

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

Capítulo 3.

Adsorción/Desorción

“La frase más excitante que puede escucharse en ciencia no es ‘Eureka!’ sino ‘¿Qué divertido!’...”

Isaac Asimov, escritor estadounidense y profesor de universidad (1920-1992)

En el presente capítulo se procederá a estudiar la separación y concentración del aroma impacto de la pera, 2,4-decadienoato de etilo, mediante la tecnología de adsorción.

Ya que la configuración de lecho fijo es la que mejor se adapta al trabajo a escala industrial, se selecciona esta configuración para su estudio a escala de laboratorio. Por los antecedentes citados en el Capítulo 1 y por la ventaja que supone el empleo de un material de bajo precio, se selecciona un carbón activo granular (CAG) como material adsorbente con propiedades de estructura adecuadas a la aplicación a estudiar. Puesto que el aroma adsorbido se desea recuperar y concentrar, una vez cargado el carbón activo, se procede a desorber el aroma y regenerar el carbón para que pueda ser utilizado en siguientes ciclos de adsorción/desorción.

De los distintos tipos de desorción o regeneración posibles que se mostraron en el Capítulo 1, se descartaron la extracción con purga de gas ya que diluye en gran medida la concentración del aroma y la desorción térmica, puesto que para desorber compuestos orgánicos de carbones activos es recomendable el empleo temperaturas del orden de 121-150°C (Mahmood, 2000), se dañaría el aroma a recuperar. Por tanto, se seleccionó estudiar la desorción a vacío y la desorción por desplazamiento.

En la desorción por desplazamiento se suele emplear disolventes orgánicos comunes como agentes desorbentes (Karlsson & Trägårdh, 1997). En estudios anteriores (Di Cesare & Polesello, 1987; Di Cesare et al., 1988a, b) se aplicó etanol absoluto como agente eluyente de los aromas de zumos de frutas que habían sido adsorbidos previamente en una columna de adsorción. También se encuentra otras referencias (Bitteur & Rosset, 1988) que emplean tanto etanol como cloruro de metileno como desorbente de aroma de grosella negra (*Ribes nigrum*). En este trabajo se decidió aplicar etanol como eluyente por varias razones:

1. No se añaden nuevos componentes al sistema a estudiar
2. Reduce la volatilidad de los compuestos aromáticos una vez disueltos en él, lo que favorece la conservación de los mismos.

3. Es un aditivo alimentario comúnmente empleado como disolvente o conservante de otros aditivos tales como colorantes, saborizantes y antioxidantes (Directiva 95/2/CE (1995) del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de febrero de 1995 relativa a aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes).
4. A pesar de no ser un aditivo aprobado como tal en ciertos países (Australia), si se permite su aplicación como portador de otros aditivos y en otros sectores como el cosmético y farmacéutico. (Mutual Benefit Marketing, 2007)

La viabilidad de la tecnología de adsorción en CAG se analizará teniendo en cuenta parámetros como el factor de concentración de aroma conseguido después de cada ciclo de adsorción/desorción. Además, se ha desarrollado un modelo matemático que describe y predice el comportamiento del sistema de adsorción /desorción en las condiciones estudiadas. Para ello, se ha estudiado experimentalmente la influencia de las principales variables de operación sobre el rendimiento del proceso y se planteará un modelo matemático que describa la operación de adsorción/desorción para los datos experimentales obtenidos y se determinaran los parámetros fundamentales de dicho modelo.

1. Caracterización del Carbón Activo

El carbón activo empleado como adsorbente en este trabajo es el carbón granular Aquasorb 2000 suministrado por Jacobi Carbons (Figura 3.1). A continuación se procede a detallar los métodos y resultados de la caracterización de este adsorbente.



Figura 3.1. Imagen del carbón activo granular Aquasorb 2000.

Para poder analizar las propiedades físicas características de este carbón, es previamente necesario proceder a su activación mediante el siguiente procedimiento:

En un vaso erlenmeyer se añaden 2 dedos de carbón activo y agua abundante (4 dedos). Se hierve y el agua se filtra mediante papel de filtro mientras que el carbón activo debe permanecer en el vaso erlenmeyer. Con la misma agua filtrada se procede a volver a hervir y filtrar consecutivamente hasta que el papel de filtro quede limpio. El carbón una vez limpio se seca en estufa a menos de 100°C durante 24-48 horas y se procede a guardar en un frasco cerrado para evitar que adsorba humedad.

El carbón, una vez activado, fue caracterizado. El tamaño medio de partícula se midió mediante tamizado para lo cual se usó una tamizadora Filtra modelo FT-97. Mediante el tamizado se determina la distribución de tamaño de partícula. Las partículas se ponen en contacto con diferentes tamices de distinta luz de malla. El tamaño medio de partícula, d_p , se expresa como:

$$d_p = \sum \left(x_i \times \bar{d}_{pi} \right) \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

donde x_i es la fracción en peso retenida sobre un tamiz i y \bar{d}_{pi} el tamaño medio de las partículas que se calcula como media entre las luces de los tamices superior e inferior.

La Figura 3.2. muestra la distribución de tamaños de partícula del carbón granular Aquasorb 2000:

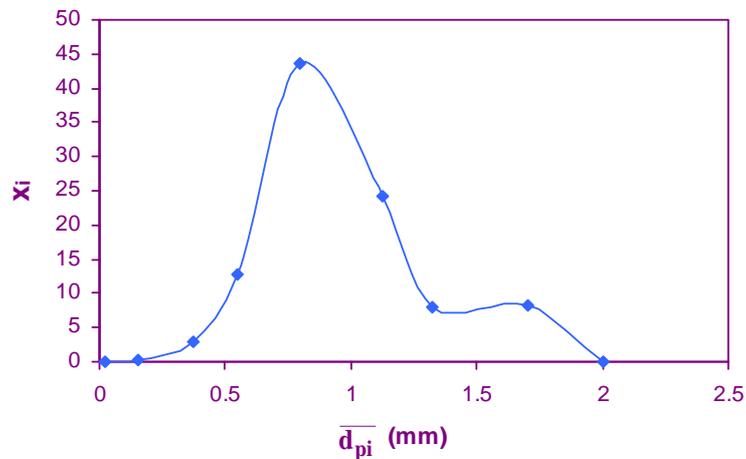


Figura 3.2. Distribución de tamaños de partícula del carbón activo Aquasorb 2000 mediante tamizado.

Para analizar el resto de las propiedades que habitualmente se utilizan para caracterizar los materiales adsorbentes, tales como la porosidad, el área superficial, la densidad de partícula, etc. se emplean las técnicas de análisis BET (equipo: ASAP 2000 de Micromeritics) y la porosimetría de mercurio (equipo: Pore sizer 9310 de Micromeritics).

El análisis BET estudia la isoterma de adsorción-desorción de N_2 gas en el adsorbente a caracterizar. Mediante este método se puede conocer el área superficial del sólido así como el volumen de microporos. Este ensayo se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del N_2 a presión atmosférica (77 K). Se incrementa paulatinamente la presión

desde prácticamente vacío hasta aproximadamente 0.3 atm. Al aumentar la presión se adsorbe cada vez más N_2 que condensa en la superficie del sólido aumentando el peso de la muestra. El área superficial así calculada tiene un error de entre un 20 a un 25 %.

La isoterma de adsorción BET obtenida se muestra a continuación:

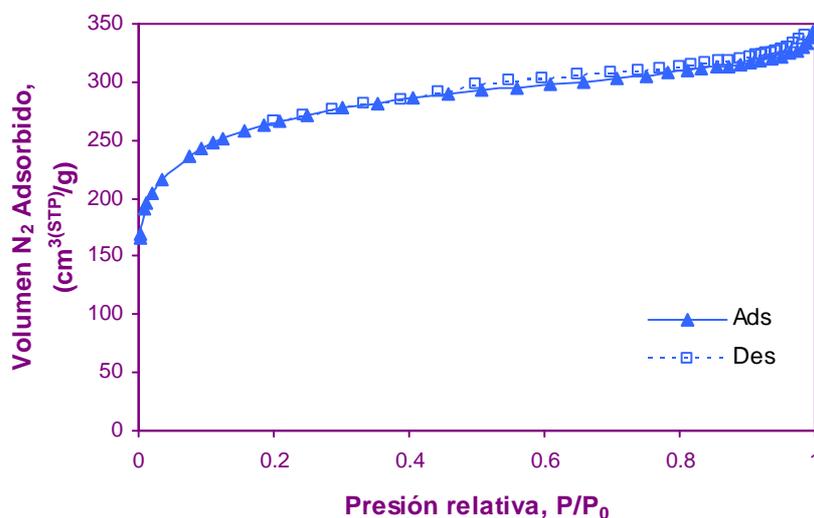


Figura 3.3. Isooterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del carbón activo Aquasorb 2000.

cuya ecuación es la siguiente:

El volumen de meso y macroporos es determinado mediante porosimetría de Hg, así como las densidades bulk o a granel y aparente o de partícula. Este tipo de análisis consiste en la introducción a presión de mercurio líquido en los poros de la muestra sólida. Debido al tamaño de partícula de la molécula de Hg, sólo los poros de mayor tamaño son accesibles, por tanto los microporos no pueden ser determinados mediante esta técnica.

Los resultados de los ensayos BET y de porosimetría de Hg son analizados mediante procedimientos estándar (Gregg & Sing, 1997). Las propiedades físicas del carbón activo granular Aquasorb 2000 se resumen en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Parámetros físicos del carbón activo granular Aquasorb 2000.

Parámetro	Unidades	Valor
Area superficial BET, S_{BET}	m ² /g	878
Densidad aparente o de partícula, ρ_p	kg/m ³	1224
Densidad bulk o a granel, ρ_b	kg/m ³	920
Volumen de poros total	cm ³ /g	0.511
Volumen de Macroporos ($d_{poro} > 500 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	0.026
Volumen de Mesoporos ($20 \text{ \AA} < d_{poro} < 500 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	0.260
Volumen de Microporos ($d_{poro} < 20 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	0.224
Tamaño de partícula medio, d_p	mm	0.95
Porosidad de partícula, ε_p	-	0.62

En general, el mayor contenido de volumen de poros, así como un área superficial grande, dan lugar a una mayor capacidad de adsorción. La distribución de tamaños de poros es útil para seleccionar los carbones en función de la aplicación a determinadas moléculas. Así, para retener moléculas de gran tamaño, tales como colorantes desde líquidos, es necesario un adsorbente mesoporoso, mientras que para adsorción de moléculas gaseosas pequeñas son mejores sólidos con tamaño de poros pequeños (<10 Å).

En el carbón activo Aquasorb 2000, el volumen de poros es debido básicamente a los meso y microporos. Éstos últimos dan lugar a altas áreas superficiales, sin embargo, las moléculas aromáticas son relativamente grandes y de altos pesos moleculares y por tanto no pueden acceder fácilmente a ellos. En el caso de la aplicación de la adsorción para la separación de aromas de frutas, los sólidos mesoporosos son los más adecuados. El volumen de mesoporos es el más accesible a las grandes y complejas moléculas orgánicas que conforman el aroma de las frutas y además le proporciona al adsorbente una alta área superficial.

Atendiendo a los resultados obtenidos, se observa las propiedades del carbón activo Aquasorb 2000 tienen valores comprendidos en el orden de magnitud de algunos carbones activos granulares que se muestran en la Tabla 3.2 (Cooney, 1999).

Tabla 3.2. Propiedades de carbones activos granulares (Cooney, 1999).

Carbón	Área superficial, m ² /g	Densidad de partícula, kg/m ³	Densidad a granel, kg/m ³	Volumen de poros, cm ³ /g
Barneby Sutcliffe 207A 12 x 40	1000	—	500	—
Calgon CPG 12 x 40	1000-1100	740	500	0.90
Calgon SGL 8 x 30	900-1000	800	520	0.85
Westvaco BioNuchar 90	1400	—	230-290	1.0-1.2
Aqusorb 2000	878	1224	920	0.51

2. Trabajo experimental

A continuación se describe el equipo de laboratorio y la metodología experimental utilizado en el estudio de la adsorción en carbón activo granular del 2,4-decadienoato de etilo. Los experimentos se dividen en etapa de adsorción y posterior desorción.

2.1. Etapa de Adsorción

La alimentación es una disolución modelo consistente en 2,4-decadienoato de etilo, agua ultrapura y etanol. La relación agua/etanol se fija en un 70/30 % v/v para que el aroma se disuelva adecuadamente a las concentraciones en las que se estudia este compuesto.

En los experimentos se utiliza una configuración de lecho fijo. Unos experimentos preliminares fueron realizados trabajando con recirculación de la alimentación al tanque de alimentación. Una vez comprobada la viabilidad de la operación se procedió a trabajar en continuo, es decir, sin recirculación, tal y como se muestra en la Figura 3.4. Este sistema esta compuesto por los siguientes elementos:

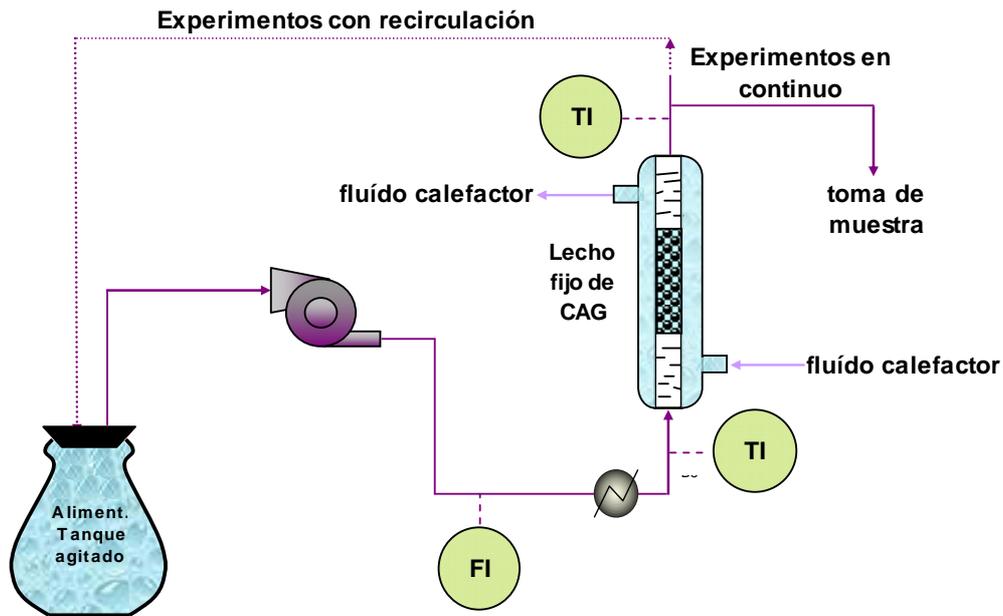


Figura 3.4. Esquema del sistema experimental para el estudio de adsorción.

Tanque de alimentación

La alimentación se encuentra en un matraz erlenmeyer de 0.5 L de capacidad al trabajar con recirculación y de 10 L cuando se trabaja sin recirculación al tanque de alimentación. Se encuentra tapado herméticamente por un tapón agujereado para la salida de la alimentación (y la entrada si fuera necesario). Es importante que el cierre sea hermético ya que el tanque contiene compuestos volátiles que al evaporarse conllevaría la disminución de la concentración de la alimentación y por tanto la concentración de equilibrio variaría con el tiempo, falseando los resultados de equilibrio. Este tanque se encuentra agitado constantemente mediante un agitador magnético de la casa Velp Científica.

Bomba impulsora

La bomba empleada para la circulación del fluido es una bomba peristáltica fabricada por la casa comercial Gilson, modelo Minipuls 3.

Se han empleado dos tipos de tubos flexibles para la bomba; ambos inertes, es decir, no adsorben el 2,4-decadienoato de etilo. El material de los tubos empleados es de Policloruro de Vinilo (PVC) e Isoversinic (vitón).

Rotámetro

El rotámetro utilizado como indicador de caudal (FI) ha sido de la casa Brooks, modelo Sho-Rate 1355 (Brooks Instrument, 2007), que posee una exactitud del 10% en sus medidas.

Se coloca antes de la entrada de la columna. El caudal de circulación se establece mediante la bomba impulsora de la alimentación, y por tanto el rotámetro, aunque no se utiliza para regular el caudal de circulación, sí es útil para controlar que el flujo transcurra adecuadamente.

Intercambiador de calor

Antes de la entrada de la alimentación a la columna de adsorción, ésta es precalentada a la temperatura de trabajo haciéndola circular por el interior de un serpentín. Por la carcasa del mismo circula agua procedente del baño termostatzado.

Columna de vidrio

Se han empleado 3 columnas de vidrio de diferentes dimensiones que se recogen en la Tabla 3.3 todas ellas con encamisado exterior.

Tabla 3.3. Dimensiones características de las columnas.

	Longitud (cm)	Diámetro (cm)
Columna 1	15	1.64
Columna 2	14	0.30
Columna 3	20	0.60

La longitud del lecho fijo de carbón activo está comprendida entre 2.5 y 6 cm. A modo de soporte, y, para evitar la fluidización del carbón y la formación de caminos preferentes, se

coloca lana de vidrio, tanto por la parte superior como por la parte inferior. La columna se fija a un pie metálico para mantenerla perfectamente vertical, y evitar así la formación de caminos preferenciales, como se puede observar en la Figura 3.5.

La temperatura tanto a la entrada como a la salida de la columna es medida por sendos termómetros. Así es posible controlar la temperatura necesaria en el líquido calefactor para trabajar a la temperatura deseada.

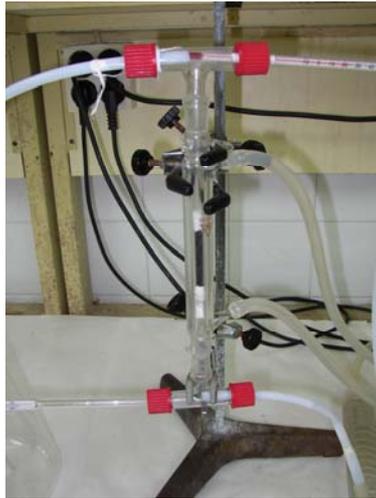


Figura 3.5. Vista de la columna de vidrio encamisada que soporta el lecho fijo.

Baño termostático

Para mantener la temperatura de trabajo constante durante los experimentos se emplea un fluido calefactor que se contiene en una cubeta de metacrilato y que es calentado mediante un termostato de inmersión marca SBS, modelo TI-02.

Este fluido se bombea tanto por el encamisado de la columna como por un intercambiador de calor en serpentín colocado antes de la entrada de la alimentación a la columna.

Baño de refrigeración

En los experimentos en los que ha sido necesario reducir la temperatura de operación por debajo de la temperatura ambiente, se ha utilizado un equipo refrigerador Polyscience 9510 que incorpora una sonda de temperatura y un controlador. El fluido refrigerante es una mezcla agua-etilen-glicol al 50 %.

Sistema de toma de muestras

En el caso de los experimentos sin recirculación, la muestra es recogida directamente a la salida de la columna de adsorción. Sin embargo, cuando existe recirculación de la fase alimentación al tanque agitado, el sistema de toma de muestras consiste en jeringuilla y aguja. La jeringuilla es un modelo TLL with slot de la casa comercial Hamilton, con una capacidad de 2.5 mL. La aguja también pertenece a la casa comercial Hamilton, es un modelo KF de diámetro interno 0.15 mm, y externo de 0.72 mm. Tiene una longitud de 15 cm lo que nos permite tomar muestras desde el exterior sin necesidad de abrir el tanque. La aguja se pincha en un septum colocado en uno de los orificios perforados en el tapón del tanque de alimentación.

Metodología experimental

Tanto cuando se trabaja con como sin recirculación de la corriente al tanque de alimentación, se procede de igual forma, salvo ciertas diferencias con el tanque de alimentación y de la toma de muestras. A continuación se describe el procedimiento seguido:

1. Preparación del lecho fijo de carbón activo.
2. Preparación de la disolución alimentación.
3. Encender el agitador magnético. Agitar la alimentación hasta homogeneizar. Mantenerlo encendido durante todo el experimento. Cuando se trabaja con

recirculación, el tanque de alimentación se introduce además en el baño termostático.

4. Se toma muestra de la alimentación inicial.
5. Encender el termostato de inmersión y esperar a que el fluido calefactor alcance la temperatura deseada.
6. Una vez montado el equipo experimental y alcanzada la temperatura de calefacción deseada, bombear el fluido calefactor por el intercambiador de calor y el encamisado de la columna.
7. Encender la bomba peristáltica.
8. Comprobar que al paso de la corriente a través del rotámetro no se producen burbujas, síntoma de entrada de aire al sistema. Si esto ocurre, comprobar las uniones del sistema y la goma de la bomba peristáltica para localizar el problema.
9. El tiempo “cero” se considera cuando la primera gota de alimentación alcanza la salida del sistema, momento en que el cronómetro se pone en marcha.
10. Se toma muestra cada cierto periodo de tiempo. Trabajando con recirculación la muestra se toma con jeringuilla desde el tanque de alimentación y sin recirculación a la salida de la columna de adsorción. Las muestras se guardan en viales de cromatografía de 2 mL de capacidad y se conservan a 4°C hasta su análisis.
11. Al final del experimento se para la bomba peristáltica, el termostato de inmersión y se vacía la alimentación que queda dentro del sistema.
12. Se desconecta la columna de adsorción del sistema experimental y se tapona herméticamente hasta que se procede a la etapa de desorción.

2.2. Etapa de Desorción

En los dos tipos de desorción seleccionados, tanto en la desorción con aplicación de vacío como en la desorción por desplazamiento, se empleó el lecho fijo de carbón activo

previamente saturado con el aroma durante la etapa de adsorción, pero la configuración del sistema experimental difiere.

2.2.1. Desorción a vacío

En los experimentos de desorción con vacío, se conecta la columna de carbón activo cargada a una bomba de vacío, situando entre ambos equipos dos trampas de condensación sumergidas en nitrógeno líquido. También se conecta a la columna un vacuómetro de mercurio que permite medir la presión de vacío dentro de la columna. La columna se mantuvo isoterma haciendo pasar fluido calefactor termostatzado a través del encamisado. El sistema empleado para llevar a cabo la etapa de desorción a vacío está esquematizado en la Figura 3.6.

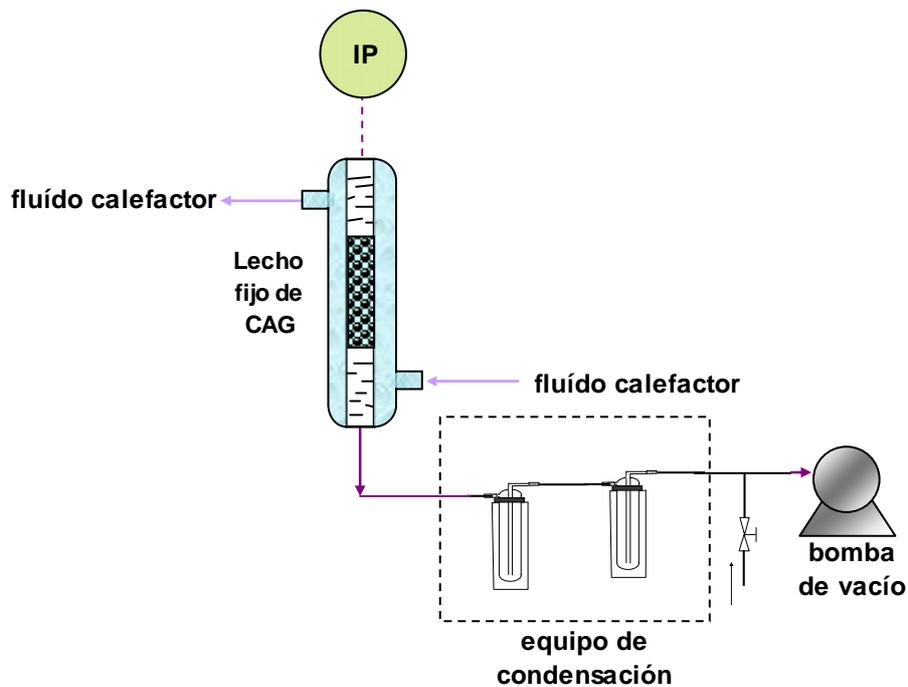


Figura 3.6. Esquema del sistema experimental de la etapa de desorción a vacío.

La columna de adsorción empleada fue denominada columna 3 ya descrita en la Tabla 3.6. A continuación se detallará el resto de elementos del sistema experimental que son novedosos:

Bomba de vacío

La bomba de vacío utilizada es de paletas rotatorias en baño de aceite, marca Telstar SA, modelo 2G-9.

Vacuómetro

La presión de vacío se mide con un vacuómetro de tubos concéntricos, suministrado por Afora, S. A., modelo 8100. Permite la lectura entre 180 mm Hg y 1 mm Hg.

Válvula

Antes de la bomba de vacío y después de las trampas de condensación se coloca una válvula de aguja con apertura a la atmósfera para poder regular el vacío que se ejerce durante la desorción.

Trampa de condensación

Los compuestos desorbidos del lecho de carbón activo, se recogen en dos trampas de condensación de 50 mL de capacidad colocadas en serie, antes de la bomba de vacío. Dichas trampas consisten en un recipiente de vidrio (Figura 3.7) que se introducen en un vaso Dewar lleno de nitrógeno líquido.



Figura 3.7. Recipientes de vidrio de las trampas de condensación.

Metodología experimental

1. Una vez cargada la columna de adsorción se conecta en el sistema de desorción a vacío que se ha mostrado en la Figura 3.6.
2. Se enciende el termostato de inmersión y se espera a que se alcance la temperatura de operación necesaria.
3. Se hace circular el fluido a través del encamisado de la columna.
4. Se pesan las trampas de vidrio vacías.
5. Se coloca el $N_2(l)$ en los vaso Dewar y se introducen las trampas de vidrio en su interior.
6. Se arranca la bomba de vacío.
7. Se controla con la válvula el vacío que se desea.
8. Se deja operar controlando los parámetros de temperatura y vacío.
9. Al finalizar el experimento, se para la bomba de vacío, se abre la válvula de aguja y se dejan descongelar las trampas de vidrio.
10. Una vez descongeladas las trampas se pesan.

2.2.2. Desorción por desplazamiento

Los experimentos de desorción por desplazamiento se llevan a cabo de igual forma que los de adsorción con recirculación y el sistema experimental utilizado es el mismo. En este caso, en el tanque de agitado se coloca una mezcla agua ultrapura/etanol absoluto a diferentes relaciones de concentración en volumen (0/100 %v/v; 50/50 %v/v y 70/30 %v/v). La temperatura de operación es de 50°C. Con ella se favorece la desorción. En este caso, diferentes volúmenes de alimentación han sido empleados (0.15; 0.20; 0.25 y 0.50 L). La forma de operación es igual a la explicada en el apartado de adsorción con recirculación.

3. Resultados

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados para la separación y concentración del 2,4-decadienoato de etilo de la mezcla ternaria de aroma/agua/etanol, tanto para la etapa de adsorción como para la de desorción en sus diferentes formas de operación.

3.1. Viabilidad

Para obtener la idea de la viabilidad del proceso, se hacen tres experimentos de adsorción en lecho fijo trabajando con recirculación de la corriente que sale de la columna de adsorción al tanque de alimentación. Se prepara una disolución al 30/70 %v/v de etanol/agua con una concentración aproximadamente constante de 0.31 mol m^{-3} para todos los experimentos. Se preparan 3 volúmenes de alimentación en el tanque, $V^T = 0.2$; 0.3 y 0.5 L. La columna instalada en el sistema de experimentación es la **columna 1**, con una masa de carbón activo de 2.5 g. Se trabaja a temperatura ambiente, $T = 25^\circ\text{C}$. El caudal de circulación de la disolución a través del lecho fijo de carbón activo fue de $F = 2.2 \times 10^{-4} \text{ L s}^{-1}$.

En la Figura 3.8 se representa la evolución de la concentración adimensional del 2,4-decadienoato de etilo en el tanque de alimentación para los tres volúmenes de alimentación estudiados.

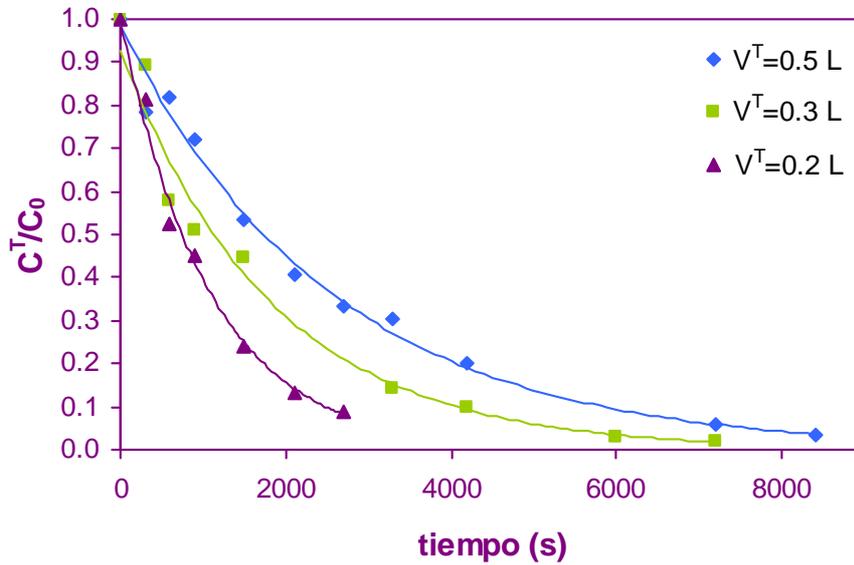


Figura 3.8. Curvas cinéticas del 2,4-decadienoato de etilo.

Los puntos experimentales han sido ajustados a una curva exponencial. Se observa que la cinética de primer orden se ajusta bien a la evolución de los datos con el tiempo. Como era de esperar, al disminuir el valor de la relación V^T/F la disminución de la concentración de 2,4-decadienoato de etilo es más rápida.

Los porcentajes de separación del 2,4-decadienoato de etilo varían entre el 92.7 al 99.9 %, por lo que se puede concluir que el proceso de adsorción es viable.

3.2. Experimentos de adsorción sin recirculación

Se realizaron una serie de experimentos de adsorción sin recirculación de la fase líquida al tanque de alimentación donde se estudiaron la influencia de las siguientes variables: 1)

concentración inicial del 2,4-decadienoato de etilo en la disolución alimentación y 2) la temperatura de operación. El resto de parámetros de operación, tales como la longitud de lecho fijo, y el caudal de operación, aunque no totalmente constantes, no fueron objeto de estudio. En la Tabla 3.4 se resumen las condiciones de operación de los experimentos.

Los experimentos se finalizaron en el momento en que la concentración de aroma a la salida del lecho fijo de adsorción era aproximadamente igual a la concentración de la alimentación. En ese momento se considera que el lecho de carbón activo se encuentra en equilibrio con la alimentación. Las curvas cinéticas experimentales obtenidas se muestran en la Figuras 3.9 a 3.12 para cada una de las temperaturas de operación estudiadas.

Tabla 3.4. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción.

	T (°C)	F (L s ⁻¹)	Re	C_0 (mol m ⁻³)	Longitud de lecho (cm)	Masa de carbón (g)
Adsorción (operación sin recirculación) Etanol/agua % v/v =30/70	10	6.0×10^{-5}	2.35	0.18	3.7	0.67
				0.24	3.7	0.67
				0.56	3.9	0.69
				3.01	4.1	0.70
				3.01	4.2	0.72
				12.04*	3.0*	0.12
	25	5.4×10^{-5}	12.04*	0.20*	3.5*	0.14
				0.22*	3.5*	0.14
				0.28*	5.5*	0.21
				0.39*	6.0*	0.22
				0.62	3.8	0.68
				0.11	3.9	0.69
	37	6.0×10^{-5}	4.09	0.17	3.6	0.65
				0.23	3.7	0.67
				0.42	3.9	0.69
				1.07	3.9	0.69
				0.13	4.1	0.70
				0.29	3.8	0.68
50	3.3×10^{-5}	2.55	0.35	3.8	0.68	
			0.46	3.8	0.68	

* Experimentos llevados a cabo con la **columna 2**. El resto de experimentos fueron hechos usando la **columna 3** (véase Tabla 3.6).

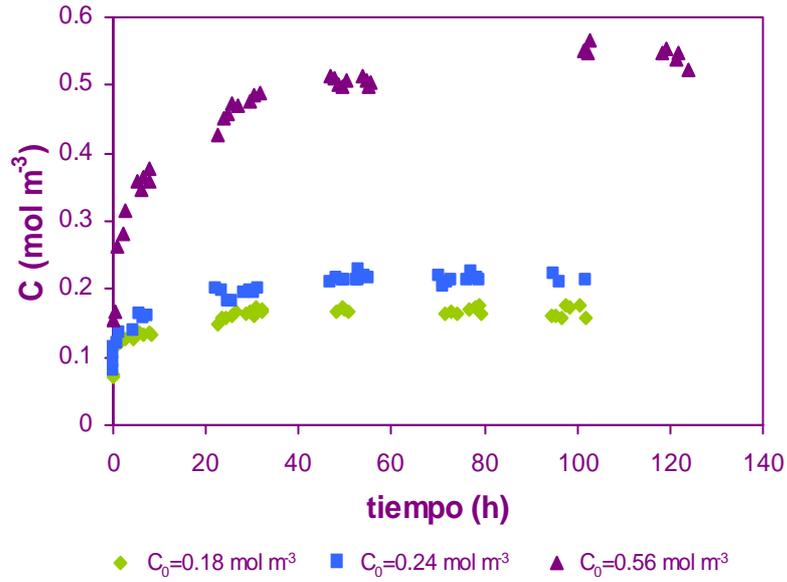


Figura 3.9. Curvas cinéticas experimentales de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a $T=10^{\circ}\text{C}$.

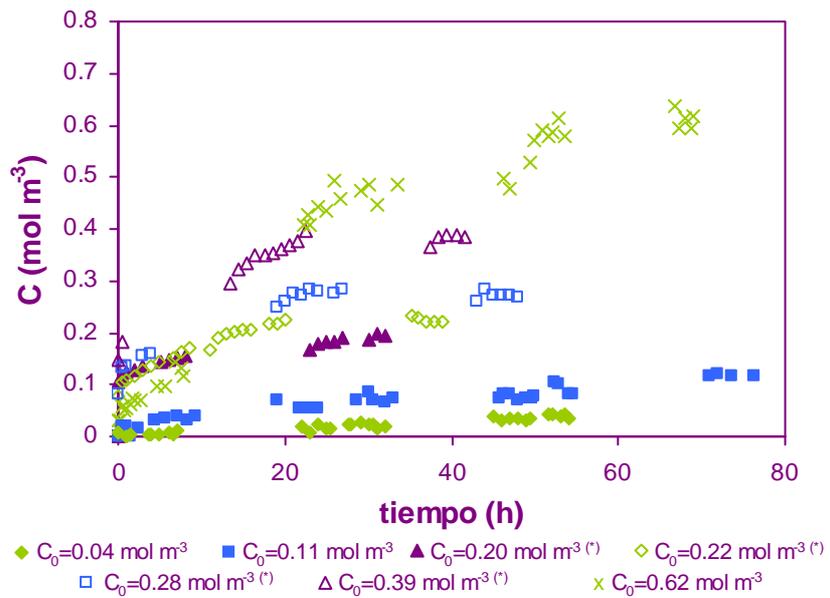


Figura 3.10. Curvas cinéticas experimentales de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a $T=25^{\circ}\text{C}$.

(*) Experimentos llevados a cabo con la **columna 2**.

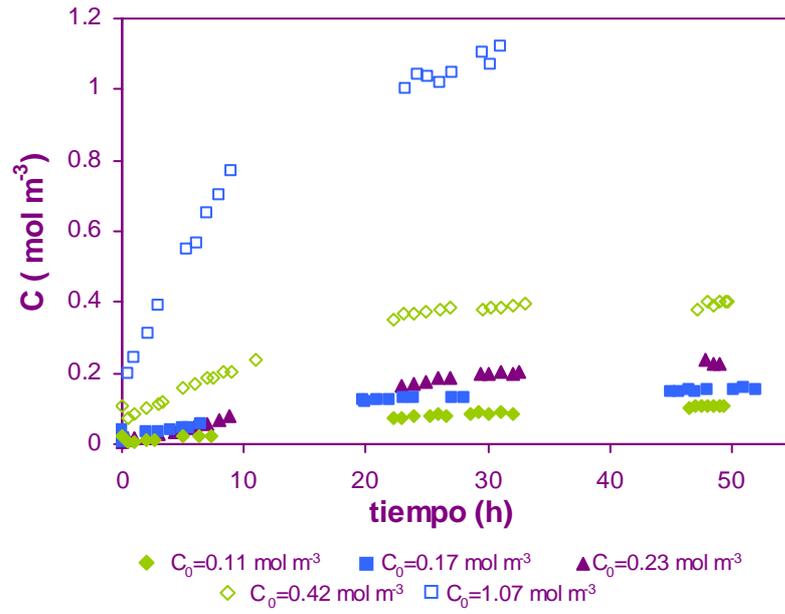


Figura 3.11. Curvas cinéticas experimentales de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a $T=37^{\circ}\text{C}$.

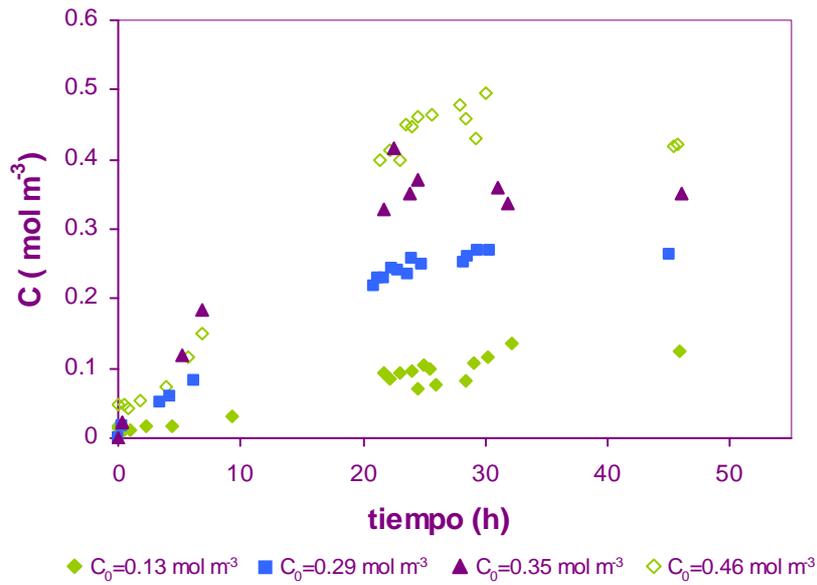


Figura 3.12. Curvas cinéticas experimentales de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a $T=50^{\circ}\text{C}$.

Comparando los datos cinéticos a las cuatro temperaturas de operación, empleando concentraciones de la alimentación próximas entre sí, Figura 3.13, se observa cómo a menor temperatura mayor es el tiempo de experimento requerido para alcanzar la situación de equilibrio, ya que con la disminución de la temperatura de trabajo aumenta la capacidad de adsorción, como se verá en el apartado de equilibrio.

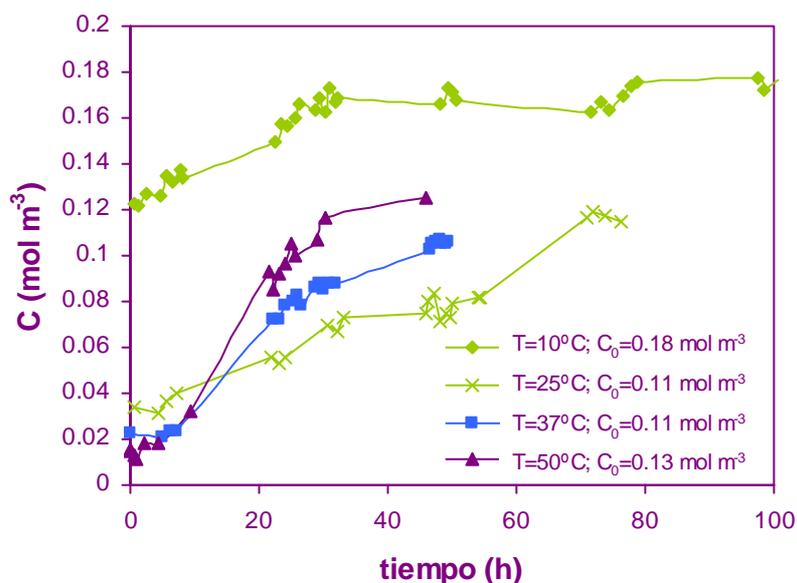


Figura 3.13. Comparativa de las curvas cinéticas experimentales de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a diferentes temperaturas de trabajo.

3.3. Experimentos de desorción

Los experimentos de desorción se realizan a partir de los lechos fijos previamente cargados en los que se ha utilizado sólo la **columna 3**. En los experimentos de desorción se parte de una concentración inicial de aroma adsorbida en la fase sólida, a lo que se denominará q_0 ($mol\ kg^{-1}$). A continuación se presentarán los resultados obtenidos tanto para los experimentos de desorción a vacío como de desorción por desplazamiento.

3.3.1. Desorción a vacío

En los experimentos se parte de una concentración inicial de aroma adsorbida en la fase sólida, q_0 . Se aplica vacío al lecho de carbón activo para forzar la desorción del aroma, durante aproximadamente 30 min. El aroma se condensa en las trampas de nitrógeno líquido, que una vez descongeladas se pesan para saber la cantidad desorbida y posteriormente se mide la concentración de aroma recogida, C_d .

Las condiciones experimentales de los tres experimentos de desorción a vacío y los principales resultados se resumen en la Tabla 3.5, en donde se varían tanto la temperatura de operación como la presión de vacío que se ejerce:

Tabla 3.5. Condiciones de operación y resultados de los experimentos de desorción a vacío.

Exp	Longitud de lecho (cm)	q_0 (mol kg ⁻¹)	T (°C)	Presión de vacío (mm Hg)	% desorción	C_0 (mol m ⁻³)	C_d (mol m ⁻³)	β
1	3.8	2.72	20	25	0.002	0.62	0.38	0.6
2	4.1	0.17	50	9	0.035	0.11	0.26	2.4
3	3.8	2.72	50	4	0.001	0.62	0.39	0.6

El porcentaje de desorción se define como:

$$\% \text{ desorción} = \frac{\text{masa aroma trampa}}{\text{masa aroma adsorbido}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Para comparar los resultados obtenidos, se ha determinado el factor de concentración (β) en cada uno de los experimentos adsorción/desorción realizados. Dicho factor se define como:

$$\beta = \frac{C_d}{C_0} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Siendo C_d la concentración del aroma en fase líquida después de la desorción y C_0 la concentración inicial de aroma en la alimentación durante la etapa de adsorción.

En las trampas de condensación se recoge una disolución compuesta de aroma y etanol, que se encuentran adsorbidos en el carbón, y de agua, ya que el lecho fijo contiene humedad. La masa recogida en las trampas de condensación es muy pequeña, siempre menor de 1 g, y los factores de concentración obtenidos mediante este tipo de desorción son bajos. Tanto la temperatura como el vacío aplicados parecen no tener una influencia clara y se obtienen resultados un tanto aleatorios. Además, no se recupera más que una mínima cantidad del aroma que se encuentra adsorbido en el lecho de adsorción, tal y como se observa en los valores de % desorción mostrados en la Tabla 3.5. Por tanto se puede concluir que este método de desorción no es viable para la recuperación y concentración del 2,4-decadienoato de etilo.

3.3.2. Desorción por desplazamiento

El agente extractante empleado fueron mezclas de etanol y agua en un rango de concentraciones comprendido entre 30/70 a 100/0 % v/v etanol/agua. Además se estudió la influencia del volumen de agente eluyente, V^r , en un rango entre 0.15 a 0.50 L, y la concentración inicial de aroma en la fase sólida, q_0 , entre 0.127-2.726 mol kg⁻¹.

Se decidió trabajar en un sistema con recirculación de la fase líquida al tanque de alimentación para poder alcanzar una situación de equilibrio entre las concentraciones del aroma en la fase líquida, C_e , y en la fase sólida, q_e , y así poder estudiar el equilibrio de desorción. Al trabajar de esta forma, el lecho no quedaba completamente descargado y por tanto se podía reutilizar para varias desorciones posteriores, dando lugar a varios puntos de la isoterma de equilibrio que será estudiada posteriormente. Se empleó una temperatura de 50°C puesto que al ser la adsorción un fenómeno exotérmico, a mayor temperatura se favorece la desorción. Además, la temperatura de trabajo seleccionada permite recuperar el aroma adsorbido sin dañar la calidad del aroma.

En la Tabla 3.6 se recogen las condiciones de operación para cada experimento de desorción por desplazamiento realizado.

En las Figuras 3.14-3.16 se representan las curvas cinéticas de los experimentos de desorción realizados empleando como eluyente etanol al 100 % v/v para los distintos volúmenes de disolución empleada.

Tabla 3.6. Condiciones de operación de los experimentos de desorción por desplazamiento.

	T (°C)	F (L s ⁻¹)	Re	Etanol/agua % v/v	V^T (L)	q_0 (mol kg ⁻¹)	Longitud de lecho (cm)
Desorción (con recirculación)	50	1.8×10^{-4}	10.71	100/0	0.15	0.168	4.1
						0.397	4.1
						1.065	4.1
						2.726	3.8
					0.127	3.9	
					0.137	3.6	
					0.148	3.8	
					0.158	3.7	
					0.260	3.9	
					0.321	3.6	
			0.25	0.352	3.8		
				0.357	3.7		
				0.718	3.9		
				0.856	3.8		
				1.014	3.7		
				1.630	3.9		
			0.5	2.155	3.9		
				2.063	3.8		
				0.525	3.8		
				0.571	3.8		
14.04	50/50	0.20	0.20	0.683	3.8		
				0.830	3.8		
				0.932	3.8		
				0.922	3.8		
13.91	30/70	0.20	0.20	0.922	3.8		

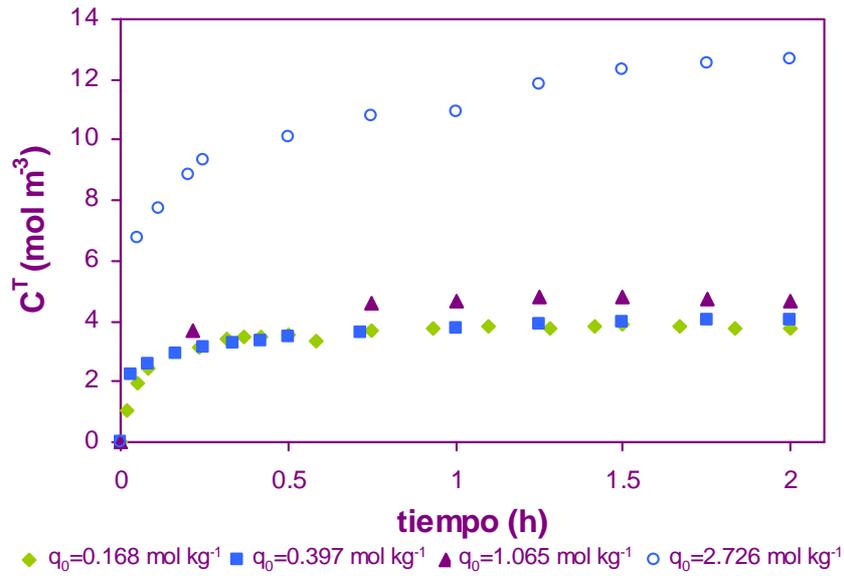


Figura 3.14. Evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación durante la desorción empleando un volumen de extractante $V^T=0.15 \text{ L}$ (100% v/v etanol).

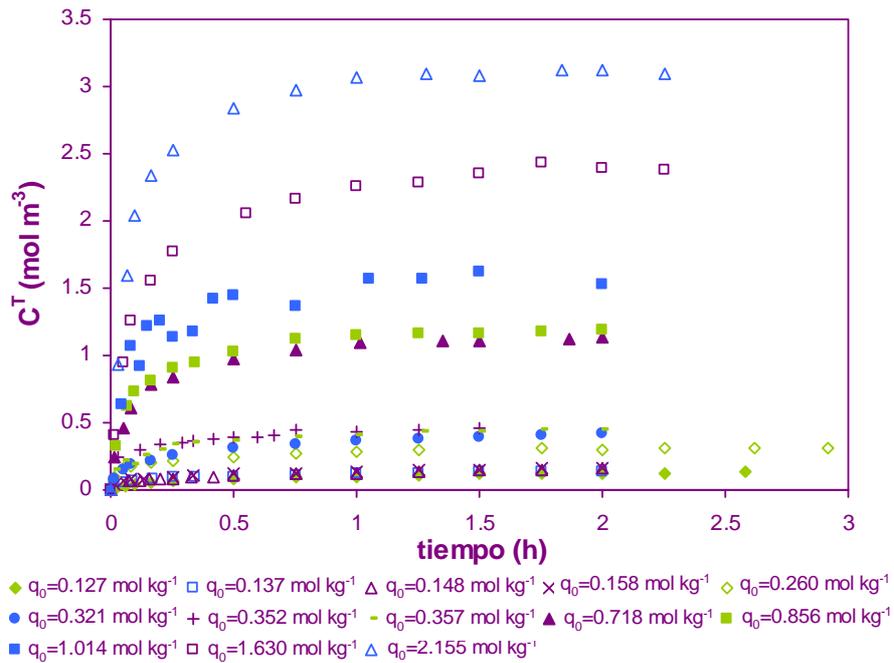


Figura 3.15. Evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación durante la desorción empleando un volumen de extractante $V^T=0.25 \text{ L}$ (100% v/v etanol).

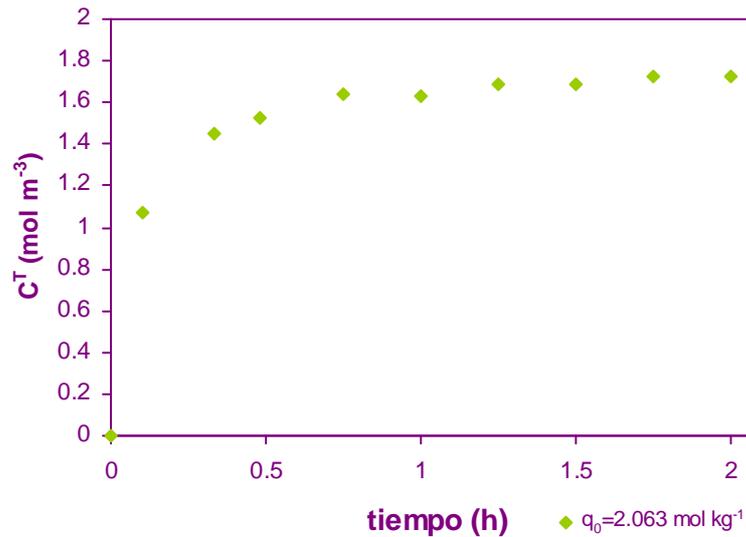


Figura 3.16. Evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación durante la desorción empleando un volumen de extractante $V^T=0.50$ L (100% v/v etanol).

En la Figura 3.17 se representa la concentración de aroma en la fase líquida al finalizar la desorción, C_d , al emplear distintos volúmenes de etanol absoluto como extractante al 100 % v/v. Como se ha mencionado anteriormente, cada columna cargada con aroma se emplea para realizar consecutivas desorciones. En este análisis, sólo se representan los resultados obtenidos con la primera desorción a cada lecho. Estos datos se representan en función de la concentración inicial adsorbida en el carbón activo. Como era de esperar, la concentración alcanzada en la desorción es mayor cuanto menor volumen de eluyente se emplea. Se observa como la concentración final de aroma en el extractante alcanza valores muy superiores a los valores iniciales en la alimentación de la etapa de adsorción llegando incluso hasta 13 mol m^{-3} (2500 mg L^{-1}) que son muy superiores a los medidos en los concentrados de aroma de pera de 150-*folds* ($\sim 15 \text{ mg kg}^{-1}$) obtenidos mediante destilación por la empresa Nufri (véase capítulo 2, apartado 1.1.4.).

Para comprobar la viabilidad de este método de desorción se calcularon los factores de concentración, β , que se muestran en la Tabla 3.7, para los mismos experimentos que fueron considerados en la Figura 3.17. Se observa cómo experimentalmente se pueden

llegar a factores de concentración del orden de 30, en función de las condiciones experimentales empleadas. Estos valores de β son muy superiores a los obtenidos con la desorción a vacío. En las Figuras 3.18 y 3.19 se representan las curvas cinéticas de la concentración de aroma en el líquido extractante al emplear un 50/50 y un 30/70 % v/v de etanol/agua respectivamente.

Tabla 3.7. Factores de concentración obtenidos en los experimentos de desorción por desplazamiento.

V^T (L)	q_0 (mol kg ⁻¹)	C_0 (mol m ⁻³)	C_d (mol m ⁻³)	β
0.50	2.063	0.34	1.72	5.06
0.25	1.014	0.23	1.59	6.91
0.25	0.856	0.17	1.09	6.41
0.25	0.718	0.11	1.16	10.55
0.25	1.630	0.42	2.40	5.71
0.25	2.155	1.05	3.43	3.27
0.15	0.168	0.11	3.71	33.73
0.15	2.726	0.62	12.69	19.82
0.15	0.397	0.29	3.77	13.00
0.15	1.065	0.46	4.70	10.22

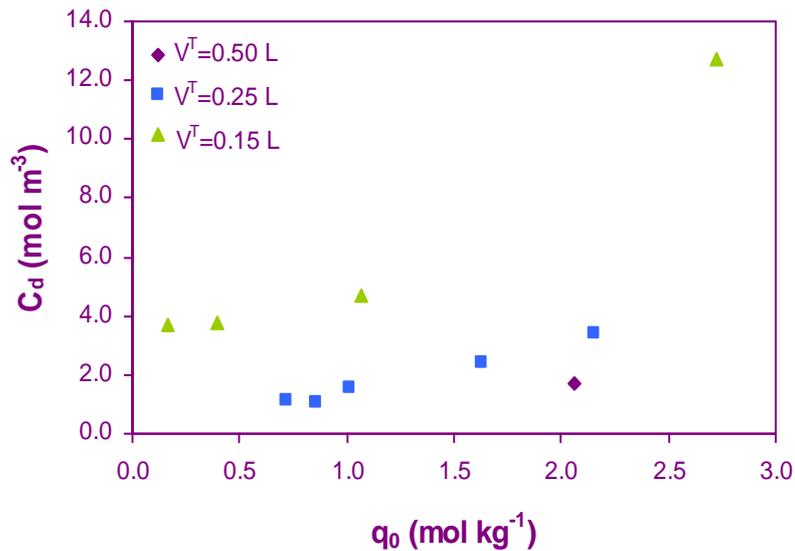


Figura 3.17. Concentración de aroma en la fase extractante (etanol 100% v/v) en función de la concentración de aroma en la fase sólida inicial para distintos volúmenes de eluyente.

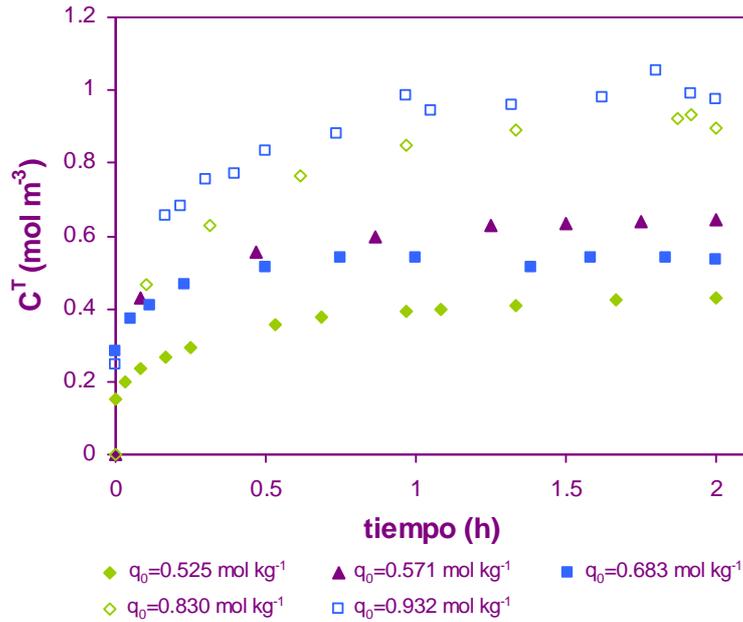


Figura 3.18. Evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación durante la desorción empleando etanol/agua al 50/50 % v/v como extractante y un volumen $V^T=0.20$ L.

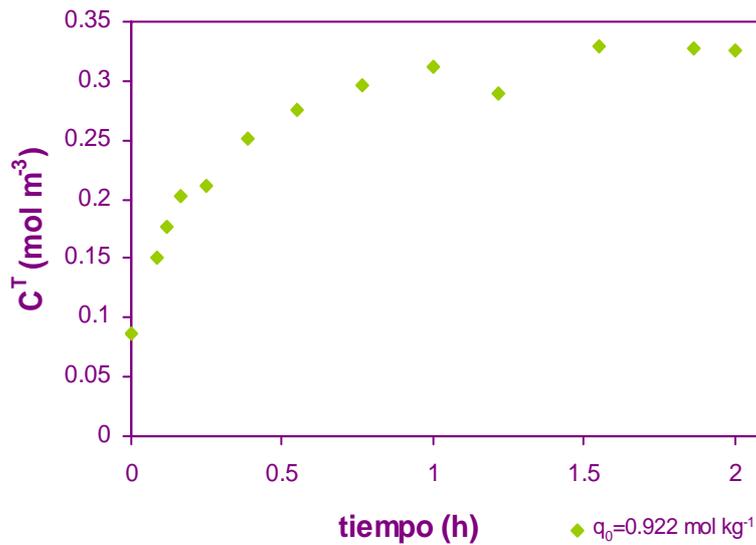


Figura 3.19. Evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación durante la desorción empleando etanol/agua al 30/70 % v/v como extractante y un volumen $V^T=0.20$ L.

Se puede observar cómo a medida que se disminuye la concentración de etanol en el eluyente se reduce drásticamente la concentración final de aroma alcanzada en el líquido al final de la operación de desorción. Esto indica que la cantidad de aroma que queda adsorbida en el lecho fijo es mayor y por tanto indica que aumenta la capacidad de adsorción, es decir, la desorción se ve desfavorecida.

En cuanto a la influencia de q_0 , en todos los casos, a mayor valor de concentración inicial adsorbida mayor es el valor de la concentración alcanzada en la desorción, C_d . Al igual que para el caso de la adsorción, esto también se ve reflejado en los resultados de equilibrio. En la Figura 3.20 se representan tres curvas de la evolución de la concentración de 2,4-decadienoato de etilo en el tanque de alimentación durante la etapa de desorción con las diferentes relaciones etanol/agua ensayadas en este estudio. El equilibrio se alcanza en todos los experimentos (30/70% v/v, 50/50 % v/v y 0/100 % v/v) entre los 45-60 min de operación.

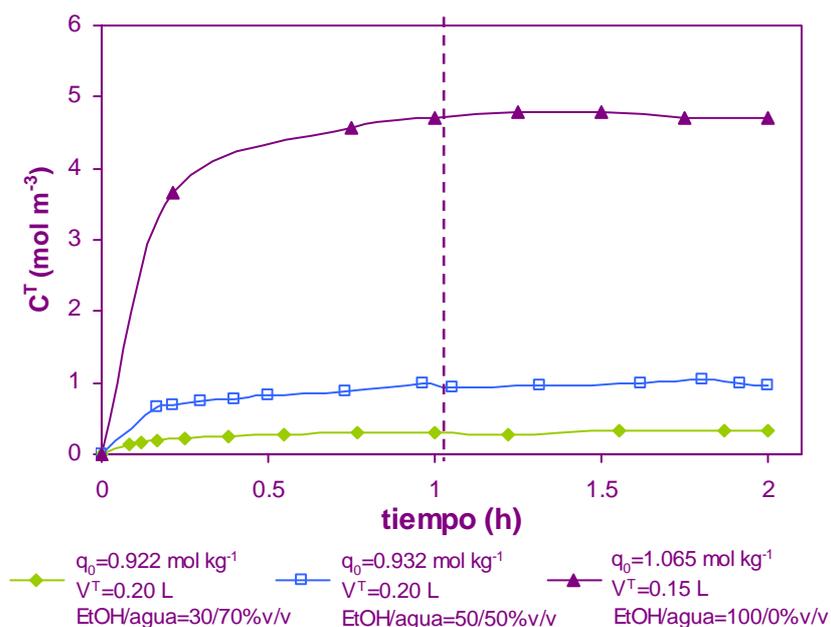


Figura 3.20. Comparativa de las curvas de evolución de la concentración de aroma en el tanque de alimentación a distintas relaciones etanol/agua.

4. Estudio del equilibrio de adsorción

El contacto de un compuesto en una fase líquida con una superficie sólida adsorbente supone la distribución de esta sustancia entre ambas fases hasta que se alcanza un equilibrio. La cantidad de compuesto adsorbida por el sólido, q_e , al alcanzar el equilibrio bajo unas condiciones dadas de temperatura, T , y concentración, C_e , es función de la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente (Tien, 1994). Para un sistema adsorbato-adsorbente dado, los datos del equilibrio de adsorción se puede expresar como:

$$q_e = f(C_e, T) \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Cuando la temperatura es constante, la cantidad adsorbida es función solamente de la concentración, a la expresión que relaciona q_e y C_e se le conoce como isoterma de adsorción. En adsorción de compuestos orgánicos en fase líquida las isotermas más comúnmente empleadas son:

Isoterma lineal: $q_e = KC_e$ (Ecuación 3.5)

Isoterma de Langmuir $q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (Ecuación 3.6)

Isoterma de Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n}$ (Ecuación 3.7)

Isoterma de Toth $q_e = \frac{q_{max}C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^m\right)^{1/m}}$ (Ecuación 3.8)

Isoterma de Langmuir-Freundlich $q_e = \frac{q_{max}K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}}$ (Ecuación 3.9)

4.1. Determinación experimental de las isotermas de adsorción

La forma experimental de determinar las isotermas de adsorción se pueden clasificar como de tipo estático o dinámico. En los primeros se obtienen los valores de equilibrio sin analizar la variación de la concentración con el tiempo hasta que se alcanza dicho estado. En los dinámicos, sin embargo se siguen las curvas de respuesta al provocar un cambio en

la concentración de entrada al lecho de adsorción. En este trabajo se ha empleado el método dinámico para obtener las isothermas de adsorción del 2,4- decadienoato de etilo.

En los experimentos de adsorción en continuo (Figuras 3.9-3.12) se introduce una disolución con una concentración de soluto inicial, C_0 . Inicialmente la concentración a la salida del lecho de adsorción se hace cero, hasta que el lecho se satura y la concentración de salida alcanza el valor de C_0 . La concentración adsorbida en el lecho en el equilibrio se obtiene al integrar la curva cinética obtenida:

$$q_e = \frac{F}{W} \int (C_0 - C) dt \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

En los experimentos de desorción (Figuras 3.14-3.16 y 3.18-3.19) que se realizan con recirculación al tanque de alimentación, se parte de una concentración adsorbida en el sólido, q_0 . Cuando la concentración en el tanque de alimentación o extractante alcanza un valor constante, C_e , se considera que se alcanza el equilibrio. El valor de la concentración en el sólido en equilibrio, q_e , se obtiene resolviendo el siguiente balance:

$$q_e = q_0 - \frac{V^T C_e}{W} \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

4.2. Isothermas de equilibrio de adsorción/desorción

En este estudio se seleccionan las isothermas de Langmuir y Freundlich para ajustar los datos de equilibrio obtenidos. Estas isothermas pertenecen a las isothermas llamadas de tipo favorables y son usadas profusamente por otros autores (Gimeno et al., 2003; González-Serrano et al., 2004; Souchon et al., 1996) para describir el equilibrio de adsorción en sistemas similares al actual. Ambas isothermas se basan en la teoría de adsorción en monocapa, aunque la isoterma de Langmuir supone una superficie de enlace homogénea, mientras que la isoterma de Freundlich la supone heterogénea. Los datos de

concentraciones de equilibrio (q_e, C_e) calculados a partir de las curvas cinéticas, se representan en la Figura 3.21 junto con las curvas de ajuste de estos datos a las expresiones de Langmuir y Freundlich. La Tabla 3.8 recoge los parámetros de ajuste para ambas isoterma teóricas.

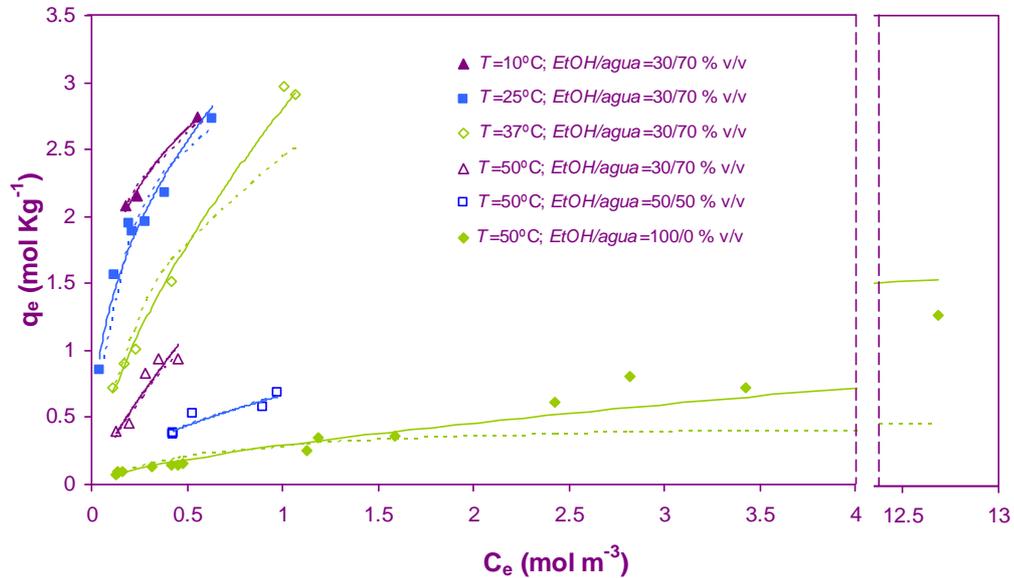


Figura 3.21. Datos de equilibrio a distintas temperaturas y composiciones de disolvente. Datos experimentales y simulados mediante las isoterma de Langmuir (.....) y de Freundlich (—).

A la vista de los resultados experimentales mostrados en la Figura 3.21 se puede ver claramente cómo al disminuir la temperatura de operación aumenta la capacidad de adsorción del carbón, es decir, para una concentración en la fase líquida dada, la concentración en equilibrio en la fase sólida es mayor cuanto menor es la temperatura. Este fenómeno es coherente con los resultados encontrados en la bibliografía para sistemas de adsorción de compuestos orgánicos en carbón activo granular tales como polifenoles (de productos procesados de melocotón) (Arslanoglu et al., 2005), ácido 4-cloro-2-metoxifenoxiacético (herbicida) (Gimeno et al., 2003) y etil acetato y furfural (aromas de café) (Lucas et al., 2004).

Los valores de los parámetros de las isothermas de equilibrio (Tabla 3.8) se encuentran dentro del rango que aparece en la literatura para adsorción de compuestos orgánicos contenidos en disoluciones acuosas sobre carbón activo granular (Cooney, 1999; Gimeno et al., 2003; Kumar et al., 2003). En la Tabla 3.9 se muestra una comparativa de valores de las constantes de las isothermas de Freundlich y Langmuir.

Tabla 3.8. Parámetros de las isothermas de Freundlich y Langmuir.

<i>T</i> (°C)	EtOH/ H ₂ O % v/v	Parámetros de la isoterma de Freundlich			Parámetros de la isoterma de Langmuir		
		<i>K_F</i> (mol kg ⁻¹)	<i>1/n</i> (mol m ⁻³) ^{-1/n}	<i>r</i> ²	<i>q_{max}</i> (mol kg ⁻¹)	<i>K_L</i> (m ³ mol ⁻¹)	<i>r</i> ²
10		3.17	0.26	0.98	3.20	9.64	0.95
25	30/70	3.39	0.40	0.96	3.38	5.84	0.79
37		2.80	0.65	0.99	3.69	1.98	0.96
	30/70	2.09	0.81	0.81	3.31	0.91	0.90
50	50/50	0.67	0.60	0.88	1.39	1.01	0.89
	100/0	0.28	0.63	0.98	0.48	1.49	0.93

Tabla 3.9. Comparativa con la literatura de los parámetros de las isothermas de Freundlich y Langmuir.

Referencia	<i>T</i> (°C)	Parámetros de la isoterma de Freundlich		Parámetros de la isoterma de Langmuir	
		<i>K_F</i> (mg g ⁻¹)	<i>1/n</i> (mg L ⁻¹) ^{-1/n}	<i>q_{max}</i> (mg g ⁻¹)	<i>K_L</i> (L mg ⁻¹)
	10	161.2	0.26	629	0.049
Presente trabajo (2,4-decadienoato de etilo)	25	79.3	0.40	667	0.046
	37	17.8	0.65	724	0.010
	50	5.6	0.81	770	0.004
Cooney (1999)	25				
Fenol		21	0.54	158	0.176
Nitrobenceno		68	0.43	310	0.230
Gimeno et al. (2003) (ácido 4-cloro-2-metoxifenoxiacético)	20	63.2	0.17	133.6	0.34
Kumar et al. (2003)	30				
Resorcinol		34.8	0.23	143	0.047
Catecol		42.4	0.21	143	0.080

Observando los coeficientes de regresión, r^2 , en la Tabla 3.8 y las curvas simuladas en la Figura 3.21, se ve claramente cómo la isoterma de Freundlich ajusta mejor los resultados experimentales. Esto suele ser lo habitual en sistemas de adsorción en fase líquida (Cooney, 1999). Debe mencionarse, que aunque la isoterma de Freundlich ajusta mejor los datos experimentales del sistema bajo estudio, es una expresión deducida empíricamente, mientras que la isoterma de Langmuir, está basada en principios termodinámicos y por tanto nos aportará información valiosa de la termodinámica del sistema a estudiar.

Los parámetros de Freundlich K_F y $1/n$ representan la capacidad de adsorción y la afinidad de adsorción respectivamente (Gimeno et al. 2003). A menor valor de $1/n$ mayor es la afinidad del soluto por el adsorbente. En la Tabla 3.8 se observa como al aumentar la temperatura K_F disminuye y $1/n$ aumenta. En el caso de trabajar a temperatura constante pero con diferentes proporciones agua/etanol en el eluyente, el valor de K_F , que representa la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la proporción de etanol. Esto es debido, por una lado, al fenómeno de competencia entre el aroma y el etanol. Al aumentar la concentración de etanol, éste ocupa más sitios activos del carbón y deja menos huecos libres para el aroma. Además, también influye el fenómeno de competencia entre el disolvente y el adsorbente por el soluto. Cuanto más hidrófobo es el comportamiento del disolvente, mayor atracción ejerce sobre el aroma frente al carbón activo y por tanto menor sería la afinidad del carbon, es decir $1/n$ debería aumentar. Sin embargo en la Tabla 3.8, se ve que $1/n$ disminuye al aumentar el % de etanol de 30 a 50 % v/v para luego mantenerse prácticamente constante. Este fenómeno, podría explicarse porque un aumento de la cantidad de etanol implica un aumento del pH de la disolución. Existen estudios (Cooney, 1999) que indican que el pH de la disolución influye de forma muy importante sobre la adsorción cuando los compuestos a adsorberse son fácilmente ionizables. Cuando las especies están en su forma iónica, hay una gran fuerza repulsiva entre ellas (moléculas con igual carga) y no son capaces de empaquetarse para dirigirse

hacia la superficie del adsorbente. Sin embargo, las especies neutras se adsorben mucho más fácilmente. El aroma impacto de pera, 2,4-decadienoato de etilo, es una sal del ácido 2,4-decadienoico. A bajos pHs existe mayor probabilidad de que el éster se ionice, mientras que a mayor presencia de etanol, mayor es el pH y por tanto la afinidad del aroma hacia el carbón activo aumenta. Una vez que se alcanza o supera el punto isoeléctrico, la influencia del pH es constante, como parece que sucede al superar el 50/50 % v/v etanol/agua.

El parámetro de Langmuir q_{max} representa la máxima capacidad de adsorción, esto es, para la adsorción de monocapa, cuando los huecos libres de adsorbente se saturan, no se podrá adsorber más compuesto. La concentración de compuesto en el sólido, q , tiende a un comportamiento asintótico cuando $C \rightarrow \infty$, que se corresponde con q_{max} . Este parámetro representa un valor fijo de lugares en la superficie del sólido y es por tanto independiente de la temperatura (Ruthven, 1984). En la Tabla 3.8 se observa que para el sistema al 30/70 % v/v el valor de q_{max} promedio es 3.39 ± 0.21 para el rango de temperaturas entre 10 a 50°C. Sin embargo al aumentar el porcentaje de etanol en la disolución extractante este valor cae progresivamente de forma brusca a $q_{max} = 1.39 \text{ mol kg}^{-1}$ para una relación 50/50 % v/v etanol/agua y $q_{max} = 0.48 \text{ mol kg}^{-1}$ cuando el eluyente es 100 % v/v de etanol. Este comportamiento puede ser atribuido, al igual que se ha visto en el caso de la isoterma de Freundlich, a la influencia del disolvente en la capacidad de adsorción y ha sido observado por varios autores (Jarvie, et al., 2005; Komiyama & Smith, 1974; Matsui, et al., 2003). Estos trabajos están de acuerdo con la idea de que la máxima capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la presencia de un compuesto orgánico en el disolvente que reduzca el contenido de agua. Esto hace que aparezca un mecanismo de competencia entre el soluto orgánico y el disolvente orgánico, a la vez que aumenta la atracción del soluto por el disolvente debido al mayor contenido de etanol en él. Esta tendencia es clásica de las adsorciones bicomponente (Ruthven, 1984). A mayor concentración de una de las especies, ésta resta huecos de adsorción a la otra. Así pues, el etanol actúa desplazando al aroma de los huecos en donde

se encuentra adsorbido. La selección del eluyente, es por tanto una variable muy importante de la operación.

La isoterma de Langmuir se basa en que existe un constante proceso de adsorción y desorción. Al alcanzar el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción se igualan. El parámetro K_L de la isoterma de Langmuir es una constante de equilibrio que se define como el cociente de las constantes cinéticas de adsorción frente a la de desorción. Éste parámetro es dependiente de la temperatura, como se puede observar en la Tabla 3.8, disminuyendo al aumentar la temperatura. Sin embargo para temperatura constante y diferente relación etanol/agua, este parámetro se mantiene prácticamente constante. El valor medio de este parámetro a la temperatura de 50°C es $K_L = 1.11 \pm 0.33 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

La constante de equilibrio K_L está relacionada con los parámetros termodinámicos ΔG , $(-\Delta H)$ y ΔS (energía libre de Gibbs, incremento de entalpía e incremento de entropía de adsorción respectivamente). Esta dependencia viene dada mediante la ecuación de van't Hoff:

$$\Delta G = -R_g T \ln K_L \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R_g} + \frac{(-\Delta H)}{R_g} \frac{1}{T} \quad (\text{Ecuación 3.13})$$

donde R_g es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura en Kelvin.

Los valores de los parámetros termodinámicos indican la afinidad entre el enlace del adsorbato y el adsorbente en el sistema. Representando el $\ln K_L$ frente el inverso de la temperatura ($1/T$) (Figura 3.22) se despejan los parámetros $(-\Delta H)$ y ΔS de la pendiente y la ordenada en el origen respectivamente. Asimismo, ΔG es calculado

mediante la Ecuación 3.12. Los parámetros termodinámicos característicos del sistema de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo en carbón activo se recogen en la Tabla 3.10.

Los valores negativos de ΔG muestran que el proceso de adsorción es espontáneo. El cambio de entalpía de adsorción es negativo y por tanto el proceso es exotérmico. El signo negativo de la entropía indica la pérdida de movilidad del adsorbato una vez adsorbido.

Tabla 3.10. Parámetros termodinámicos.

T (°C)	EtOH/H ₂ O %v/v	ΔG (kJ mol ⁻¹)	$(-\Delta H)$ (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
10		-5.67		
25	30/70	-3.68		
37		-2.09		
	30/70	-0.25	43.13	-0.13
50	50/50	0.22		
	100/0	-1.07		

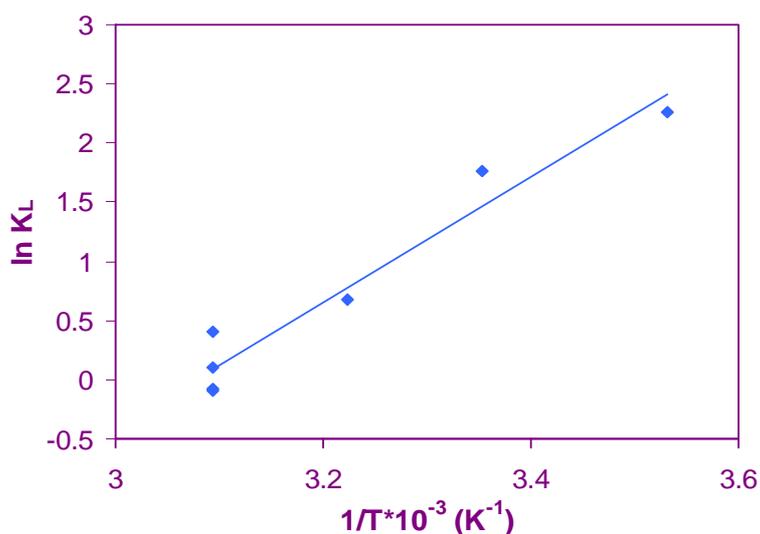


Figura 3.22. Representación de $\ln K_L$ frente $1/T \times 10^{-3}$. Ajuste de regresión lineal: $r^2 = 0.96$.

La fisiadsorción se produce por interacción física de Van der Waals entre el adsorbato y el sustrato o adsorbente. Es una interacción débil que desprende baja energía. Los valores habituales de entalpía de fisiadsorción son del orden de 20 kJ mol⁻¹ y en general, valores

más negativos que 40 kJ mol^{-1} significan quimiadsorción. Sin embargo, no se trata de una prueba segura (Atkins, 1991). Así por ejemplo, se ha encontrado cierta dependencia entre el límite del calor de adsorción en función del número de átomos de carbono para n-parafinas sobre ciertos adsorbentes, encontrando que para fisiadsorción de moléculas con cadenas de 12 carbonos sobre carbón activo se puede llegar a alcanzar entalpías de adsorción de hasta 62.5 kJ mol^{-1} . (Ruthven, 1984). Este factor, junto con el hecho de que el proceso de adsorción es reversible y se recupera la misma especie adsorbida, indican que a pesar de que el valor de entalpía en este sistema es de $43.13 \text{ kJ mol}^{-1}$, ligeramente superior al límite teórico que marca la fisiadsorción de la quimiadsorción, el tipo de unión que se produce es física. En la Tabla 3.11 se hace una comparativa bibliográfica de los parámetros termodinámicos en sistemas de similares características:

Tabla 3.11. Comparación bibliográfica de parámetros termodinámicos de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbón activo granular.

Chern & Chien (2002)		Entalpía de adsorción, ($-\Delta H$) (kJ mol^{-1})	Entropía de adsorción, ΔS ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	
p-nitrofenol	Carbón activo comercial	14.5	29.1	
Gimeno, et al. (2003)		Energía libre de adsorción, ΔG (kJ mol^{-1})		
Acido 4-cloro-2-metilfenoacético	Aquacarb 207C	30.83- 34.93		
	Aquacarb 208A	29.58- 31.22		
	Aquacarb 208EA	27.64- 31.41		
Otero, et al. (2005)		Entalpía de adsorción, ($-\Delta H$) (kJ mol^{-1})		
Acido salicílico	Filtrisorb F400	19.69		
Prasetyo et al. (2002)		Entalpía de adsorción, ($-\Delta H$) (kJ mol^{-1})		
Propano	Carbón activo Ajax	33.9		
n-butano		42.3		
n-hexano		50.6		
Benceno		52.7		
Etanol		55.2		
Purkait, et al. (2005)		Entalpía de adsorción, ($-\Delta H$) (kJ mol^{-1})	Entropía de adsorción, ΔS ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Energía libre de adsorción, ΔG (kJ mol^{-1})
Tinte Eosin	Carbón activo comercial	26.98	52.62	9.98-11.03

5. Estudio cinético. Modelo matemático y análisis de parámetros

En este apartado se pretende desarrollar un modelo matemático que describa los resultados cinéticos obtenidos experimentalmente. El proceso de adsorción en un lecho fijo de adsorbente granular conlleva una serie etapas de transporte de materia (Tien, 1994; Wankat, 1996):

1. *Transferencia de materia entre partículas*: se refiere a la difusión y mezcla del adsorbato en el fluido que ocupa los espacios entre las partículas. Suele resultar significativa en los casos en los que el fluido se pone en contacto con el sólido existiendo movimiento relativo entre ambos, como es el caso de operaciones en lecho fijo o lecho fluidizado.
2. *Transferencia de materia en la interfase*: suele ser tratada como la transferencia en la película líquida del fluido que rodea a la partícula de sólido.
3. *Transferencia de materia en la partícula*: que consiste en la difusión del adsorbato en el sólido, en principio en los poros y puede que incluso en la superficie del mismo. Esta transferencia tiene lugar frecuentemente a la vez que la adsorción.

Un esquema de los transportes de materia se muestra en la Figura 3.23. En la adsorción física, la unión del adsorbato sobre la superficie de adsorbente tiene lugar debido a la diferencia de potencial químico del soluto entre las fases en disolución y la adsorbida. En la mayoría de los casos sucede más rápido que el resto de pasos de transporte y puede ser despreciada en la formulación de la expresión general de velocidad. La dispersión radial en los lechos fijos se ignora de forma general ya que el diámetro de lecho es varios órdenes de magnitud mayor que el diámetro de partícula. Sin embargo la dispersión axial en algunos casos es considerada, sobre todo trabajando con condiciones hidrodinámicas que generan valores bajos del número de Reynolds, como ocurre en el presente caso de estudio.

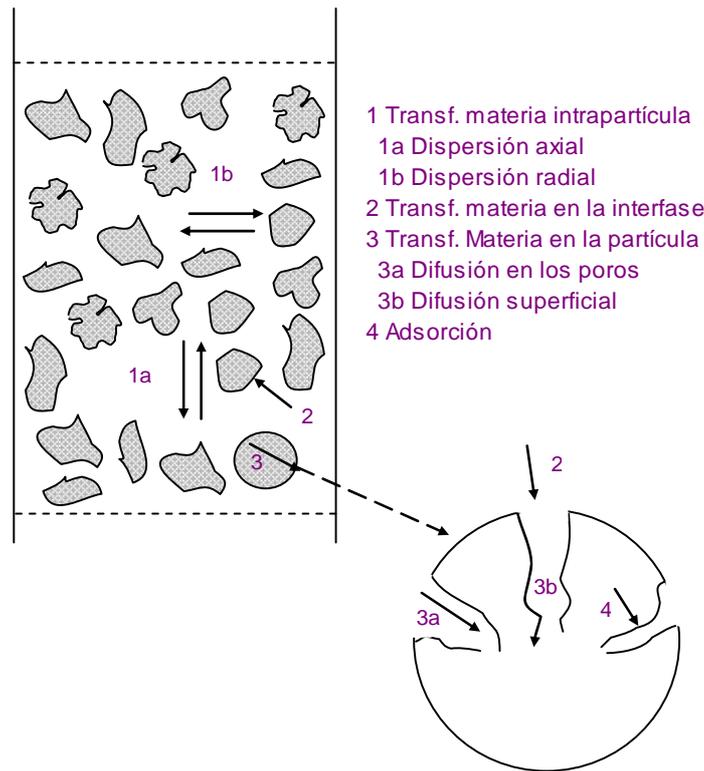


Figura 3.23. Procesos de transferencia de materia en adsorción en lecho fijo.

Para plantear el modelo matemático se han realizado las siguientes hipótesis (Cooney, 1999; Tien, 1994; Ruthven, 1984; Wankat, 1996):

1. El empaquetamiento del lecho es homogéneo.
2. Las partículas de sólido, carbón activo granular, se consideran esferas.
3. La cinética de adsorción es muy rápida y por tanto se alcanza un equilibrio de adsorción local instantáneo.
4. El efecto de dispersión radial es despreciable puesto que la longitud del lecho es del orden de 10 veces mayor que el diámetro del lecho, pero se considera dispersión axial.
5. Se considera resistencia a la transferencia de materia en la interfase entre el líquido y el sólido y en el interior de la partícula.

6. Se opera con control de temperatura sobre el lecho fijo y por tanto el proceso es isotermo y no es necesario aplicar balances de energía.

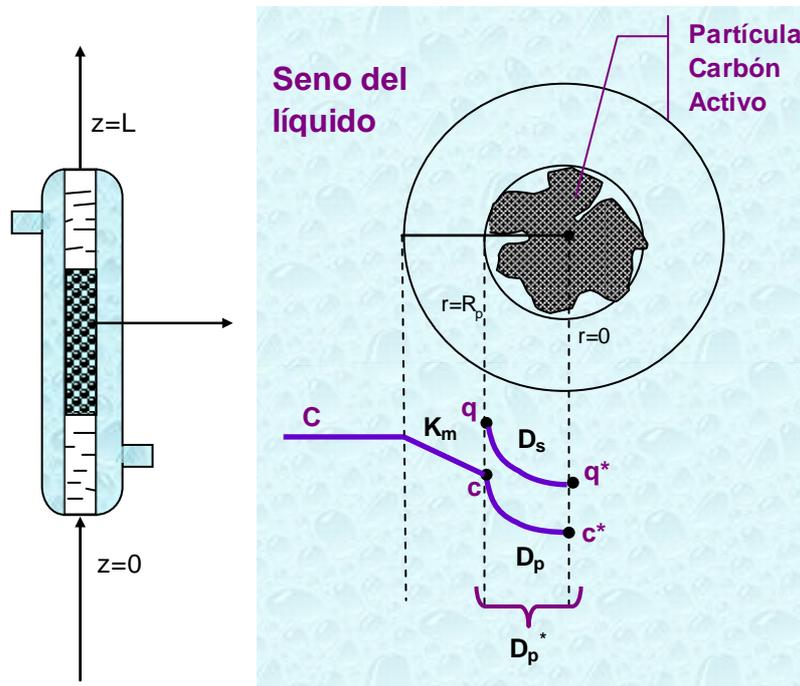


Figura 3.24. Diagrama del sentido de circulación de la alimentación a través del lecho fijo de adsorción y detalle de los gradientes de concentración, a escala de partícula, de acuerdo al mecanismo de transferencia de materia considerado.

Así pues, atendiendo a las hipótesis anteriores y teniendo en cuenta la configuración de operación del sistema mostrado en las Figuras 3.4 y 3.24, en el modelo se plantean los siguientes balances de materia con sus correspondientes condiciones iniciales y de contorno:

Balance de materia al soluto en la fase líquida del lecho fijo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} K_m \frac{6}{d_p} (C - c|_{r=R_p}) + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = (E + D_m) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{Ecuación 3.14})$$

En esta ecuación se incluyen los siguientes términos:

1. Primer término: acumulación del soluto en la fase líquida móvil.
2. Segundo término: velocidad de transferencia del soluto a través de la película líquida que rodea la partícula.
3. Tercer término: cambio de concentración en la dirección axial debida a convección.
4. Cuarto término: término de dispersión axial.

Condiciones Iniciales y de Contorno aplicables a la Ecuación 3.14 durante la etapa de adsorción:

$$t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C = C_0 \quad (\text{Ecuación 3.15})$$

$$t > 0, \quad z = L, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (\text{Ecuación 3.16})$$

$$t > 0, \quad z = 0, \quad (E + D_m) \frac{\partial C}{\partial z} = -u_0 (C_0 - C|_{z=0^+}) \quad (\text{Ecuación 3.17})$$

Condiciones Iniciales y de Contorno durante la etapa de desorción:

$$t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C = 0 \quad (\text{Ecuación 3.18})$$

$$t > 0, \quad z = L, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (\text{Ecuación 3.19})$$

$$t > 0, \quad z = 0, \quad C = C|_{z=0^+} \quad (\text{Ecuación 3.20})$$

Balance de materia al soluto en la partícula de CAG:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_p (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = D_p^* \left(\frac{2}{R_p} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) \quad (\text{Ecuación 3.21})$$

En la Ecuación 3.21 se incluyen los siguientes términos:

1. Primer término: acumulación del soluto en la fase líquida que llena los poros de la partícula.
2. Segundo término: acumulación del soluto en la fase sólida de la partícula.
3. Tercer término: término de difusión efectiva de Fick del soluto (a través de la fase líquida de los poros y la fase sólida de la partícula) en coordenadas esféricas.

Condiciones Iniciales y de Contorno aplicables a la Ecuación 3.21 durante la etapa de adsorción:

$$t = 0, \quad 0 \leq r \leq R_p, \quad c = 0, \quad q = 0 \quad (\text{Ecuación 3.22})$$

$$t > 0, \quad r = R_p, \quad K_m \left(C - c \Big|_{r=R_p} \right) = D_p^* \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_p} \quad (\text{Ecuación 3.23})$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (\text{Ecuación 3.24})$$

Condiciones Iniciales y de Contorno durante la etapa de desorción:

$$t = 0, \quad 0 \leq r \leq R_p, \quad c = 0, \quad q = q_0 \quad (\text{Ecuación 3.25})$$

$$t > 0, \quad r = R_p, \quad K_m \left(C - c \Big|_{r=R_p} \right) = D_p^* \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_p} \quad (\text{Ecuación 3.26})$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (\text{Ecuación 3.27})$$

En los experimentos de desorción en los que tiene lugar la recirculación de la fase líquida al tanque de alimentación, se completa la descripción del sistema como sigue:

Balance de materia al soluto en el tanque de mezcla:

$$V \frac{dC^T}{dt} = F(C|_{z=L} - C^T) \quad (\text{Ecuación 3.28})$$

Condiciones Iniciales y de Contorno:

$$t = 0, \quad C^T = 0 \quad (\text{Ecuación 3.29})$$

$$\forall t, \quad C^T = C|_{z=0} \quad (\text{Ecuación 3.30})$$

El sistema de ecuaciones 3.14 a 3.30 fue implementado en el software Aspen Custom Modeler 12.1 para su resolución. A continuación se procederá a describir detalladamente los parámetros que intervienen en el modelo cinético planteado.

5.1. Parámetros asociados al modelo

El modelo matemático mostrado anteriormente requiere del cálculo de los parámetros siguientes para su completa resolución:

1. Difusividad molecular del soluto en el líquido, D_m
2. Coeficiente de dispersión axial, E
3. Coeficiente de transporte de materia en la interfase de la película líquida, K_m
4. Difusividad efectiva en los poros, D_p^*

El procedimiento de obtención de cada uno de estos parámetros se detalla a continuación.

Difusividad molecular, D_m

Las ecuaciones para predecir coeficientes de difusión de solutos en fase líquida son necesariamente semiempíricas ya que la teoría de difusión en líquidos no está bien

establecida (Geankoplis, 1993). Dependiendo del tamaño del soluto A que difunde sobre un disolvente B se puede aplicar diferentes correlaciones. Para moléculas con un peso molecular alrededor de 1000 o mayor o con un volumen molar, $V_{b,A}$, sobre $500 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en disoluciones acuosas, se aplicaría la ecuación de Stokes-Einstein. Para moléculas más pequeñas, se desarrollaron una serie de correlaciones a partir de ésta. La correlación que se utiliza de manera más general es la de Wilke-Chang, con un error absoluto para 251 sistemas diferentes de un 10 % (Perry, 1997):

$$D_m = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\varphi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_m V_{b,A}^{0.6}} \quad (\text{Ecuación 3.31})$$

En esta expresión, D_m es la difusividad del soluto A en el disolvente B ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), el parámetro φ_B es un factor de asociación del disolvente B (para el agua $\varphi_B = 2.26$ y para el etanol $\varphi_B = 1.5$), M_B es el peso molecular del disolvente B (g mol^{-1}) (para el agua $M_B = 18$ y para el etanol $M_B = 46$), T es la temperatura (K), μ_m es la viscosidad de la mezcla (cP) y $V_{b,A}$ es el volumen molar del soluto A a su temperatura normal de ebullición ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Para la mezcla del disolvente B, formado por etanol/agua a diferentes % v/v el valor de $\varphi_B M_B$ se calcula como sigue:

$$\varphi_B M_B = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n x_j \varphi_j M_j \quad (\text{Ecuación 3.32})$$

El volumen molar a la temperatura normal de ebullición, $V_{b,A}$, para compuestos orgánicos se puede calcular mediante la correlación de Tyn y Calus, Ecuación 3.33 (Reid, 1987) que relaciona el volumen crítico, $V_{c,A}$, con el volumen molar. A su vez, $V_{c,A}$ se obtiene mediante un método de contribución de grupos gracias a la relación de Vetere, Ecuación 3.34 (Perry, 1997).

$$V_{C,A} = 3.31(V_{b,A})^{0.954} \quad (\text{Ecuación 3.33})$$

$$V_{C,A} = 33.04 + \left(\sum M_i \Delta v_i \right) \quad (\text{Ecuación 3.34})$$

Siendo M_i el peso molecular de cada grupo que forma la molécula del compuesto A y Δv_i es la contribución de cada grupo i al incremento en el volumen crítico del compuesto A. En la Tabla 3.12 se recogen los grupos que componen la molécula de 2,4-decadienoato de etilo junto con sus valores de M_i y Δv_i . De estas expresiones se obtiene que el volumen molar a la temperatura normal de ebullición para el 2,4-decadienoato de etilo es $V_{b,A} = 237.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Tabla 3.12. Valores característicos de los parámetros necesarios para el cálculo del volumen crítico del 2,4-decadienoato de etilo mediante el método de contribución de grupos (Perry, 1997).

Grupo	Número	$\Delta v_i \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$M_i \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$
-CH ₃	2	2.888	15
-CH ₂ -	5	3.360	14
=CH-	4	2.940	13
-COO-	1	1.607	44

Para las diferentes temperaturas de operación y porcentajes etanol/agua como disolvente se puede obtener la siguiente tabla resumen con los valores de la difusividad molecular del 2,4-decadienoato de etilo en mezclas líquidas etanol/agua:

Tabla 3.13. Valores de la difusividad molecular del 2,4-decadienoato de etilo en fase líquida.

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	EtOH/H ₂ O %v/v	$\varphi_B M_B \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	$D_m \times 10^{-10} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
10			3.94
25	30/70	43.79	6.01
37			7.81
	30/70	43.79	9.25
50	50/50	47.31	10.5
	100/0	69.00	10.7

Coefficiente de dispersión axial, E

Los sistemas líquidos de adsorción en lechos han sido estudiados mucho menos que los gaseosos y por tanto se encuentran menos datos de dispersión axial en la literatura (Ruthven, 1984; Tien, 1994). La Figura 3.25 muestra la evolución del módulo de dispersión axial, $\frac{E\epsilon_e}{u d_p}$, frente al número de Reynolds, Re , (Levenspiel, 1999) para el flujo de fluidos a través de un lecho de relleno.

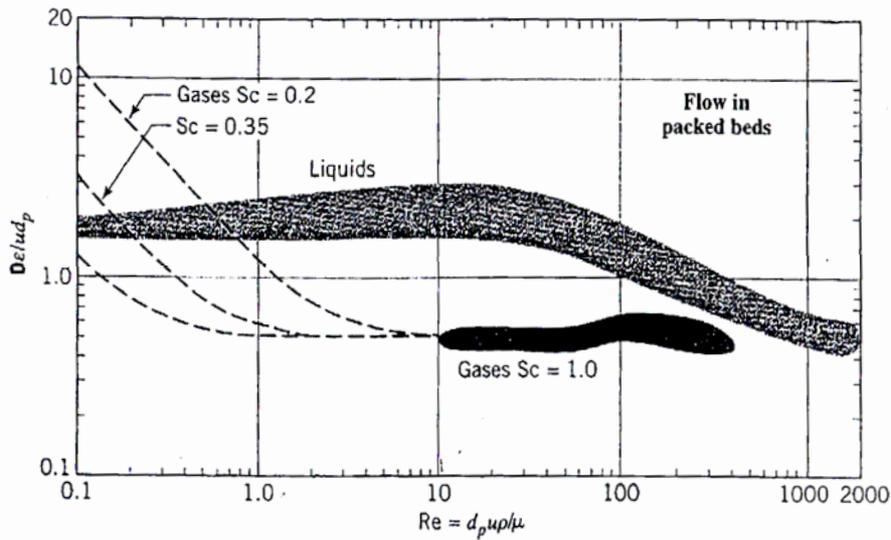


Figura 3.25. Gráfica para la obtención del coeficiente de dispersión axial, E .

A la vista de esta gráfica, se ve claramente cómo a valores de Re menores de aproximadamente 20, el módulo de dispersión axial se encuentra en un valor constante de ≈ 2 . En nuestro caso particular, se trabaja siempre para valores de $Re < 15$ (véase Tablas 3.10 y 3.13) y por tanto se puede asumir que $\frac{E\epsilon_e}{u d_p} \approx 2$, de donde se despeja un valor de E que será función de la velocidad superficial, u , del experimento de que se trate. En la Tabla 3.14 se recogen los valores del coeficiente de dispersión axial, E , para cada velocidad superficial empleada en la experimentación:

Tabla 3.14. Valores del coeficiente de dispersión axial, E , para los diferentes experimentos de adsorción y desorción.

	T (°C)	u (m s ⁻¹)	Re	$E \times 10^{-5}$ (m ² s ⁻¹)
Adsorción (operación sin recirculación) Etanol/agua % v/v =30/70	10	2.11x10 ⁻³	2.35	0.65
	25	1.92x10 ⁻³	3.01	0.59
		7.63x10 ^{-3*}	12.04*	2.34
	37	2.11x10 ⁻³	4.09	0.65
	50	1.24x10 ⁻³	2.55	0.38
Desorción (Etanol/agua % v/v =30/70)			13.91	
Desorción (Etanol/agua % v/v =50/50)	50	6.20x10 ⁻³	14.04	1.90
Desorción (Etanol/agua % v/v =100/0)			10.71	

* Experimentos llevados a cabo con la **columna 2**.

Coeficiente de transporte en la interfase de la película líquida, K_m

El fenómeno de transporte de las especies adsorbibles desde el seno del líquido hasta la superficie externa de la partícula adsorbente constituye una etapa muy importante en el proceso global de adsorción. Cada partícula del lecho está rodeada por una película líquida a través de la cual se produce la transferencia de materia mediante difusión molecular. El grosor de esta película y el coeficiente de transporte de materia, K_m , dependen de las condiciones hidrodinámicas (Ruthven, 1984). Existen varias correlaciones experimentales que permiten la obtención de este coeficiente de transporte de materia dentro del rango de operación estudiado en cada caso. El coeficiente de transporte se expresa habitualmente de forma adimensional a través del número de Sherwood, Sh , que se define como:

$$Sh = \frac{K_m d_p}{D_m} \quad (\text{Ecuación 3.35})$$

Para una partícula esférica aislada rodeada por un fluido estancado, el valor del número de Sherwood tiende a 2 para bajos valores de Reynolds. A valores de Reynolds mayores, los efectos convectivos empiezan a ser significativos y por tanto el Sherwood vendrá dado mediante una correlación de la forma $Sh = f(Re, Sc)$.

Sin embargo experimentalmente se ha observado que para valores de número de Reynolds bajos, el coeficiente de transporte de materia presenta valores muy dispersos y en general menores de 2. Así pues, para líquidos en lechos de relleno, la correlación de Wilson y Geankoplis (Wilson & Geankoplis, 1966) sugiere:

$$0.0015 < Re < 55, \quad Sh = \frac{1.09}{\varepsilon_e} Re^{0.33} Sc^{0.33} \quad (\text{Ecuación 3.36})$$

Existen otras muchas correlaciones en la literatura, pero debido a que la correlación de Wilson y Geankoplis cubre las condiciones experimentales del presente trabajo, ésta ha sido la correlación seleccionada para el cálculo de K_m .

Difusividad efectiva en los poros, D_p^*

En la Figura 3.23 y 3.24, se muestra como hipótesis de mecanismo que la transferencia de materia en el interior de la partícula es debida a dos tipos de fenómenos: 1) difusión en el líquido que llena los poros de la partícula y 2) de difusión en la superficie de la partícula del compuesto que se encuentra adsorbido. Una descripción general del proceso de transferencia de materia dentro de la partícula, y que es cada vez más aceptada por numerosos autores (Bautista et al., 2003; Calleja et al., 1993; Choy et al., 2004; McKay, 2001; McKay & Bino, 1985), es la que considera que tiene lugar difusión tanto en el líquido que llena los poros como en la superficie del sólido. Para describir este fenómeno se define una difusividad efectiva en los poros, D_p^* , que matemáticamente viene expresada de la siguiente forma:

$$D_p^* = \varepsilon_p \frac{D_m}{\tau} + \rho_p D_s \frac{dq}{dc} \quad (\text{Ecuación 3.37})$$

El primer término, $\varepsilon_p \frac{D_m}{\tau}$, corresponde al fenómeno de difusión en los poros que considera colisiones mayoritarias entre las moléculas. Está relacionado principalmente con la difusividad molecular en la fase líquida, D_m . La porosidad de partícula, ε_p , indica que esta difusión tiene lugar en el espacio de los poros y la tortuosidad, τ , indica que esta difusión tiene lugar en zig-zag a lo largo de los poros no cilíndricos. El segundo término, $\rho_p D_s \frac{dq}{dc}$, describe la difusión superficial y está relacionado con la movilidad del soluto adsorbido en la superficie. El parámetro característico es el coeficiente de difusión superficial, D_s , y $\frac{dq}{dc}$ es la derivada de la isoterma del equilibrio de adsorción.

Para calcular D_p^* según la Ecuación 3.37, se conocen los valores de todos los parámetros a excepción de D_s . Al no existir correlaciones matemáticas que permitan calcular el valor del coeficiente de difusión superficial y no hallar en la literatura valores del mismo para el 2,4-decadienoato de etilo, se calculará el valor de D_p^* mediante un procedimiento de estimación. El valor de D_p^* es estimado mediante ajuste de los datos experimentales al modelo matemático utilizando como criterio de convergencia la minimización del Coeficiente de mínimos cuadrados (CMC) que se define como:

$$CMC = \sum (C_{exp} - C_{sim})^2 \quad (\text{Ecuación 3.38})$$

Para la estimación de D_p^* se considera que este parámetro es constante, es decir, independiente de la concentración del soluto en el líquido. La difusión en los poros (primer término de la Ecuación 3.37) es independiente de la concentración al tratarse de un parámetro definido a dilución infinita, y sólo depende de la temperatura. Sin embargo, la difusión superficial, además de la temperatura, también depende de concentración en

el líquido, c , y adsorbida en la superficie, q . Para considerar D_p^* independiente de c se plantean las siguientes hipótesis:

1. La concentración del soluto es muy pequeña, de forma que el líquido se encuentra en la región donde se cumple la ley de Henry y D_s es independiente de c .
2. En el rango de trabajo de concentraciones de alimentación, la pendiente de las isotermas (de Freundlich), $\frac{dq}{dc}$, se pueden considerar constantes al aumentar c (véase Figura 3.21).

Puesto que D_m , $\frac{dq}{dc}$ y D_s dependen de la temperatura y además D_s es función de la capacidad de adsorción del adsorbente, que como se ha visto en el apartado 4.2 de este capítulo, es función a su vez de la concentración de etanol presente en el disolvente, se estima un valor de D_p^* para cada temperatura y porcentaje de etanol/agua. Los valores estimados se recogen en la Tabla 3.15.

Observando los valores de D_p^* estimados y comparándolos con los de la difusividad molecular en fase líquida, D_m , (Tabla 3.13) se ve cómo son muy superiores los primeros y por tanto queda justificado el empleo de un segundo fenómeno de difusión (difusión superficial) tal y como se ha postulado en la Ecuación 3.37.

Tabla 3.15. Valores de la difusión efectiva en los poros, D_p^* , para las diferentes temperaturas y composiciones de etanol/agua.

T (°C)	EtOH/H ₂ O %v/v	$D_p^* \times 10^{-9}$ (m ² s ⁻¹)
10		0.47
25	30/70	1.28
37		3.89
	30/70	7.72
50	50/50	6.30
	100/0	6.14

5.2. Resultados del modelado

En este apartado se presentan los resultados de las simulaciones de las curvas cinéticas de adsorción y desorción para los valores de D_p^* estimados mediante los experimentos presentados anteriormente, comparando los datos experimentales junto con los simulados que se presentan en las Figuras 3.26- 3.34.

Se observa que los datos simulados se ajustan adecuadamente a los datos experimentales en los casos del estudio de la adsorción y en el caso de la desorción, los ajustes de las curvas simuladas al comienzo del experimento son peores, sobre todo en los experimentos de desorción con un porcentaje 30/70 % v/v y 50/50 % v/v etanol/agua. Sin embargo, los porcentajes de ajuste proporcionados por el simulador para estimar los coeficientes de difusión efectiva en los poros daban valores superiores al 96 %. Por tanto se puede considerar que el modelo predice adecuadamente los resultados experimentales y que por tanto describe el sistema de adsorción y desorción aquí estudiado.

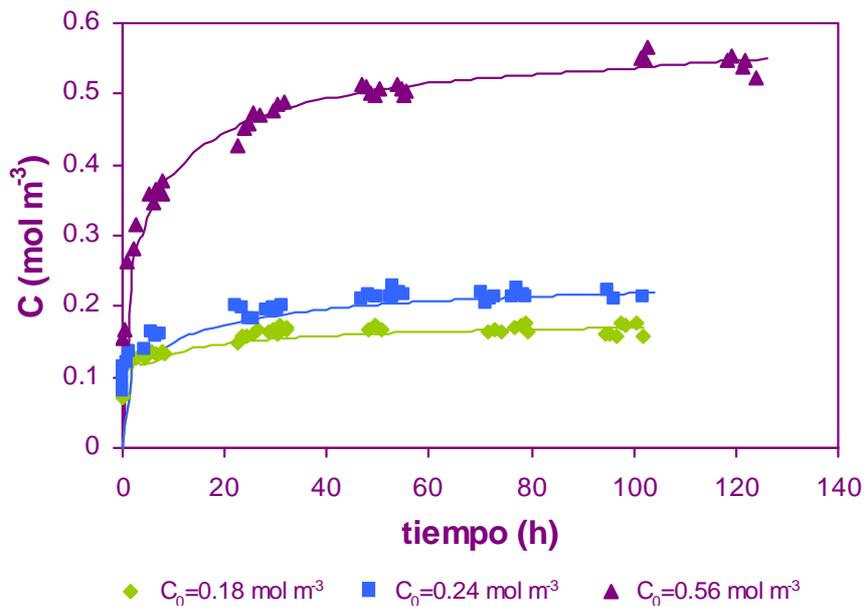


Figura 3.26. Curvas cinéticas de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a 10°C y 30/70 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

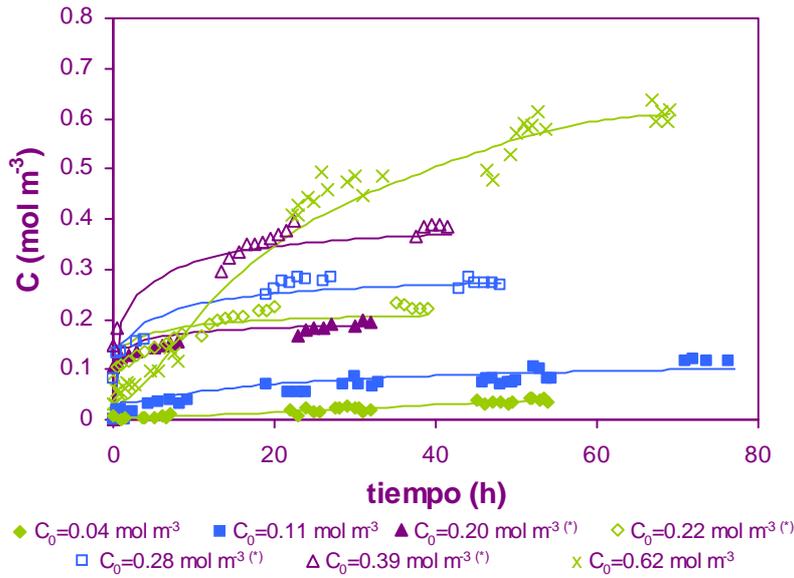


Figura 3.27. Curvas cinéticas de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a 25°C y 30/70 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—). (*) Experimentos llevados a cabo con la columna 2.

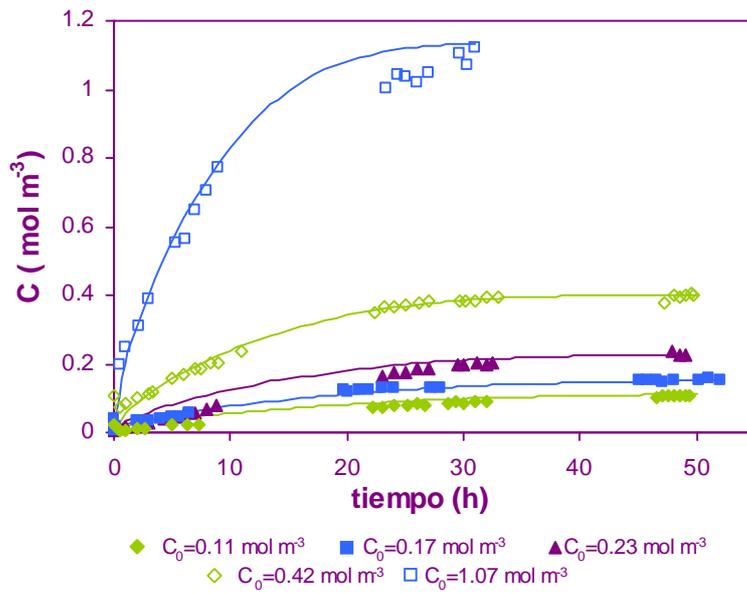


Figura 3.28. Curvas cinéticas de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a 37°C y 30/70 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

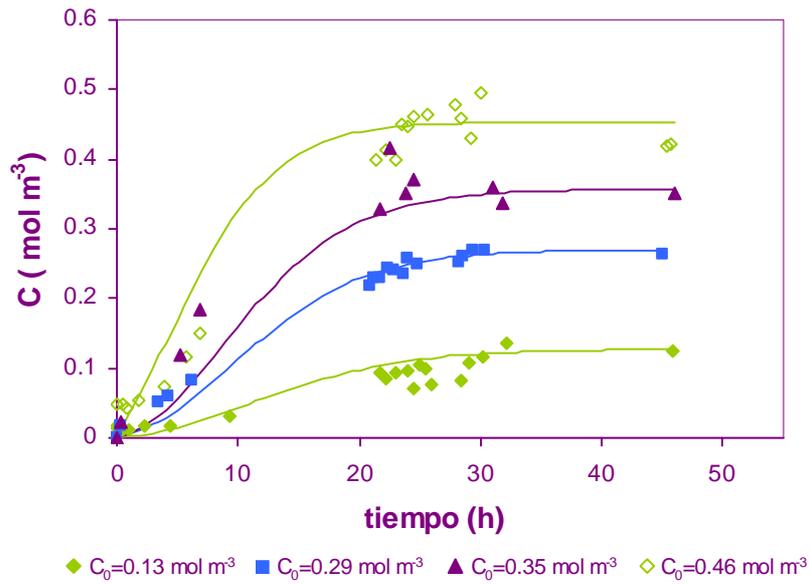


Figura 3.29. Curvas cinéticas de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo a 50°C y 30/70 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

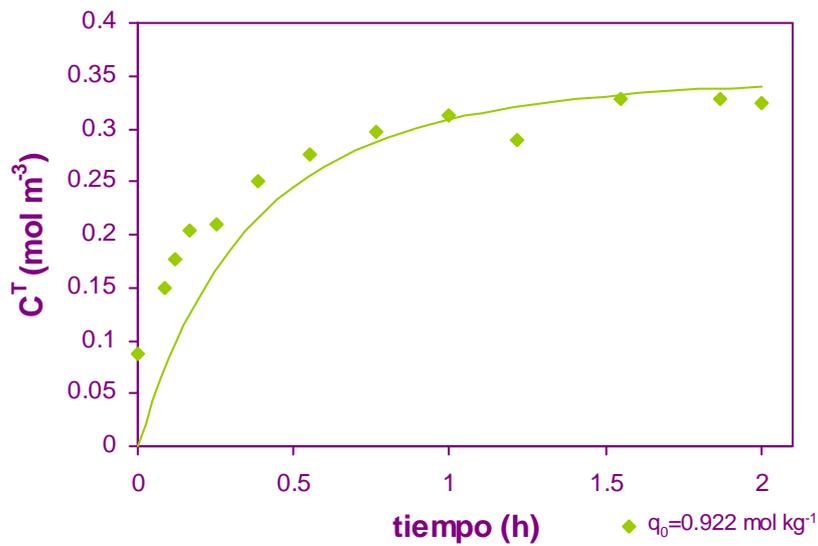


Figura 3.30. Curvas cinéticas de desorción del 2,4-decadienoato de etilo a 50°C, $V^T=0.2 \text{ L}$ y 30/70 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

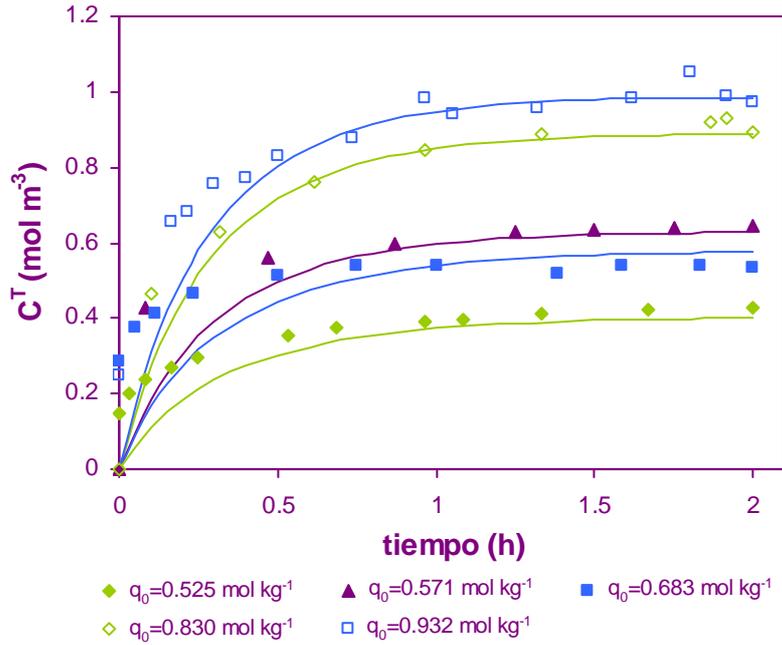


Figura 3.31. Curvas cinéticas de desorción del 2,4-decadienoato de etilo a 50°C, $V^T=0.2 \text{ L}$ y 50/50 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

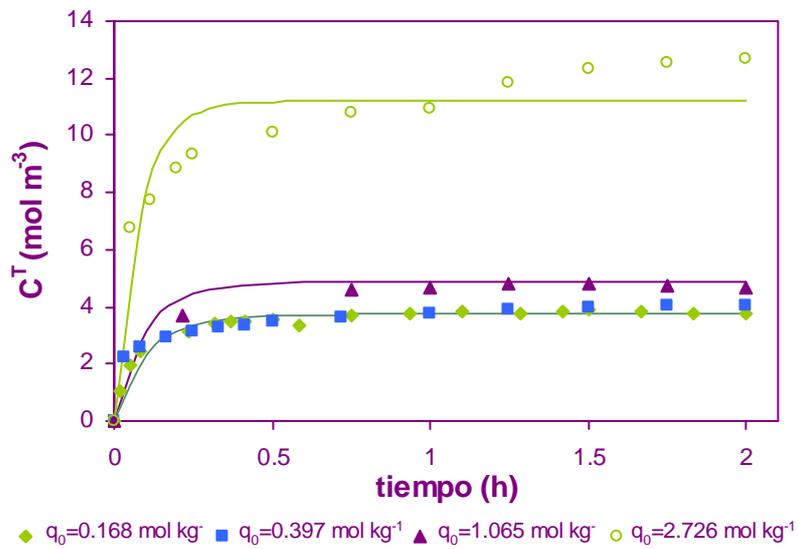


Figura 3.32. Curvas cinéticas de desorción del 2,4-decadienoato de etilo a 50°C, $V^T=0.15 \text{ L}$ y 100/0 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

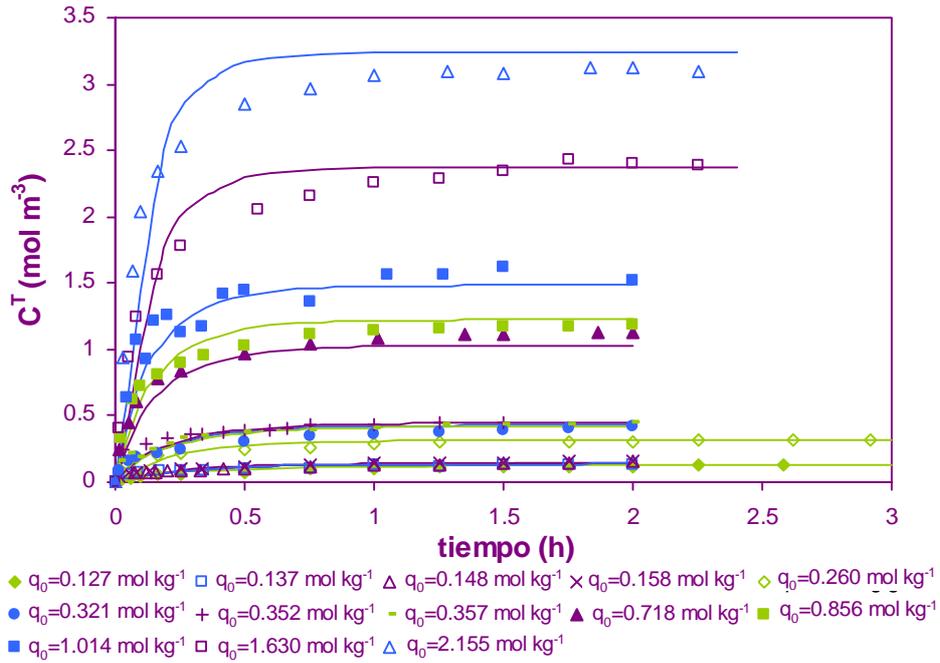


Figura 3.33. Curvas cinéticas de desorción del 2,4-decadienoato de etilo a 50°C, $V^T=0.25 \text{ L}$ y 100/0 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

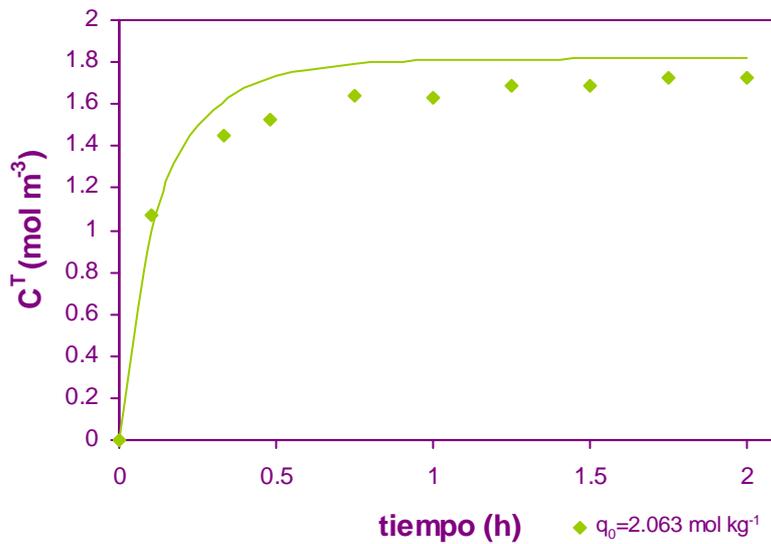


Figura 3.34. Curvas cinéticas de desorción del 2,4-decadienoato de etilo a 50°C, $V^T=0.50 \text{ L}$ y 100/0 % v/v etanol/agua. Datos experimentales y simulados (—).

A continuación se procederá a realizar una discusión sobre el significado del parámetro de ajuste, esto es, la difusividad efectiva en los poros así como el de los dos términos que lo conforman (difusividad en los poros y difusividad superficial) y la dependencia de estos parámetros con la temperatura y la composición del disolvente de la alimentación. De esta forma se podrá determinar realmente la validez del modelo.

5.3. Análisis de los parámetros de difusión intrapartícula

En la Tabla 3.16 se recogen los valores de las distintas difusividades en el interior de la partícula. Para calcular el término de la difusividad en los poros, $\frac{D_m \epsilon_p}{\tau}$, es necesario conocer la tortuosidad del sólido, τ . Según Ruthven (1984) los factores de tortuosidad en carbón activo granular se encuentran comprendidos entre 2 y 6. Así pues, se toma un valor medio de 4. Según la Ecuación 3.37, los valores de D_s se calculan a partir de los valores conocidos de D_p^* , D_m y $\frac{dq}{dc}$.

Tabla 3.16. Parámetros de difusión del 2,4-decadienoato de etilo en el interior de la partícula.

T (°C)	EtOH/H ₂ O %v/v	q_{max} (mol kg ⁻¹) ^a	$D_p^* \times 10^{-9}$ (m ² s ⁻¹) ^b	$\frac{D_m \epsilon_p}{\tau} \times 10^{-10}$ (m ² s ⁻¹) ^c	$D_s \times 10^{-12}$ (m ² s ⁻¹) ^d	$\frac{\rho_p \frac{dq}{dc} D_s}{D_m \epsilon_p / \tau}$
10			0.47	0.61	0.19	6.7
25	30/70	3.39	1.28	0.93	0.51	12.7
37			3.89	1.21	1.28	31.2
	30/70	3.39	7.72	1.43	3.26	52.8
50	50/50	1.39	6.30	1.63	10.90	37.7
	100/0	0.48	6.14	1.66	24.40	36.0

^avéase Tabla 3.15

^bvalores obtenidos mediante estimación a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo matemático planteado

^cvalores de D_m calculados según la correlación de Wilke-Chang

^dvalores calculados aplicando la Ecuación 3.41

Los valores de difusividades en este trabajo están comprendidos en el rango de los encontrados en la literatura para sistemas de adsorción de compuestos orgánicos sobre

carbón activo a temperatura ambiente en sistemas de adsorción rotatorios tal y como se presenta en la Tabla 3.17. La influencia de la difusividad efectiva en los poros con la temperatura se muestra en la Figura 3.35. En esta gráfica están representados los valores de D_p^* estimados para todas las relaciones etanol/agua estudiadas.

Tabla 3.17. Comparación bibliográfica de difusividades de compuestos orgánicos sobre carbón activo a temperatura ambiente.

Calleja et al., 1993	Difusividad efectiva en los poros, $D_p^* (m^2 s^{-1})$	
p-nitrophenol	3-50 x 10 ⁻⁹	
phenol	1.3-3.6 x 10 ⁻⁹	
Fritz et al., 1981	Difusividad en los poros, $\frac{D_m \epsilon_p}{\tau} (m^2 s^{-1})$	Difusividad superficial, $D_s (m^2 s^{-1})$
p-nitrophenol	1-10 x 10 ⁻⁹	1-4 x 10 ⁻¹²
phenol	3-11 x 10 ⁻⁹	3-15 x 10 ⁻¹²
Neretnieks, 1976	Difusividad en los poros, $\frac{D_m \epsilon_p}{\tau} (m^2 s^{-1})$	Difusividad superficial, $D_s (m^2 s^{-1})$
2,4-dichlorophenoxyacetic acid	1.4 x 10 ⁻¹⁰	0.14 x 10 ⁻¹²

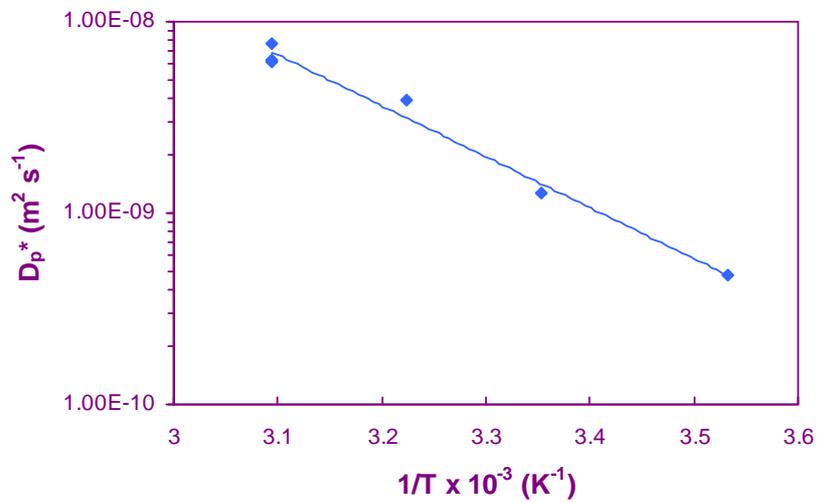


Figura 3.35. Representación D_p^* frente $1/T \times 10^3$. Ajuste de regresión lineal: $r^2 = 0.98$.

En esta gráfica se observa cómo D_p^* sigue una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura. Para la temperatura de 50°C, las diferentes composiciones etanol/agua presentes para los experimentos no parecen afectar el valor de D_p^* . En la Tabla 3.16 se ve cómo los valores de $\frac{D_m \varepsilon_p}{\tau}$ aumentan mucho más con el incremento de la temperatura y bastante menos con el aumento del porcentaje de etanol en el disolvente. Si se atiende en cambio a la difusividad superficial, D_s aumenta de forma similar cuando se incrementa la presencia de etanol que cuando se aumenta la temperatura de operación. La contribución relativa del término de difusión superficial frente a la difusión en los poros, definida por $\frac{\rho_p \frac{dq}{dc} D_s}{D_m \varepsilon_p / \tau}$, que se muestra en la Tabla 3.16 aumenta al aumentar la temperatura, sin embargo, a temperatura constante, la contribución de la difusión superficial disminuye al aumentar la concentración de etanol. Esto se explica porque si bien D_s aumenta con el aumento del % v/v del etanol, la pendiente de la isoterma de adsorción, $\frac{dq}{dc}$, disminuye tal y como se ha visto en el apartado del equilibrio, compensando el efecto del aumento del coeficiente de difusión superficial. Se observa entonces, que el término de difusión superficial está íntimamente relacionado tanto con la temperatura como con el equilibrio de adsorción (McKay, 2001; McKay & Bino, 1985).

También se observa una alta importancia relativa de la contribución del término de difusión superficial sobre el de difusión en los poros, $\frac{\rho_p \frac{dq}{dc} D_s}{D_m \varepsilon_p / \tau}$, que va desde 6.7 cuando se trabaja a 10°C, hasta 52.8 a 50°C. Contribuciones altas de la difusión superficial sobre la difusión en la fase líquida en los poros han sido descritas por otros autores en estudios de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones activos granulares (McKay, 2001). Komiyama & Smith (1974) observaron contribuciones de difusión superficial hasta 20 veces mayores que la molecular y Neretnieks (1976) determinaba que la contribución de la difusión molecular en los poros era del 20% de la total y en algunos casos del 10%.

La difusión superficial es un proceso activado, y por tanto la dependencia con la temperatura viene dado mediante la ecuación de Eyring (Komiya & Smith, 1974; Ruthven, 1984):

$$D_s(T) = D_{s,0}(T) e^{-E_a/R_g T} \quad (\text{Ecuación 3.39})$$

En la Figura 3.36 se representa la difusividad superficial, D_s , frente a la inversa de la temperatura para la relación 30/70 % v/v de etanol/agua:

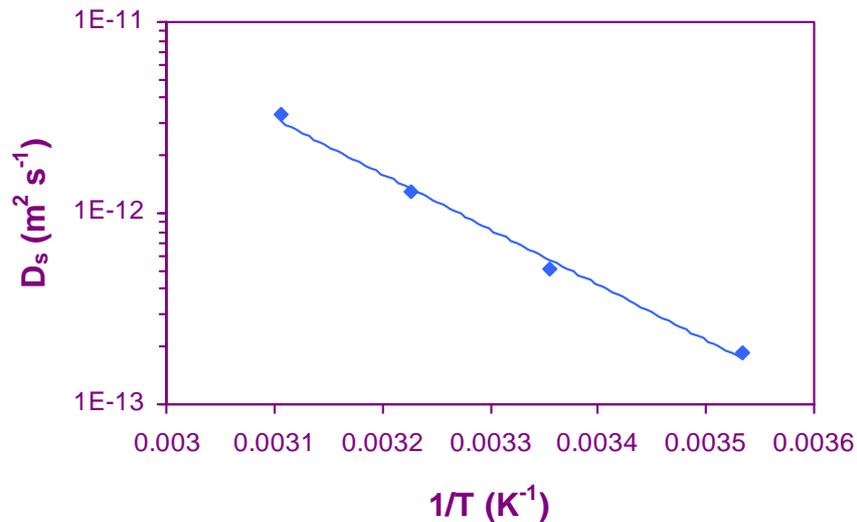


Figura 3.36. Representación D_s frente $1/T \times 10^3$ para $q_{max}=3.39 \text{ mol kg}^{-1}$. Ajuste de regresión lineal: $r^2=0.99$.

De esta figura se obtiene la energía de activación, $E_a = 55.44 \text{ kJ mol}^{-1}$, del proceso de transporte superficial, y $D_{s,0}(T) = 2.96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Prasetyo et al. (2002) encontraron valores de energía de activación de la difusión superficial de varios compuestos orgánicos (propano, n-butano, n-hexano, benceno y etanol) sobre carbón activo comprendida en un rango entre 21.3-52.3 kJ mol^{-1} .

Tanto en el presente trabajo como en trabajos previos (Fritz, et al., 1981; Komiya & Smith, 1974) se ha observado un fenómeno de competencia entre el adsorbato y la

presencia de un disolvente orgánico en la disolución, que se traduce en una dependencia del coeficiente de difusión superficial, D_s , con recubrimiento del sólido, es decir, con la concentración adsorbida, q .

Existen varias relaciones sobre la dependencia del coeficiente de difusión superficial con la concentración adsorbida. La más conocida es la relación de Darken (Lee et al., 2005; Ruthven, 2004; Yang et al., 2003):

$$D_s(q) = D_{s,0}(q) \frac{\partial \ln c}{\partial \ln q} \quad (\text{Ecuación 3.40})$$

Sin embargo, esta relación no es válida para el caso de isoterma de Freundlich, puesto que resolviéndola se obtendría que no existe dependencia con q . Neretnieks (1976) y Sudo et al. (1978) obtienen una expresión que relaciona D_s con q para sistemas con equilibrio descrito mediante isoterma de Freundlich.

$$D_s(q) = D_{s,0}(q) e^{(a \cdot q_{max})} \quad (\text{Ecuación 3.41})$$

En la Ecuación 3.41 ya no se usa el valor arbitrario de q , sino que se generaliza a un valor de un parámetro característico del sistema, que es la capacidad máxima de adsorción definida en la isoterma de Langmuir, q_{max} . Además:

$$a = - \frac{\partial E_a}{\partial q_{max}} \frac{1}{R_g T} \quad (\text{Ecuación 3.42})$$

Y por tanto el parámetro a es dependiente del cambio de energía de activación que sufre el sistema con el cambio de capacidad de adsorción, $\frac{\partial E_a}{\partial q_{max}}$.

Representando los valores obtenidos de difusividad superficial calculados para el sistema de adsorción de 2,4-decadienoato de etilo en el carbón activo Aquasorb 2000 frente a

q_{max} , Figura 3.37, se observa cómo esta correlación describe perfectamente los resultados de nuestro sistema experimental.

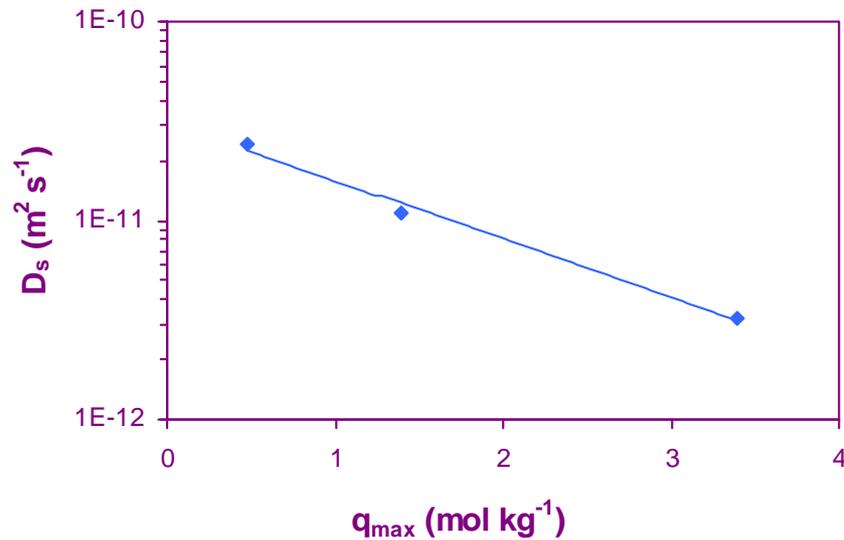


Figura 3.37. Representación D_s frente q_{max} para $T=50^\circ\text{C}$. Ajuste de regresión lineal: $r^2=0.99$.

De esta gráfica se pueden calcular los valores de $D_{s,0}(q)=3.12 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y de $a=-0.68$

kg mol^{-1} . A partir del valor de a se calcula $\frac{\partial E_a}{\partial q_{max}} = 1.81 \frac{\text{kJ mol}^{-1}}{\text{mol kg}^{-1}}$. Esto indica que

puesto al aumentar el % de etanol q_{max} disminuye, la energía de activación superficial necesaria para romper el enlace aroma-carbón es menor, esto es, el enlace del soluto y el adsorbente es más débil, luego D_s es mayor (Komiyama & Smith, 1974). Además todo ello implica que se favorece la desorción.

Del análisis de dependencias anterior, se puede obtener una expresión general de la difusión superficial en función de T y q_{max} que describa de forma generalizada nuestro sistema:

$$D_s = 0.031 \exp\left(\frac{-55.44}{R_g T} - 0.68 \cdot q_{max}\right) \quad (\text{Ecuación 3.43})$$

Mostrando gráficamente la comparación entre los valores de difusión superficial calculados a partir de los datos estimados de D_p^* mediante el modelo matemático y los calculados mediante la Ecuación 3.47 (Figura 3.38) y la que compara los valores estimados y calculados de la difusión efectiva en los poros, D_p^* empleando los valores de D_s previamente calculados con la Ecuación 3.43 (Figura 3.39).

Se puede observar la proximidad de los valores calculados mediante la Ecuación 3.43 y los estimados mediante el ajuste de los datos experimentales y el modelo matemático tanto para D_s como para D_p^* .

Por tanto, la Ecuación 3.43 obtenida experimentalmente, predice adecuadamente los valores de D_s y por tanto ayuda a predecir la difusividad efectiva en los poros a otras condiciones de temperatura y composición de extractante dentro del rango de condiciones estudiado.

Incluyendo esta ecuación en el modelo planteado anteriormente se tendría un modelo matemático generalizado que permitiría la predicción del comportamiento del sistema de adsorción/desorción para diferentes temperaturas de operación y composiciones del líquido disolvente y/o extractante, facilitando la tarea de diseño de columnas de adsorción para la recuperación de aromas implementadas en el proceso industrial de procesado de zumos concentrados de pera.

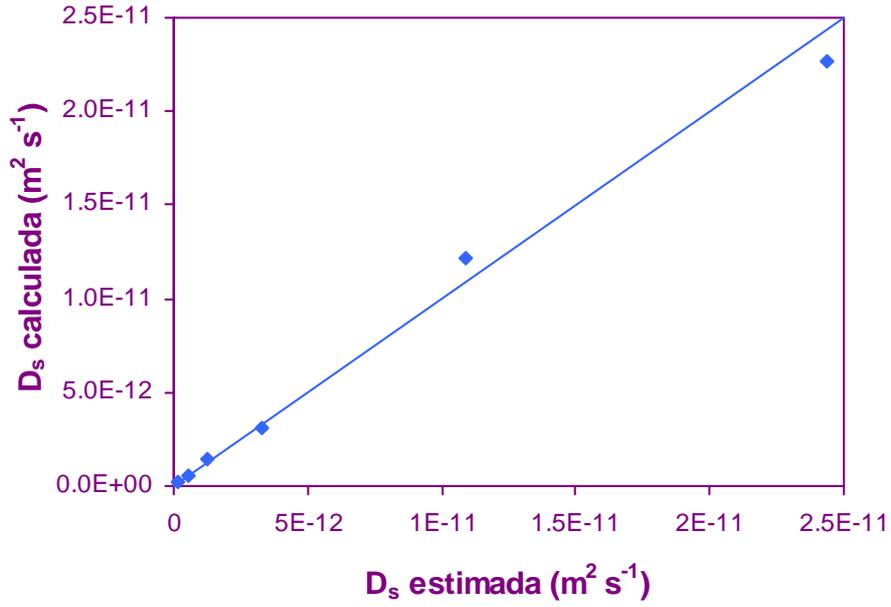


Figura 3.38. Comparación de los valores estimados y calculados mediante la Ecuación 3.47 de D_s

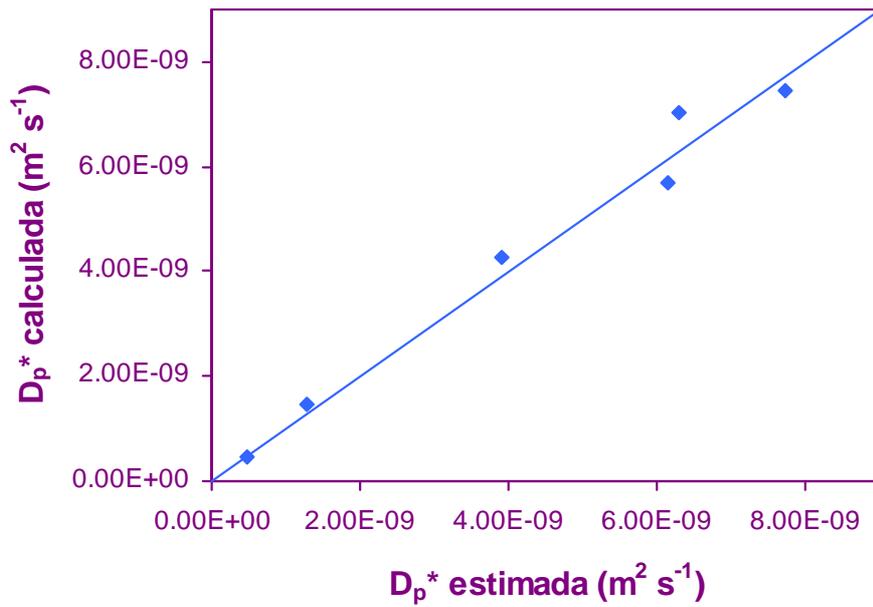


Figura 3.39. Comparación de los valores estimados y calculados mediante la Ecuación 3.47 de D_p^* .

5.4. Análisis y simulación de la composición del concentrado aromático y los factores de concentración

En este apartado se procederá a analizar cómo el modelo matemático desarrollado ayuda a predecir la composición del concentrado aromático final después de proceder con las etapas de adsorción y posterior desorción de acuerdo al sistema experimental a escala de laboratorio planteado en este capítulo. También se analizarán los factores de concentración obtenidos experimentalmente y su dependencia con las variables de operación para, a continuación, estudiar mediante simulación las condiciones de operación que más favorecen el objetivo de separación y concentración del aroma impacto de pera. Puesto que como se ha visto anteriormente, los mejores resultados de desorción se obtenían empleando como agente extractante etanol al 100% v/v, será exclusivamente este caso el que se estudie a continuación.

En la Figura 3.40 se representa la concentración experimental y simulada del 2,4-decadienoato de etilo en el líquido procedente de la etapa de desorción, C_d , frente a la concentración inicial del aroma en la fase sólida o carbón activo, q_0 . Se muestran diferentes curvas en función del volumen de eluyente empleado V^T , (0.50 L; 0.25 L; 0.15 L). Se puede observar que el modelo matemático desarrollado predice de forma bastante aceptable los resultados experimentales.

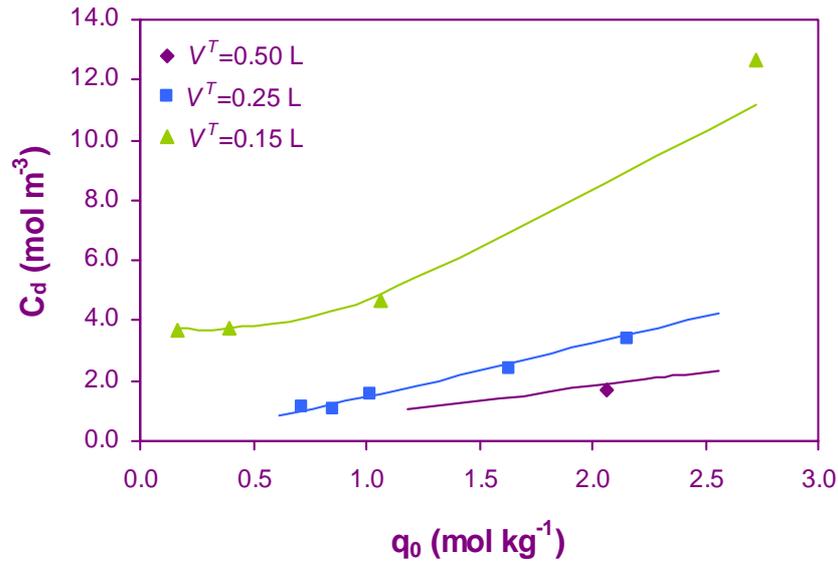


Figura 3.40. Concentración de 2,4-decadienoato de etilo en la fase extractante (100% v/v etanol) en función de la concentración inicial de aroma adsorbida en la fase sólido a diferentes volúmenes de eluyente. (—) datos simulados.

En la Figura 3.41, se representan los factores de enriquecimiento obtenidos experimentalmente, β , frente a la concentración inicial de aroma en la alimentación, C_0 , en la etapa de adsorción, a diferentes temperaturas empleadas durante la adsorción, T_{ads} , y distintos volúmenes de eluyente empleados, V^T . Tal y como se ha mencionado previamente en este capítulo se observan valores de β que llegan hasta 30, indicando la viabilidad del proceso para recuperar y concentrar el 2,4-decadienoato de etilo. Comparando los valores de β obtenidos cuando se lleva a cabo la adsorción a 37°C y se resorbe empleando 0.5 L y 0.25 L como eluyente, como era de esperar, se observa que el factor de concentración es mayor cuanto menor es el volumen de extractante empleado. Pero además, cuando empleando el mismo volumen de extractante durante la desorción, la adsorción se ha realizado a mayor temperatura, el factor de concentración cae, es decir, se observa una fuerte dependencia del valor del factor de enriquecimiento, β , con la temperatura de adsorción.

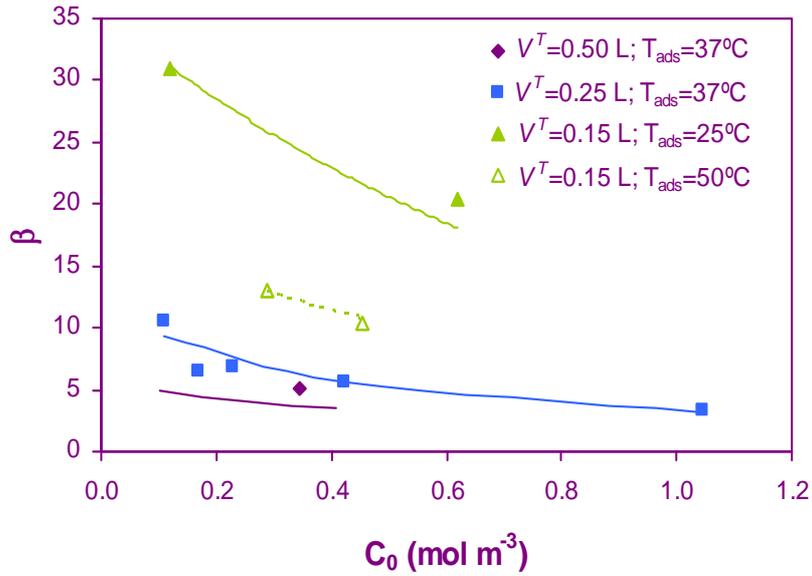


Figura 3.41. Datos experimentales y simulados de los factores de concentración del 2,4-decadienoato de etilo en función de la concentración inicial de aroma en la alimentación a diferentes volúmenes de eluyente y temperaturas de adsorción. (—) datos simulados.

Se ha procedido a realizar un análisis de la influencia de la temperatura de adsorción sobre la concentración alcanzada en la etapa de desorción. Para ello se han simulado las curvas correspondientes a experimentos de adsorción de 2,4-decadienoato de etilo a 10, 25 y 37°C y su posterior desorción empleando un volumen de extractante de 0.125 L (100% v/v etanol). En la Figura 3.42 se representa el factor de concentración alcanzado para cada temperatura en función de la concentración inicial de aroma en la alimentación en un rango comprendido dentro de los empleados durante la experimentación. Se puede ver claramente cómo al disminuir la temperatura de adsorción el factor de concentración alcanzada manteniendo el resto de variables de operación constantes es mucho más alto, llegando a valores de $\beta \approx 40$.

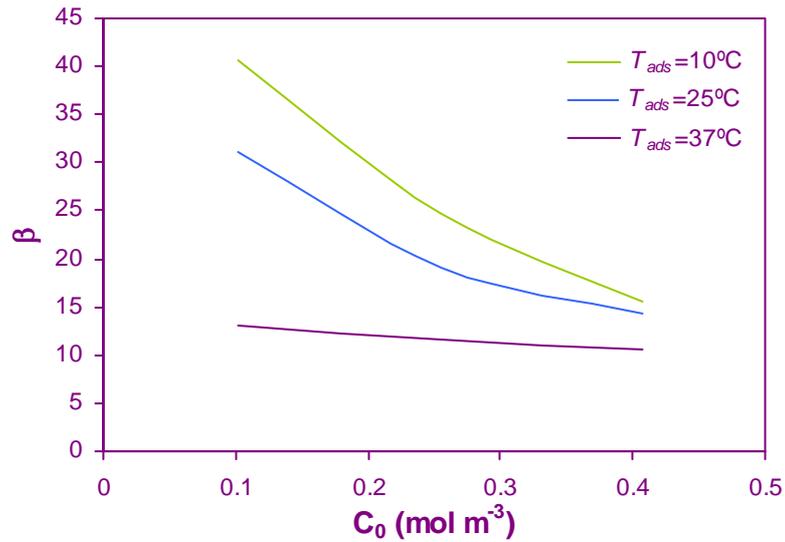


Figura 3.42. Curvas simuladas de factores de concentración del 2,4-decadienoato de etilo en función de la concentración inicial de aroma en la alimentación a diferentes temperaturas de adsorción empleando $V^T=0.125$ L (100% v/v etanol).

Por tanto, menores temperaturas incrementan la capacidad de adsorción del sólido alcanzando mayores valores de q_0 en el equilibrio y por tanto en la desorción se alcanzan mayores valores de β . Sin embargo, las lentas cinéticas que se dan a tan bajas temperaturas, implican que se requieran columnas de adsorción más grandes y/o caudales de circulación de la alimentación suficientemente bajos como para que el tiempo de retención sea suficiente para que el aroma se adsorba y difunda. Ya que normalmente los caudales vienen determinados por la producción, esto implicaría que la solución sería diseñar columnas más largas, con el consiguiente problema de espacio y costes. Una temperatura de adsorción de 25°C , puede considerarse temperatura ambiente, lo que implica que no se requiere aporte de energía para enfriar la alimentación. La cinética es suficientemente elevada como para no tener que aumentar tanto el tamaño de lecho y además, los factores de concentración de 30 parecen suficientemente satisfactorios.

Nomenclatura

$a a$	Parámetro de la Ecuación 3.45	(kg mol ⁻¹)
A	Area de la molécula de N ₂	(m ² g ⁻¹)
c	Concentración en fase líquida en el interior de la partícula	(mol m ⁻³)
C	Concentración en fase líquida en el bulk	(mol m ⁻³)
C_{BET}	Constante de la Isoterma BET	(-)
C_d	Concentración en fase líquida de desorción	(mol m ⁻³)
C_e	Concentración en fase líquida en equilibrio	(mol m ⁻³)
C_0	Concentración inicial en fase líquida	(mol m ⁻³)
C^T	Concentración en el tanque	(mol m ⁻³)
d_p	Diámetro medio de partícula	(mm)
$d_{p,i}$	Diámetro medio de luz de malla	(mm)
d_{poro}	Diámetro de poro	(Å)
D_m	Difusividad molecular en fase líquida	(m ² s ⁻¹)
D_p^*	Difusividad efectiva en los poros	(m ² s ⁻¹)
D_s	Difusividad superficial	(m ² s ⁻¹)
$D_{s,0}$	Factor pre-exponencial de difusión superficial	(m ² s ⁻¹)
E	Coefficiente de dispersion axial	(m ² s ⁻¹)
E_a	Energía de activación	(kJ mol ⁻¹)
F	caudal	(L s ⁻¹)
ΔG	Energía libre de gibas	(kJ mol ⁻¹)
ΔH	Entalpía de adsorción	(kJ mol ⁻¹)
K	Constante de equilibrio isoterma lineal	(m ³ kg ¹)
K_F	Constante de equilibrio isoterma Freundlich	(mol kg ⁻¹)(mol m ⁻³) ^{-1/n}
K_L	Constante de equilibrio isoterma Langmuir	(mol kg ⁻¹)(mol m ⁻³)
K_m	Coefficiente de transferencia en la película líquida	(m s ⁻¹)
K_T	Constante de equilibrio isoterma Toth	(m ³ mol ⁻¹) ^m
L	Longitude de lecho	(m)
m	Parámetro isoterma Toth	(-)
M	Peso molecular	(g mol ⁻¹)
n	Parámetro isoterma Freundlich	(-)
N_A	Número de Avogadro	(molec. mol ⁻¹)
P	presión	(atm)
P_0	Presión de vapor	(atm)
q	Concentración en fase sólida	(mol kg ⁻¹)
q_e	Concentración en fase sólida en equilibrio	(mol kg ⁻¹)
q_{max}	Capacidad máxima de adsorción	(mol kg ⁻¹)
q_0	Concentración inicial en fase sólida	(mol kg ⁻¹)
r	Coordenada radial	(m)

R_g	ideal gas constant	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)
R_p	Radio de poro	(m)
Re	Número de Reynolds	(-)
S_{BET}	Superficie específica BET	(m ² g ⁻¹)
Sc	Número de Schmidt	(-)
Sh	Número de Sherwood	(-)
ΔS	Entropía de adsorción	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
t	tiempo	(s)
T	temperatura	(°C; K)
T_{ads}	Temperature de adsorción	(°C)
u	Velocidad superficial	(m s ⁻¹)
u_0	Velocidad intersticial	(m s ⁻¹)
V	Volumen de N ₂ adsorbido	(cm ³ g ⁻¹)
V_b	Volumen molar a T normal de ebullición	(cm ³ mol ⁻¹)
V_c	Volumen crítico	(cm ³ mol ⁻¹)
V_m	Volumen de monocapa	(cm ³ g ⁻¹)
V_{N_2}	Volumen de la molecula de N ₂	(cm ³ mol ⁻¹)
V^T	Volumen alimentación en el tanque	(L)
ΔV_i	Contribución a V_c del grupo i	(cm ³ g ⁻¹)
W	Masa de adsorbente	(kg)
x	Fracción molar	(mol mol ⁻¹)
x_i	Fracción de peso en el tamiz i	(g g ⁻¹)
z	Coordenada axial	(m)

Letras griegas

β	Factor de concentración	(-)
ϵ_e	Porosidad de lecho	(-)
ϵ_p	Porosidad de partícula	(-)
ϕ	Factor de asociación Ecuación 3.33	(-)
ρ_b	Densidad de lecho	(kg m ⁻³)
ρ_p	Densidad de partícula	(kg m ⁻³)
τ	Tortuosidad	(-)

Acrónimos

<i>CAG</i>	Carbón Activo Granular
<i>CMC</i>	Coficiente de mínimos cuadrados
<i>FI</i>	Indicador de caudal
<i>PI</i>	Indicador de presión
<i>PVC</i>	Policloruro de vinilo
<i>TI</i>	Indicador de temperatura

Bibliografía

- Arslanoglu, 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.
- Atkins, P.W.** *“Procesos en superficies sólidas” en Físico Química.* 3ª ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, 1991.
- Barret, D.M., Somogyi L.P., & Ramaswamy H.** *Processing fruits: Science and Technology.* CRC Press LLC, Florida, 2005.
- Bautista, L.F., Plata, M.M., Aracil, J. & Martínez, M.** *Application of an effective diffusion model to the adsorption of Aspartame on functionalised divinylbenzene-styrene macroporous resins.* Journal of Food Engineering 59 (2003) 319-325.
- Bitteur, S., & Rosset, R.** *Use of an octadecyl-bonded silica and a styrene-divinylbenzene copolymer for the recovery of blackcurrant aroma compounds from a food plant waste water.* Journal of Food Science 53 (1988) 141-147.
- Brooks Instrument.** *Variable Area Technology (Rotameters). Purgemeters.* <http://www.emersonprocess.com/brooks/category11.asp> (acceso en Noviembre de 2007).
- Calleja, G., Serna, J. & Rodriguez, J.** *Kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon.* Carbon 31 (1993) 691-697.
- Chern, J. & Chien, Y.** *Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves.* Water Research 36 (2002) 647-655.
- Choy, K.K.H., Porter, J.F. & McKay, G.** *Film-pore diffusion models-analytical and numerical solutions.* Chemical Engineering Science 59 (2004) 501-512.
- Cooney, D.O.** *Adsorption design for wastewater treatment.* CRC Press LLC, Boca Raton, 1999.
- 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.

Di Cesare, L.F., Polesello, A., Nani, R., & Rizzolo, A. *Anwendung apolarer sorptionsmittel zur rückgewinnung von fruchtsaftaroma. Teil 6: Bewertungen der effizienz eines apolaren KS112 harzes für die rückgewinnung von modell-lösungen.* Flüssiges Obst 55 (1988) 324-326.

Directiva 95/2/CE. *Diario Oficial n° L 061 de 18/03/1995 p. 0001 - 0040, 1995,* <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31995L0002:ES:HTML>, (acceso en Noviembre de 2007).

Mutual Benefit Marketing. Food and Drug Administration of Australia. *Food Additives Guide. Miscellaneous.* <http://www.mbm.net.au/health/900-1520.htm>, (acceso Noviembre 2007).

Fritz, W., Merk, W. & Schlünder, E.U. *Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon- II.* Chemical Engineering Science 36 (1981) 731-741.

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

Gilson. *Products. Pumps. Minipuls3 peristaltic pump.* <http://www.gilson.com> (acceso Noviembre 2007).

Gimeno, O, Plucinski, P., Kolaczowski, S.T., Rivas, F.J. & Rodríguez, J.J. *Removal of the herbicide MCPA by comercial activated carbons: Equilibrium, kinetics, and reversibility.* Industrial and Engineering Chemistry Research 42 (2003) 1076-1086.

González-Serrano, E., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L. & Rodríguez, J.J. *Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors.* Water Research 38 (2004) 3043-3050.

Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity.* Academic Press, London, 1997.

Jarvie, M.E., Hand, D.W., Bhuvendralingam, S., Crittenden, J.C. & Hokanson, D.R. *Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter.* Water Research 39 (2005) 2407-2421.

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

- Krings, U., Kelch, M., & Berger, R.G.** *Adsorbents for the recovery of aroma compounds in fermentations processes.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 58 (1993), 293-299.
- Komiyama, H. & Smith, J.M.** *Surface diffusion in liquid-filled pores.* AIChE Journal 20 (1974) 1110-1117.
- Lee, V.K.C., Porter, J.F. & McKay, G.** *Application of solid-phase concentration-dependent HSDM to the acid dye adsorption system.* AIChE Journal 51 (2005) 323-332.
- Lucas, S., Cocero, M.J., Zetzl, C. & Brunner G.** *Adsorption isotherms for ethylacetate and furfural on activated carbon from supercritical carbon dioxide.* Fluid Phase Equilibria 219 (2004) 171-179.
- Mahmood, A.** *Regeneration of activated carbon using hot vapors under reduced pressure.* PhD dissertation, University of Rhode Island, 2000 <http://digitalcommons.uri.edu/dissertations/AI9999548/> (acceso en Marzo 2008).
- Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T. & Matshusita, T.** *Effect of natural organic matter on powdered activate carbon adsorption of trace contaminants: Characteristics and mechanism of competitive adsorption.* Water Research 37 (2003) 4413-4424.
- McKay, G.** *Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation.* Chemical Engineering Journal 81 (2001) 213-221.
- Mckay, G. & Bino, M.J.** *Application of two resistance mass transfer model to adsorption systems.* Chemical Engineering Research & Design 63 (1985) 168-174.
- Neretnieks, I.** *Analysis of some adsorption experiments with activated carbon.* Chemistry Engineering Science 31 (1976) 1029-1035.
- Otero, M., Zabkova, M., Grande, C.A. & Rodrigues A.E.** *Fixed-Bed adsorption of Salicylic Acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal.* Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (2005) 927-936.
- Perry, R.H.** *Chemical Engineers' Handbook.* 7th ed. McGraw-Hill, New York, 1997.
- Prasetyo, I., Do, H.D. & Do, D.D.** *Surface diffusion of strong adsorbing vapours on porous carbon.* Chemical Engineering Science 57 (2002) 133-141.
- Purkait, M.K., DasGupta, S. & De, S.** *Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption.* Journal of Environmental Management 76 (2005) 135-142.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., & Poling, B.E. *The properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

SBS Labscience. *Catálogo. Termostato de inmersión.* <http://es.websbs.com/Termostato-de-inmersion.html> (acceso en Noviembre de 2007).

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Pierotti, R.A., Rouguerol, J., & Siemieniewska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984).* Pure and Applied Chemistry, 57 (1985) 603-619.

Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A. & Martínez, I. *Adsorption of lindane from water onto GAC: effect of carbon loading on kinetic behavior.* Chemical Engineering Journal 87 (2002) 111-120.

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

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

Ruthven, D.M. *Sorption kinetics for diffusion-controlled systems with a strongly concentration-dependent diffusivity.* Chemical Engineering Science 59 (2004) 4531-4545.

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.

VelpScientifica. *Productos. Agitadores magnéticos calefaccionados. ARED,* <http://www.velp.it>, (acceso Noviembre 2007).

Wankat, P.C. *Rate-Controlled Separations.* Blackie Academic and Professional, London, 1996.

Wilson, E.J. & Geankoplis, C.J. *Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds.* Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 5 (1966) 9-14.

Yang, X., Otto, S.R. & Al-Duri, B. *Concentration-dependent surface diffusivity model (CDSDM): numerical development and application.* Chemical Engineering Journal 94 (2003) 199-209.