geraniol, peral, α -terpineol	Membrana: PTFE. Configuración de placas y marcos	Empleo de la PV en línea al método analítico como proceso de preparación de la muestra de aromas de zumo de naranja.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Lipizki & Hausmanns, 2004	Mezclas binarias: metanol, etanol, acetona, 1-propanol, 2-propanol, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano. Mezclas ternarias: agua/1-propanol/ aroma	Membrana: PDMS-1070. Configuración de placas y marcos	Evaluación de efectos acoplados en la difusión a través de la membrana.
Ribeiro & Borges, 2004	Disolución binaria: acetato de etilo/agua	Membrana: PDMS. Configuración de fibras huecas	Desarrollo de modelo matemático.
Schäfer et al., 2004	Disolución multicomponente: etanol, acetato de etilo, hexanoato de etilo	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Desarrollo de un sistema de control mediante acoplamiento en línea de un cromatógrafo.
She & Hwang, 2004	Disoluciones binarias: agua/butirato de etilo, agua/benzaldehido, agua/trans-2-hexenal	Membrana: PDMS-PVDF. Configuración de placas y marcos	Estudio de la presión de vacío y las condiciones hidrodinámicas.
Song et al., 2004a	Disoluciones binarias: acetato de etilo, propionato de etilo, butirato de etilo	Membrana: alumina con superficie modificada. Configuración tubular	Efecto de la concentración y la temperatura.
Song et al. 2004b	Disoluciones binarias: acetato de etilo, propionato de etilo, butirato de etilo	Membrana: alumina con superficie modificada. Configuración tubular	Efecto de la concentración y la temperatura.
Willemssen et al., 2004	—	—	Estudio teórico de las perspectivas y oportunidades industriales y comerciales de la pervaporación aplicada a la recuperación de aromas naturales

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Etschmann et al., 2005	Medio de cultivo: 2-feniletanol, 2-feniletilacetato	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Mejora de la producción biológica de los aromas acoplando pervaporación.
Pereira et al., 2005	Disolución binaria: Acetato de etilo, butirato de etilo, hexanoato de etilo, 1-octen-3-ol. Zummo real de piña clarificado y concentrado	Membranas: PDMS, PDMS-1060, PDMS-1070, EVA, EPDM	Evaluación del efecto de la membrana.
Pinheiro et al., 2005	Disolución modelo de vino: etanol, acetato de etilo, acetato de isoamilo, isoamil alcohol	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Monitorización de la bioproducción de un perfil de aromas complejo integrando pervaporación como técnica de concentración.
Raut & Pangarkar, 2005	Disolución multicomponente: linalool, citronellal, mentona, β -ionona	Membrana: PDMS con y sin rellenar con síticalita (SA-5). Configuración de placas y marcos	Influencia de las propiedades de los aromas y la membrana en el proceso de PV
Ribeiro et al., 2005	Disolución ternaria: acetato de etilo, butirato de etilo	Membrana: PDMS. Configuración de fibras huecas	Comparación de PV y gas-stripping para recuperar y concentrar aromas.
Schäfer et al., 2005	Disolución modelo de mosto: hexanoato de etilo, acetato de hexilo, acetato de isoamilo, linalool	Membrana: POMS. Configuración de placas y marcos	Determinación de coeficientes de sorción de aromas en la membrana.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Song & Lee, 2005	Disoluciones binarias: acetato de etilo, propionato de etilo, butirato de etilo	Membrana: alumina con superficie modificada. Configuración tubular	Efecto de la concentración y la temperatura.
Tan et al., 2005	Disolución binaria y ternaria: etanol, acetato de etilo, metanol, propanol, butanol	Membrana: PDMS-CA. Configuración de placas y marcos	Estudio de efectos acoplados de transporte entre el etanol y los aromas en las bebidas alcohólicas.
Tian, et al., 2005	Disolución binaria: agua/acetato de etilo	Membrana: PVDFHFP, PVDFHFP-PP. Configuración de placas y marcos	Estudio del rendimiento del material de la membrana.
Trifunovic & Trägårdh, 2005	Disolución multicomponente: etanol, propanol, n-butanol, i-butanol, n-pentanol, i-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de pentilo, i-pentil acetato, acetato de hexilo, butirato de etilo, etil-2-metil butirato	Membrana: POMS-PEI, POMS-PAN. Configuración de placas y marcos	Estudio de la influencia de la capa soporte de la membrana sobre el proceso de pervaporación.
Cassano et al., 2006	Zumo de kivi real. Selección de los siguientes aromas: butanoato de etilo, butanoato de metilo, hexanal, etil-2-metil butanoato, trans-3-hexen-1-ol, cis-2-hexen-1-ol, 1-hexanol, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 1-octen-3-ol, metil benzoato, etil benzoato	Membrana de PV: PDMS-1060. Configuración de placas y marcos	Estudio de la sustitución de las etapas convencionales de concentración de zumos por operaciones de membranas.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Figoli et al., 2006	Cascara de bergamota en agua/etanol a diferentes relaciones	Membrana: PDMS-1070. Configuración de placas y marcos	Extracción del aceite esencial de la bergamota (bergaptano).
Isici et al., 2006	Disoluciones modelo multicomponente: butirato de etilo, butirato de metilo, butirato de butilo, caproato de metilo, caproato de etilo, linalool	Membrana: PDMS-1070. Configuración de placas y marcos	Estudio del efecto de la concentración, la temperatura y la presión de permeado en el flujo másico y la selectividad.
Scháfer et al., 2006	Disolución modelo de vino: etanol, acetato de etilo, isoamil acetato, isoamil alcohol	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marco	Aumento del límite de detección de la concentración de aromas en el sistema de nariz electrónica. s
She & Hwang, 2006 ^a	Disolución modelo multicomponente: cis-3-hexeno, fenetil alcohol, benzaldehído, trans-2-hexenal, butirato de etilo, antranilato de metilo	Membranas: PDMS-PVDF-PP, PDMS-PVDF, POMS-PVDF-PP. Configuración de placas y marcos	Estudio del efecto de la concentración y la temperatura en el rendimiento del proceso.
She & Hwang, 2006 ^b	Disolución binaria: butirato de etilo/agua, benzaldehído/agua, trans-2-hexenal/agua	Membrana: PDMS-PVDF. Configuración de placas y marcos	Estudio de la influencia de la presión de permeado y las condiciones hidrodinámicas.
Trifunovic & Trägårdh, 2006	Disolución multicomponente: propanol, n-butanol, i-butanol, n-pentanol, i-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de pentilo, i-pentil acetato, acetato de hexilo, butirato de etilo, etil-2-metil butirato	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Estudio de los efectos acoplados en disoluciones multicomponentes.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Trifunovic et al., 2006	Disolución modelo de aromas de manzana: n-butanol, n-hexanol, isoamil acetato, butirato de etilo	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Diseño y escalado de módulos de pervaporación.
Aroujalian & Raisi, 2007	Zumo real de naranja	Membrana: PDMS-PVDF-PP. Configuración de placas y marcos	Estudio del efecto de las variables principales de proceso sobre el rendimiento de la PV.
Bai et al. 2007a	Disolución binaria: agua/acetato de etilo	Membrana: EVA. Configuración de placas y marcos	Estudio del rendimiento de la separación con distinto porcentaje del material de relleno de membrana.
Bai et al. 2007b	Disolución binaria: agua/acetato de etilo	Membrana: HTPB-PU. Configuración de placas y marcos	Estudio del rendimiento de un nuevo material de membrana.
Bai et al. 2007c	Disolución binaria: agua/acetato de etilo	Membrana: EVA. Configuración de placas y marcos	Estudio del rendimiento de la separación al mejorar el proceso de formación de la membrana.
Mujiburohman & FENA, 2007	Disolución binaria: agua/propionato de propilo	Membrana: PEBA. Configuración de placas y marcos	Evaluación de las propiedades de transporte del compuesto a través de la membrana a diferentes concentraciones y temperaturas.

Tabla 1.9. (Continuación)

Referencia	Sistema aromático	Membrana y configuración	Comentarios
Overington et al., 2007	Ácido acético, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido octanoico, butanoato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, 2-heptanona, 2-nonanona	Membrana: PDMS, POMS. Configuración de placas y marcos	Comparación de la pervaporación de compuestos de varios grupos en distintas membranas a diferentes condiciones de trabajo.
Schäfer & Crespo, 2007	Disolución modelo de mosto: acetato de etilo, hexanoato de etilo, acetato de hexilo, acetato de isoamilo, isobutil alcohol, isoamil alcohol	Membrana: POMS-PEI. Configuración de placas y marcos	Determinación de la polarización por concentración a diferentes condiciones de flujo.
Shi et al., 2007	Licor chino real (nuevo tipo)	Membrana: PDMS. Configuración de placas y marcos	Determinación de la mejora de la calidad en el nuevo tipo de licor chino mediante la aplicación de PV.

CA: Cellulose Acetate
 EPDM: ethylene-propylene-diene terpolymer
 EVA: ethylene-vinyl acetate copolymer
 FA: fluorinated silane
 PAN: polyacrylonitrile
 PDMS: poly(dimethylsiloxane)
 PDMS-b-PC: poly(dimethylsiloxane)-block-polycarbonate
 PEBA: polyether-block-polyamide
 PEI: polyetherimide
 PHDFNMA: poly(1H, 1H, 9H-hexadecafluoronyl methacrylate)
 PMMA: polymethylmethacrylate
 PMSP: poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)
 POMS: poly(octylmethylsiloxane)
 PP: polypropylene
 PSF: Polysulfone
 PSU: Poly(siloxaneurethane)
 PVDF: poly(vinylidene fluoride)
 PVDFHFP: poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)

Se puede observar como en la mayoría de los trabajos se emplean disoluciones modelo de los aromas mientras que los estudios con alimentaciones reales son escasos (Zhang & Matsuura, 1991; Bengtsson et al., 1992; Rajagopalan & Cheryan, 1995; Pinheiro et al., 2002; Pereira et al., 2005; Cassano et al., 2006; Aroujalian & Raisi, 2007; Shi et al., 2007). Esto se debe a la gran complejidad de los sistemas aromáticos procedentes de las corrientes de proceso de los zumos de fruta. Aunque hay un numeroso grupo de artículos que estudian disoluciones modelo multicomponentes, en general los estudios tratan disoluciones bi- y tri- componente y varios sistemas multicomponente abarcan un máximo de hasta 4 ó 5 compuestos. En algunos de los casos planteados lo que se pretende es separar/recuperar el aroma que se obtiene durante los procesos de fermentación en birreactores (Beauchêne et al., 2000; Bluemke & Schröder, Bøddeker et al., 1997; 2001; Etschmann et al., 2005; Pinheiro et al., 2002).

En cuanto a las membranas organofílicas y la configuración de trabajo más empleadas, a la vista de los datos mostrados en la Tabla 1.9, se puede establecer que las membranas de PDMS, con o sin modificaciones, son las más estudiadas para esta aplicación ($\approx 56\%$ de las referencias mostradas en la Tabla 1.9) y la configuración más empleada es la de placas y marcos por su simplicidad y porque permite la versatilidad de estudio de varios tipos de membranas con un mismo equipo experimental.

En estudios comparativos de membranas entre membranas PDMS, POMS y PEBA (Börjesson et al., 1996) se llega a la conclusión de que aunque los factores de enriquecimiento obtenidos con las membranas de material POMS son más altos que con las de PDMS, ya que estas últimas tienen un flujo bastante alto de agua, los coeficientes de transporte de materia de los aromas son menores. En general, aunque los factores de enriquecimiento son menores con las membranas de PDMS, la diferencia no es muy acusada. Sin embargo, las membranas constituidas por PEBA presentan factores de enriquecimiento bastante más bajos que para los otros dos materiales. Sampranpiboon et al. (2000b) observaron también una mayor selectividad por parte de las membranas POMS mientras que las PDMS mostraban un mayor coeficiente de transporte de materia.

Djebbar et al. (1998) hacen un estudio comparativo entre membranas PEBA y PDMS. Modifican la cantidad de fase poliéter en las membranas PEBA y observan que a mayor contenido de ésta, mejor es la selectividad hacia los compuestos orgánicos, aunque las membranas PDMS siguen teniendo mejor selectividad hacia los compuestos estudiados. Teniendo en cuenta la disponibilidad comercial y la fiabilidad práctica, las capas de PDMS de 1-10 µm de espesor, resultan como una de las mejores opciones para la mayoría de las aplicaciones ya que el PDMS presenta altas permeabilidades y selectividades respetables (Willemsen et al., 2004).

De forma genérica se encuentra que las membranas hidrófilas presentan una mayor selectividad hacia los ésteres, con mayores factores de concentración en el permeado, seguido por aldehídos y por último los alcoholes. Este comportamiento ha sido referenciado por varios autores (Álvarez et al., 2000; Bengtsson et al., 1989 y 1992; Börjesson et al., 1996; Lamer et al., 1994; Olsson et al., 2002).

Estudios teóricos de simulación de sistemas de recuperación y concentración de aromas mediante PV a escala industrial han sido hechos (Karlsson et al., 1998; Lipnizki et al., 2002a y 2002b; Trifunović et al., 2006) en donde se prueba que se pueden obtener concentrados aromáticos con un alto grado de recuperación de aromas y la influencia de los parámetros de proceso como por ejemplo la temperatura, material de membrana, concentración de aroma en la concentración, etc. Asimismo, se evalúa la capacidad de los modelos matemáticos que se desarrollan a partir de los resultados a escala de laboratorio para diseñar plantas a escala industrial y llegar a optimizar las variables de operación e integrar las distintas etapas del proceso entre sí.

Se conocen dos instalaciones a escala de planta piloto de PV organofílica aplicada a la recuperación de aromas a partir de zumos reales, en las empresas Membrane Technology & Research (MTR) Inc en California (EEUU) y en Agrotechnology & Food Innovations (A & F) en Holanda (Willemsen et al., 2004). Una foto de la planta piloto de A & F se muestra en la Figura 1.14. Se trata de una unidad móvil de módulos de fibras huecas con

un área de 3 m², que ofrece una condensación del permeado en uno y dos pasos. Se puede operar tanto en discontinuo como en continuo. El vacío requerido se puede aplicar por bombas de vacío convencionales o las llamadas bombas de vacío secas o libres de aceite.



Figure 1.14. Planta piloto de PV organofílica construida por Agrotechnology & Food Innovations.

La organización holandesa para la investigación científica aplicada, TNO, ha desarrollado un módulo de PV de fibras huecas con flujo transversal de la alimentación aplicado a la recuperación de aromas, Figura 1.15. Este módulo compacto alcanza valores de relación área interfacial/volumen de equipo de 1000 m²/m³ y permite el tratamiento de alimentaciones a un caudal de circulación de 1 a 5 m³ h⁻¹ obteniendo factores de concentración desde 500 hasta 2000. (TNO, 2008).

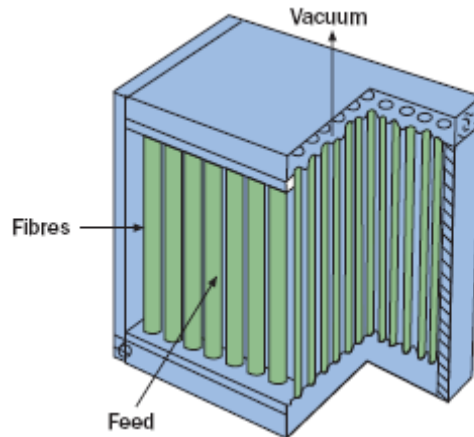


Figure 1.15. Módulo de PV de fibras huecas con flujo transversal construido por TNO.

2.2.3. Destilación con membranas

La destilación con membranas (DM) fue descrita en 1963 por Bodell en una patente para potabilizar agua (Bodell, 1963) y a comienzos de los años 80 se renovó el interés por esta tecnología al mejorarse las propiedades de porosidad y grosor de las membranas (Lawson & Lloyd, 1997).

La DM es un proceso de separación en el que una disolución acuosa se pone en contacto con uno de los lados de una membrana hidrófoba microporosa que impide la penetración del líquido dentro de los poros. Se forma una interfase líquido-vapor en la entrada del poro y las especies en fase vapor difunden por el interior del poro hacia el otro lado de la membrana o permeado gracias a un gradiente impulsor.

El término DM es aplicado a las operaciones de membrana que tienen las siguientes características (Lawson & Lloyd, 1997):

1. La membrana es microporosa.
2. La membrana no debe ser empapada por el líquido del proceso.

3. No se debe producir condensación capilar dentro de los poros.
4. La membrana no altera el equilibrio líquido-vapor de los distintos componentes.
5. Al menos un lado de la membrana debe estar en contacto directo con el líquido de la alimentación.
6. Para cada componente, la fuerza impulsora es un gradiente de presión parcial en la fase vapor.

El nombre de DM surge de la similitud del proceso con la destilación convencional. Ambos procesos se basan en el equilibrio líquido-vapor para la separación y requieren del suministro del calor latente de vaporización necesario para conseguir el cambio de fase. Sin embargo, la destilación convencional requiere de un gran espacio para llevar a cabo la vaporización mientras que la DM emplea una membrana microporosa con un gran volumen de poros donde se forma la interfase líquido-vapor haciendo que el tamaño del equipo que se requiere sea mucho más pequeño. Además las temperaturas necesarias son mucho menores ya que no se necesita calentar el líquido de la alimentación por encima de las temperaturas de ebullición de los componentes a separar. Las menores temperaturas de proceso junto con la reducida área superficial de equipo hacen que las pérdidas de calor al exterior sean menores. Una ventaja importante de esta operación es que, debido a las bajas temperaturas de proceso necesarias, es compatible con el empleo de fuentes de energía alternativas tales como la solar o la geotérmica y además es una tecnología muy atractiva para su empleo en la industria alimentaria donde se pueden obtener zumos concentrados con mejor color y sabor al no ser sometidos a temperaturas que dañen estas propiedades.

En el caso de la DM, las presiones de operación están en torno a los cero o pocos cientos kPa, es decir, son relativamente menores que las de las operaciones de membrana que operan bajo presión tales como la ósmosis inversa (OI), la ultrafiltración (UF) o la microfiltración (MF). Esto hace que el coste del equipo sea más bajo, que sea un proceso más seguro y que las demandas mecánicas de la membrana se reduzcan.

Otra ventaja interesante de la DM estriba en que, como se basa en el equilibrio líquido-vapor, tiene un rechazo teórico del 100% de iones, macromoléculas, coloides, células, y otros constituyentes no volátiles, mientras que los procesos basados en presión (OI, UF, MF) no han mostrado niveles tan altos de rechazo. Al aplicar la DM a desalinización se obtienen flujos de agua muy similares a los que se alcanzan con OI (Mengual et al., 1998).

En DM la membrana actúa como mero soporte de la interfase líquido-vapor y no interacciona químicamente con los componentes de la disolución ni actúa como tamiz. El ensuciamiento o “fouling” de la membrana es un problema menor en la DM comparada con otras separaciones con membranas ya que los poros son relativamente más grandes que los de OI o UF y no se obstruyen tan fácilmente. Las membranas de DM se pueden fabricar con polímeros resistentes químicamente tales como politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP), y polivinilidendifluoruro (PVDF).

Existen diferentes métodos para crear el gradiente impulsor, es decir, la diferencia de presión parcial de los componentes a través de la membrana y que dan lugar a diferentes modos de recoger o condensar el flujo de vapor en el lado del permeado. Se pueden distinguir las siguientes configuraciones (Figura 1.16):

1. Destilación con Membranas por Contacto Directo (Direct Contact Membrane Distillation, DCMD), Figura 1.16(a): en el lado del permeado se hace circular una fase líquida a menor temperatura que en la fase de alimentación. La diferencia de temperaturas hace que la presión de vapor del agua en la fase líquida de la alimentación sea mayor que en el permeado.
2. Destilación con Membranas con Huecos rellenos de Aire (Air Gap Membrane Distillation, AGMD), Figura 1.16(b): en el lado del permeado el vapor que atraviesa la membrana es condensado en una superficie fría paralela a la membrana y separada a una cierta distancia. Se crea un espacio lleno de aire entre la membrana y la superficie de condensación.

3. Destilación con Membranas con Arrastre de Vapor (Sweep Gas Membrane Distillation, SGMD), Figura 1.16(c): en el lado del permeado se hace pasar una corriente gaseosa que arrastra el vapor que atraviesa la membrana. El vapor es condensado a la salida del módulo de DM.
4. Destilación con Membranas a Vacío (Vacuum Membrane Distillation, VMD), Figura 1.16(d): en el lado del permeado se hace vacío que arrastra al vapor que atraviesa la membrana y que es condensado en un condensador exterior al módulo de DM.

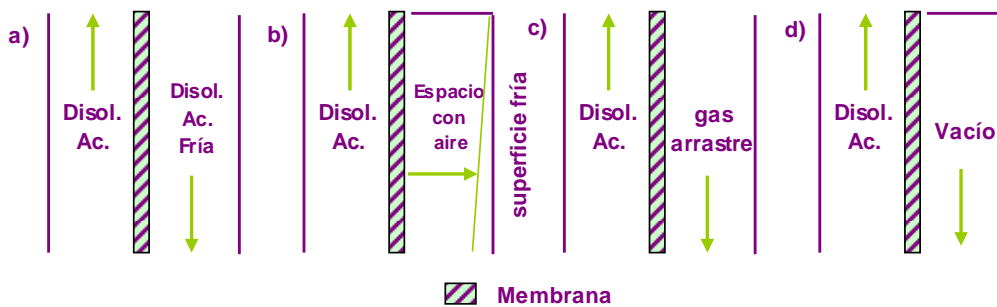


Figura 1.16. Mecanismos de formación del gradiente impulsor en la destilación con membranas: (a) Contacto directo, DCMD, (b) espacio con aire, AGMD, (c) gas de arrastre, SGMD, (d) vacío, VMD.

El tipo de DM empleada dependerá de la composición del permeado, flujo y volatilidad de los componentes. Mientras que la DCMD, que requiere de menos equipamiento y es más sencilla de operar, es aplicable típicamente para la separación de agua (Alves & Coelho, 2006; Calabrò et al., 1994; Fernández-Pineda et al., 2002; Jiao et al., 2004; Laganà et al., 2000; Lawson & Lloyd, 1996), las configuraciones que son aplicables a la separación o recuperación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son tanto la SGMD (Juang et al., 2005; Mahmud et al., 2000 y 2002) como la VMD (Banat & Simandl, 1996; Khayet & Matsuura, 2004; Urtiaga et al., 2000 y 2001) y la configuración AGMD es la más versátil y se puede emplear en numerosas aplicaciones (Lawson & Lloyd, 1997).

Para la separación y concentración de los compuestos aromáticos, las configuraciones o mecanismos de DM que mejor se adaptan a esta aplicación son tanto la SGMD como la

VMD. Una revisión bibliográfica de trabajos que aplican DM para recuperación de aromas se muestra en la Tabla 1.10.

Se puede apreciar que el esfuerzo investigador en esta aplicación no ha sido muy elevado. Solamente se han encontrado 4 trabajos en separación/concentración de aromas de corrientes acuosas procedentes de procesos de tratamiento de productos vegetales de industrias alimenticias mediante este tipo de tecnologías de destilación con membranas. Los trabajos de Souchon et al. (2004) y Viladomat et al. (2006b) son comparativas entre las tecnologías MSE y SGMD aplicados a la separación de aromas de efluentes acuosos en industrias alimenticias con dos objetivos primordiales, desodorizar la corriente y recuperar los compuestos aromáticos como producto de valor añadido como aditivo alimenticio. En ellos se observan mayores velocidades de extracción de aromas con la MSE que con SGMD, pero sin embargo la SGMD tiene como ventajas que no emplea ningún tipo de disolvente extractante, por lo que se le puede considerar una tecnología limpia, y además la resistencia a la transferencia de materia en la membrana no suele ser la etapa limitante.

Bagger-Jørgensen et al. (2004) estudian la aplicación de VMD en la separación/concentración de aromas empleando una alimentación real de zumo de grosellas negras (blackcurrant). En este trabajo, el porcentaje de recuperación de aromas variaba entre el 32 y el 83 % dependiendo de la volatilidad del compuesto. Para los compuestos más volátiles se recupera entre el 68-83% y para los menos volátiles entre 32-38%. Además los factores de concentración que se obtienen están entre 5.2 y 31.4. Los valores más altos de factores de concentración son para los ésteres a los que se hace un seguimiento analítico (etanoato de etilo, butanoato de etilo y butanoato de metilo), seguidos del resto de grupos funcionales.

Tabla 1.10. Tabla resumen de bibliografía sobre recuperación de aromas mediante destilación con membranas.

Referencia	Sistema aromático	Mecanismo DM	Membrana y configuración
Bagger-Jørgensen et al., 2004	Zumo real de grosella negra (black currant) clarificado y previo a concentrar. Aromas característicos: butanoato de etilo, butanoato de metilo, hexanoato de etilo, cis-3-hexen-1-ol, 1,8-cineol, furfural, β-damasconona	VMD	Membrana: PTFE. Configuración de placas y marcos
Souchon et al., 2004	Disolución multicomponente: dimetil disulfuro, dimetil tridulfuro, s-metil tiobutanoato, alil isotiocianato, hexanal, heptanal, benzaldehído, butirato de etilo, acetato de hexilo, hexanol	SGMD	Membrana: PP Configuración de fibras huecas (módulo LIQUI-CEL 2.5 * 8 Hoechst Celanese) Gas de arrastre: aire
Viladomat et al., 2006a	Disolución multicomponente: dimetil disulfuro, dimetil tridulfuro, butirato de etilo, isoamil acetato, hexanoato de etilo, 2-heptanona, benzaldehído, linalool, hexanol, isoamil alcohol	SGMD	Membrana: PP Configuración de fibras huecas (módulo LIQUI-CEL 2.5 * 8 Hoechst Celanese) Gas de arrastre: aire
Viladomat et al., 2006b	Disolución multicomponente: 2,5-dimetil pirazina, 2-heptanona, benzaldehído, cis-3-hexenol, dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, butirato de etilo, hexanoato de etilo, g-decalactona, hexanal, hexanol, isoamil acetato, isoamil alcohol, linalool, terpineol	SGMD	Membrana: PP Configuración de fibras huecas (módulo LIQUI-CEL 2.5 * 8 Hoechst Celanese) Gas de arrastre: aire

PTFE: polytetrafluoroethylene

PP: polypropylene

Viladomat et al. (2006a) emplearon la tecnología de SGMD para recuperar aromas. Al igual que el caso de los trabajos de Souchon et al. (2004) y Viladomat et al. (2006b) tratan efluentes de corrientes acuosas con contenido diluido en aromas para primero desodorizar la corriente y segundo revalorizar los compuestos aromáticos. Se evaluó el comportamiento de una muestra sintética multicomponente de aromas mediante este método de separación. Para ello se seleccionó una muestra variada de aromas que puede aparecer en una corriente de estas características que representara un amplio espectro de propiedades físico-químicas. Se observaron rendimientos de recuperación de aromas entre un 3.7 y un 93.3 % y con factores de concentración entre 71 y 1700 en la segunda trampa de condensación. Estos buenos resultados pueden ser debidos al empleo de un sistema de condensación multietapas con temperaturas en orden decreciente que favorece que la mayor parte del agua condense en la primera etapa y que los aromas condensen prácticamente solos en la segunda etapa.

La evaluación de la VMD para la separación y concentración de los aromas lábiles de frutas da lugar a resultados prometedores que indican la necesidad realizar futura investigación sobre las tecnologías de DM en la aplicación a este campo.

2.3. Alternativas a estudiar y objetivo

En este bloque de la presente tesis doctoral la discusión se centrará en la obtención de concentrados aromáticos desde fuentes naturales de frutas como son los zumos naturales. En concreto, el proceso de concentración de zumos brinda una oportunidad única para llevar a cabo una etapa de separación y concentración de aromas desde una fase acuosa. Se procederá pues a la evaluación de diferentes tecnologías de separación de alta eficacia, alternativas a la etapa de destilación que se usa en la actualidad, para llevar a cabo la recuperación y concentración de los aromas impacto de diferentes frutas. Se ha llevado a cabo una selección de tecnologías de separación no térmicas, es decir, que pueden ser aplicadas a temperatura ambiente y por tanto permiten recuperar el aroma sin degradar

su calidad y que están basadas en la utilización de fases sólidas como son las membranas y los materiales adsorbentes.

De todas las posibles alternativas a la destilación convencional que han sido planteadas, en este trabajo se han escogido la adsorción como tecnología que representa las operaciones basadas en el equilibrio y en la que se obtiene el aroma en un disolvente o extractante. Debido a la dificultad posterior de la eliminación del disolvente, de entre las tecnologías basadas en las velocidades de transporte o de membranas se seleccionaron aquellas que no necesitan del empleo de disolvente, esto es, la pervaporación, que emplea una membrana densa, y la destilación con membranas a vacío en la que el gradiente impulsor es generado gracias al vacío aplicado en el lado del permeado, al igual que sucede en la pervaporación, pero en donde la membrana empleada es porosa.

Para los casos de estudio que se plantearán en el siguiente capítulo, se estudiarán las influencias de las principales variables de operación de cada una de estas tecnologías seleccionadas sobre el rendimiento del proceso de separación. Además, para facilitar el diseño de procesos industriales y comprender mejor los fenómenos que tienen lugar durante las operaciones, resulta interesante emplear como herramienta modelos matemáticos desarrollados a partir de resultados experimentales en escala laboratorio, que podrán ser validados posteriormente mediante experimentos en planta piloto. En este trabajo se buscará desarrollar un modelo matemático y determinar sus parámetros de transporte característicos, para predecir el comportamiento del par tecnología/aroma impacto bajo estudio en cada caso.

Nomenclatura

X	Grado de evaporación del zumo	%
Y	Grado de separación de aroma total	%
α_{eff}	Volatilidad relativa del aroma total	-

Acrónimos

<i>AGMD</i>	Air-Gap Membrane Distillation
<i>DCMD</i>	Direct Contact Membrane Distillation
<i>DM</i>	Destilación con Membranas
<i>GMO</i>	Genetically Modified Organism
<i>HSSE</i>	Head-Space Sorptive Extraction
<i>MSE</i>	Membrane-based Solvent Extraction
<i>NDSX</i>	Non-Dispersive Solvent eXtraction
<i>PV</i>	PerVaporación
<i>SBSE</i>	Stir Bar Sorptive Extraction
<i>SFEC</i>	Société Française d'études et Commercialisation
<i>SGMD</i>	Sweeping-Gas Membrane Distillation
<i>SPME</i>	Solid-Phase Micro-Extraction
<i>VMD</i>	Vacuum Membrane Distillation
<i>VOC</i>	Volatile Organic Compound

Bibliografía

Aljundi, I.H., Belovich, J.M. & Talu, O. *Adsorption of lactic acid from fermentation broth and aqueous solutions on Zeolite molecular sieves.* Chemical Engineering Science 60 (2005) 5004-5009.

Alonso, A.I., Galán, B., González, M. & Ortiz, I. *Experimental and Theoretical Analysis of a Nondispersive Solvent Extraction Pilot Plant for the Removal of Cr(VI) from a Galvanic Process Wastewaters.* Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (1999) 1666-1675.

Alvarez, S., Riera, F.A., Alvarez, R., Coca, J., Cuperus, F.P., Bouwer, S. Th., Boswinkel, G., van Gemert, R.W., Veldsink, J.W., Giorno, L., Donato, L., Todisco, S., Drioli, E., Olsson, J., Trägårdh, G., Gaeta, S.N. & Panyor, L. *A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate.* Journal of Food Engineering 46 (2000) 109-125.

- Alves, V.D. & Coelho, I.M.** *Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrana distillation: a comparative study.* Journal of Food Engineering 74 (2006) 125-133.
- Aroujalian, A & Raisi, A.** *Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation.* Journal of Membrane Science 303 (2007) 154-161.
- Arslanoğlu, F.N., Kar, F. & Arslan N.** *Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using granular activated carbon.* Journal of Food Engineering 68 (2005) 409-417.
- Bagger-Jørgensen, R., Meyer, A.S., Varming, C. & Jonsson, G.** *Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation.* Journal of Food Engineering 64 (2004) 23-31.
- Bai, Y., Qian, J., An, Q., Zhu, Z. & Zhang, P.** *Pervaporation characteristics of ethylene-vinyl acetate copolymer membranes with different composition for recovery of ethyl acetate aqueous solution.* Journal of Membrane Science 305 (2007a) 152-159.
- Bai, Y., Qian, J., Yin, J. & Yang, Y.** *HTPB-based polyurethaneurea membranes for recovery of aroma compounds from aqueous solution by pervaporation.* Journal of Applied Polymer Science 104 (2007b) 552-559.
- Bai, Y.-X., Qian, J.-W., Zhao, Q., Zhu, Z.-H. & Zhang, P.** *Effect of formation conditions of poly(ethylene-co-vinyl acetate) membrane on the membrane physical structure and pervaporation properties in the recovery of ethyl acetate from aqueous solution.* Journal of Membrane Science 299 (2007c) 45-53.
- Baker, R.W.** *Pervaporation in Membrane Technology and Applications.* John Wiley & Sons, Chichester, England, 2004.
- Baker, F.S, Millar, C.E., Repik, A.J., & Tolles, E.D.** *Activated carbon, in Kira-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* 4^a ed. Vol. 4, Wiley & Sons, New York, 1992, 1015-1037.
- Banat, F.A & Simandl, J.** *Removal of benzene traces from contaminated water vacuum membrane distillation.* Chemical Engineering Science 51 (1996) 1257-1265.
- Barret, D.M., Somogyi, L. & Ramaswamy, H.** *Processing Fruits: Science and Technology.* CRC Press, London, 2005.
- Baudot, A., Flourey, J. & Smorenburg, E.** *Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor, AIChE Journal* 47 (2001) 1780-1793.

Baudot, A. & Marin, M. *Dairy aroma compounds recovery by pervaporation.* Journal of Membrane Science 120 (1996) 207-220.

Baudot, A. & Marin, M. *Improved recovery of an ester flavour compound by pervaporation coupled with a flash condensation.* Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (1999) 4458-4469.

Baudot, A., Souchon, I & Marin, M. *Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds.* Journal of Membrane Science 158 (1999) 167-185.

Beauchêne, D., Grua-Priol, J., Lamer, T., Demaimay, M. & Qeémeneur, F. *Concentration by pervaporation of aroma compounds from Fucus Serratus.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 75 (2000) 451-458.

Beaumelle, D., Marin, M., Gibert, H. *Pervaporation of aroma compounds in water ethanol mixtures - experimental-analysis of mass-transfer.* Journal of Food Engineering 16 (1992) 293-307.

Belitz, H.D. & Grosch, W. *Food Chemistry.* Springer Verlag, Berlin, New York, 1987.

Bengtsson, E., Trägårdh, G. & Hallström, B. *Recovery and concentration of apple juice aroma compounds by pervaporation.* Journal of Food Engineering 10 (1989) 65-71.

Bengtsson, E., Trägårdh, G. & Hallström, B. *Concentration of apple juice aroma from evaporator condensate using pervaporation.* Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie 25 (1992) 29-34.

Bengtsson, E., Trägårdh, G. & Hallström, B. *Concentration polarization during the enrichment of aroma compounds from a water solution by pervaporation.* Journal of Food Engineering 19 (1993) 399-407.

Bielig, H.J. & Gunding, H. *The influence of technology on flavour retention in fruit juices. Topics in flavour research,* in Proceedings of the International Conference, pp. 173-199, Freising: Bode Druck ,1985.

Bitteur, S. & Rosset, R. *Use of an octadecyl-bonded silica and a styrene-civinybenzene copolymer for the recovery of blackcurrant aroma compounds from a food plant waste water.* Journal of Food Science 53 (1988) 141-147.

Bluemke, W. & Schröder, J. *Integrated bioprocess for enhanced production of natural flavours and fragrances by Ceratocystis moniliformis.* Biomolecular Engineering 17 (2001) 137-142.

- Bocquet, S., Viladomat, F.G., Nova, C.M., Sanchez, J., Athès, V. & Souchon I.** *Membrana-based solvent extraction of aroma compounds: choice of configurations of hollow fiber modules based on experiments and simulation.* Journal of Membrane Science 281 (2006a) 358-368.
- Bocquet, S., Viladomat, F.G., Nova, C.M., Sanchez, J., Athès, V. & Souchon I.** *Optimal configuration of hollow fiber modules for aroma extraction: An integrated approach coupling modeling and experiments.* Desalination 199 (2006b) 170-171.
- Böddeker, K.W., Gatfield, I.L., Jähnig, J. & Schorm, C.** *Pervaporation at the vapor pressure limit: Vanillin.* Journal of Membrane Science 137 (1997) 155-158.
- Bodell, B.R.** *Silicone rubber vapour diffusion in saline water distillation.* US Patent Application Serial nº 285,032 (1963).
- Bomben, J.L., Briun, S., Thijssen, H.A.C. & Merson, R.L.** *Aroma recovery and retention in concentration and drying foods,* in: *Advances in Food Research*, Academic Press, London, 1973.
- Börjesson, J., Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G.** *Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance.* Journal of Membrane Science 119 (1996) 229-239.
- Bringas, E., San Román, M.F. & Ortiz, I.** *Separation and recovery of anionic pollutants by the emulsion pertraction technology. Remediation of polluted groundwaters with Cr(VI).* Industrial & Engineering Chemistry Research 45(2) (2006) 4295-4303.
- Brose, D.J.** *Novel Process Technology for Utilization of Fruit and Vegetable Waste*, SBIR Phase I Project, USDA/ CSRC, Washington, DC, 1993.
- Brüschke, H.** *Industrial application of membrane separation processes.* Pure & Applied Chemistry, 67 (1995) 993-1002.
- Bundschuh, E., Tylla, M., Baumann, G. & Griescher, K.** *Gewinnung von natürlichen aromen aus reststoffen der lebensmittelproduktion mit hilfe der CO₂-hochdruckextraktion.* Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie 19 (1986) 493-496.
- Calabrò, V., Jiao, B.L. & Drioli, E.** *Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice.* Industrial & Engineering Chemistry Research 33 (1994) 1803-1808.

Carabasa, M., Ibarz, A., Garza, S & Barbosa-Cánovas G.V. Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes. *Journal of Food Engineering* 37 (1998) 25-41.

Carrera, J.A., Bringas, E., San Román, M.F. & Ortiz, I. *Selective membrane alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents.* *Journal of Membrane Science*, enviado.

Casado, C., Urtiaga, A., Gorri, D. & Ortiz, I. *Pervaporative dehydration of organic mixtures using a commercial silica membrane. Determination of kinetic parameters.* *Separation & Purification Technology* 42 (2005) 39-45.

Cassano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G. & Drioli, E. *Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice.* *Desalination* 189 (2006) 21-30.

Chu, B.S., Baharin, B.S., Che Man, Y.B. & Quek, S.Y. *Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I Equilibrium of batch adsorption.* *Journal of Food Engineering* 62 (2004a) 97-103.

Chu, B.S., Baharin, B.S., Che Man, Y.B. & Quek, S.Y. *Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: II Kinetics of batch adsorption.* *Journal of Food Engineering* 62 (2004b) 105-111.

Chu, B.S., Baharin, B.S., Che Man, Y.B. & Quek, S.Y. *Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: III Batch desorption study.* *Journal of Food Engineering* 64 (2004c) 1-7.

Clark, B.J. & Mailer, R. *How Carlton and United made hop extract history.* *Brewers' Guardian*, October (1981) 13-17.

Cooney, D.O. *Adsorption design for wastewater treatment.* CRC Press LLC, Boca Raton, 1999.

Coulson, J.M., Richardson, J.F. & Peacock, D.G. *Chemical Engineering, Vol.3*, 3rd ed., pp. 497-600. Pergamon Press, Oxford, 1987.

Czerwiński, W., Ostrowska-Gumkowska, B., Kozakiewicz, J., Kujawski, W. & Warszawski, A. *Siloxane-urethane membranes for removal of volatile organic solvents by pervaporation.* *Desalination* 163 (2004) 207-214.

Dahuron, L. & Cussler, E.L. *Protein extractions with hollow fibers.* *AIChE Journal* 34 (1988) 130-136.

Deeth, C., Fitz-Gerald, C. & Snow, A. *Gas chromatographic method for the quantitative determination of free fatty acids in milk products.* *New Zealand Journal of Dairy Science & Technology* (1983) 18-20.

Di Cesare, L.F. Nani, R. & Polesello, A. *Anwendung apolarer sorptionsmittel zur rückgewinnung von fruchtsaftaroma. Teil 5: Vergleich zwischen adsorptions- und destillationsmethoden bei Golden Delicious apfelsaft.* *Flüssiges Obst* 55 (1988) 162-164.

Di Cesare, L.F. & Polesello, A. *Anwendung apolarer sorptionsmittel für die gewinnung von fruchtsaftaroma. Teil 1: Bewertung der materialen mit hilfe von modell-Lösungen.* *Flüssiges Obst* 54 (1987) 204-205.

Djebbar, M.K., Nguyen, Q.T., Clément, R. & Germain, Y. *Pervaporation of aqueous ester solutions through hydrophobic poly(ether-block-amide) copolymer membranes.* *Journal of Membrane Science* 146 (1998) 125-133.

Drioli, E., Criscuoli, A. & Curcio, E. *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities.* Elsevier, Amsterdam, 2006.

Eberhardt, R. & Pfannhauser, W. *Analysis of volatile components in elderberry .2. Investigation of the monoterpenes.* *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung* 181 (1985) 97-100.

Edris, A.E., Girgis, B.S. & Fadel, H.H.M. *Recovery of volatile aroma components from aqueous waste streams using an activated carbon column.* *Food Chemistry* 82 (2003) 195-202.

Eliceche, A.M., Daviou, M.C., Hoch, P.M. & Ortiz Uribe, I. *Optimisation of azeotropic distillation columns combined with pervaporation membranes.* *Computers & Chemical Engineering* 26 (2002) 563-573.

Etschmann, M.M.W., Sell, D. & Schröder, J. *Production of 2-phenylethanol and 2-phenylethylacetate from l-phenylalanine by coupling whole-cell biocatalysis with organophilic pervaporation.* *Biotechnology & Bioengineering* 92 (2005) 624-634.

Fabre, C.E., Blanc, P.J., Marty, A., Goma, G., Souchon, I. & Voilley, A. *Extraction of 2-phenylethyl alcohol by techniques such as adsorption, inclusion, supercritical CO₂, Liquid-Liquid and membrane separations.* *Perfumer & Flavourist* 21 (1996) 27.

Feng, X. & Huang, R.Y.M. *Liquid separation by membrane pervaporation: a review.* *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997) 1048-1066.

Fernández-Pineda, C., Izquierdo-Gil, M.A. & García-Payo, M.C. *Gas permeation and direct contact membrana distillation experiments and their analysis using different models.* Journal of Membrane Science 198 (2002) 33-49.

Figoli, A., Donato, L., Carnevale, R., Tundis, R., Statti, G.A., Menichini, F. & Drioli, E. *Bergamot essential oil extraction by pervaporation.* Desalination 193 (2006) 160-165.

Frank, G.T. & Sirkar, K.K. *Alcohol production by yeast fermentation and membrane extraction.* Biotechnology & Bioengineering Symposium 15 (1985) 621-631.

Gabelman, A. & Hwang, S.-T. *Hollow fiber membrane contactors.* Journal of Membrane Science 159 (1999) 61-106.

Galán, B., Calzada, M. & Ortiz, I. *Recycling of Cr(VI) by Membrane Solvent Extraction: Long Term Performance with the Mathematical Model.* Chemical & Engineering Journal 124 (2006) 71-79.

Geankoplis, C.J. *Transport processes and unit operations.* 3rd ed., PTR Prentice Hall, New Jersey, 1993.

Giese, J.H. *Modern alchemy: use of flavours in food.* Food Technology 48 (1994) 106-116.

Ghodsizadeh, Y. *Cryogenic aroma recovery.* European Patent, EP 0 201 698 A1 (1986).

Gökmen, V. & Serpen, A. *Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin.* Journal of Food Engineering 53 (2002) 221-227.

Gómez, P., Aldaco, R., Ibáñez, R. & Ortiz, I. *Modeling of pervaporation processes controlled by concentration polarization.* Computers & Chemical Engineering 31 (2007) 1326-1335.

Gómez, P., Daviou, M.C., Ibáñez, R., Eliceche, A.M. & Ortiz, I. *Comparative behaviour of hydrophilic membranes in the pervaporative dehydration of cyclohexane.* Journal of Membrane Science 279 (2006) 635-644.

Gómez-Ariza, J.L., García-Barrera, T. & Lorenzo, F. *Determination of flavour and off-flavour compounds in orange juice by on-line coupling of a pervaporation unit to gas chromatography-mass spectrometry.* Journal of Chromatography A 1047 (2004) 313-317.

González González, B. & Ortiz Uribe, I. *Mathematical modeling of the pervaporative separation of metanol-methylterbutyl ether mixtures.* Industrial & Engineering Chemistry Research 40 (2001) 1720-1731.

- Goodburn, K.** *EU Food Law*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2001.
- Gorri, D., Ibáñez, R. & Ortiz, I.** *Comparative study of the separation of metanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a comercial membrana*. Journal of Membrane Science 280 (2006) 582-593.
- Gorri, D., Urtiaga, A. & Ortiz, I.** *Pervaporative recovery of acetic acid from an acetylation industrial effluent using commercial membranes*. Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 977-985.
- Gross, D.R. & Rahal, F.L.** *Food flavour recovery*. US Patent, 3,071,474 (1963).
- Heinz, D.E., Sevenants, M.R. & Jennings, W.G.** *Preparation of fruit essences for gas chromatography*. Journal of Food Science 31 (1966) 63-68.
- Huang, R.Y.M.** *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Elsevier, Amsterdam, 1991.
- Huang, R.Y.M., Moon, G.Y. & Pal, R.** *Ethylene propylene diene monomer (EPDM) membranes for the pervaporation separation of aroma compound from water*. Industrial & Engineering Chemistry Research 41 (2002) 531-537.
- Hüsken, L.E., Oomes, M., Schroën, K., Tramper, J., de Bont, J.A.M. & Beftink, R.** *Membrane-facilitated bioproduction of 3-methylcatechol in an octanol/water two-phase system*. Journal of Biotechnology 96 (2002) 281-289.
- Isci, A., Sahin, S. & Sumnu, G.** *Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation*. Journal of Food Engineering 75 (2006) 36-42.
- Ishii, R., Imai, Y., Wada, M., Ebina, T., Hanaoka, T. & Mizukami, F.** *Adsorption and desorption behaviours of flavour molecules into a microporous pillared clay mineral and the application to flavour capsule composites*. Applied Clay Science 33 (2006) 99-108.
- Ismail, H. H., Tucknott, O. G., Williams, A. A.** *The collection and concentration of aroma components of soft fruit using Porapak*. Quarterly Journal Science Food Agriculture 31 (1980) 262-266.
- Jennings, W.G. & Nursten, H.E.** Gas chromatographic analysis of dilute aqueous systems. Analytical Chemistry 39 (1967) 521-523.
- Ji, W., Sidkar, S.K. & Hwang, S.-T.** *Modeling of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water*. Journal of Membrane Science 93 (1994) 1-19.

Jian, K., Pintauro, P.N. & Ponangi, R. *Separation of dilute organic/water mixtures with asymmetric poly(vinylidene fluoride) membranes.* Journal of Membrane Science 117 (1996) 117-133.

Jiao, B., Cassano, A. & Drioli, E. *Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices.* Journal of Food Engineering 63 (2004) 303-324.

Jiraratananon, R., Sampranpiboon, P., Uttapap, D. & Huang, R.Y.M. *Pervaporation separation and mass transport of ethylbutanoate solution by polyether block amide (PEBA) membranes.* Journal of Membrane Science 210 (2002) 389-409.

Jou, J.-D., Yoshida, W. & Cohen, Y. *A novel ceramic-supported polymer membrana for pervaporation of dilute volatile organic compounds.* Journal of Membrane Science 162 (1999) 269-284.

Juang, R.-S., Lin, S.-H. & Yang, M.-C. *Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from water in microporous hollow fibers.* Journal of Membrane Science 255 (2005) 79-87.

Kanani, D.M., Nikhade, B.P., Balakrishnan, P., Singh, G. & Pangarkar, V.G. *Recovery of valuable tea aroma components by pervaporation.* Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003) 6924-6932.

Karlsson, H.O.E., Loureiro, S. & Trägårdh, G. *Aroma compound recovery with pervaporation. Temperature effects during pervaporation of a Muscat wine.* Journal of Food Engineering 26 (1995) 177-191.

Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Pervaporation of dilute organic-waters mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery.* Journal of Membrane Science 76 (1993a) 121-146.

Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Aroma compound recovery with pervaporation –feed flow effects.* Journal of Membrane Science 81 (1993b) 163-171.

Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Aroma compound recovery with pervaporation. The effect of high ethanol concentrations.* Journal of Membrane Science 91 (1994) 189-198.

Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Applications of pervaporation in food processing.* Trends in Food Science & Technology 7 (1996) 78-83.

Karlsson, H.O.E. & Trägårdh, G. *Aroma recovery during beverage processing.* Journal of Food Engineering 34 (1997) 159-178.

Karlsson, H.O.E., Trägårdh, G. & Olsson, J. *The performance of pervaporative aroma recovery units: Process simulations.* Separation Science & Technology 33 (1998) 1629-1652.

Khayet, M. & Matsuura, T. *Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: Modeling and experiments.* AIChE Journal 50 (2004) 1697-1712.

King, M.B. & Bott, T.R. *Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvents,* Blackie, Glasgow, 1993.

Kober, P.A. *Pervaporation, perstillation and percrystallization,* Journal of the American Chemical Society 39 (1917) 944-948.

Krings, U., Kelch, M. & Berger, R.G. *Adsorbents for the recovery of aroma compounds in fermentation processes.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 58 (1993) 293-299.

Laganà, F., Barbieri, G. & Drioli, E. *Direct contact membrane distillation: modeling and concentration experiments.* Journal of Membrane Science 166 (2000) 1-11.

Lamer, T., Rohart, M.S., Voilley, A. & Baussart, H. *Influence of sorption and diffusion of aroma compounds in silicone-rubber on their extraction by pervaporation.* Journal of Membrane Science 90 (1994) 251-263.

Lawson, K.W. & Lloyd, D.R. *Membrane distillation II: Direct contact MD.* Journal of Membrane Science 120 (1996) 123-133.

Lawson, K.W. & Lloyd, D.R. *Membrane Distillation.* Journal of Membrane Science 124 (1997) 1-25.

Lee, J.-W., Kwon, T.-O. & Moon, I.-S. *Adsorption of monosaccharides, disaccharides, and maltooligosaccharides on activated carbon for separation of maltopentaose.* Carbon 42 (2004) 371-380.

Lipnizki, F. & Hausmanns, S. *Hydrophobic pervaporation of binary and ternary solutions: evaluation of fluxes, selectivities, and coupling effects.* Separation Science & Technology 39 (2004) 2235-2259.

Lipnizki, F., Hausmanns, S., Ten, P.-K., Field, R.W. & Laufenberg, G. *Organophilic pervaporation: prospects and performance.* Chemical Engineering Journal 73 (1999) 113-129.

Lipnizki, F., Olsson, J & Trägårdh, G. *Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part I: simulation and performance.* Journal of Food Engineering 54 (2002a) 183-195.

Lipnizki, F., Olsson, J & Trägårdh, G. *Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part II: optimization and integration.* Journal of Food Engineering 54 (2002b) 197-205.

Lucas, S. & Cocero, M.J. *Improvement of soluble coffee aroma using an integrated process of supercritical CO₂ extraction with selective removal of the pungent volatiles by adsorption on activated carbon.* Brazilian Journal of Chemical Engineering 23 (2006) 197-203.

Mahmud, H., Kumar, A., Narbaitz, R.M. & Matsura, T. *A study of mass transfer in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers.* Journal of Membrane Science 179 (2000) 29-41.

Mahmud, H., Kumar, A., Narbaitz, R.M. & Matsura, T. *Mass transport in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers: effect of toluene in aqueous feed.* Journal of Membrane Science 209 (2002) 207-219.

Marin, M., Hammami, C. & Beaumelle, D. *Separation of volatile organic compounds from aqueous mixtures by pervaporation with multi-stage condensation.* Journal of Food Engineering 28 (1996) 225-238.

Matsukura, M; Takaahashi, K.; Ishiguro, S. & Matsuchita, H. *Adsorption of volatiles from roasted tobacco on activated carbon and desorption recovery by ether extraction.* Agricultural and biological chemistry 48 (1984) 971-975.

Matsumura, M. *Perstraction*, in: B. Mattiasson, O. Holst (Eds.), *Extractive Bioconversions*, p. 91, Marcel Dekker, New York, 1991.

McHugh, M.A. *Extraction with supercritical fluids.* In: N.N. Li and J.M. Calo, Editors, *Recent Developments in Separation Science*, CRC Press, Boca Raton, 1986.

McHugh, M.A. & Krukoniš, V.J. *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworth, Stoneham, 1986.

Mengual, J.I., Peña, L. & Rodino, M.P. *Posibilidades industriales de la destilación asistida por membranas.* Ingeniería Química 349 (1998) 205-209.

Mishima, S. & Nakagawa, T. *Pervaporation of volatile organic compounds/water mixtures through poly(1H,1H,9H-hexadecafluorononyl methacrylate)-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes.* Journal of Applied Polymer Science 83 (2002) 1054-1060.

Molina, C., Steinchen, A., Charbit, G. & Charbit, F. *Model for pervaporation: application to ethanolic solutions of aroma.* Journal of Membrane Science 132 (1997) 119-129.

Mujiburohman, M. & Feng, X. *Permselectivity, solubility and diffusivity of propyl propionate/water mixtures in poly(ether block amide) membranes.* Journal of Membrane Science 300 (2007) 95-103.

Mulder, M., *Basic principles of membrane technology.* Dordrecht, Kluwer, 1996.

Nickerson, T.A. *Lactose* in Chapter 6 of *Fundamentals of Dairy Chemistry* (B.H. Webb & A.H. Johnson, eds.), p. 224. Avi, Westport, Connecticut, 1965.

Nickerson, T.A. & Dolby, R.M. *Adsorption of diacetyl by lactose and other sugars.* Journal of Dairy Science 54 (1971) 1212.

Nongonierma, A., Cayot, P., Quéré, J.-L. L., Springett, M. & Voilley, A. *Mechanism of extraction of aroma compounds from foods, using adsorbents. Effect of various parameters.* Food Reviews International 22 (2006) 51-94.

Olsson, J. & Trägårdh, G. *Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds.* Journal of Food Engineering 39 (1999a) 107-115.

Olsson, J. & Trägårdh, G. *Influence of temperature on membrane permeability during pervaporative aroma recovery.* Separation Science & Technology 34 (1999b) 1643-1659.

Olsson, J. & Trägårdh, G. *Pervaporation of volatile organic compounds from water I. Influence of permeate pressure on selectivity.* Journal of Membrane Science 187 (2001) 23-37.

Olsson, J., Trägårdh, G. & Lipnizki, F. *The influence of permeant and membrane properties on mass transfer in pervaporation of volatile organic compounds from dilute aqueous solutions.* Separation Science & Technology 37 (2002) 1199-1223.

Olsson, J., Trägårdh, G. & Trägårdh, C. *Pervaporation of volatile organic compounds from water II. Influence of permeate pressure on partial fluxes.* Journal of Membrane Science 186 (2001) 239-247.

Ortiz, I., Alonso, P. & Urtiaga, A. *Pervaporation of azeotropic mixtures ethanol/ethyl tert-butylether: influence of membrane conditioning and operation variables on pervaporation flux.* Desalination 149 (2002) 67-72.

Ortiz, I., Bringas, E., San Román, M.F. & Urtiaga, A.M. *Selective Separation of Zinc and Iron from Spent Pickling Solutions by Membrane-Based Solvent Extraction: Process Viability.* Separation Science & Technology 39(10) (2004) 2441-2455.

Ortiz, I., Gorri, D., Casado, C. & Urtiaga, A. *Modeling of the pervaporative flux through hydrophilic membranes.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology 80 (2005) 397-405.

Ortiz, I. & San Roman, F. *Analysis of the Back-Extraction of Cadmium Nickel- D2EPHA Organic Phases.* Separation Science & Technology 37(3) (2002) 607-625.

Ortiz, I., Urtiaga, A. Abellán, M.J. & San Román, F. *Application of Hollow Fiber Membrane Contactors for Catalyst Recovery in the WPO Process.* Ann. NY. Acad. Sci., 984, (2003),17-28.

Ortiz, I., Urtiaga, A., Ibáñez, R., Gómez, P. & Gorri, D. *Laboratory- and pilot plant-scale study on the dehydration of cyclohexane by pervaporation.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology 81 (2006) 48-57.

Overington, A., Wong, M., Harrison, J. & Ferreira, L. *Concentration of dairy flavour compounds using pervaporation.* International Dairy Journal (2007).artículo disponible in press

Palmer, M.V. & Ting, S.S.T. *Applications for supercritical fluid technology in food processing.* Food Chemistry 52 (1995) 345-352.

Peng, M & Liu, S.X. *Recovery of aroma compounds from dilute model blueberry solution by pervaporation.* Journal of Food Science 68 (2003) 2706-2710.

Peng, M., Vane, L.M. & Liu, S.X. *Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation.* Journal of Hazardous Materials 98 (2003) 69-90.

Pereira, C.C., Habert, A.C., Nobrega, R. & Borges, C.P. *New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process.* Journal of Membrane Science 138 (1998) 227-235.

Pereira, C.C., Nobrega, R., Peinemann, K.-V. & Borges, C.P. *Hollow fiber membranes obtained by simultaneous spinning of two polymer solutions: a morphological study.* Journal of Membrane Science 226 (2003) 35-50.

- Pereira, C.C., Ribeiro, C.P. Jr., Nobrega, R. & Borges, C.P.** *Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices.* Journal of Membrane Science 274 (2006) 1-23.
- Pereira, C.C., Rufino, J.M., Habert, A.C., Nobrega, R., Cabral, L.M.C. & Borges, C.P.** *Membrane for processing tropical fruit juice.* Desalination 148 (2002) 57-60.
- Pereira, C.C., Rufino, J.M., Habert, A.C., Nobrega, R., Cabral, L.M.C. & Borges, C.P.** *Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation.* Journal of Membrane Science 66 (2005) 77-87.
- Pierre, F.X., Souchon, I., Athès-Dutour, V. & Marin, M.** *Membrane-based solvent extraction of sulphur aroma compounds: influence of operating conditions on mass transfer coefficients in a hollow fiber contactor.* Desalination 148 (2002) 199-204.
- Pierre, F.X., Souchon, I. & Marin, M.** *Recovery of sulphur aroma compounds using membrane-based solvent extraction.* Journal of Membrane Science 187 (2001) 239-253.
- Pinheiro, C., Rodrigues, C.M., Schäfer, T. & Crespo, J.G.** *Monitoring the aroma production during wine-must fermentation with an electronic nose.* Biotechnology & Bioengineering 77 (2002) 632-640.
- Pinheiro, C., Schäfer, T. & Crespo, J.G.** *Direct integration of pervaporation as a sample preparation method for a dedicated "electronicnose".* Analytical Chemistry 77 (2005) 4927-4935.
- Pino, J., Villareal, A. & Roncal, E.** *Comparison methods for the isolation of volatile compounds from distilled alcoholic beverages.* Die Nahrung 38 (1994) 307-310.
- Poll, L.** *Influence of storage temperature on sensory evaluation and composition of volatiles of McIntosh apple juice.* Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie 16 (1983) 220-223.
- Prasad, R. & Sirkar, K.K.** *Solvent extraction with microporous hydrophilic and composite membranes.* AIChE Journal 33 (1987) 1057-1066.
- Quitain, A.T., Oro, K., Katoh, S. & Moriyoshi, T.** *Recovery of oil components of okara by ethanol-modified supercritical carbon dioxide extraction.* Bioresource Technology, 97 (2006) 1509-1514.
- Raasch, A. & Knorr, D.** *Supercritical extraction of flavour compounds from peel and pulp of passion fruit (*Passiflora edulis Sims*).* Food Biotechnology 4 (1990) 485.

Rajagopalan, N. & Cheryan, M. *Pervaporation of grape juice aroma.* Journal of Membrane Science 104 (1995) 243-250.

Rao, M.A. *Concentration of apple juice.* In: *Processed apple products.* Donald L. Downing, New York, 1989, pp. 137-168.

Raut, A.M. & Pangarkar, V.G. *Pervaporation of aroma compounds using virgin and silicalite-filled organophilic membranes: effect of aroma compound structure and comparison with distillation selectivity.* Separation Science & Technology 39 (2005) 1791-1814.

Ribeiro, C.P. & Borges, C.P. *Using pervaporation data in the calculation of vapour permeation hollow-fibre modules for aroma recovery.* Brazilian Journal of Chemical Engineering 21 (2004) 629-640.

Ribeiro, C.P., Borges, C.P. & Lage, P.L.C. *A new route combining direct-contact evaporation and vapour permeation for obtaining high-quality fruit juice concentrates. Part I: Experimental analysis.* Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 6888-6902.

Ribeiro, C.P., Lage, Jr. P.L.C. & Borges, C.P. *A combined gas-stripping vapour permeation process for aroma recovery.* Journal of Membrane Science 238 (2004) 9-19.

Rizvi, S.S.H., Benado, A.L., Zollweg, J.A. & Daniels, J.A. *Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modelling methods.* Food Technology 40 (1986) 55-65.

Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes.* John Wiley & Sons, New York, 1984.

Sakano, T., Yamamura, K., Tamon, H., Miyara, M. & Okazaki, M. *Improvement of coffee aroma by removal of pungent volatiles using A-type zeolite.* Journal of Food Science 61 (1996) 473-476.

Samaniego, H., San Román, M.F. & Ortiz, I. *Kinetics of Zinc Recovery from Spent Pickling Solutions.* Industrial & Engineering Chemistry Research 46(3) (2007) 907-912.

Sampranpiboon, P., Jiratananon, R., Uttapap, D., Feng, X. & Huang, R.Y.M. *Pervaporation separation of ethyl butyrate and isopropanol with polyether bloc amide (PEBA) membranes.* Journal of Membrane Science 173 (2000a) 53-59.

Sampranpiboon, P., Jiratananon, R., Uttapap, D., Feng, X. & Huang, R.Y.M. *Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl*

siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes. Journal of Membrane Science 174 (2000b) 55-65.

Schäfer, T., & Crespo, J.G. *Study and optimization of the hydrodynamic upstream conditions during recovery of a complex aroma profile by pervaporation*. Journal of Membrane Science 301 (2007) 46-56.

Schäfer, T., Heintz, A. & Crespo, J.G. *Sorption of aroma compounds in poly(octylmethylsiloxane)(POMS)*. Journal of Membrane Science 254 (2005) 259-265.

Schäfer, T., Serrano-Santos, M.B., Rocchi, S. & Fuoco, R. *Pervaporation membrana separation process for enhancing the selectivity of an artificial olfactory system ("electronic nose")*. Analytical & Bioanalytical Chemistry 384 (2006) 860-866.

Schäfer, T., Vital, J & Crespo, J.G. *Coupled pervaporation/mass spectrometry for investigating membrane mass transport phenomena*. Journal of Membrane Science 241 (2004) 197-205.

Schultz, T.H., Flath, R.A., Black, D.R., Guadagni, D.G., Schultz, W.G. & Teranishi, R. *Volatiles from Delicious apple essence-extraction methods*. Journal of Food Science 32 (1967) 279-283.

Schultz, W.G. & Randall, J.M. *Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction*. Food Technology 24 (1970) 1282-1286.

She, M. & Hwang, S.-T. *Concentration of dilute flavour compounds by pervaporation: permeate pressure effect and boundary layer resistance modelling*. Journal of Membrane Science 236 (2004) 193-202.

She, M. & Hwang, S.T. *Effects of concentration, temperature, and coupling on pervaporation of dilute flavor organics*. Journal of Membrane Science 271 (2006a) 16-28.

She, M. & Hwang, S.T. *Recovery of key components from real flavor concentrates by pervaporation*. Journal of Membrane Science 279 (2006b): 86-93.

Shepherd, A., Habert, A.C. & Borges, C.P. *Hollow fiber modules for orange juice aroma recovery using pervaporation*. Desalination 148 (2002) 111-114.

Shi, E., Huang, W.-X., Xiao, Z.-Y., Tang, X.-Y., Xu, R.-Q. & Zeng, F.-J. *Study on improvement of the quality in Chinese new-type liquor by pervaporation with polydimethylsiloxane membrane*. Journal of Food Process Engineering 30 (2007) 38-50.

Smith, P.L. & Cornwell, R.E. *Process for preparing stabilized solution of heat sensitive material*, US Patent, 3,087,822 (1963).

Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. & Ramakrishna, M. *Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—a review*. *Journal of Membrane Science* 241 (2004) 1-21.

Song, K.-H. & Lee, K.-R. *Pervaporation of flavors with hydrophobic membrane*. *Korean Journal of Chemical Engineering* 22 (2005) 735-739.

Song, K.-H., Lee, K.-R. & Rim, J.-M. *Pervaporation of esters with hydrophobic membrane*. *Korean Journal of Chemical Engineering* 21 (2004a) 693-698.

Song, K.-H., Lee, K.-R., Rim, J.-M. & Lim, J.-H. *Recovery of volatile organic flavour compounds by pervaporation*. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 37 (2004b) 82-88.

Song, K.-H., Song, J.-H. & Lee, K.-R. *Vapor permeation of ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate with hydrophobic inorganic membrane*. *Separation & Purification Technology* 30 (2003) 169-176.

Souchon, I., Athès, V., Pierre, F.X. & Marin, M. *Liquid-liquid extraction and air stripping in membrane contactor: application to aroma compounds recovery*. *Desalination* 163 (2004) 39-46.

Souchon, I., Pierre, F.X., Àthes-Dutour, V., Marin, M. *Pervaporation as a deodorization process applied to food industry effluents: recovery and valorisation of aroma compounds from cauliflower blanching water*. *Desalination* 148 (2002a) 79-85.

Souchon, I., Pierre, F.X., Samblat, S., Bes, M. & Marin, M. *Recovery of aroma compounds from tomato industry effluent using membrane-based solvent extraction*. *Desalination* 148 (2002b) 87-92.

Souchon, I., Rojas, J.A., Voilley, A. & Grevillot, G. *Trapping of aromatic compounds by adsorption on hydrophobic sorbents*. *Separation Science and Technology* 31 (1996) 2473-2491.

Souchon, I., Spinnler, H.E., Dufossé, L. & Voilley, A. *Trapping of γ -decalactone by adsorption on hydrophobic sorbents: application of the bioconversion of methyl ricinoleate by the yeast *Sporidiobolus salmonicolor**. *Biotechnology Techniques* 12 (1998) 109-113.

Spinner, H.E., Dufossé, L., Souchon, I., Latrassé, A., Piffaut-Juffard, C., Voilley, A. & Delest, P. *Production of gamma-decalactone using bioconversion*. French Patent No. FR 93/06673 (1994).

Sulc, D. *Fruit juice concentration and aroma separation*. *Confructa* 28 (1984) 258-318.

Suryadi, I. & Suresh, B. *Adsorption of flavour esters on granular activated carbon*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78 (2000) 892-901.

Tan, S., Li, L., Xiao, Z., Wu, Y. & Zhang, Z. *Pervaporation of alcoholic beverages-the coupling effects between ethanol and aroma compounds*. *Journal of Membrane Science* 264 (2005) 129-136.

Temeli, F., Chen, C.C. & Braddock, R.J. *Supercritical fluid extraction in citrus oil processing*. *Food Technology* 42 (1988) 145-150.

TNO. *Markets, process industry, Cases, Aroma recovery*. www.tno.nl/contentcfm?context=marketen&content=case&laag1=1908&item_id=272 (acceso en Marzo de 2008).

Teranishi, R., Issenberg, P., Hornstein, I. & Wick, E.L. *Flavor research: principles and techniques*. Dekker, New York, 1971.

Tetra Pak. *Product information regarding aroma recovery units Tetra Alvac CD, Tetra Alvac PL and Tetra Alvac CS*. Lund, Suecia, 1995.

Tian, X., Zhu, B. & Xu, Y. *P(VDF-co-HFP) membrane for recovery of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation I. Ethyl acetate/water system*. *Journal of Membrane Science* 248 (2005) 109-117.

Tien, C. *Adsorption calculations and modelling*. Butterworth-Heinemann, Washington, 1994.

Trifunović, O., Lipnizki, F. & Trägårdh, G. *The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation*. *Desalination* 189 (2006) 1-12.

Trifunović, O. & Trägårdh, G. *The influence of permeant properties on the sorption step in hydrophobic pervaporation*. *Journal of Membrane Science* 216 (2003) 207-216.

Trifunović, O. & Trägårdh, G. *The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes*. *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 122-134.

Trifunović, O. & Trägårdh, G. *Mass transport of aliphatic alcohols and esters through hydrophobic pervaporation membranes.* Separation & Purification Technology 50 (2006) 51-61.

Tseng, D.J., Matthews, R.F., Gregory III, J.F., Wei, C.I. & Littell, R.C. *Sorption of Ethyl Butyrate and Octanal Constituents of Orange Essence by Polymeric Adsorbents.* Journal of Food Science 58 (1993) 801-804.

Urutiaga, A.M., Abellán, M.J., Irabien, J.A. & Ortiz, I. *Membrane Contactors for the Recovery of Metallic Compounds. Modelling of Copper Recovery from WPO Processes.* Journal of Membrane Science 257(1-2) (2005) 161-170.

Urutiaga, A.M., Casado, C., Aragoza, C. & Ortiz, I. *Dehydration of industrial ketonic effluents by pervaporation. Comparative behaviour of ceramic and polymeric membranes.* Separation Science & Technology 38 (2003a) 3473-3491.

Urutiaga, A.M. & Irabien, J. *Internal mass transfer in hollow fiber supported liquid membranes.* AIChE Journal 39 (1993) 521-525.

Urutiaga, A.M., Gorri, E.D., Beasley, J.K. & Ortiz, I. *Mass transfer analysis of the pervaporative separation of chloroform from aqueous solutions in hollow fiber devices.* Journal of Membrane Science 156 (1999a) 275-291.

Urutiaga, A., Gorri, E.D., Casado, C. & Ortiz, I. *Pervaporative dehydration of industrial solvents using a zeolite NaA commercial membrane.* Separation & Purification Technology 32 (2003b) 207-213.

Urutiaga, A.M., Gorri, E.D. & Ortiz, I. *Modeling of the concentration-polarization effects in a pervaporation cell with radial flow.* Separation & Purification Technology 17 (1999b) 41-51.

Urutiaga, A., Gorri, D. & Ortiz, I. *Mass-transfer modeling in the pervaporation of VOCs from diluted solutions.* AIChE Journal 48 (2002) 572-580.

Urutiaga, A.M., Gorri, E.D. & Ortiz, I. *Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents.* Separation & Purification Technology 49 (2006) 245-252.

Urutiaga, A.M., Gorri, E.D., Ruiz, G. & Ortiz, I. *Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams.* Separation & Purification Technology 22-23 (2001) 327-337.

Urutiaga, A.M., Ortiz, I., Salazar, E. & Irabien, J.A. *Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. 1. Viability and mass-transfer evaluation.* Industrial and Engineering Chemistry Research 31 (1992a) 877-886.

Urutiaga, A.M., Ortiz, I., Salazar, E. & Irabien, J.A. *Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. 2. Mass-transfer evaluation according to fundamental equations.* Industrial and Engineering Chemistry Research 31 (1992b) 1745-1753.

Urutiaga, A.M., Ruiz, G. & Ortiz, I. *Kinetic analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions.* Journal of Membrane Science 165 (2000) 99-110.

Vankelecom, I.F.J., de Beukelaer, S. & Uytterhoeven, J.B. *Sorption and pervaporation of aroma compounds using zeolite-filled PDMS membranes.* Journal of Physical Chemistry B 101 (1997) 5186-5190.

Viladomat, G.F., Souchon, I., Àthes, V. & Marin., M. *Membrane air-stripping of aroma compounds.* Journal of Membrane Science 277 (2006a) 129-136.

Viladomat, G.F., Souchon, I., Pierre, F.-X. & Marin, M. *Liquid-liquid and liquid-gas extraction of aroma compounds with hollow fibers.* AIChE Journal 52 (2006b) 2079-2088.

Willemsen, J.H.A., Dijkink, B.H. & Togtema, A. *Organophilic pervaporation for aroma isolation-industrial and commercial prospects.* Membrane Technology 2 (2004) 5-10.

Yang, M.-C. & Cussler, E.L. *Designing hollow-fiber contactors.* AIChE Journal 32 (1986) 1910-1915.

Yeom, C.K., Kim, H.K. & Rhim, J.W. *Removal of trace VOCs from water through PDMS membranes and analysis of their permeation behaviours.* Journal of Applied Polymer Science 73 (1999) 601-611.

Zhang, S.Q. & Matsuura, T. *Recovery and concentration of flavour compounds in apple essence by pervaporation.* Journal of Food Process Engineering 14 (1991) 291-296.