

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

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

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



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

Memoria de tesis para optar al grado de Doctor

Directoras de Tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. Ane Miren Urtiaga Mendía

Presentada por la Ingeniera Química:

Nazely Diban Gómez

Santander, Abril 2008

RESUMEN Y CONCLUSIONES

“Las ciencias aplicadas no existen, sólo las aplicaciones de la ciencia”

Louis Pasteur, químico francés (1822-1895)

RESUMEN Y CONCLUSIONES

La diversificación de productos y la obtención de nuevos productos con alto valor añadido en la industria alimentaria están recibiendo un impulso considerable. Los concentrados aromáticos procedentes de fuentes naturales y las bebidas fermentadas parcialmente desalcoholizadas son claros ejemplos. La alta calidad organoléptica de estos productos es un requisito imprescindible para su aceptación en el mercado y por tanto se busca tecnologías de separación de elevada eficacia que preserven la calidad de los compuestos tales como las tecnologías basadas en el empleo de fases sólidas (membranas y compuestos adsorbentes) que puedan ser aplicadas en las distintas etapas del procesado.

En este trabajo de tesis doctoral se ha llevado a cabo un importante esfuerzo en la investigación de las tecnologías de separación de *adsorción, destilación con membranas a vacío y pervaporación* para la separación y concentración de aromas naturales de fruta de *la pera y los arándanos*. Tras un estudio riguroso de la influencia de las variables de operación en la eficacia y selectividad de la separación de los compuestos objetivo se ha llevado a cabo el desarrollo de modelos matemáticos y la obtención de los parámetros característicos que permiten describir y predecir el comportamiento de las operaciones estudiadas. A continuación se destacan las principales conclusiones obtenidas en el trabajo.

1. Concentrados aromáticos

Una de las aplicaciones más importante de los concentrados aromáticos, cada vez con más peso en la industria de alimentos, es su empleo como aditivo. La estricta legislación reguladora de los aditivos alimenticios y la alta calidad necesaria para estos concentrados aromáticos, hace que la recuperación de los aromas naturales vegetales sea una alternativa cada vez más atractiva para las industrias procesadoras de alimentos. Dos casos de estudio han sido planteados, la obtención del *concentrado aromático de la fruta de la pera* y del *arándano*. Tanto la pera como los arándanos son dos frutas con un creciente potencial en el campo de la alimentación. Continuamente se están desarrollando más productos

basados en los aromas característicos de estas frutas tales como té, postres y bebidas o zumos multifrutas.

El potencial de la industria de procesamiento de zumos concentrados de frutas para la obtención de los concentrados aromáticos es muy importante. Durante la etapa de concentración del zumo, los aromas son separados y se recuperan y concentran mediante una etapa de destilación. Esta etapa es poco eficaz y daña la calidad del concentrado aromático, además de que el consumo energético que requiere es muy elevado. En este trabajo se han estudiado tres tecnologías que por sus características de operación no perjudican la calidad del concentrado aromático obtenido como producto, la adsorción, la destilación con membranas a vacío y la pervaporación. Estas tecnologías han sido seleccionadas tras un riguroso estudio del estado del arte entre un conjunto de tecnologías que pueden ser aplicadas a la separación/concentración de aromas como alternativas a la destilación debido a los buenos resultados observados en trabajos previos y a su potencial aplicación en procesos industriales.

En una primera etapa, se ha procedido a caracterizar los aromas de las frutas, determinando que los aromas impacto para la pera es el 2,4-decadienoato de etilo y para el arándano es el trans-2-hexen-1-ol. Se han seleccionado para la recuperación/concentración del 2,4-decadienoato de etilo la adsorción/desorción sobre carbón activo granular (CAG) y la destilación con membranas a vacío (DMV), y para el trans-2-hexen-1-ol la pervaporación (PV).

1. En el estudio de la tecnología de **adsorción/desorción** en lecho fijo de carbón activo granular (CAG) Aquasorb 2000 se ha trabajado con disoluciones sintéticas de agua/etanol/2,4-decadienoato de etilo con una relación etanol/agua en el disolvente de 30/70 % v/v, y se ha observado que de desorción por desplazamiento a 50°C empleando etanol al 100 % v/v como agente extractante permite obtener los mejores resultados de recuperación del aroma, siendo posible alcanzar valores del factor de enriquecimiento de hasta $\beta=40$.

Tras el estudio experimental del equilibrio de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo se ha conseguido una buena descripción de los resultados mediante la isoterma de Freundlich que a 25°C y en un sistema al 30/70 %v/v etanol/agua queda de la forma

$$q_e (\text{mol kg}^{-1}) = 3.39 \left(\frac{\text{mol kg}^{-1}}{(\text{mol m}^{-3})^{0.40}} \right) \cdot [C_e (\text{mol m}^{-3})]^{0.40}$$

El mecanismo de transporte de materia de 2,4 decadienoato de etilo en el interior de la partícula de carbón activo viene definido por un coeficiente de difusión efectiva en los poros, D_p^* , que está formada por la contribución en paralelo de la difusión molecular en fase líquida y su difusión en fase sólida, y que a 25°C y para una relación etanol/agua en el disolvente de 30/70 % v/v, tiene un valor de $1.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

2. En el estudio de la **Destilación con membranas a vacío (DMV)** en un módulo de fibras huecas de membranas porosas de polipropileno (PP) de disoluciones sintéticas de agua/etanol/2,4-decadienoato de etilo, al 3/97 % v/v de etanol/agua, se observó un fuerte fenómeno de adsorción del 2,4-decadienoato de etilo sobre la membrana de PP.

El valor más alto obtenido del factor de enriquecimiento fue $\beta \approx 15$, a la temperatura de trabajo de 12°C y a una presión de vacío, $P_v = 4.2 \text{ kPa}$. Se ha observado que cuanto menor es la temperatura de operación y menor es el vacío aplicado en el lado del permeado, mayor es el factor de enriquecimiento obtenido para el aroma.

Teniendo en cuenta las observaciones preliminares, se procedió a determinar la expresión de equilibrio de adsorción soluto-membrana obteniendo la mejor descripción del sistema mediante una isoterma lineal, que a 22°C viene dada por la expresión,

$$q_a (\text{mol kg}^{-1}) = 0.27 \left(\frac{\text{mol kg}^{-1}}{\text{mol m}^{-3}} \right) \cdot C_a (\text{mol m}^{-3}).$$

Una vez adsorbido el soluto en la membrana y

bajo un gradiente de presión el transporte de materia fue descrito mediante un mecanismo de difusión superficial a través de la fase sólida de la membrana, cuyo

parámetro característico es la difusividad D_a^s . Este parámetro fue estimado encontrándose que a 22°C su valor es de $D_a^s = 1.01 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

En la comparación con la tecnología de adsorción en carbón activo la VMD presenta como principal ventajas el no requerir el empleo de un disolvente para recuperar el aroma, sin embargo los valores de flujo y de los factores de enriquecimiento son menores, lo que implicaría un diseño de proceso con mayor área de membrana y por lo tanto con mayor coste.

3. La aplicación de la **pervaporación (PV)** en módulo de fibras huecas de membranas densas de polidimetilsiloxano (PDMS) para la separación y concentración del trans-2-hexen-1-ol de disoluciones sintéticas etanol/agua/trans-2-hexen-1-ol al 1/99 % v/v etanol/agua ha dado lugar a valores de factores de enriquecimiento β comprendidos entre 100-200 en función de las condiciones de operación. Se han obtenido flujos parciales del aroma comprendidos entre 1.36×10^{-6} y $3.37 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, que entran dentro del orden de magnitud habitual en este tipo de operación.

La principal resistencia al transporte de materia del trans-2-hexen-1-ol se encuentra localizada en la membrana, y se caracteriza mediante el coeficiente de permeabilidad, $\wp_{m,i}$, independiente del espesor de la membrana, y que para una temperatura de 50°C, su valor es de $\wp_{m,a} = 7.62 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

Del análisis teórico de la separación mediante PV de una mezcla multicomponente de compuestos aromáticos presentes en el arándano se puede concluir que la composición del perfil aromático obtenido en el permeado no mantiene la proporción con respecto a la alimentación. Por lo tanto, se necesitaría llevar a cabo un análisis sensorial para comprobar la cualidad organoléptica del concentrado aromático.

De las conclusiones individuales para cada tecnología mostradas anteriormente se puede decir que las tres tecnologías son aplicables a la separación y concentración de los aromas.

Sin embargo, los resultados obtenidos son diferentes en función de las propiedades de los aromas estudiados y por tanto no se puede generalizar una tendencia global de comportamiento. La selección debe considerar factores tales como el requerimiento de ausencia de disolvente en el concentrado aromático para facilitar su empleo posterior, o factores económicos determinados por el factor de concentración necesario o por el volumen de concentrado etc.

De cara a futuros estudios se considera una vía de interés trabajar con sistemas multicomponente de aromas y posteriormente con concentrados de frutas para poder observar las posibles interacciones entre los compuestos y en su caso validar los modelos y parámetros obtenidos.

2. Bebidas parcialmente desalcoholizadas

Las bebidas alcohólicas, por motivos de seguridad vial y de salud, son cada vez más comúnmente demandadas por los consumidores con un bajo contenido en alcohol. Para el caso del vino, este nicho económico está aún en desarrollo, sin embargo, el contenido en etanol de los vinos influye de forma directa sobre sus propiedades organolépticas. Un exceso de etanol da lugar a problemas relacionados con la acidez, astringencia y volatilidad de los compuestos aromáticos. Debido a las estrictas necesidades aromáticas y de sabor que son requeridas en el vino por parte del consumidor, los empresarios están haciendo un notable esfuerzo en ajustar el contenido de etanol que suele consistir en una reducción de entre un 1-2 % v/v.

Para conseguir una desalcoholización parcial del vino en un 2% v/v, se ha seleccionado la tecnología de Destilación Osmótica (DO), utilizando un contactor comercial de fibras huecas con membranas porosas de polipropileno, y agua como corriente de extracción. Los aromas sufren una disminución de concentración en la alimentación durante el proceso de DO, sin embargo, el análisis sensorial realizado a la muestra de vino real parcialmente desalcoholizado en un 2% v/v mediante DO, ha mostrado que no se pueden percibir diferencias notables entre las muestras de vino control y desalcoholizada. Esto

indica que la reducción del 2% v/v del vino mediante esta tecnología es aplicable sin alterar de forma perceptible su calidad organoléptica.

El modelo matemático desarrollado indica que la mayor resistencia al transporte de etanol se localiza en la membrana, siendo su parámetro característico el coeficiente de transporte, $K_m^{EtOH} = 1.08 \times 10^{-4} \pm 0.7 \times 10^{-4} \text{ g Pa m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, que ha podido ser descrito de acuerdo al modelo Dusty-Gas, en donde se consideran procesos en paralelo de difusión en fase gas de tipo Knudsen y molecular.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Nowadays, the food industry interest is focused on the product diversification and the new high added value products. The aroma concentrates from natural sources and the partially de-alcoholized beverages are clear examples of this global trend. High organoleptical quality is an essential requirement for the consumer's acceptance. Therefore, the application of high efficiency separation technologies, such as the solid-phase based (membranes and sorbent materials) technologies is being evaluated in order to preserve the flavour quality.

In this PhD work, an important effort has been made in the research of the separation technologies such as *adsorption, vacuum membrane distillation and pervaporation* in order to separate and concentrate *pear and bilberries'* natural aroma compounds. After a rigorous study of the influence of the operation variables on the efficiency and selectivity of the separation of the selected key aroma compounds, the mathematical modeling has been developed and the characteristic parameters that allow the description and predict the behaviour of the studied operations have been obtained. The main conclusions obtained in this work are highlighted below.

1. Aroma concentrates

The application of the aroma concentrates as food additives is gaining importance on the food industry. The recovery of the aroma compounds from natural sources is an attractive option for the processing food industries due to the strict food additives regulation and the high quality required for these products. Obtaining the concentrate of two different kinds of fruits has been considered as case of study, the **pear and the bilberries' aroma concentrates**. Both pears and bilberries are gaining a great potential in food applications. New products based on the flavours of these fruits are being developed continuously such as tea, desserts, and multi-fruit juices or beverages.

The aroma concentrates can be obtained from the fruit juice concentration process. During the juice concentration stage, the aroma compounds are removed, together with an important amount of water. Afterwards, the aroma compounds are recovered and concentrated by distillation, an operation that shows low efficiency and requires high energetic consumption. In this work, three technologies, using mild operation conditions that preserve the quality of the aroma concentrate, have been studied, *adsorption, vacuum membrane distillation and pervaporation*. These technologies have been selected among several alternatives available to separate and concentrate aroma compounds, due to the good results observed in previous works and their potential application on industrial processes after the rigorous study of the state-of-art.

In a first step, the main impact aroma compounds of the fruits have been determined by means of their analytical characterization to be ethyl 2, 4-decadienoate in the case of the pear and the trans-2-hexen-1-ol for the bilberry. The technologies of adsorption/desorption onto granular activated carbon (GAC) and Vacuum Membrane Distillation (VMD) have been selected for the recovery and concentration of the ethyl 2,4-decadienoate and pervaporation (PV) for the case of the trans-2-hexen-1-ol.

1. In the viability study of the **adsorption/desorption** onto a fixed bed of granular activated carbon (GAC) Aquasorb 2000, synthetic solutions of water/ethanol/ethyl 2,4-decadienoate with a composition of water/ethanol of 70/30 % v/v as solvent have been employed. Displacement desorption at 50°C using 100 %v/v ethanol as stripping agent have shown the best aroma recovery and concentration results being possible to reach enrichment factors up to $\beta \approx 40$.

After the experimental study of the adsorption equilibrium of the ethyl 2,4-decadienoate onto GAC, it was found that the Freundlich isotherm shows an adequate fitting to the experimental data, and the mathematical expression at 25°C for a system with a composition of 30/70 % v/v ethanol/water was:

$$q_e (\text{mol kg}^{-1}) = 3.39 \left(\frac{\text{mol kg}^{-1}}{(\text{mol m}^{-3})^{0.40}} \right) \cdot [C_e (\text{mol m}^{-3})]^{0.40}$$

The kinetics analysis of the adsorption process was performed considering a mass transport mechanism described by an effective pore diffusivity inside the adsorbent particle pores, D_p^* , a lumped parameter that contains the contribution of the molecular liquid phase diffusion coefficient, D_p , and the surface diffusion coefficient, D_s . The value of D_p^* at 25°C and for an ethanol/water composition of 30/70 % v/v was found to value $1.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

2. The **Vacuum Membrane Distillation (VMD)** study was made using a hollow fiber module of porous polypropylene membranes and synthetic solutions formed by water/ethanol/ ethyl 2,4-decadienoate at a composition of 3/97 % v/v ethanol/water ratio. During these experiments, a strong adsorption phenomenon of the aroma compound onto the PP membrane was observed.

The highest enrichment factor obtained was $\beta \approx 15$, at a working temperature of 12°C and a downstream pressure in the permeate of $P_v = 4.2 \text{ kPa}$. It was observed that the lower the temperature and the higher the downstream pressure, the higher the aroma enrichment factor reached.

Based on the previous results, the adsorption equilibrium expression of the aroma compound onto the membrane material was determined, obtaining that a linear isotherm fitted adequately the experimental data. The expression of the isotherm at 22°C was $q_a (\text{mol kg}^{-1}) = 0.27 \left(\frac{\text{mol kg}^{-1}}{\text{mol m}^{-3}} \right) \cdot C_a (\text{mol m}^{-3})$. Once the solute was adsorbed onto the membrane surface, applying a pressure gradient between both membrane sides, mass transport was described by a surface diffusion coefficient, D_a^s , through the solid phase of the membrane, that at 22°C was estimated to value $D_a^s = 1.01 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

The main advantage of VMD compared with adsorption is that the employ of a solvent to recover the aroma is not necessary. Anyway, aroma fluxes and enrichment factors are lower, which means the module would need a higher membrane area and therefore the costs are higher.

3. **Pervaporation (PV)** applied to the separation and concentration of the trans-2-hexen-1-ol using a hollow fiber module of dense polydimethylsiloxane membranes (PDMS) and synthetic solutions of water/ethanol/trans-2-hexen-1-ol with a solvent composition of 1/99 % v/v of ethanol/water was studied. The enrichment factors β varied between 100-200 depending on the working conditions. Aroma partial fluxes were comprised between 1.36×10^{-6} y 3.37×10^{-6} mol m² s⁻¹, within the order typically obtained in this kind of processes.

The main mass transport resistance of the trans-2-hexen-1-ol was located on the membrane, defined by the permeability coefficient, $\phi_{m,i}$, a parameter independent of the membrane thickness, and that was found to value $\phi_{m,a} = 7.62 \times 10^{-11}$ mol m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹ at 50°C.

Regarding the theoretical study of PV of a multicomponent mixture of aroma compounds present in bilberries, it can be concluded that the composition of the obtained aromatic profile in the permeate is not proportional to the aroma compound composition of the feed solution. A sensorial analysis would be necessary to check the organoleptical quality of the aroma concentrate.

Considering the individual conclusions for each of the presented technologies, it can be concluded that all of them are applicable to the separation and concentration of the aroma compounds. Nevertheless, the obtained results are very different depending on the properties of the studied aroma compounds and thus, a global conclusion for all the technologies can not be extrapolated. For the technology selection, it should be taken into account some factors such as i.e. the necessity of the absence of any solvent in the

aroma concentrate or some economical aspects conditioned by an achievement of a specific enrichment factor, aroma concentrate volume, etc.

For further studies, it is recommended working with multicomponent systems and afterwards with real concentrated fruit juices in order to observe possible interactions among the components and to validate the models and obtained parameters.

2. Partially dealcoholized beverages

Alcoholic beverages with reduced alcohol content are more demanded by consumers, due to road security and health issues. This demand is still limited for the wine but the ethanol content in wines determines some important aspects related with the organoleptical properties, such as i.e. astringency, acidity and volatility of the aroma compounds. Due to the strict flavour necessities in wines, wine makers efforts are directed to the adjustment of the ethanol content, that usually consists in an ethanol reduction between 1-2 % v/v.

In order to achieve this objective, the technology of Osmotic Distillation (OD) has been selected, and a commercial hollow fibers module of porous polypropylene membranes was employed. Distilled water was used as the stripping agent. The aroma concentration suffers depletion in the feed stream during the OD, but the sensorial analysis performed to the real wine sample partially dealcoholized by OD has shown that there are no significant differences between the control and dealcoholized wine samples. This result indicates that a 2% v/v ethanol reduction in wine using OD is feasible without altering the wine organoleptical quality perceptibly.

The main ethanol mass transfer resistance according to the mathematical model developed was located in the membrane. The characteristic parameter was the membrane mass transfer coefficient, $K_m^{EtOH} = 1.08 \times 10^{-4} \pm 0.7 \times 10^{-4} \text{ g Pa m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, described by the Dusty-Gas model, where two parallel diffusion mechanisms in the gas phase were considered, Knudsen and molecular diffusion coefficients.

APÉNDICES

Hojas de seguridad del tran-2, cis-4-decadienoato de etilo

Page 1 of 1 Delivery No: 0410012057 12-07-05 12:40

DESPATCH LIST

Shipped From:

SIGMA-ALDRICH LOGISTIK GmbH
Kappelweg 1
D-91625 Schnellldorf
GermanyTel.: +49-89-6513 0
Fax.: +49-89-6513 1161

Shipped To:

MATECO-MAT.Y PROD.TECN.QUIM.,S.L

ISAAC PERAL, 2 BAJO

39008 SANTANDER (CANTABRIA)

Cust. No.: 0011000805

Cust. Ref.: 120705

Shipped By: DROP Germany-Spain/Portugal NONHAZ

| Line | Product Reference | Lot Number | Quantity |
|------|-------------------|------------|----------|
| 1 | 49546-25G-F | 32904170 | 1 |

Product: ETHYL 2-TRANS-4-CIS-DECADIENOATE

UN-No./Pack.Gr. Hazard Class 1.Sub.Class 2.Sub.Class Read Code

Hazard Label: Sub.Lab.: - Add.Lab.: - Temp.:RT

Packing Inst.:

Propper Shipping Name:

Internal Footnote(s):

SIGMA-ALDRICH

Hoja de Datos de Seguridad

Fecha de Impresión 12/JUL/2005
 Fecha de actualización 04/NOV/2004
 Versión 1.3
 Según 91/155/CEE

1.- Información de Producto y Compañía

| | |
|-------------------------|---|
| Nombre del producto | ETHYL 2-TRANS-4-CIS-DECADIENOATE |
| Referencia | 49546 |
| Compañía | SIGMA-ALDRICH QUÍMICA, S.A. Ronda de Poniente 3 P.O. Box Correo 28760 Tres Cantos -Madrid |
| Teléfono de Información | |
| Técnica | 34 91 661 9977 |
| Fax | 34 91 661 9642 |
| Teléfono de Urgencia | 609 14 62 86 |

2.- Composición/Información de los Ingredientes

| Nombre del producto | N° CAS | N° CE | Número Anexo I |
|----------------------------------|---|-----------|----------------|
| ETHYL TRANS-2,CIS-4-DECADIENOATE | 3025-30-7 | 221-178-8 | None |
| Fórmula | C12H20O2 | | |
| Peso Molecular | 196.29 AMU | | |
| Sinónimos | Ethyl (E,Z)-2,4-decadienoate * Ethyl (2E,4Z)-decadienoate | | |

3 - Identificación de Riesgos

INDICACIÓN ESPECIAL DE RIESGOS PARA EL HOMBRE Y EL MEDIO AMBIENTE
 Irritante para el aparato respiratorio y la piel.

4.- Primeros Auxilios

DESPUÉS DE INHALACIÓN

En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, administrar oxígeno.

DESPUÉS DE CONTACTO CON LA PIEL

En caso de contacto, lavar inmediatamente la piel con jabón y abundante cantidad de agua.

DESPUÉS DE CONTACTO CON LOS OJOS

En caso de contacto, enjuagar inmediatamente los ojos con abundante cantidad de agua durante 15 minutos por lo menos.

DESPUÉS DE INGESTIÓN

En caso de ingestión, lavar la boca con agua si el sujeto está

consciente. Llamar al médico.

5.- Medidas de Lucha contra Incendios

MEDIOS DE EXTINCIÓN

Adecuado: Agua pulverizada. Dióxido de carbono, polvo químico seco o espuma apropiada.

RIESGOS ESPECIALES

Riesgos Específicos: Emite humos tóxicos en caso de incendio.

EQUIPO ESPECIAL DE PROTECCIÓN PARA PERSONAL ANTIINCENDIOS

Usar un aparato respiratorio autónomo y ropa protectora para evitar el contacto con la piel y los ojos.

6.- Medidas ante Escape Accidental

PROCEDIMIENTO(S) DE PRECAUCIÓN PERSONAL

Usar un aparato respiratorio autónomo, gafas protectoras contra productos químicos, botas de goma y guantes de goma fuertes

MÉTODOS DE LIMPIEZA

Absorber con arena o vermiculita y colocar en recipientes cerrados para eliminación. Ventilar el local y lavar el lugar donde se haya derramado el producto una vez retirado por completo.

7.- Manipulación y Almacenamiento

MANIPULACIÓN

Instrucciones de Seguridad para Manipulación: No inhalar el vapor. Evitar el contacto con los ojos, la piel o la ropa. Evitar la exposición prolongada o repetida.

ALMACENAMIENTO

Condiciones de Almacenamiento: Mantener herméticamente cerrado.

REQUISITOS ESPECIALES: Sensible al aire.

8.- Controles de Exposición/Protección Personal

CONTROLES DE INGENIERÍA

Es obligatorio un sistema mecánico de escape de humos. Ducha de seguridad y baño ocular.

MEDIDAS GENERALES DE HIGIENE

Lavarse cuidadosamente después de la manipulación

EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL

Protección Respiratoria: Aparato respirador aprobado por NIOSH/MSHA (National Institute of Occupational Safety and Health; Instituto Nacional de Higiene y Seguridad en el Trabajo/Mine Safety Health Act; Ley sobre Condiciones Sanitarias y de Seguridad en las Minas) de los Estados Unidos.

Protección de las Manos: Guantes compatibles resistentes a los productos químicos.

SIGMA-ALDRICH

Hoja de Datos de Seguridad

Fecha de Impresión 12/JUL/2005
 Fecha de actualización 04/NOV/2004
 Versión 1.3
 Según 91/155/CEE

1.- Información de Producto y Compañía

| | |
|-------------------------|---|
| Nombre del producto | ETHYL 2-TRANS-4-CIS-DECADIENOATE |
| Referencia | 49546 |
| Compañía | SIGMA-ALDRICH QUÍMICA, S.A. Ronda de Poniente 3 P.O. Box Correo 28760 Tres Cantos -Madrid |
| Teléfono de Información | |
| Técnica | 34 91 661 9977 |
| Fax | 34 91 661 9642 |
| Teléfono de Urgencia | 609 14 62 86 |

2.- Composición/Información de los Ingredientes

| Nombre del producto | N° CAS | N° CE | Número Anexo I |
|----------------------------------|---|-----------|----------------|
| ETHYL TRANS-2,CIS-4-DECADIENOATE | 3025-30-7 | 221-178-8 | None |
| Fórmula | C12H20O2 | | |
| Peso Molecular | 196.29 AMU | | |
| Sinónimos | Ethyl (E,Z)-2,4-decadienoate * Ethyl (2E,4Z)-decadienoate | | |

3 - Identificación de Riesgos

INDICACIÓN ESPECIAL DE RIESGOS PARA EL HOMBRE Y EL MEDIO AMBIENTE
 Irritante para el aparato respiratorio y la piel.

4.- Primeros Auxilios

DESPUÉS DE INHALACIÓN

En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, administrar oxígeno.

DESPUÉS DE CONTACTO CON LA PIEL

En caso de contacto, lavar inmediatamente la piel con jabón y abundante cantidad de agua.

DESPUÉS DE CONTACTO CON LOS OJOS

En caso de contacto, enjuagar inmediatamente los ojos con abundante cantidad de agua durante 15 minutos por lo menos.

DESPUÉS DE INGESTIÓN

En caso de ingestión, lavar la boca con agua si el sujeto está

consciente. Llamar al médico.

5.- Medidas de Lucha contra Incendios

MEDIOS DE EXTINCIÓN

Adecuado: Agua pulverizada. Dióxido de carbono, polvo químico seco o espuma apropiada.

RIESGOS ESPECIALES

Riesgos Específicos: Emite humos tóxicos en caso de incendio.

EQUIPO ESPECIAL DE PROTECCIÓN PARA PERSONAL ANTIINCENDIOS

Usar un aparato respiratorio autónomo y ropa protectora para evitar el contacto con la piel y los ojos.

6.- Medidas ante Escape Accidental

PROCEDIMIENTO(S) DE PRECAUCIÓN PERSONAL

Usar un aparato respiratorio autónomo, gafas protectoras contra productos químicos, botas de goma y guantes de goma fuertes

MÉTODOS DE LIMPIEZA

Absorber con arena o vermiculita y colocar en recipientes cerrados para eliminación. Ventilar el local y lavar el lugar donde se haya derramado el producto una vez retirado por completo.

7.- Manipulación y Almacenamiento

MANIPULACIÓN

Instrucciones de Seguridad para Manipulación: No inhalar el vapor. Evitar el contacto con los ojos, la piel o la ropa. Evitar la exposición prolongada o repetida.

ALMACENAMIENTO

Condiciones de Almacenamiento: Mantener herméticamente cerrado.

REQUISITOS ESPECIALES: Sensible al aire.

8.- Controles de Exposición/Protección Personal

CONTROLES DE INGENIERÍA

Es obligatorio un sistema mecánico de escape de humos. Ducha de seguridad y baño ocular.

MEDIDAS GENERALES DE HIGIENE

Lavarse cuidadosamente después de la manipulación

EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL

Protección Respiratoria: Aparato respirador aprobado por NIOSH/MSHA (National Institute of Occupational Safety and Health; Instituto Nacional de Higiene y Seguridad en el Trabajo/Mine Safety Health Act; Ley sobre Condiciones Sanitarias y de Seguridad en las Minas) de los Estados Unidos.

Protección de las Manos: Guantes compatibles resistentes a los productos químicos.

Protección Ocular: Gafas protectoras contra productos químicos.

9.- Propiedades Físico-Químicas

| Aspecto | Estado Físico: Líquido. | |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Propiedad | Valor | A Temperatura o Presión |
| pH | N/D | |
| Punto de Ebullición / Rango de Punto de Ebullición | 70 - 72 °C | 0.05 mmHg |
| Punto de Fusión /Rango de Punto de Fusión | < -60 °C | |
| Punto de Destello | 113 °C | Método: Copa cerrada. |
| Inflamabilidad | N/D | |
| Temperatura de Autoignición | 290 °C | |
| Propiedades Oxidantes | N/D | |
| Propiedades Explosivas | N/D | |
| Límites de Explosión | N/D | |
| Presión de Vapor | N/D < 0.008 mmHg | 20 °C |
| Densidad | 0.902 g/cm ³ | |
| Coefficiente de Reparto | N/D | |
| Viscosidad | 0.004 Pas | 20 °C |
| Densidad de Vapor | N/D | |
| Concentración de Vapor Saturado | N/D | |
| Velocidad de Evaporación | N/D | |
| Densidad bruta | N/D | |
| Temp.de Descomposición | N/D | |
| Contenido en Disolvente | N/D | |
| Contenido en Agua | N/D | |
| Tensión Superficial | N/D | |
| Conductividad | N/D | |
| Datos Varios | N/D | |
| Solubilidad | N/D | |

10.- Estabilidad y Reactividad

ESTABILIDAD

Estable: Estable.

Condiciones a Evitar: Aire

Materiales a Evitar: Agentes extremadamente oxidantes.

PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN PELIGROSOS

Productos de Descomposición Peligrosos: Monóxido de carbono, dióxido de carbono.

POLIMERIZACIÓN PELIGROSA

Polimerización Peligrosa: No se producirá.

11.- Información Toxicológica

NÚMERO RTECS: HD3510900

TOXICIDAD AGUDA

LD50
Oral
Rata
> 5000 mg/kg

LD50
Piel
Conejo
> 5000 mg/kg

DATOS DE IRRITACIÓN RTECS

piel
Observaciones: efecto irritativo moderado
Ojos
Observaciones: Ningún efecto de la irritación

SIGNOS Y SÍNTOMAS DE LA EXPOSICIÓN

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

VÍA DE EXPOSICIÓN

Contacto con la Piel: Provoca irritación de la piel.
Absorción Cutánea: Puede ser nocivo en caso de absorción por la piel
Contacto con los Ojos: Puede provocar irritación de los ojos.
Inhalación: Puede ser nocivo en caso de inhalación. El producto irrita las membranas mucosas y el tracto respiratorio superior.
Ingestión: Puede ser nocivo en caso de ingestión.

12.- Información Mediomambiental

N/D

EFFECTOS ECOTOXICOLÓGICOS

Tipo de Ensayo: LC50 Pez
Especie: Leuciscus idus
Tiempo: 48 h
Valor: 15 mg/l

13.- Consideraciones sobre el Deshecho

DESHECHO DE LA SUSTANCIA

Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado. Disolver o mezclar el producto con un solvente combustible y quemarlo en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador. Observar todos los reglamentos estatales y locales sobre la protección del medio ambiente.

14.- Información sobre Transporte

RID/ADR

No peligroso en transporte en carretera

IMDG

Non-hazardous for sea transport.

IATA

Non-hazardous for air transport.

15.- Información Reglamentaria

CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO DE ACUERDO CON LAS DIRECTIVAS DE LA UE

INDICACIÓN DE PELIGRO: Xi

Irritante

FRASES R: 37/38

Irritante para el aparato respiratorio y la piel.

FRASES S: 36/37

Usense indumentaria y guantes de proteccion adecuados.

INFORMACIÓN ESPECÍFICA POR PAÍSES

Alemania

WGK: 1

16.- Otras Informaciones

GARANTÍA

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. Sigma-Aldrich Inc., no responderá por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Ver otros términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega. Copyright 2005 Sigma-Aldrich Co. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

AVISO LEGAL:

Para el uso de R&D solamente. No para las drogas de prescripción, la casa o otras aplicaciones.

Hojas de seguridad del trans-2-hexen-1-ol



SIGMA-ALDRICH

SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH
 Qualitätskontrolle (QC)
 Riedstraße 2
 89555 Steinheim
 Telefon: + 49 73 29 - 97-25 50 bis 25 55
 Telefax: + 49 73 29 - 97-25 57

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Product Name TRANS-2-HEXEN-1-OL, 95%, F.C.C.
 Catalogue Number W256218
 Equivalent numbers
 Product Lot Number S21863
 Empirical Formula C6H12O
 Formula Weight 100.16
 CAS number 928-95-0

Analytical Data

| Test | Component | Result | Units |
|--------------------|--------------------|-----------------------|-------|
| APHA COLOUR TEST | COLOUR TEST (APHA) | <20.0 | |
| APPEARANCE | CLARITY | CLEAR | |
| | COLOUR | COLOURLESS | |
| | STATE | LIQUID | |
| FT-IR SPECTROSCOPY | FTIR SPECTRUM | CONFORMS TO REFERENCE | |
| | REFERENCE | 1 (1), 141D | |
| REFRACTIVE INDEX | REFRACTIVE INDEX | 1.4384 | |
| SPECIFIC GRAVITY | SPECIFIC GRAVITY | 0.841 | |
| GAS CHROMATOGRAPHY | PURITY | 99.07 | % |

QC Acceptance date : 10-MAR-2004

 * SIGMA, ALDRICH, FLUKA, RBI AND RDC COAS ARE BEING CONTINUALLY LOADED *
 * ONTO THE SIGMA-ALDRICH WEBSITE FOR CUSTOMER CONVENIENCE AND DIRECT *
 * ACCESS. CHECK IT OUT AT WWW.SIGMA-ALDRICH.COM *

ALDRICH warrants that its products conform to the information in this and other Aldrich publications. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse of invoice or packing slip for additional terms of sale.

13.04.05

Wir sind dem Erfolg unserer Kunden, Mitarbeiter und Aktionäre durch Kompetenz in Life Science, High Technology and Service verpflichtet.

SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH, Riedstraße 2, D-89555 Steinheim
 Registergericht Heidenheim HRB 1129 · Geschäftsführer: Dr. Gerd Backe, Peter Schüle, Dr. Herbert Vuilleumier
 Commerzbank Heidenheim, Kto. Nr. 201 201 100 (LZ 632 400 18)



Hojas de seguridad del etanol absoluto

Etanol absoluto PA

C₂H₆O



M.= 46,07

CAS [64-17-5]

EINECS 200-578-6

NC 2207 10 00

SINONIMOS: Alcohol Eílico •

DATOS FISICOS: Líquido transparente e incoloro • Miscible con agua y la mayoría de los disolventes • D a 20/4: 0,79 • P. F.: -114,1 °C • P. E.: 78,5 °C • n²⁰/D: 1,361 • P. Inf.: 13 °C • Viscosidad a 25 °C 1,2 mPas • M. D. a 20 °C 1,7 Debye • Cte. Dielec. a 25 °C 24,3 • Núm. evap. (DIN 53170) 8,3 • Cal. Vapor. a 78 °C 855 KJ/Kg • Conc. satur. a 20 °C 105 g/m³•

APLICACIONES: Reactivo en análisis: USP **28** • BP **2004** • Ph. Eur. **5.0** •

BIBLIOGRAFIA: Merck Index **12** , 3806 **13** , 3795 • Sax EFU 300 • Ullmann (5.) **9** , 587 • Beilstein **1** , **IV** , 1289 • BRN: 1718733 • ACS **VIII** , 321 **IX** , 293 • ISO **6353/2-1983** R -11 , 14 • USP **27** , 60 **28** , 61 • BP **2003** , 732 **2004** , 761 • Ph. Eur **IV** , 1140 (2002) **5.0** , 1545 (2005) • Ph. Fr. **X** , 15 • F. U. **IX** , 74 • F.C.C. **IV** , 136 **V** , 157 •

PELIGROSIDAD: C.E.: 603-002-00-5 • RTECS: KQ 6300000 • DL₅₀ oral rat 7060 mg/Kg • DL L₀ oral hmn 1400 mg/Kg • CL₅₀ ihl rat 20000 ppm/10h • CL L₀ ihl gpg 21900 ppm • VLA-ED: 1910 mg/m³ •



R: 11

S: 7-16

NORMAS DE TRANSPORTE: UN: 1170 • ADR: 3/II • IMDG: 3/II • IATA: 3/II • PAX: 305 • CAO: 307•

INFORMACION PESO/VOLUMEN: 11X0,790kg 1kgX1,266l

OBSERVACIONES: Puede estar sujeto a impuesto especial •

ESPECIFICACIONES:

| | |
|---------------------------|-------------|
| Riqueza mínima (C.G.) v/v | 99,5 % |
| Identidad | IR s/e. |
| Densidad a 20/4 | 0,789-0,790 |

LIMITE MAXIMO DE IMPUREZAS

| | |
|---|--------------|
| Color APHA | 10 |
| Insoluble en H ₂ O | s/e. |
| Residuo fijo | 0,0005 % |
| Acetona (C.G.) | 0,001 % |
| 2-Butanol (C.G.) | 0,02 % |
| Butanona (C.G.) | 0,003 % |
| Metanol (C.G.) | 0,02 % |
| 3-Metil-1-Butanol (C.G.) | 0,05 % |
| 2-Propanol (C.G.) | 0,02 % |
| Resistencia al KMnO ₄ | s/e. |
| Sustancias carbonizables por H ₂ SO ₄ | s/e. |
| Acidez | 0,0005 meq/g |
| Alcalinidad | 0,0002 meq/g |
| Aceite de Fusel | s/e. |
| Carbonilos (en CH ₃ CHO) | 0,005 % |
| Agua (H ₂ O) | 0,2 % |
| Ca | 0,00005 % |
| Cd | 0,000005 % |
| Co | 0,000002 % |
| Cr | 0,000002 % |
| Cu | 0,00001 % |
| Fe | 0,00001 % |
| Mg | 0,00001 % |
| Mn | 0,000002 % |
| Ni | 0,000002 % |
| Pb | 0,00001 % |
| Zn | 0,00001 % |

1. Modelo Adsorción en continuo (sin recirculación)

//Definición de las variables de corriente

Port mainstream

q as caudal;

conc as concentracion;

// <variable name> as <variable type> (<default value>, description:"<description>");

End

Model adsorcion

//-----
 //Adsorcion en lecho fijo, considerando difusion en la particula con gradiente no lineal
 //-----

//definicion de los parametros constantes

pi as realparameter(3.14159);

K as integerparameter (10);

//variables con un valor fijo en el proceso

radio as longitud(fixed,1.5e-3);

//radio de la columna;m

Ee as porosidad(fixed,0.32);

//porosidad externa

Ep as porosidad(fixed, 0.62);

//porosidad interna

Pp as densidad(fixed,1224.0);

//densidad de partícula;Kg/m3

Pf as densidad(fixed,936.87);

//densidad de fluido;Kg/m3

DP as longitud(fixed,1e-3);

//diametro de particula;m

RP as longitud;

//radio de particula;m

visc as viscosidad(fixed, 9.14e-4);

//viscosidad de fluido;kg/ms

diff as difusividad(fixed, 2.4258e-6);

//difusividad molecular

L as longitud;

//longitud de la columna;m

Dporos as difusividad;

//difusividad en los poros;m2/s

z as longitud;

//variables que no dependen del radio de particula

veloc as velocidad;

area_flujo as area;

//area de la columna

AP as area;

//area de particula

KF as coeficiente;

//coeficiente de transporte del fluido

Re as notype;

//nº Reynolds

Sch as notype;

//nº Schmidt

```

Sh as notype; //nº Sherwood
dispersion as coeficiente; //coef de dispersion axial
conc ([1:k]) as concentracion (initial, 0);

//Dominio de la dimension espacial: longitud de reactor
X as
LengthDomain(DiscretizationMethod:"BFD1",HighestOrderDerivative:2,Length:5e-
4,SpacingPreference:5e-5);

//variables distribuidas y con derivadas parciales
conc_i ([1:k]) as Distribution1D(XDomain is X, HighestOrderXDerivative:2) of
concentracion (Initial, 0.0);

//variables distribuidas pero sin derivadas parciales
Q([1:k],[0:X.EndNode]) as concentracion (rateinitial, 0.0);

//definicion de entradas y salidas
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;

//Balance al soluto en fase líquida dentro de la columna
z=L/k;
(veloc)*(conc(1)-inlet.conc)=(Ee*(dispersion+diff)*(conc(1)-inlet.conc))/z;

For i in [1:k-2] do
Ee*$Conc(i)+KF*AP*(conc(i)-conc_i(i,x.EndNode))+(veloc/z)*(conc(i+1)-
conc(i))=(Ee*(dispersion+diff)*(conc(i+2)-2*conc(i+1)+conc(i)))/z^2;
endFOR
Ee*$Conc(9)+KF*AP*(conc(9)-conc_i(9,x.EndNode))+(veloc/z)*(conc(10)-
conc(9))=(Ee*(dispersion+diff)*(conc(9)-conc(10)))/z^2;
outlet.conc=conc(10);

//Balance al soluto en la particula
//Para todo t y x=0
For i in [1:k] do
conc_i(i,0).ddx=0;
endFOR

//Para todo t y x=Rp
For i in [1:k] do
KF*(conc(i)-conc_i(i,x.EndNode))=Dporos*conc_i(i,x.EndNode).ddx;
endFOR

```



```

For i in [1:k] do
Ep*$conc_i(i,(x.interior))+Pp*(1-
Ep)*$Q(i,(x.interior))=(Dporos)*(2/RP)*conc_i(i,(x.interior)).ddx+(Dporos)*conc_i(i,(x
.interior)).d2dx2;
//Ep*$conc_i(i,(x.interior))+Pp*$Q(i,(x.interior))=(Dporos)*(2/RP)*conc_i(i,(x.interior
)).ddx+(Dporos)*conc_i(i,(x.interior)).d2dx2;
endFOR

//Isoterma
For i in [1:k] do
abs((Q(i,x.interior)/0.973))^(3.3)=Conc_i(i,x.interior);
endFOR

//calculo de los parametros de difusion y resistencia de transporte
Sh=(KF*DP)/diff;
Sch=visc/(Pf*diff);
Re=(Pf*veloc*DP)/visc;
Sh= (1.09/Ee)*abs(Re^(1/3))*abs(Sch^(1/3));

//calculo del coeficiente de dispersion
(dispersion*Ee)/(veloc*DP)=1.8;

//resto de relaciones matematicas
area_flujo=pi*radio^2;
veloc=inlet.q/area_flujo;
Ap=6/DP;
Rp=DP/2;
inlet.q=outlet.q;

End

```

2. Modelo Desorción con recirculación al tanque de la alimentación

//Definición de las variables de corriente

```
Port mainstream
q as caudal;
conc as concentracion;
End
```

Model tanque

```
//-----
//Balance de materia en el tanque de alimentación
//-----
Ct as concentracion;
V as volumen;
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;
V*$Ct=Inlet.q*Inlet.conc-outlet.q*outlet.conc;
Ct=outlet.conc;
End
```

Model desorcion

```
//-----
// Balance de materia en el lecho: Desorcion de lecho fijo, considerando difusion en
// la particula con gradiente no lineal
//-----

//definicion de los parametros constantes
pi as realparameter(3.14159);
K as integerparameter (10);

//variables con un valor fijo en el proceso
radio as longitud(fixed,3e-3);           //radio de la columna;m
Ee as porosidad(fixed,0.32);           //porosidad externa
Ep as porosidad(fixed, 0.62);         //porosidad interna
Pp as densidad(fixed,1224.0);         //densidad de partícula;Kg/m3
Pf as densidad(fixed,789.4);          //densidad de fluido;Kg/m3
DP as longitud(fixed,1e-3);           //diametro de particula;m
RP as longitud;                        //radio de particula;m
visc as viscosidad(fixed, 6.94e-007); //viscosidad de fluido;kg/ms
diff as difusividad(fixed, 4.068e-6); //difusividad molecular
```

```

L as longitud; //longitud de la columna;m
Dporos as difusividad; //difusividad en los poros;m2/s
z as longitud;

//variables que no dependen del radio de particula
veloc as velocidad; //velocidad de circulación alimenta
area_flujo as area; //area de la columna
AP as area; //area de particula
KF as coeficiente; //coeficiente de transporte del fluido
Re as notype; //nº Reynolds
Sch as notype; //nº Schmidt
Sh as notype; //nº Sherwood
dispersion as coeficiente; //coef de dispersion axial
conc ([1:k]) as concentracion (initial); //concentración a lo largo del lecho

//Dominio de la dimension espacial: longitud de reactor
X as
LengthDomain(DiscretizationMethod:"BFD1",HighestOrderDerivative:2,Length:5e-
4,SpacingPreference:5e-5);

//variables distribuidas y con derivadas parciales
conc_i ([1:k]) as Distribution1D(XDomain is X, HighestOrderXDerivative:2) of
concentracion (Initial, 1.45);

//variables distribuidas pero sin derivadas parciales
Q([1:k],[0:X.EndNode]) as concentracion (rateinitial, 0.21);

//definicion de entradas y salidas
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;

//Balance al soluto en fase líquida dentro de la columna
z=L/k;
(veloc)*(conc(1)-inlet.conc)=(Ee*(dispersion+diff)*(conc(1)-inlet.conc))/z;

For i in [1:k-2] do
Ee*$Conc(i)+KF*AP*(conc(i)-conc_i(i,x.EndNode))+(veloc/z)*(conc(i+1)-
conc(i))=(Ee*(dispersion+diff)*(conc(i+2)-2*conc(i+1)+conc(i)))/z^2;
endFOR
Ee*$Conc(9)+KF*AP*(conc(9)-conc_i(9,x.EndNode))+(veloc/z)*(conc(10)-
conc(9))=(Ee*(dispersion+diff)*(conc(9)-conc(10)))/z^2;
outlet.conc=conc(10);

```

```

//Balance al soluto en la particula
//Para todo t y x=0
For i in [1:k] do
conc_i(i,0).ddx=0;
endFOR

//Para todo t y x=Rp
For i in [1:k] do
KF*(conc(i)-conc_i(i,x.EndNode))=Dporos*conc_i(i,x.EndNode).ddx;
endFOR

For i in [1:k] do
Ep*$conc_i(i,(x.interior))+Pp*(1-
Ep)*$Q(i,(x.interior))=(Dporos)*(2/RP)*conc_i(i,(x.interior)).ddx+(Dporos)*conc_i(i,(x
.interior)).d2dx2;
endFOR

//Isoterma
For i in [1:k] do
abs(Q(i,x.interior)/0.16)^(1.52)=conc_i(i,x.interior);
//Q(i,x.interior)=0.09*7.6*conc_i(i,x.interior)/abs(1+7.6*conc_i(i,x.interior));
endFOR

//calculo de los parametros de difusion y resistencia de transporte
Sh=(KF*DP)/diff;
Sch=visc/(Pf*diff);
Re=(Pf*veloc*DP)/visc;
Sh= (1.09/Ee)*abs(Re^(1/3))*abs(Sch^(1/3));

//calculo del coeficiente de dispersion
(dispersion*Ee)/(veloc*DP)=1.8;

//resto de relaciones matematicas
area_flujo=pi*radio^2;
veloc=inlet.q/area_flujo;
Ap=6/DP;
Rp=DP/2;
inlet.q=outlet.q;

End

```

3. Modelo Destilación con Membranas a Vacío, mecanismo de transporte: adsorción-difusión superficial

```
//Definición de las variables de corriente
```

```
Port mainstream
q as caudal;
conc as concentracion;
End
```

```
Model tanque
```

```
//-----
//Balance de materia en el tanque de alimentación
//-----

Ct as concentracion;
V as volumen;
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;
V*$Ct=Inlet.q*Inlet.conc-outlet.q*outlet.conc;
Ct=outlet.conc;
End
```

```
Model VMD
```

```
//-----
//Balance de materia en el módulo de membranas: VMD en modulo de fibras huecas
//de PP considerando difusion en la membrana con gradiente no lineal, aplicando
//vacío en el lado del permeado
//-----

//definicion de los parametros constantes
pi as realparameter(3.14159);
K as integerparameter (10);

//variables con un valor fijo en el proceso
A as notype(fixed, 0.036); //area de la membrana,m2
df as longitud(fixed,0.0055); //diametro de la fibra;m
rp as longitud(fixed, 0.1e-6); //radio del poro;m
Ep as porosidad(fixed, 0.75); //porosidad interna
```

```

Pp as densidad(fixed,850); //densidad de partícula;Kg/m3
Pf as densidad(fixed,950.6); //densidad de fluido;Kg/m3
delta as longitud(fixed,0.00155); //espesor de la membrana;m
n as notype(fixed, 3); //numero de fibras del modulo
visc as viscosidad(fixed, 3.48); //viscosidad de fluido;kg/mh
diff as difusividad(fixed, 2.19e-6); //difusividad molecular;m2/h
L as longitud(fixed, 0.75); //longitud del modulo;m
Ds as difusividad(fixed,3.62382e-8); //difusividad en superficial en los poros;m2/h
Kads as notype (fixed, 0.27); //constante de adsorcion, kg/kg/kg/m3
z as longitud; //longitud puntual del módulo

//resto de variables
J as notype; //flujo, kg/m2 h
veloc as velocidad; //velocidad de circulación fase alimentación
area_flujo as area; //area de flujo transversal de la fibra, m2
KF as coeficiente; //coeficiente de transporte del fluido, m/h
Re as notype; //nº Reynolds
Sch as notype; //nº Schmidt
Sh as notype; //nº Sherwood

//definicion de concentraciones distribuidas con la longitud
conc([1:k]) as concentracion (initial,0.0);
conc_i([1:k]) as concentracion;

//Dominio de la dimension espacial: espesor de la membrana
X as LengthDomain(DiscretizationMethod:"BFD1",HighestOrderDerivative:2,Length:
delta,SpacingPreference:delta/10);

//variables distribuidas y con derivadas parciales
Q([1:k]) as Distribution1D(XDomain is X, HighestOrderXDerivative:2) of
concentracion (initial, 0.0);

//definicion de entradas y salidas
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;

//Balance al soluto en fase líquida dentro de la fibra del modulo
z=L/k;
(veloc)*(conc(1)-inlet.conc)=0;

For i in [1:k-1] do
$Conc(i)+KF*4/df*(conc(i)-conc_i(i))+((veloc/z)*(conc(i+1)-conc(i))=0;

```

```

endFOR
outlet.conc=conc(10);

//Balance al soluto en el poro de la membrana
//Para todo t y x=0
For i in [1:k] do
    q(i,x.EndNode)=0;
endFOR

//Para todo t y x=delta
For i in [1:k] do
    Kf*(conc(i)-conc_i(i))=-Pp*Ds*q(i,0).ddx;
endFOR

For i in [1:k] do
(1-Ep)*Q(i,x.interior)=Ds*((1/delta)*q(i,x.interior).ddx+q(i,x.interior).d2dx2);
endFOR

//Isoterma y equilibrio L-V
For i in [1:k] do
    abs(Q(i,0)/Kads)=conc_i(i);
endFOR

//calculo de los parametros de difusion y resistencia de transporte
Sh=(KF*df)/diff;
Sch=visc/(Pf*diff);
Re=(Pf*veloc*df)/visc;
Sh= 1.86*abs(Re^(1/3))*abs(Sch^(1/3));
//Sh= 1.86*abs(Re^(1/3))*abs(Sch^(1/3))*abs((df/L)^(1/3));

//resto de relaciones matematicas
area_flujo=n*pi/4*df^2;
veloc=inlet.q/area_flujo;
J=inlet.q/A*conc(1)*(1-conc(10)/conc(1));
inlet.q=outlet.q;

End

```

4. Modelo Destilación con Membranas a Vacío, mecanismo de transporte: difusión en régimen de transición Knudsen-molecular

//Definición de las variables de corriente

```
Port mainstream
q as caudal;
conc as concentracion;
End
```

Model tanque

```
//-----
//Balance de materia en el tanque de alimentación
//-----
```

```
Ct as concentracion;
V as volumen;
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;
V*$Ct=Inlet.q*Inlet.conc-outlet.q*outlet.conc;
Ct=outlet.conc;
```

End

Model VMD

```
//-----
//Balance de materia en el módulo de membranas: VMD en modulo de fibras huecas
de PP considerando difusión Knudsen-molecular en la membrana con gradiente no
lineal, aplicando vacío en el lado del permeado
//-----
```

//definicion de los parametros constantes

```
pi as realparameter(3.14159);
K as integerparameter (10);
```

//variables con un valor fijo en el proceso

```
df as longitud(fixed,0.0055); //diametro de la fibra;m
rp as longitud(fixed, 0.1e-6); //radio del poro;m
Ep as porosidad(fixed, 0.75); //porosidad interna
```



```

Pp as densidad(fixed,850); //densidad de partícula;Kg/m3
Pf as densidad(fixed,950.6); //densidad de fluido;Kg/m3
delta as longitud(fixed,0.00155); //espesor de la membrana;m
n as notype(fixed, 3); //numero de fibras del modulo
visc as viscosidad(fixed, 3.8); //viscosidad de fluido;kg/mh
diff as difusividad(fixed, 2.19e-6); //difusividad molecular;m2/h
L as longitud(fixed, 0.75); //longitud del modulo;m
Deff as difusividad(fixed,0.01296); //difusividad en superficial en los
poros;m2/h

H as notype (fixed, 100); //constante de henry
z as longitud;

//resto de variables
veloc as velocidad;
area_flujo as area; //area de flujo transversal de la fibra, m2
KF as coeficiente; //coeficiente de transporte del fluido, m/h
Re as notype; //nº Reynolds
Sch as notype; //nº Schmidt
Sh as notype; //nº Sherwood

//definicion de concentraciones distribuidas con la longitud
conc([1:k]) as concentracion (initial,0.0);
conc_i([1:k]) as concentracion (initial, 0.0);

//Dominio de la dimension espacial: espesor de la membrana
X as LengthDomain(DiscretizationMethod:"BFD1",HighestOrderDerivative:2,Length:
delta,SpacingPreference:delta/10);

//variables distribuidas y con derivadas parciales
p_i ([1:k])as Distribution1D(XDomain is X, HighestOrderXDerivative:2) of
concentracion (Initial, 0.0);

//definicion de entradas y salidas
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;

//Balance al soluto en fase líquida dentro de la fibra del modulo

z=L/k;
(veloc)*(conc(1)-inlet.conc)=0;

```

```

For i in [1:k-1] do
$Conc(i)+KF*4/df*(conc(i)-conc_i(i))+(veloc/z)*(conc(i+1)-conc(i))=0;
endFOR

outlet.conc=conc(10);

//Balance al soluto en el poro de la membrana
//Para todo t y x=0
For i in [1:k] do
p_i(i,0)=0;
endFOR

//Para todo t y x=delta
For i in [1:k] do
Kf*(conc(i)-
conc_i(i))=Deff*H*0.75*196.29/1.296e3/delta/8.314/1.67/295.13*p_i(i,x.EndNode).ddx;
endFOR

for i in [1:k] do
$p_i(i,(x.interior))=Deff*((2/RP)*p_i(i,(x.interior)).ddx+p_i(i,(x.interior)).d2dx2);
endFOR

//Isoterma y equilibrio L-V
For i in [1:k] do
    abs(p_i(i,0)/H)=conc_i(i);
endFOR

//calculo de los parametros de difusion y resistencia de transporte
Sh=(KF*df)/diff;
Sch=visc/(Pf*diff);
Re=(Pf*veloc*df)/visc;
Sh= 1.62*abs(Re^(1/3))*abs(Sch^(1/3))*abs((df/L)^(1/3));

//resto de relaciones matematicas
area_flujo=n*pi/4*df^2;
veloc=inlet.q/area_flujo;
inlet.q=outlet.q;

End

```

5. Modelo Pervaporación multicomponente con recirculación de la alimentación al tanque

//Definición de las variables de corriente

Port mainstream

// <variable name> as <variable type> (<default value>, description:"<description>");

p as integerparameter (9);

comp as integerset ([1:p]);

C(comp) as realvariable;

q as realvariable;

End

Model tanque

//-----
 //Balance de materia en el tanque de alimentación
 //-----

// <parameter name> as <parameter type> (<default>, description:"<description>");

k as integerparameter (9);

// <variable name> as <variable type> (default, <spec>, description:"<description>");

Ct([1:k]) as conc_mass; //conc adimensional

V as vol_mass;

inlet as input mainstream;

outlet as output mainstream;

for i in [1:k] do

V*\$Ct(i)=inlet.q*inlet.c(i)-outlet.q*outlet.c(i);

Ct(i)=outlet.c(i);

endFOR

End

Model module

//-----
 //Balance de materia en el módulo de membranas de PV
 //-----

```

// <parameter name> as <parameter type> (<default>, description:"<description>");
k as integerparameter (9);
L as lengthparameter;
R as lengthparameter;
space as lengthparameter;

//<variable name> as <variable type> (default, <spec>, description:"<description>");
//ri as length; //el radio puntual de la fibra
rtotal as length(fixed, 2.58e-4); //el radio total de la fibra
Ap as realvariable (fixed,0.00056); //área de membrana
//z as length; //longitud puntual de la fibra
//zeta as length; //longitud de la fibra adimensional
pm([1:k]) as coefficient; //permeabilidad del componente
Shw([1:k-1]) as notype; //sherwood de pared
D([1:k-1]) as notype; //difusividad molecular
J([1:k]) as realvariable; //flujo parcial del comp i
Jtotal as realvariable; //flujo total
Cf([1:k]) as realvariable; //concentración de la alimentación
Cp([1:k]) as realvariable; //concentración del permeado
beta([1:k]) as realvariable; //factor de enriquecimiento
s as length(fixed, 1.343); //factor de forma
delta as length(fixed, 1.96e-4); //longitud total de la fibra

//dominio de la dimension espacial: distribucion radial
y as LengthDomain(DiscretizationMethod:"BFD1", HighestOrderDerivative:2,
Length:r, SpacingPreference:space); //el radio de la fibra adimensional
x as LengthDomain(DiscretizationMethod:"BFD1", HighestOrderDerivative:1,
Length:l,SpacingPreference:l/2); //la longitud de la fibra adimensional

//variables distribuidas y con derivadas parciales
C([1:k]) as Distribution2D(xDomain is x, yDomain is y, highestOrderXDerivative:1,
HighestOrderYDerivative:2) of realvariable;

// <port name> as <Input or Output> <port type>;
inlet as input mainstream;
outlet as output mainstream;

// <equation_name> : <expression1> = <expression2>;
for i in [1:k-1] do
Shw(i)=2*pm(i)*s*rtotal/(delta*D(i));

C(i,0,[1:y.EndNode-1])=inlet.C(i); //concentracion a la entrada del modulo

```

```

for ix in x.interior+x.EndNode do
  for iy in y.interior do
    $C(i,ix,iy)+(1-
      (y(iy)^2))*C(i,ix,iy).ddx=2*(1/y(iy))*C(i,ix,iy).ddy+C(i,ix,iy).d2dy2);
  endfor
endfor

//simetria en el radio
C(i,[0:x.EndNode],0).ddy=0;
//gradiente de concentracion en la frontera
C(i,[0:x.EndNode],y.EndNode).ddy=-Shw(i)/2*C(i,[0:x.EndNode],y.EndNode);

C(i,x.EndNode,[1:y.EndNode-1])=outlet.C(i);

J(i)=Cf(i)*(inlet.q*inlet.c(i)-outlet.q*outlet.c(i))/Ap;
beta(i)=J(i)/Cf(i)/10^(-6)/Jtotal;
Cp(i)=Cf(i)*beta(i);
endfor

Cp(9)=Cf(9)*beta(9);
beta(9)=J(9)/Cf(9)/10^(-6)/Jtotal;
C(9,[0:x.EndNode],[0:y.EndNode])=1;
outlet.c(9)=Cf(9)/Cf(9);
J(9)=pm(9)/delta*1012.77*10^(3);
Jtotal=J(1)+J(2)+J(3)+J(4)+J(5)+J(6)+J(7)+J(8)+J(9);
//veloc=inlet.q/(pi*rtotal^2);
inlet.q=outlet.q;

End

```