

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE ESCUELA DE INGENIERIA

EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA EN LA EXTRACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO DE ACEITE DE SEMILLAS DE ARÁNDANO ROJO

CONSTANZA VERÓNICA CARRASCO JARA

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:

JOSÉ MANUEL DEL VALLE LLADSER

Santiago de Chile, (Julio, 2018)

© MMXVIII, Constanza Carrasco



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE ESCUELA DE INGENIERIA

EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA EN LA EXTRACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO DE ACEITE DE SEMILLAS DE ARÁNDANO ROJO

CONSTANZA VERÓNICA CARRASCO JARA

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

JOSÉ MANUEL DEL VALLE LLADSER

ROBERTO IVAN CANALES MUÑOZ

GONZALO ALEXIS NÚÑEZ MONTOYA

RICARDO JORGE RAINERI BERNAIN

Santiago de Chile, (Julio, 2018)

© MMXVIII, Constanza Carrasco



AGRADECIMIENTOS

Durante este proceso, desde que decidí realizar el Magister hasta dar por terminada mi etapa en la Universidad, han participado muchas personas, que me gustaría tener la oportunidad de agradecer y dejar plasmado en este documento lo importante que fueron para que yo pudiera terminar de buena manera mi vida universitaria.

En primer lugar quisiera agradecer a mis padres y hermana por todo el amor entregado, el esfuerzo puesto en cada momento de mi vida, que me permitió estudiar en la mejor Universidad de Chile, y cumplir mis sueños y metas. Agradezco a mi familia en general por apoyarme en esto, a los tíos Giovanna y Carlos por contenerme, apoyarme incondicionalmente en cada paso que he dado a lo largo de estos diez años, y quererme como si fuera una hija más. A mi compañero de vida Nicolás, por su amor incondicional, apoyarme, ayudarme, contenerme y tomarme la mano en más de un tercio de mi vida. A mis compañeros y amigos de laboratorio, Kristel y Julián, por los buenos momentos y por la ayuda prestada en distintos ámbitos de mi vida, no sólo en el laboratorio. Quiero mencionar y agradecer especialmente a Felipe Toledo, quién se encargó de ayudarme en la parte de modelación. A María Inés por ser más que la secretaria del DIQB para mí, por ser una amiga, un apoyo incondicional, y tener un gran corazón lleno de amor para regalar al mundo. A los profesores de mi comisión, por aceptar formar parte de esto, por sus correcciones, y retroalimentación. Quisiera terminar agradeciendo de manera importante a mi profesor tutor, José Manuel del Valle por darme la oportunidad de realizar esta investigación, por confiar en mí, y por no permitir rendirme cuando no me quedaban fuerzas. Ambos sabemos que sin él mi última parte del Magister no se hubiese podido completar. Gracias por creer en mí, por guiarme y enseñarme cosas importantísimas más allá del conocimiento científico, que atesoraré y espero poner en práctica cuando me convierta en profesional. Este trabajo fue financiado por Fondecyt (proyecto 115-0623).

ÍNDICE

INDI	CE D	DE TABLASviii					
ÍNDI	CE D	DE FIGURASix					
1	INT	RODUCCIÓN1					
2	REV	VISIÓN BIBLIOGRAFICA					
	2.1	Extracción con fluidos supercríticos					
	2.2	Propiedades físicas relevantes para la transferencia de masa en lechos empacados					
	2.2.1 Caracterización de un lecho empacado						
		2.2.2 Densidad					
		2.2.3 Porosidad					
	2.3	Pretratamiento del sustrato					
	2.4	Estratificación en el lecho empacado					
	2.5	Modelos cinéticos para la extracción con CO ₂ supercrítico					
3	HIP	ÓTESIS Y OBJETIVOS					
4	MA	TERIALES Y MÉTODOS					
	4.1	Preparación del sustrato					
	4.2	Caracterización del sustrato					
	4.3	Procedimiento experimental					
	4.4	Diseño experimental					
	4.5	Estratificación en el lecho empacado					

	4.6 Caracterización del sustrato tratado								
	4.7	Normalización de datos y cálculo de curvas de rendimiento	27						
	4.8	Modelo Matemático, parámetros y simulación	28						
5.	ULTADOS Y DISCUSIÓN	35							
	5.1	Caracterización de la materia prima	35						
	5.2	Curvas de rendimiento acumulado	36						
	5.3	Caracterización del sustrato agotado	39						
	5.4	Estratificación en un lecho empacado	40						
	5.5	Modelo matemático para la transferencia de masa	43						
6.	CON	ONCLUSIÓN Y TRABAJO FUTURO							
NOMENCLATURA									
REFERENCIAS 60									
ANEXOS									
Anexo 1: Fotografías del Equipo de Extracción utilizado									
Anexo 2: Dimensiones y forma del extractor									
Anexo 3: Sustrato utilizado en las extracciones									
Anexo 4: Muestras obtenidas en las extracciones									
Anexo 5: Equipos utilizados para la caracterización del sustrato									
Anex	Anexo 6: Zonas de una curva de extracción típica								

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	5.1	Humedad	en	base	seca	y	contenido	total	de	aceite	en	el	sustrato
utilizac	do									• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	• • • • •		35
Tabla 5.2 Propiedades físicas del sustrato utilizado													
Tabla agotado		5.4					fís			del		••••	sustrato
Tabla	5.5 P	arámetros d	le ca	da dis	tribuc	ión	generada u	sados	en la	Ec. (24	1)		46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2	-1. Diagrama	a de fases (sóli	do, líquido	y gas). T	$\Gamma_{\rm c}$: temperat	ura crítica,	P _c :						
presión													
crítica													
Figura 2	2-2. Balance	diferencial y	mecanismos	de trans	sporte de n	nateria para	la						
extracción	1	supercrítica	eı	n	un	lec	cho						
empacado)						.17						
Figura	4-1.	Diagr	ama	del	equi	po	de						
extracción	1						25						
		niento acumula				-							
Figura 5	Figura 5-2. Experimentos visuales para la estratificación en un lecho empacado modelo.												
							41						
Figura 5	-3. Curvas de	extracción acun	nulada con C	O ₂ supero	crítico en lec	chos empacac	dos						
de semilla	as de arándan	o peletizado a 40	°C y 30 MP	a			45						
Figura 5	-4. Distribuci	ón del tamaño	de partícula	generada	a partir de	los parámet	ros						
informade	informados en la Tabla 5.347												
Figura 5 partícula.	_	a muestra la di	scretización	de una	distribución	de tamaño	de						
							49						
Figura 5	-6. Curvas de	e extracción acu	muladas sim	nuladas u	sando las di	stribuciones	de						
tamaño d	de partícula	discretizadas d	le acuerdo	con los	parámetros	de la Ta	bla						
5.5							.51						

ABSTRACT

Typically, the extraction of oil seeds with carbon dioxide (CO₂) supercritical is used as a single flow model of CO₂ in the packed bed. However, non-mandatory assumptions are applied industrially, since operational conditions at that scale are not fully controlled. Given the above, it is necessary to describe the names of the stories for the extraction with supercritical fluids, which incorporate non-ideal conditions, in order to facilitate the design of the industrial process, and the determination of its technical and economic viability. The objective of this work was to develop and apply an experimental methodology and later a robust model of mass transfer, which allows to measure the effect of the particle size distribution on the yield and the speed of a supercritical CO₂ extraction. For laboratory experiments it will be used as a substrate of cranberry (Vaccinium oxycoccus) in a flat mill type D (R) and cut into cylinders with a height ratio to a unit diameter, with an equivalent equivalent (d_{pe}). To carry out the experiments with the SFE extraction system from Thar Technologies (Pittsburgh, PA, USA), for small samples ($d_{pe} = 2$ mm), large sample size ($d_{pe} = 4$ mm) and for a 1:1 (w/w) mixture for a time of 3.5 hours, in a 200 cm3 extractor (internal diameter = 5 cm) using 20 g/min of supercritical CO₂ with a superficial velocity of 0.19 mm/s in operating conditions at 40 °C and 30 MPa. In each extraction 120 grams of plant material were used and all the experiments were carried out in triplicate. Subsequently, in order to model the extraction curves, at the laboratory scale, the Linear Driving Force (LDF) model was used in a modified manner, considering the oil partition isotherm for pre-pressed oil seeds (Urrego, et al., 2015) and using the solubility of the oil in the supercritical CO_2 (C_{sat}) and the effective diffusivity of the oil in the substrate (D_e) under process conditions (40 °C and 30 MPa) as the parameters that best fit. The mathematical model was adapted for a substrate with a particle size distribution, in which the extraction rates of the model were in the LDF model for each size fraction as the function of time and the axial extraction single concentration of the oil in the CO₂ at that time and position. Then, this model was

used to simulate the experimental extraction curve of the homogeneous mixture without any adjustment parameter, considering only the values of $C_{\rm sat}$ and $D_{\rm e}$ estimated for the samples of small size ($d_{\rm pe}=2$ mm) and samples of large size ($d_{\rm pe}=4$ mm). The results, report concordance between the simulated extraction curves and the characteristics in an experimental manner. It is noticeable that the extraction curve of the mixture approaches at the beginning the smaller particle size curve and towards the end of the larger particle size curve. The simulated and experimental results were approved, thus validating the polydisperse substrates model. Finally, and only through mathematical modeling, said model is said to simulate extractions with supercritical CO_2 in substrates with different particle size distributions, for which the difference in dispersion and asymmetry is used as characteristic of the sample: of the normal distributions. From this simulation it can be concluded, that the graphics of extraction of substrates that have the same central tendency, for that matter, the average diameter of Sauter, that changes according to the distribution of the particle size.

Keywords: supercritical fluid, particle size distributions, diameter of Sauter, extraction, supercritical CO₂, Linear Driving Force (LDF) model.

RESUMEN

Típicamente, la extracción de semillas oleaginosas con dióxido de carbono (CO₂) supercrítico asume condiciones ideales tales como un tamaño y forma de partícula única, temperatura y presión constantes, y un patrón de flujo tipo tapón de CO2 en el lecho empacado. Sin embargo, dichos supuestos no necesariamente se aplican industrialmente, ya que las condiciones operacionales a dicha escala no se encuentran totalmente controladas. Dado lo anterior, es que se requieren descripciones matemáticas confiables para la extracción con fluidos supercríticos, que incorporen dichas condiciones no ideales, con la finalidad de facilitar el diseño del proceso industrial, y determinación de su viabilidad técnica y económica. El objetivo de este trabajo fue desarrollar y aplicar una metodología experimental y posteriormente un modelo robusto de transferencia de masa, que sea capaz de cuantificar el efecto de la distribución del tamaño de partícula en el rendimiento y velocidad de una extracción con CO₂ supercrítico. Para los experimentos de laboratorio se usó como sustrato semillas de arándano rojo (Vaccinium oxycoccus) peletizadas en un molino plano tipo D (R) y cortadas en cilindros con relación de altura a diámetro unitaria, correspondientes a su diámetro equivalente (d_{pe}). Para llevar a cabo los experimentos se utilizó el sistema de extracción SFE de Thar Technologies, para muestras de tamaño pequeño ($d_{pe} = 2$ mm), muestra de tamaño grande ($d_{pe} = 4$ mm) y para una mezcla 1:1 (p/p) por un tiempo de 3,5 horas, en un extractor de $200~\text{cm}^3$ (diámetro interno = 5~cm) usando 20~g/min de CO_2 supercrítico con una velocidad superficial de 0,19 mm/s en condiciones de operación a 40 °C y 30 MPa. En cada extracción se usaron 120 gramos de material vegetal y todos los experimentos fueron realizados por triplicado. Posteriormente, y con la finalidad de modelar las curvas de extracción obtenidas a escala laboratorio, se utilizó el modelo Linear Driving Force (LDF) de manera modificada, considerando la isoterma de partición de aceite para semillas oleaginosas pre-prensadas utilizando la solubilidad del aceite en el CO₂ supercrítico ($C_{\rm sat}$) y la difusividad efectiva del aceite en el sustrato ($D_{\rm e}$) en condiciones

del proceso (40 °C y 30 MPa) como los dos parámetros que mejor se ajustan. El modelo matemático se adaptó para un sustrato con una distribución de tamaño de partícula, en el cual las tasas de extracción individuales están determinadas por el modelo LDF para cada fracción de tamaño como función del tiempo de extracción y posición axial en el lecho empacado considerando la concentración única del aceite en el CO₂ en ese momento y posición. Luego, dicho modelo se usó para simular la curva de extracción experimental de la mezcla homogénea sin ningún parámetro de ajuste, solo considerando los valores de C_{sat} y D_{e} estimados para las muestras de tamaño pequeñas ($d_{\text{pe}} = 2 \text{ mm}$) y muestras de tamaño grande ($d_{pe} = 4$ mm). Los resultados, reportan concordancia entre las curvas de extracción simuladas y las obtenidas de manera experimental. Se aprecia de manera notoria, que la curva de extracción de la mezcla se acerca en un comienzo a la curva de tamaño de partícula menor, y hacia el final a la curva de tamaño de partícula mayor. Se aprobaron los resultados simulados y experimentales, validando de esta forma el modelo de sustratos polidispersos. Finalmente, y solo a través de modelación matemática, se utilizó dicho modelo para simular extracciones con CO₂ supercrítico en sustratos con diferentes distribuciones de tamaño de partícula, para lo cual se utilizó como características propias de la muestra: la diferencia en la dispersión y la asimetría de las distribuciones normales. De esta simulación se pudo concluir, que los gráficos de extracción de sustratos que poseen la misma tendencia central, considerada para este caso el diámetro medio de Sauter, cambiaba dependiendo de la distribución del tamaño de partícula.

Palabras Claves: fluidos supercríticos, CO₂ supercrítico, distribución de tamaño de partícula, diámetro de Sauter, extracción, modelo LDF.

1 INTRODUCCIÓN

La extracción de aceites, aromas, sabores, y otros compuestos de alto valor agregado a partir de sustratos vegetales con fluidos supercríticos es un tema cada vez más estudiado por la comunidad científica debido a la necesidad de producir aceites vegetales de alta calidad, sin trazas de solventes orgánicos convencionales como el hexano (del Valle & de la Fuente, 2006), dicha tecnología se caracteriza por ser un proceso respetuoso con el medio ambiente, eficiente y rápido (del Valle et~al.,~2012). Particularmente, el CO2 ofrece procesos seguros y selectivos para la extracción de sustratos vegetales, que justifican las aplicaciones comerciales de las últimas cuatro décadas (Brunner, 2005). Además, el CO2 tiene variadas ventajas en comparación con disolventes orgánicos utilizados en la actualidad por la industria, tales como tener un bajo costo, ser no inflamable, "ser no tóxico" (Fornari et~al.,~2012), presentar una alta difusividad, baja viscosidad y poseer condiciones supercríticas moderadas; $P_c = 7,3~\mathrm{MPa}~\mathrm{y}~T_c = 30,7~\mathrm{^{\circ}C}$ (del Valle & Aguilera, 1999).

Para diseñar y escalar procesos de extracción con fluidos supercríticos, es relevante generar modelos (simulaciones) a partir de la estimación de parámetros de equilibrio, y curvas de extracción de rendimiento acumulado obtenidas a escala de laboratorio (Urrego *et al.*, 2015), los que permitan estimar el costo de producción del aceite vegetal en plantas de extracción a escala industrial utilizando dichos fluidos, lo cual es relevante al momento de decidir si aplicar esta tecnología comercialmente (del Valle, 2015). Los supuestos usualmente aplicados en las simulaciones matemáticas para extracciones con CO₂ supercrítico utilizando semillas oleaginosas como sustrato sólido, incluyen: partículas de tamaño único y con la misma forma; patrón de flujo tipo tapón del CO₂ supercrítico que pasa por el extractor; y, propiedades físicas constantes del CO₂ supercrítico dentro del extractor (Sovová, 1994; Goto *et al.*, 1996; Reverchon & Marrone, 2001; del Valle & de la Fuente, 2006; Fiori *et al.*, 2009).

No obstante, en la práctica, existen condiciones no ideales en un lecho empacado, tales como las que resultan de un sustrato polidisperso, lo que afecta tanto la velocidad de extracción, como los supuestos, condiciones iniciales y de borde de los modelos matemáticos que describen la extracción. Aunque en experimentos de laboratorio las partículas pueden clasificarse por tamaños después de la molienda para que estén dentro de un intervalo estrecho (Marrone et al.,1998; Reverchon et al., 2000; del Valle & Uquiche, 2002; Oliveira et al., 2002; Salgın et al., 2006; Döker et al., 2010; Salgın et al., 2011; Salgin & Salgin, 2013) puede ser poco realista suponer que a escala industrial las partículas que no se encuentran dentro de ese intervalo se desechan. Posiblemente, el sustrato industrial se somete a un procedimiento de reducción de tamaño estandarizado que logra un grado que se caracteriza por un intervalo más amplio de tamaños de partículas (Marrone et al., 1998; Stahl et al., 1980; Sovová et al., 1994; Uquiche et al., 2004; Fiori, 2007; Fiori, 2009). En estos casos, el diámetro de partícula puede reducirse a un valor promedio como el diámetro de Sauter, el cual hace referencia el diámetro de una esfera que tiene la misma relación volumen/superficie que una partícula de interés. Dado lo anterior, es que se requieren descripciones matemáticas confiables para la extracción con fluidos supercríticos, que incorporen dichas condiciones no ideales, con la finalidad de facilitar el diseño del proceso industrial, y determinación de su viabilidad técnica y económica.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar y determinar de manera experimental en una primera instancia el efecto de la distribución de diámetro de partícula sobre el rendimiento y la velocidad de la extracción de aceite de semillas de arándano rojo con CO₂ supercrítico y posteriormente generar un modelo robusto a través de simulación que represente dicho efecto. Esta tesis se estructura con una revisión bibliográfica seguida de la hipótesis y objetivos, metodología, resultados y discusión, conclusiones y sugerencia de trabajo futuro.

2 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

La siguiente sección está divida en cinco partes. La subsección 2.1, introduce al lector a los fluidos supercríticos, sus ventajas al ser usado como solvente y los avances hasta hoy en posibles aplicaciones industriales. La subsección 2.2, interioriza al lector acerca de las propiedades físicas a través de las cuales se caracteriza un lecho empacado, que son relevantes para el modelo matemático utilizado en esta investigación. La subsección 2.3, introduce al lector en las formas de pretratamiento utilizadas, y sus posibles efectos sobre la transferencia de masa en el lecho empacado. La subsección 2.4, introduce al lector en la estratificación en un lecho empacado. Finalmente, la subsección 2.5 profundiza acerca de la transferencia de masa que ocurre en lechos empacados; revisando principalmente los avances relacionados con modelación y simulación.

2.1 Extracción con fluidos supercríticos

Las extracciones con fluidos supercríticos son consideradas un método atractivo para la industria en general, y más específicamente para industrias que utilizan compuestos de alto valor agregado tales como la industria farmacéutica y cosmética. Esto, ya que las extracciones con fluidos supercríticos poseen ciertas ventajas en comparación con las extracciones con solventes orgánicos comerciales, tales como evitar la degradación de ciertos compuestos termolábiles (sensibles al calor), y dejar trazas de solventes considerados tóxicos en el producto final (Pederssetti *et al.*, 2011). Un fluido supercrítico, es considerado como tal si su temperatura y presión están por sobre los valores críticos (T_c y P_c , respectivamente) (Fig. 2-1), y se caracterizan porque sus propiedades físicas pueden variar en un rango amplio (Brunner, 2005). Además, los fluidos supercríticos presentan propiedades intermedias entre las de los líquidos y gases, lo que se traduce en que cuando se alcanzan altas presiones se tienen densidades que se aproximan a las de un líquido (0,2-0,9 g/cm³), por lo que se tiene un alto poder solvente,

y a bajas presiones se tienen propiedades de transporte similar a los gases, es decir, baja viscosidad (1-9 x 10⁻⁴ g/cm/s) y alta difusividad (0,2-0,7 x 10⁻³cm²/s), lo que reduce los tiempos de proceso al facilitar los procesos de transferencia de masa (Brunner, 2013; del Valle & Aguilera, 1999). Por otra parte, los fluidos supercríticos usados como solvente pueden ser fácilmente removidos de los extractos a través de expansión a temperatura ambiente (Brunner, 2005), lo que evita recurrir a cambios de fase para desolventizar el extracto, y por tanto disminuye el uso de energía (del Valle & Aguilera, 1999).

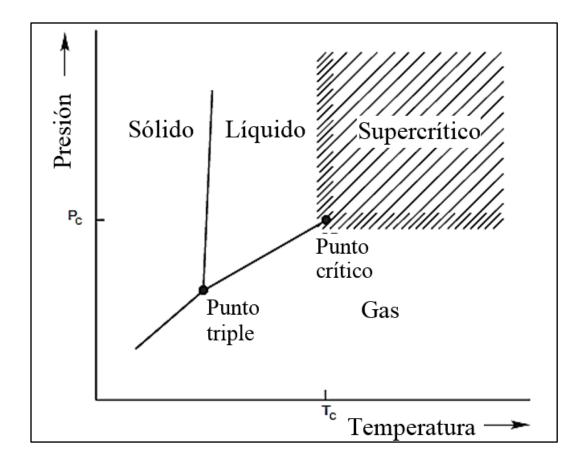


Figura 2-1. Diagrama de fases (sólido, líquido y gas). T_c : temperatura crítica, P_c : presión crítica. (Adaptado de Brunner, 2005)

Para una extracción utilizando fluidos supercríticos es importante además considerar la solubilidad del soluto, que hace referencia a la cantidad de soluto que se puede disolver en una cantidad dada de solución en equilibrio termodinámico (Shi *et al.*, 2007). Lo anterior es importante, ya que para obtener mayores rendimientos de extracción es necesario que el compuesto de interés tenga una solubilidad lo más alta posible en el fluido supercrítico. De esta forma también se puede determinar la cantidad de solvente que será necesario utilizar, con la finalidad de optimizar la eficiencia del proceso (Shi *et al.*, 2007). En este sentido, el éxito de una extracción con un fluido supercrítico depende de manera importante de la interacción de éste con el soluto, y las propiedades del solvente, lo que puede mejorar de manera importante si se incorpora el uso de cosolventes (Reverchon y De Marco, 2006).

A fines de los años 70 comienzan los primeros usos comerciales de extracciones utilizando fluidos supercríticos principalmente en la descafeinización del café y posteriormente para la extracción de lúpulo (del Valle y Aguilera, 1999). No obstante, y debido a todas las propiedades nombradas anteriormente, es que se señala a los fluidos supercríticos como un tipo de solvente atractivo para procesos de extracción a partir de matrices sólidas, debido a su competencia tanto en poder solvente como selectividad (del Valle y Aguilera, 1999). Dado esto es que, en la actualidad, es usado en variadas aplicaciones industriales incluyendo el procesamiento de alimentos como en la extracción de sabores, aromas, aceites vegetales, aceites esenciales (Brunner, 2005), compuestos de alto valor agregado con propiedades nutraceúticas tales como antioxidantes, antimicrobianos, entre otros (Reverchon y De Marco, 2006).

El CO₂ supercrítico, es el fluido supercrítico más comúnmente usado en aplicaciones de la industria alimentaria (Brunner, 2005), ya que presenta características específicas que lo hacen preferible frente a otros solventes. Algunas de estas son que se obtiene en altos grados de pureza a bajo costo, y no es tóxico, corrosivo, ni inflamable (del Valle y

Aguilera, 1999). Adicionalmente, no deja trazas de solvente residual en la matriz alimentaria debido a su fácil separación del extracto. Esto se debe a que se elimina por expansión a presión atmosférica, por lo que el producto final no necesita tratamiento posterior que implique un gasto extra de energía, lo que es interesante para la industria agro-alimentaria (Boutin y Badens, 2009). Además, al ser un solvente apolar, solubiliza con mayor facilidad compuestos orgánicos oxigenados que tengan un peso molecular pequeño o intermedio, compuestos polares de muy bajo peso molecular y compuestos orgánicos apolares pequeños (del Valle & Aguilera,1999).

La extracción de diferentes compuestos se puede controlar a través de la solubilidad en el CO₂ supercrítico. Por ejemplo, los aceites, pigmentos, resinas, ácidos grasos libres y agua son poco solubles en el CO₂. La solubilidad de estos compuestos aumenta al aumentar la presión de extracción y disminuye al aumentar su peso molecular. Por otro lado, los compuestos polares y alto peso molecular tales como polisacáridos, aminoácidos, azúcares, y sales inorgánicas son insolubles en el CO₂ supercrítico (del Valle & Aguilera,1999; Brunner, 2005).

2.2 Propiedades físicas relevantes para la transferencia de masa en lechos empacados

En esta subsección se interioriza al lector en las propiedades físicas que describen un lecho empacado, las cuales son necesarias y serán ocupadas posteriormente en el modelo de transferencia de masa. Un lecho empacado se obtiene al cargar un material poroso de un volumen determinado en un recipiente de paredes rígidas o flexibles (Mauguet *et al.*, 2005). En la extracción con fluidos supercríticos se carga en un extractor (con volumen predefinido) un sustrato con tamaño de partícula lo más pequeño y uniforme posible, teniendo en cuenta evitar la aglomeración. Este sustrato posee una porosidad, tamaño, forma, y densidad determinadas, características que son de especial interés para el

desarrollo de este trabajo. A continuación, se describen las propiedades físicas que serán utilizadas posteriormente.

2.2.1 Caracterización de un lecho empacado

Existen parámetros relevantes para caracterizar lechos empacados, y que se utilizan posteriormente para la modelación de la transferencia de masa en un lecho empacado de un sustrato sólido. La forma, tamaño, y distribución de tamaño de partícula dentro del recipiente o extractor resultan muy importantes a la hora de describir la transferencia de masa dentro del mismo. Cuando se tienen partículas irregulares dentro del extractor, existen una serie de métodos propuestos con la finalidad de determinar el tamaño de partícula o dimensión característica. McCabe et al. (1993), mencionan diversas técnicas estadísticas tales como el diámetro de Ferret, Martin, dimensión máxima, y diámetro de Stokes. No obstante, para los procesos de transferencia de masa y particularmente para este trabajo, el tamaño de partícula más relevante es el diámetro de Sauter o diámetro medio de volumen-superficie. Este diámetro se define como el de una esfera que posee la misma relación de volumen a área superficial que la partícula de interés. Para calcular este diámetro se utiliza el descriptor de forma λ (Ec. 1), el cual relaciona el factor de forma del volumen (λ_v , Ec. 1) y el de la superficie de la partícula (λ_s , Ec. 1) con su respectivo diámetro (McCabe et al., 1993). A continuación, se presentan las ecuaciones que describen el diámetro de Sauter (d_{pe}).

$$\lambda = \frac{\lambda_{\rm v}}{\lambda_{\rm s}} = \frac{6V_{\rm p}}{S_{\rm p}d_{\rm pe}} \tag{1}$$

$$\lambda_{\rm v} = \frac{6V_{\rm p}}{\pi d_{\rm pe}^{-3}} \tag{2}$$

$$\lambda_{\rm s} = \frac{{\rm S_p}}{\pi {\rm d_{\rm ne}}^2} \tag{3}$$

2.2.2 Densidad

En un lecho empacado se pueden determinar diferentes densidades dependiendo únicamente del volumen que se está considerando. Según Mauguet *et al.* (2005) en un lecho empacado que contiene partículas porosas es posible identificar tres volúmenes y por tanto tres densidades distintas. En primer lugar, se tiene el volumen ocupado por el material sólido (V_s) , obteniendo una densidad real (ρ_s) . También es posible identificar la densidad de la partícula (ρ_p) a través del volumen aparente ocupado por la partícula (V_p) , este volumen incluye además del volumen del sólido, el volumen ocupado por los poros. Finalmente, se puede determinar la densidad a granel (ρ_b) , a través del volumen a granel (V_b) el cual incluye el volumen aparente de las partículas y el espacio interpartícula.

2.2.3 Porosidad

La porosidad es una propiedad física que permite caracterizar a un sustrato en particular y se define como la fracción de volumen de espacios (poros) que es ocupado por el desplazamiento de un fluido y el volumen total que ocupa dicha partícula (Benyahia & O'Neill, 2005). Para esto, es posible identificar dos porosidades distintas que están relacionadas entre sí. La porosidad o fracción de vacío interpartícula (ε), se define como la fracción de volumen en el lecho empacado que no está ocupado por partículas, mientras que la porosidad intrapartícula (ε) es la fracción de volumen de una partícula que no está ocupada por el sólido (Benyahia & O'Neill, 2005). Según Mauguet *et al.* (2005) la porosidad del lecho se vuelve constante cuando la razón entre el diámetro de partícula (d) y el diámetro del extractor (D) es inferior 0.1. Según del Valle *et al.* (2005) la porosidad intrapartícula o fracción de vacío intrapartícula (ε), puede ser calculada a través de la ecuación (4).

$$\varepsilon_{\rm p} = 1 - \frac{\rho_{\rm b}/\rho_{\rm s}}{1 - \varepsilon} \tag{4}$$

Dicha ecuación considera una razón entre la densidad aparente del material (ρ_b) la cual puede ser determinada a través de gravimetría basada en el método de Uquiche *et al.* (2004), y la densidad real (ρ_s) que se puede determinar a partir de un picnómetro de Helio. Para determinar la fracción de vacío interpartícula (ϵ) se utilizan las correlaciones propuestas por Benyahia & O'Neill, (2005) para partículas con forma cilíndrica dependiendo de la razon D/d_{pe} (Ec. 5).

$$\epsilon = \begin{cases}
0,373 + \frac{1.703}{\left(\frac{D}{d_{pe}} + 0,611\right)^{2}}, & 1,7 \le \frac{D}{d_{pe}} \le 26,3, \\
0,465 + \frac{2,030}{\left(\frac{D}{d_{pe}} + 1,033\right)^{2}}, & 1,9 \le \frac{D}{d_{pe}} \le 11,5, \\
0,595 + \frac{0,082}{\left(\frac{D}{d_{pe}} + 1,244\right)^{2}}, & 1,9 \le \frac{D}{d_{pe}} \le 8,4,
\end{cases} (5)$$

2.3 Pretratamiento del sustrato

Para realizar la extracción con CO₂ supercrítico, comúnmente los sustratos vegetales son sometidos a pretratamientos en su mayoría mecánicos, con la finalidad de mejorar los rendimientos en la extracción. Dichos pretratamientos, tienen múltiples propósitos, en los que destacan la liberación del soluto del interior de la célula (del Valle *et al.*, 2003; Eggers, 1996; Wan & Wakelyn, 1997), facilitar el flujo del fluido a través del lecho empacado (Wan & Wakelyn, 1997), y aumentar la carga en el recipiente de extracción (del Valle *et al.*, 2003; del Valle & Aguilera, 1989; Hallberg *et al.*, 1989). Para el caso de las semillas oleaginosas, los pretratamientos alternativos incluyen el desgrasado de

semillas con alto contenido de aceite, producción de hojuelas (descamado) de semillas con bajo contenido de aceite, o reducción del tamaño mediante corte, trituración, molienda, impacto, o desgaste (Wan & Wakelyn, 1997). Los procesos de reducción de tamaño utilizan dichos mecanismos con la finalidad de romper las células superficiales, por lo que la cantidad de soluto liberado es inversamente proporcional al diámetro de partícula final (Reverchon & Marrone, 2001). Por otro lado, además de aumentar la fracción de aceite superficial disponible para ser extraído, la reducción en el diámetro de partícula final aumenta la relación entre la superficie y el volumen del sustrato (Reverchon & Marrone, 2001) lo que mejora el rendimiento de la extracción (Sovová et al., 1994; Marrone et al., 1998; Reverchon et al., 2000; del Valle & Uquiche, 2002). No obstante, es relevante señalar que en la mayoría de los estudios en que se utiliza un pretratamiento, el tamaño de partícula se define mediante tamizado (Oliveira et al., 2002; Reverchon et al., 2000), lo que en la práctica puede causar problemas ya que este procedimiento puede segregar partes de la semilla con diferentes contenidos de aceite (del Valle & Uquiche, 2002). Sin embargo, al reducir el tamaño (moler) de un sustrato es necesario considerar que no es recomendable el uso de partículas muy pequeñas para la extracción supercrítica en lechos empacados, debido a la alta densidad del empaquetamiento lo que puede ocasionar la aglomeración del sustrato (caking) y un flujo de fluido deficiente que genere canalización en el lecho (del Valle et al., 2006). Dado lo anterior, es que se investigaron mecanismos que pudieran liberar el soluto de las células utilizando procesos de alto esfuerzo cortante, como por ejemplo el laminado, pre-prensado y peletización, los que destruyen las paredes celulares y otras barreras a la transferencia de masa dentro del sólido sin recurrir a una reducción en el tamaño de partícula. Los estudios comparativos sobre tasas de extracción de semillas de canola (Eggers et al., 1985) y canola pre-tratada (Fattori & Meisen, 1988) mostraron que los sustratos peletizados están óptimamente acondicionados para una extracción más rápida,

debido probablemente a la destrucción de barreras naturales (paredes celulares) a la transferencia de masa (del Valle *et al.*, 2006).

2.4 Estratificación en el lecho empacado

A partir del estudio de literatura, es posible evidenciar que existe un número acotado de autores y publicaciones que hacen referencia a temas relacionados con estratificación del sustrato en un lecho empacado. Sin embargo, los primeros estudios que se involucran con este tema tienen como autores a Shpirt & Alben (1986), los que mostraron evidencia de este fenómeno en su estudio piloto en la planta de tratamiento de agua de Nueva York. A través de observación por 50 semanas, se dieron cuenta que las partículas más pequeñas tendían a segregarse hacia el extremo superior del lecho, y las partículas más grandes tendían a asentarse en la sección inferior, concluyendo que esta estratificación de partículas basada en el tamaño podía afectar negativamente a la eficacia de rendimiento del absorbedor para aguas residuales, esto debido a que las partículas adsorbentes pequeñas tienen una tasa de adsorción más alta que las partículas grandes, para un lecho estratificado por lo que la velocidad de adsorción global disminuye gradualmente a lo largo de la dirección del flujo.

Pota & Mathews (1999) y Montillet & Le Coq (2001) exponen diferentes metodologías experimentales que podrían aportar a una mejor comprensión de lo que ocurriría en un lecho empacado en presencia de estratificación del sustrato, y desde el punto de vista de esta investigación, inferir como podría afectar dicho fenómeno a la velocidad y rendimiento de extracción. Pota & Mathews (1999) analizaron los efectos de la estratificación de partículas en la eficiencia de absorción del sustrato en el lecho empacado, para lo cual realizaron un modelo matemático validado a través de un experimento de perfil de avance. En dicho modelo, se consideraron los siguientes supuestos: cada capa del lecho está compuesta por un solo tamaño de partícula; cada

capa no se mezcla con la contigua y permanece estacionaria; las partículas de mayor tamaño no se quiebran en otras de menor tamaño; las capas se pueden considerar discretas (unas de otras) pero proporcionan un medio continuo a lo largo del lecho, considerándose conectadas por las condiciones de borde; se considera una misma superficie de difusión para todos los tamaños de partícula y por último que la transferencia de masa de la capa externa de los pellets tiende a aumentar a medida que las partículas son de menor tamaño. Pota & Mathews (1999) presentaron dos tipos de estratificación: la directa y la inversa. La primera dispone las partículas en tamaño creciente hacia la dirección de flujo, mientras que la segunda las dispone de manera decreciente. La eficiencia guarda relación con las zonas de transferencia de masa, el tiempo de avance ("breakthrough time"), y por último, el tiempo de saturación del lecho. A través del modelamiento y los resultados entregados, se pudo concluir que la estratificación afecta adversamente la eficacia de la adsorción. No obstante, existen métodos para reducir la incidencia de este fenómeno, las cuales se basan en cargar el lecho en un modo estratificado inverso con partículas más grandes en la sección de afluente y partículas más pequeñas en la salida, esto ya que la estratificación inversa permite obtener mejores eficiencias en la absorción, debido a que reduce las zonas de transferencia largas, incrementa el tiempo de avance y reduce el tiempo de saturación (Pota & Mathews, 1999).

Por otra parte, en el trabajo de Montillet & Le Coq (2001) se caracterizó lechos empacados con partículas anisotrópicas, utilizando partículas esféricas y cilíndricas. Para ello se realizó un análisis fotográfico a lo largo del lecho con la finalidad de verificar su porosidad. Montillet & Le Coq (2001) se basaron en trabajos realizados por Benyahia & O'Neill (2005) para demostrar que en relaciones entre altura y diámetro del cilindro H/D menores a 2, las paredes y la base del cilindro no ejercen ninguna influencia sobre la variación de la porosidad axial. Los principales resultados se refieren a los efectos de capas de partículas muy anisotrópicas, lo que indicaría, a priori, un perfil de velocidad

bastante uniforme en la dirección del eje radial. En este sentido, se concluye que las capas superiores e inferiores son las que muestran mayor diferencia en cuanto a porosidad, siendo la capa superior la que presenta una mayor porosidad y la inferior una menor. El efecto del extremo superior se caracteriza por una porosidad promedio más alta en un espesor de dos o tres diámetros esféricos equivalentes, dependiendo del lecho, lo que es consistente con los resultados obtenidos por varios autores para lechos compactos de diferentes formas de partículas. Para lo anterior se calcularon factores de interceptación del sustrato y tortuosidad (Montillet & Le Coq, 2001).

2.5 Modelos cinéticos para la extracción con CO₂ supercrítico

En la literatura es posible encontrar una amplia variedad de resultados experimentales que tienen como finalidad caracterizar las extracciones con fluidos supercríticos, sin embargo, muy poco de estos resultados se han aplicado en productos comercializables, debido a los altos costos asociados al proceso (Zacchi et al., 2006). Dado lo anterior es que se requieren procedimientos de diseño robustos que incluyan modelos matemáticos los que permitan visualizar la factibilidad técnica y económica de dichos procesos a escala industrial (del Valle et al., 2006). Dichos modelos se pueden utilizar para simular a escala industrial parámetros relevantes para la extracción, utilizando como base datos obtenidos en el laboratorio (Araus et al., 2009), así como también pueden ayudar a optimizar condiciones del procesos tales como flujos de solvente, presión, y temperatura (del Valle et al., 2006). Según, del Valle & de la Fuente (2006) existen modelos de transferencia de masa que tienen diferentes utilidades y simplificaciones las que dependen del objetivo, y exactitud del modelo. Sin embargo, el desarrollo de dichos modelos en sustratos vegetales es complejo debido a las características de los materiales biológicos y los pretratamientos utilizados para mejorar los tiempos y rendimiento de la extracción (del Valle et al., 2006).

Los modelos de transferencia de masa más valiosos e interesantes para la extracción con CO_2 supercrítico están basados en ecuaciones de balances de masa diferencial en una sección delgada del lecho empacado (del Valle & de la Fuente, 2006). Para lo anterior, se utilizan distintos mecanismos que caractericen la transferencia de masa al interior de las partículas. Según del Valle & de la Fuente (2006), en forma general se describe un balance que está dado por el soluto en la fase fluida (Ec. 6) y la difusión dentro de la partícula sólida (Ec. 7), considerando como parámetros de ajuste una relación de equilibrio entre la fase supercrítica y el sólido $C_f^* = f(C_s)$, y la difusión en el sólido (D_e) .

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + U \frac{\partial C_f}{\partial z^2} = -D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = \frac{3k_f (1 - \varepsilon)}{R\varepsilon} \left(C_f^* (C_s \big|_{r=r_0}) - C_f \right)$$
(6)

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial C_S}{\partial r} \right) \tag{7}$$

Con la finalidad de resolver dichas ecuaciones, se debe considerar como valores conocidos tanto el mecanismo de transferencia de masa controlador para el proceso de extracción como la relación de equilibrio para la partición de soluto entre la matriz sólida y el fluido supercrítico. Para esto, en muchos estudios se asume un coeficiente de partición constante, es decir, $K = C_s/C_{fs}$ donde C_s corresponde a la concentración inicial del soluto en el sólido y C_{fs} es concentración del fluido supercrítico en contacto con él, en equilibrio (del Valle *et al.*, 2000). En cambio, en otros estudios se ha propuesto un comportamiento de equilibrio no lineal, utilizando ecuaciones tales como Freundlich y BET (Brunauer, Emmett y Teller) (Brunner & Johannsen, 2006).

Por otro lado, existen diferentes modelos presentes en la literatura que dependen y son simplificados con respecto a la composición de la matriz sólida y su cinética de extracción. Entre estos modelos se destacan el de fuerza impulsora lineal (*Linear*

Driving Force), células rotas e intactas (*broken-plus-intact cells*), centro que se encoge (*shrinking core*), y una combinación de "*broken-plus-intact cells*" y "*shrinking core*", los cuales suponen partículas esféricas (Oliveira *et al.*, 2011).

El modelo *shrinking core* describe que existe un límite claro entre las partes extraídas y no extraídas de la partícula sólida. Dado esto, a medida que avanza la extracción, la frontera retrocede hasta que llega al centro de la partícula y por tanto todo el soluto es agotado. Para esto, se realiza un balance de masa para el núcleo y las fases extraídas, donde se toma como supuesto que no existe acumulación de solutos en la región extraída y el soluto difunde desde el límite a la superficie a través de la red de poros. Para esto, se genera un balance de masa para el núcleo y las fases extraídas de una partícula esférica.

Las paredes celulares de los sustratos vegetales actúan como barrera a la transferencia de masa y por tanto a la extracción de solutos. Dado esto, son triturados previo a la extracción con la finalidad de reducir el tamaño de partícula y así aumentar las tasas de extracción. Los pretratamientos rompen gran parte de las paredes celulares, obteniendo partículas con células intactas y otras rotas. Este modelo llamado broken-plus-intact cells toma como supuesto que la cinética de extracción de las células rotas ocurre más rápido que las células que quedan intactas, por lo que las paredes celulares ejercen una resistencia a la transferencia de masa adicional. Dado lo anterior, desde la célula rota el mecanismo de transferencia de masa es convección, mientras que a través del núcleo interno intacto es difusión molecular (Oliveira et al., 2011). En el modelo propuesto por Sovová (1994), se propuso un término de transferencia de masa que consideraba una baja resistencia a la transferencia de masa hasta que las células rotas son agotadas. Posteriormente, la resistencia a transferencia de masa aumenta para explicar la extracción de las células intactas. En el año 2005, Sovová (2005), revisó su modelo en incorporó nuevos supuestos tales como que el soluto desde la célula rota difunde directamente a la fase fluida, mientras que el soluto de las células intactas difunde sólo a las células rotas, lo que configura resistencias en serie. A partir de esta hipótesis, se generaron dos balances de masa, uno para las células rotas y otro para las intactas.

No obstante, Oliveira *et al.* (2011) presenta un nuevo modelo que combina los conceptos relacionados al modelo *broken-plus-intact cells* y *shrinking core*. Esta propuesta supone que una partícula a través de semillas previamente molidas, tiene N capas concéntricas, donde las células pueden estar rotas o intactas debido a los procesos de molienda o pretratamiento. Posteriormente, se toma como supuesto que las células rotas están localizadas en las capas externas de la partícula. Dado esto, cuando ocurre la extracción, cada etapa es agotada en secuencia, es decir, se agota la capa más externa hacia la más interna (supuesto del modelo *shrinking core*). No obstante, la retracción del centro aumenta la resistencia a la transferencia de masa para la fase fluida, puesto que el soluto tiene que difundir a través de cada etapa agotada Oliveira *et al.*, (2011).

Sin embargo, en esta investigación se utilizará el modelo "Fuerza Impulsora Lineal" o LDF (*Linear Driving Force*) descrito por Uquiche *et al.* (2004), el cual es a grandes rasgos una simplificación de un balance de masa general para una partícula sólida. Este puede describirse como un proceso de dos etapas, donde en primer lugar el soluto difunde por el interior de la partícula sólida con una resistencia inversamente proporcional a su difusividad efectiva (D_e) y en segundo lugar a través de una película de fluido supercrítico con un coeficiente de transferencia externo (k_f). Posteriormente, el CO_2 supercrítico es el encargado de arrastrar dicho soluto el cual se recupera al término del proceso. Este modelo, toma como supuesto que: i) las partículas son esféricas; ii) existe una relación K de equilibrio entre la concentración del soluto en el sólido y el fluido supercrítico; y, iii) la concentración de soluto en su interior adquiere un perfil parabólico con respecto al radio durante la extracción (del Valle *et al.*, 2005). En la Figura 2-2 se aprecia un diagrama ilustrativo que describe el proceso, el cual muestra de forma macro lo que ocurre en una sección delgada de lecho, y un detalle de lo que

ocurre a nivel partícula. Además, se aprecia el perfil de concentración dentro de la partícula y posteriormente en una delgada capa de fluido.

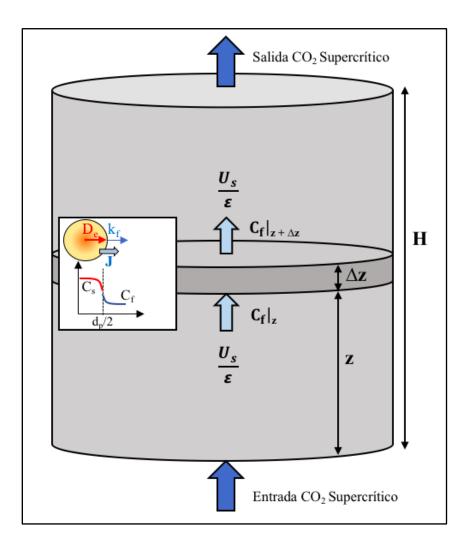


Figura 2-2. Balance diferencial y mecanismos de transporte de materia para la extracción supercrítica en un lecho empacado.

Para el modelo, se utiliza un balance de masa del soluto sobre el sustrato, es decir sobre la fase sólida. Paralelamente se realiza otro balance de masa sobre la fase fluida de CO₂

supercrítico, las cuales se aplican sobre secciones transversales de una altura diferencial. Las ecuaciones expuestas a continuación se reordenan con la finalidad de despejar el término J, el cual hace referencia a la transferencia de masa de soluto que existe entre la fase sólida y fluida, considerando una resistencia representada por el coeficiente global de transferencia de masa (k_g) (Uquiche *et al.*, 2004).

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\partial C_f}{\partial t} + \frac{U_s}{1-\varepsilon} \frac{\partial C_f}{\partial z} = J \tag{8}$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -J \tag{9}$$

$$\frac{6 k_g}{d_p} \left(C_f^* \left(\overline{C}_S \right) - C_f \right) = J \tag{10}$$

$$k_g = \frac{10 \, D_e \, K \, k_f}{10 \, D_e \, K + d_p k_f} \tag{11}$$

Para hacer uso del modelo antes descrito, se realizaron modificaciones con la finalidad de considerar la isoterma de partición de aceite determinada experimentalmente por Urrego *et al.* (2015) para semillas oleaginosas prensadas. La partición de equilibrio de un extracto vegetal entre la fase fluida, en este caso el CO₂ supercrítico y una fase sólida (sustrato vegetal) comúnmente se ajusta mejor en la simulación matemática de las curvas de extracción. Para esto, lo que se realizó en dicha investigación fue desarrollar y aplicar una metodología experimental para medir la partición de equilibrio de aceite de colza entre el CO₂ supercrítico y colza pre-prensada. Posteriormente, se modelaron las isotermas de sorción utilizando una metodología que intercala los pasos de extracción (para reducir el contenido de aceite) y equilibrio (por recirculación de la fase de CO₂ supercrítico), con muestras de aceite en cada paso. Para realizar las mediciones, se utilizó un rango de presión de 22 a 28 MPa a temperatura constante de 40°C (Urrego *et*

al., 2015). Los parámetros de equilibrio entregados corresponden a los de una isoterma de sorción/ecuación isobara que relaciona la concentración de solutos en la fase del CO₂ supercrítico con la concentración de soluto en el sustrato vegetal pretratado (del Valle & Urrego, 2012). Estos parámetros de equilibrio medidos de manera experimental permiten limitar y generar el mejor ajuste de las curvas de rendimiento de la extracción, con la finalidad estimar un único parámetro (D_e), el cual que representa la transferencia de masa interna dentro del sustrato pretratado (del Valle & Urrego, 2012). Pese a que existen un número de autores los cuales experimentan para obtener particiones de equilibrio, solo existe un trabajo que presenta equilibrio para la extracción de sustratos sólidos donde los resultados no fueron los esperados (King $et\ al.$, 1987). Dado esto, y a través de los resultados obtenidos por Urrego et al. (2012), se utilizará su partición de aceite entre el CO₂ supercrítico y colza prensada la cual es considerada como un sistema modelo cuando se estudia la extracción de CO₂ supercrítico de semillas oleaginosas.

3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

La hipótesis de este trabajo se basa en que tanto la distribución de tamaño de partícula, como la distribución promedio de semillas oleaginosas peletizadas afectan al rendimiento y velocidad de extracción con CO₂ supercrítico en un lecho empacado.

Dado lo anterior, el objetivo de esta tesis es estudiar el efecto de la distribución de diámetro de partícula en el rendimiento y velocidad de extracción de semillas de arándano rojo con CO₂ supercrítico. A partir de este objetivo, se tienen los siguientes objetivos específicos:

- 1. Producir y caracterizar el material biológico utilizado para la extracción.
- 2. Generar experimentalmente curvas de rendimiento acumulado en un lecho empacado con CO₂ supercrítico para muestras de distribución de tamaño de 2 mm, 4 mm, y para una muestra 1:1 (p/p) de cada diámetro de partícula, mezclada de manera homogénea.
- 3. Evidenciar de manera visual en un extractor modelo cómo se comporta la estratificación de la mezcla 1:1 (p/p) de ambos pellets diseñados, y predecir a partir de la literatura como esto podría afectar en el rendimiento de una extracción en un lecho empacado con CO₂ supercrítico.
- 4. Generar un modelo de transferencia de masa, y ajustarlo a los datos experimentales, con la finalidad de obtener parámetros tales como solubilidad y difusividad efectiva, para determinar el factor microestructural que mejor ajusten.

- 5. Simular de forma predictiva la curva de la mezcla 1:1 (p/p), utilizando los parámetros del modelo estimados a partir de las curvas de extracción acumulativa para las muestras de tamaño único de 2 y 4 mm.
- 6. Ampliar el modelo fuerza impulsora lineal modificado para simular la extracción con CO₂ supercrítico de sustratos con diferentes distribuciones de tamaño (distribución de sesgo normal) de partícula con la finalidad de caracterizar el efecto de la dispersión y el sesgo en las curvas de extracción acumulada.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

Esta sección está dividida en ocho subsecciones, las cuales exponen la preparación y caracterización del sustrato, así como también los métodos utilizados para la caracterización del sustrato tratado. También se incluye el diseño y procedimiento experimental, metodología para la observación de la estratificación en un lecho empacado, y finalmente la normalización de los datos y el modelo matemático.

4.1 Preparación del sustrato

Las semillas oleaginosas de arándano rojo comercializadas por Granasur (San Bernardo, Santiago, Chile) utilizadas en este trabajo fueron pre-tratadas a través de peletización en un "PP85 pellet mil" (PelletPros®, Dubuque, IO) con aberturas de troquel intercambiables para obtener dos diámetros de partícula distintos. Luego, dichos pellets fueron cortados uniformemente con un cuchillo de manera tal de obtener cilindros con una relación de aspecto unitaria, es decir mismo alto (h) y diámetro (d). Para lo anterior, y de acuerdo a las dos aberturas del peletizador, se fabricaron pellets de $h = d_p = 2$ mm y $h = d_p = 4$ mm (Anexo 3).

Posteriormente, para cada uno de los diámetros, se separó una fracción de partículas utilizando el tamiz adecuado, con la finalidad de asegurar la homogeneidad física de la muestra. Para la muestra de pellets de 2 mm se utilizó una malla -24 / + 42, (354 μ m \leq dp \leq 707 μ m de diámetro), mientras que para los pellets de 4 mm se utilizó una malla -8/+14, (1180 μ m \leq dp \leq 2380 μ m de diámetro). Finalmente, ambos tipos de muestra se empaquetaron en bolsas de polietileno y se almacenaron en un refrigerador a una temperatura de 5 °C, hasta la extracción.

4.2 Caracterización del sustrato

Con la finalidad de caracterizar el sustrato, se midió el contenido de aceite y agua total de la muestra. Para esto, se midió gravimétricamente extrayendo muestras representativas hasta el agotamiento del aceite en un aparato Soxhlet (Anexo 5-1) utilizando hexano de grado técnico (Winkler, Santiago). El solvente se eliminó del extracto mediante evaporación rotatoria y posteriormente el matraz se colocó en un desecador para eliminar las trazas residuales. Este contenido de aceite se determinó con respecto a la masa seca de sustrato. También, se midió el contenido de agua través del secado en un horno (Anexo 5-2) con aire caliente a 105 °C por 72 horas, para obtener la humedad en base seca. Para lo anterior se utilizó la ecuación propuesta por Martines & Lira (2010):

$$\%H_{\rm bs} = \frac{m_{\rm H_20}}{M_{\rm s}} * 100 \tag{12}$$

Para realizar la medición del tamaño de partículas para ambos pellets, se utiliza lo descrito por Mauguet et~al.~(2005), donde el diámetro de Sauter d_p , se calcula a través de las Ec. (1)-(3) expuestas en la subsección 2.2.1. Paralelamente, para cada muestra pretratada, se midió la densidad real (ρ_s) a través de un picnómetro (Anexo 5-3) de gas Quantacromo Ultrapyc 1200e (Boynton Beach, FL) usando nitrógeno puro 99,9% de Air Liquide (Santiago, Chile). Con esta información, en combinación con la densidad aparente del material (ρ_b) medida a través de gravimetría basada en el método de Uquiche et~al.~(2004), y la fracción de vacío interpartícula (ϵ) de lecho empaquetado estimada utilizando las correlaciones expuestas en la subsección 2.2.3, Ec. (5), se calcula la fracción de vacío intrapartícula (ϵ_p) del sustrato a través de la Ec. (4).

4.3 Procedimiento experimental

Para realizar las extracciones con CO₂ supercrítico, se utilizó el sistema de extracción SFE-1L de Thar Technology (Pittsburgh, PA, EE.UU.) (Anexo 1), un diagrama esquemático del equipo utilizado se muestra en la Figura 4-1. En dicho sistema, el CO₂ que se encuentra almacenado en un cilindro es enfriado a través de un baño termorregulador a -5 °C, para evitar cavitación en la bomba. Luego, mediante una bomba de desplazamiento positivo de alta presión, la corriente de CO₂ es bombeada a flujo constante a través del extractor cilíndrico (Anexo 2) de 200 cm³ (diámetro interior D = 5 cm) previamente cargado con 120 gramos de material vegetal peletizado. Dicho recipiente es puesto en un horno de convección el que controla la temperatura de extracción, con la finalidad de asegurar las condiciones supercríticas del solvente. La presión, es controlada a través de la BPR (Automatic Back Pressure Regulator), la cual contiene una válvula de aguja que se abre y deja escapar una parte del CO₂ cuando se supera la presión deseada. En dicho equipo, el CO₂ pasa a la fase gaseosa, y el aceite es recolectado posteriormente en viales de vidrio transparentes, los cuales se mantienen en un desecador hasta obtener un peso constante, con la finalidad de eliminar el agua que fue extraída y pudo haber quedado contenida en el aceite. Luego, se determina a través de gravimetría la cantidad de aceite (Anexo 4) recolectado, utilizando la diferencia de masa con un vial de vidrio limpio y vacío.

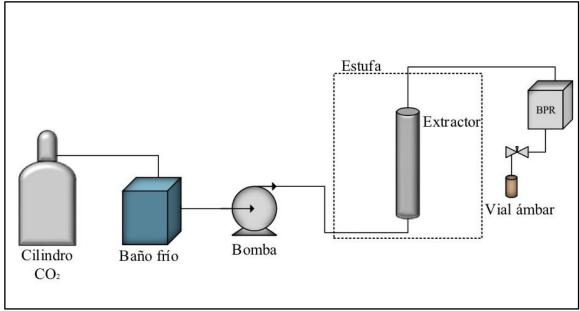


Figura 4-1. Diagrama del equipo de extracción

Cada extracción se llevó a cabo con CO₂ a un 99,8 % de pureza de Air Liquide (Santiago, Chile). Después de 90 min de extracción estática para equilibrar las condiciones del sistema a los valores establecidos deseados (condiciones estacionarias de 30 MPa y 40 °C para todos los experimentos realizados), se inició el período de extracción dinámica ajustando la bomba en el modo de control de flujo másico de CO₂ de 20 g/min y una velocidad superficial de 0,19 mm/s, hasta que ocurriera el agotamiento del aceite. Esto, ya que la cantidad mínima de la fase de CO₂ supercrítico está limitada por gravimetría para la cantidad de aceite obtenido, mientras que la cantidad máxima se limita a la necesidad de mantener las condiciones de equilibrio del sistema (Urrego, *et al.*, 2015). Cada extracción tuvo un tiempo de residencia de 3,5 horas, en las cuales se midieron de 10 a 12 puntos experimentales, y se obtuvo en promedio un consumo de 4,2 kg de CO₂.

4.4 Diseño experimental

Con la finalidad de evaluar el efecto del diámetro de partícula sobre la velocidad y el rendimiento de la extracción fue necesario en primer lugar obtener datos de laboratorio, para lo cual se realizaron diferentes experimentos. Primero se extrajo el sustrato peletizado de ambos diámetros por separado, y posteriormente se realizaron extracciones utilizando una mezcla en 50% de cada uno de ellos. La mezcla fue homogeneizada previamente a ser cargada al extractor. Las condiciones de operación utilizadas fueron estándares para todas las extracciones, a una temperatura de extracción de 40 °C y una presión de 30 MPa. La variabilidad experimental se estimó a en base a tres repeticiones.

4.5 Estratificación en el lecho empacado

Como consecuencia de la poca información que existe en la literatura, y la dificultad de poder observar en la práctica si es que ocurre estratificación, cuando se está realizando la extracción (debido a las características del extractor y la dificultad de encontrar un material transparente para el trabajo a altas presiones), no se puede observar a ciencia cierta si es que ocurre y cómo influye la estratificación en las tasas de extracción. Dado lo anterior, y con la finalidad de observar de manera visual la estratificación de partículas en un lecho empacado y generar un alcance superficial en cómo este fenómeno podría incidir en los rendimientos de la extracción, se utilizó un medio modelo diseñado en el laboratorio y posteriormente se analizaron y compararon los resultados obtenidos con lo encontrado en la literatura. Para lo anterior, se fabricó un cilindro de las mismas dimensiones que el utilizado en las extracciones realizadas con CO_2 supercrítico (H = 20 cm, D = 5 cm) de acrílico transparente, material que serviría para observar el fenómeno ocurrido de manera visual. Los pellets fueron fabricados uniformemente en relación de aspecto unitaria, de 2 y 4 mm, en arcilla natural Plus de Cerámica Collet S.A. (Santiago, Chile). Posteriormente, se cargó dicho extractor de

manera manual (1:1 p/p, de cada diámetro de partícula), y luego se procedió a realizar dos tipos de agitación manual (vertical y horizontal) a baja y alta intensidad de manera constante, proporcionando diferentes escenarios. Sin embargo, pese a la poca rigurosidad científica de dichos experimentos, estos sirvieron para tener una aproximación al comportamiento que ocurre al interior del extractor.

4.6 Caracterización del sustrato tratado

Luego de llevar a cabo las extracciones, y con la finalidad de caracterizar el sustrato tratado, se realizó un análisis Soxhlet con hexano como solvente y la medición del contenido de agua utilizando una estufa con aire caliente a 105°C por 72 horas calculando posteriormente la humedad a través de la Ec. (12), para cada muestra previamente extraída. Lo anterior se realizó con la finalidad de cuantificar el aceite residual y agua contenidos en la muestra posterior a la extracción CO₂ supercrítico. Estos datos son relevantes ya que servirán posteriormente para realizar un balance de masa útil y de esta forma normalizar los datos obtenidos en cada extracción.

4.7 Normalización de datos y cálculo de curvas de rendimiento

A través de los experimentos realizados en el laboratorio (extracción de muestra de; 2 mm, 4 mm y mezcla 1:1 p/p) se obtuvieron distintos sets de datos los cuales corresponden al rendimiento acumulado y consumo de CO₂ respecto a la masa total cargada en el extractor. No obstante, fue necesario realizar modificaciones con la finalidad de dejar los datos expresados respecto a la masa total seca. Para esto, se utilizaron los valores de humedad y concentración de aceite total de cada una de las muestras, cuantificadas en la subsección 4.2. Posteriormente se calculó la masa seca usando la Ec. (13) expuesta a continuación:

$$M_{\rm s} = \frac{M_{total}}{(1+W) + C_o} \tag{13}$$

De esta manera, cada dato experimental obtenido (tanto rendimiento como consumo de CO_2) se multiplicó por el factor M_{total}/M_s . Además, para una correcta implementación y comparación de los datos con el modelo, se utilizó un factor para el rendimiento correspondiente a: *aceite extraído real/aceite extraído observado*, el cual se calcula a través de un balance de masa. Para esto, se utilizaron los datos obtenidos en la sección 4.2 y 4.6 los que dan cuenta de la cantidad de aceite total inicial de la muestra en el lecho y el aceite residual que permanece en las semillas posterior a la extracción cuantificado a través de análisis Soxhlet. El balance de materia toma en cuenta que el aceite inicial contenido en las semillas debe ser igual al aceite extraído más el aceite residual que permanece en las semillas. Es importante destacar, que la diferencia entre estos valores es eliminada modificando la cantidad de aceite extraído total. Finalmente, se realizan las diferentes curvas de extracción, a través del rendimiento acumulado, es decir, tomando en cuenta el último punto de rendimiento obtenido en la curva versus la masa específica de solvente utilizada.

4.8 Modelo Matemático, parámetros y simulación

Para representar la transferencia de masa que ocurre dentro del sólido en el lecho empacado, se utilizó el modelo de fuerza impulsora linear (LDF de sus siglas en inglés), en el cual se considera una concentración de aceite promedio dentro de cada partícula. No obstante, se modificó con la finalidad de incluir la partición de equilibrio de aceite entre la oleaginosa y el CO₂ determinada de manera experimental por Urrego *et al.* (2015). Para cuantificar la concentración de equilibrio de aceite y como resultado final de la partición del aceite entre las dos fases de acuerdo con la isoterma de equilibrio determinada experimentalmente para las semillas oleaginosas peletizadas se llega a la Ec. (14), la cual hace referencia a una etapa de extracción estática, etapa en la cual se

asumió el equilibrio entre el sustrato peletizado y el CO_2 supercrítico en el recipiente de extracción. Se puede apreciar claramente la dependencia de C_{fo} (g aceite / kg CO_2) de C_{so} (g aceite / kg CO_2), C_{sat} , la solubilidad del aceite en CO_2 (g aceite/kg CO_2) que es constante según las condiciones de la extracción y los parámetros α (0,4912), A (1,9 × 10^{-5}), y n (3,34).

$$C_{\text{fo}} = C_{\text{sat}} \left(\alpha C_{\text{so}} + (1 - \alpha C_{\text{so}}) \frac{C_{\text{so}}^{\text{n}}}{A + C_{\text{so}}^{\text{n}}} \right)$$
(14)

Además, se considera la cantidad de aceite originalmente en el sustrato (concentración inicial C_o, g de aceite / kg sustrato) que se mantiene dentro del recipiente de extracción, y se calcula mediante la ecuación (15) que hace referencia a la conservación de masa.

$$C_{\rm o} - C_{\rm so} = \frac{\rho}{\rho_{\rm s}} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) C_{\rm fo} \tag{15}$$

donde ρ (kg/m³) es la densidad del CO₂ supercrítico en las condiciones del proceso; ρ_s (kg/ m³) es la densidad de la partícula, que puede estimarse como la relación entre el peso y el volumen aparente de los pellets cilíndricos; y ε es la porosidad del lecho, que se puede estimar como una función de d_p/D para un lecho compacto de cilindros utilizando la ecuación (5). A través de la resolución simultánea de la Ec. (14) y (15), es posible determinar las concentraciones iniciales de aceite en las dos fases (C_{fo} y C_{so}) en el recipiente de extracción.

Posteriormente, se modelaron las curvas de extracción durante la etapa de extracción dinámica, a través del modelo *Linear Driving Force* (LDF) (del Valle & de La Fuente, 2006) el cual se adaptó para un sustrato polidisperso que tiene una distribución de tamaño de partícula conocida, como se muestra en la Ec. (16) que describe la conservación de masa diferencial en el lecho empacado en ausencia de fenómenos de

dispersión axial, y la Ec. (17) que describe la tasa de transferencia de aceite desde la fracción de sustrato "i" a la corriente de CO₂ que fluye.

$$\frac{\partial C_{f}}{\partial t} = -\left(\frac{U}{\varepsilon}\right) \frac{\partial C_{f}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{N} \omega_{i} a_{p,i} k_{p,i} \left(C_{f,i}^{*} - C_{f}\right)$$
(16)

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = -\frac{\rho}{\rho_s} a_{p,i} k_{p,i} (C_{f,i}^* - C_f) \quad \forall i \in 1.. N$$
(17)

donde t (s) es el tiempo de extracción; z (m) es la coordenada axial; ω_i (-) es la fracción de masa de las partículas de sustrato con tamaño medio "i"; N es el número de fracciones en la distribución del tamaño de partícula; C_f (kg/m³) es la concentración de aceite en la fase del CO₂ supercrítico; $C_{s,i}$ (kg/m³) es la concentración de aceite en partículas de sustrato con tamaño medio "i"; $C_{f,i}$ (kg/m³) es la concentración de aceite en CO₂ supercrítico que está en equilibrio con un sustrato que contiene $C_{s,i}$ de aceite (Ec. 18a). La ecuación (18b) representa al coeficiente de transferencia de masa global ($k_{p,i}$, m/s) para partículas con tamaño medio "i". La ecuación (18c) permite obtener la superficie específica de las partículas con tamaño medio "i" ($a_{p,i}$, m²/m³):

$$C_{f,i}^* = C_{sat} \left(\alpha C_{s,i} + \left(1 - \alpha C_{s,i} \right) \frac{C_{s,i}^n}{A + C_{s,i}^n} \right)$$
(18a)

$$k_{p,i} = \frac{10k_{f,i}}{10 + \frac{k_{f,i}d_{p,i}}{D_c}}$$
(18b)

$$a_{\mathrm{p,i}} = \frac{6}{d_{\mathrm{p,i}}} \tag{18c}$$

Las Ecs. (17) y (18) expresan que el aceite de cada fracción de tamaño en el recipiente de extracción se extrae a una tasa dependiente del tamaño de partícula, la que depende a su vez de su contenido de aceite residual individual ($C_{s,i}$), coeficiente de transferencia de masa de la película ($k_{f,i}$), y la relación superficie-volumen ($a_{p,i}$). En la práctica, se supone implícitamente que la difusividad efectiva del aceite en el sustrato (D_e) es constante, puesto que solo depende de la difusividad binaria, que a su vez depende de las condiciones del proceso, y del factor microestructural que depende únicamente del pretratamiento.

Para resolver las ecuaciones diferenciales (16) y (17), se consideró como condiciones iniciales que existían condiciones de equilibrio en el recipiente de extracción al final del período de extracción estática, donde el fluido alcanza una concentración única a lo largo del extractor y cada tipo de tamaño de partícula alcanza la misma concentración en todo el lecho. Estas concentraciones se encuentran en equilibrio entre sí según la función de partición (Ec. 18a). Para lo anterior se utilizó la Ec. (19a) y Ec. (19b). Además, para la condición de borde se consideró que el CO₂ que ingresa al recipiente de extracción está puro, es decir no contiene aceite disuelto (Ec. 19c):

$$C_{\rm f}\big|_{\rm t=0,z} = C_{\rm fo} \tag{19a}$$

$$C_{s,i} \big|_{t=0,z} = C_{so} \quad \forall i \in 1..N$$
 (19b)

$$\left. C_{\rm f} \right|_{\rm t,z=0} = 0 \tag{19c}$$

Posteriormente, para simular la curva de extracción acumulada se resolvió la Ec. (20) usando la Ec. (21) como la condición inicial. Y (g aceite/kg sustrato) representa el rendimiento de extracción; G (kg/s) es el flujo volumétrico de CO_2 en las condiciones del proceso; y M_s (kg) es la carga de sustrato en el recipiente de extracción.

$$\frac{\partial Y}{\partial t} \Big| = \frac{G}{M_s} C_f \Big|_{t,z=L} \tag{20}$$

$$Y \big|_{t=0} = 0 \tag{21}$$

Con la finalidad de obtener los parámetros del modelo tales como las propiedades físicas del CO₂ y el coeficiente de transferencia de masa de película, se utilizó el procedimiento de del Valle (2015). A través de las condiciones definidas para el proceso (40 °C y 30 MPa) y el programa REFPROP® (Lemmon *et al.*, 2013) se obtiene la densidad (ρ = 909,9 kg/m³) y viscosidad (μ = 9,38 × 10⁻⁵ Pa s) para el CO₂ puro bajo el supuesto de que el aceite disuelto (baja solubilidad) no los afecta. Por otro lado, la difusividad binaria del aceite en CO₂ supercrítico (D_{12} =3,02×10⁻⁹ m²/s) se estimó utilizando la correlación de Funazukuri *et al.* (2009), suponiendo la trioleína como un componente representativo en el aceite vegetal (del Valle, 2015). Finalmente, se estimaron los valores de $k_{f,i}$ usando la correlación adimensional de King & Catchpole (1993) para el número de Sherwood [Sh, Ec. (22a)] como una función de la función del número de Schmidt (Sc = 34,2) y el número de Reynolds dependiente del tamaño de partícula [Re, Ec. (22b)]:

$$Sh_{i} = \frac{k_{f,i} d_{p,i}}{D_{12}} \tag{22a}$$

$$Re_{i} = \frac{\rho U d_{p,i}}{u} \tag{22b}$$

La difusividad efectiva (D_e , m^2/s) es un parámetro que describe la transferencia de masa de aceite dentro del sólido y se expresa en cuantas veces más pequeño es su valor con respecto a la difusividad binaria (Ec. 23). Esta relación está representada por un factor

microestructural que depende únicamente del pretratamiento, es independiente del tamaño de partícula y se obtiene por medio del ajuste del modelo a los datos experimentales.

$$D_{\rm e} = \frac{D_{12}}{F_{\rm m}} \tag{23}$$

El modelo matemático se adaptó para un sustrato de tamaño de partícula única y se ajustó simultáneamente para las muestras pequeñas ($d_{\rm pe}=2$ mm) y grandes ($d_{\rm pe}=4$ mm) usando valores únicos de $C_{\rm sat}$ y $D_{\rm e}$ cómo parámetros de ajuste. Luego, se usó para simular la curva de extracción acumulada de la mezcla 1:1 p/p ($\omega_1=\omega_2=0.5,\ d_{\rm pe1}=2$ mm, $d_{\rm pe2}=4$ mm) con los valores previamente determinados de $C_{\rm sat}$ y $D_{\rm e}$. Por lo tanto, se usó como un modelo totalmente predictivo para fines de validación.

Finalmente, se tomó el modelo LDF modificado y se amplió para simular la extracción con CO₂ supercrítico de sustratos con diferentes distribuciones de tamaño de partícula con la finalidad de caracterizar el efecto de la dispersión y el sesgo en las curvas de extracción acumulada. Para esto, se generaron diferentes distribuciones de tamaño de partícula usando la distribución de sesgo normal (Azzalini, 2013). La función de densidad de esta distribución de probabilidad está dada por la Ec. (24).

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi w^2}} \exp\left[-\left(\frac{x-\xi}{\sqrt{2}w}\right)^2\right] \int_{-\infty}^{-\alpha} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{t^2}{2}\right] dt,$$
(24)

donde ξ corresponde a un parámetro de ubicación que, en el caso de la distribución normal, es igual al promedio de los datos; w es el parámetro de escala correspondiente a la desviación estándar en la distribución normal; y α es el parámetro de asimetría (forma) que es igual a cero en la distribución normal. Para la aplicación, se discretizó las

distribuciones en N = 18 clases de tamaño cuya frecuencia se caracterizó por el valor dado por la Ec. (24) en el punto medio que cubría un intervalo total para el cual las frecuencias predichas estaban por encima de un umbral límite. Para estudiar el efecto de la forma de la distribución, se seleccionaron los valores de los parámetros en la Ec. (24) para dos distribuciones normales (N) y (W) y dos distribuciones de sesgo normal, una con sesgo negativo (-S) y otra con sesgo positivo (+S) que resultó en distribuciones discretizadas con el mismo diámetro de Sauter promedio y el mismo rango o intervalo entre el tamaño de partícula más pequeño y más grande.

$$S_{\text{md}} = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\omega_i}{d_{p,i}}\right)^{-1} \tag{25a}$$

$$R = d_{\text{p,max}} - d_{\text{p,min}} \tag{25b}$$

Con la finalidad de estudiar el efecto del rango, se seleccionaron los parámetros para una distribución normal llamada muestra W, que tenía el mismo valor de diámetro medio de Sauter que la muestra N pero un rango más grande. El valor seleccionado de diámetro medio de Sauter fue de 2.67 mm que coincide con la mezcla realizada en el laboratorio y medida experimentalmente.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y discusión de este trabajo fueron divididos en cinco subsecciones: la subsección 5.1 presenta la caracterización del lecho; la subsección 5.2 describe las curvas de rendimiento acumulado en extracciones realizadas en un lecho empacado con semillas de arándano rojo peletizado; la subsección 5.3 presenta la caracterización del sustrato agotado, obteniendo humedades y contenido de aceite residual; la subsección 5.4 expone la influencia que podría tener la estratificación de un lecho empacado en un medio modelo, base inicial para un trabajo complementario que se quiere realizar y continuar en esta investigación; y la subsección 5.5, describe el ajuste entre los datos experimentales, la simulación del modelo matemático y su aplicación.

5.1 Caracterización de la materia prima

La Tabla 5.1 muestra resultados de humedad y contenido total de aceite del sustrato utilizado (determinada a través de una extracción Soxhlet), para los dos diámetros preparados y la mezcla homogénea 1:1 p/p. Los experimentos fueron realizados por triplicado para cada muestra, y los resultados se exponen con un intervalo de confianza de un 95% basado en la distribución estadística *t-Student*.

Tabla 5.1 Humedad en base seca y contenido total de aceite en el sustrato utilizado

Tamaño partícula	Humedad (n = 3)	Contenido total de aceite	
		(n=3)	
$d_{\rm pe}=2~{ m mm}$	6,56 ± [0,46] %	$20,56 \pm [0,21] \%$	
$d_{\rm pe}=4~{ m mm}$	$8,10 \pm [0,37]$ %	20,50 ± [0,18] %	
1:1 (p/p)	6,85 ± [0,45] %	$20,53 \pm [0,20] \%$	

En la Tabla 5.2 se pueden apreciar las propiedades físicas, que tienen relación con la porosidad del sustrato utilizado, para los dos diámetros preparados. Es importante destacar que a pesar de que los sustratos peletizados tienen un diámetro ($d_{\rm pe}$) distinto entre sí, ambos tamaños de pellet tienen dimensiones características mucho mayor que el diámetro (D) del extractor ($12.5 \le D/d_{\rm pe} \le 25$), lo que permite definir al material empacado como un lecho homogéneo (Thadani & Peebes, 1966).

Tabla 5.2 Propiedades físicas del sustrato utilizado

D 111 61 (2)	Cilindros de	Cilindros de	
Propiedades físicas (n = 3)	$d_{\rm pe}=2~{ m mm}$	$d_{\rm pe}=4~{ m mm}$	
Forma			
Densidad aparente (ρ_b) (gr/cm^3)	$0,60 \pm [0,02]$	$0.59 \pm [0.01]$	
Densidad real (ρ_s) (g/cm^3)	$1,29 \pm [0,04]$	$1,32 \pm [0,03]$	
Porosidad interpartícula (ϵ) (-)	0,376	0,383	
Porosidad intrapartícula (ε_p) (-)	0,251	0,281	

5.2 Curvas de rendimiento acumulado

A través de los datos experimentales obtenidos en cada extracción según el procedimiento expuesto en la subsección 4.7 y la herramienta *SciDavis®* se grafican las curvas de rendimiento para las muestras de 2 mm, 4 mm y la mezcla homogénea 1:1 (p/p) por triplicado. La Figura 5-1 muestra las curvas de extracción acumulada de aceite

utilizando semillas peletizadas de arándano rojo (rendimiento) en función del consumo de solvente, a presión y temperatura constantes para todas las extracciones realizadas (30 MPa y 40°C). Es posible apreciar una buena reproducibilidad de los diferentes experimentos, puesto que la desviación con respecto al promedio fue de 5,71 para la curva de 2 mm, 5,33 para la de 4 mm, y 2,73 para la mezcla (1:1 p/p). Además, se puede observar que el rendimiento es mayor para la extracción de partículas pequeñas.

Según la literatura, las curvas de extracción típicas tienen tres zonas (Anexo 6). En la Figura 5-1, es posible apreciar cada de estas zonas de manera clara, para las distintas extracciones llevadas a cabo, permitiendo de esta forma validar los experimentos realizados a nivel laboratorio. En la zona I, es posible apreciar una pendiente constante, que representa la solubilidad aparente (mezcla multicomponente de solutos en el sustrato que se puede extraer simultáneamente) del aceite en el CO2, expresada en gramos de soluto/kg de CO₂. Posteriormente la pendiente de la curva de extracción disminuye continuamente hasta observarse claramente la zona II, la que se genera debido a que no hay suficiente soluto libre sobre la superficie de la partícula, por lo que existen restricciones de transferencia de masa dentro del sustrato, además de una película estacionaria de CO₂ junto a la partícula, las que se definen en el modelo de transferencia de masa como restricciones de equilibrio desde el sustrato hasta la fase de CO₂ supercrítico intrapartícula. Finalmente, en la zona III la curva de extracción se aproxima a una asíntota horizontal, la cual representa la cantidad total de soluto contenido en el sustrato que puede ser extraído por el CO₂ supercrítico en condiciones dadas para el proceso (del Valle et al., 2012).

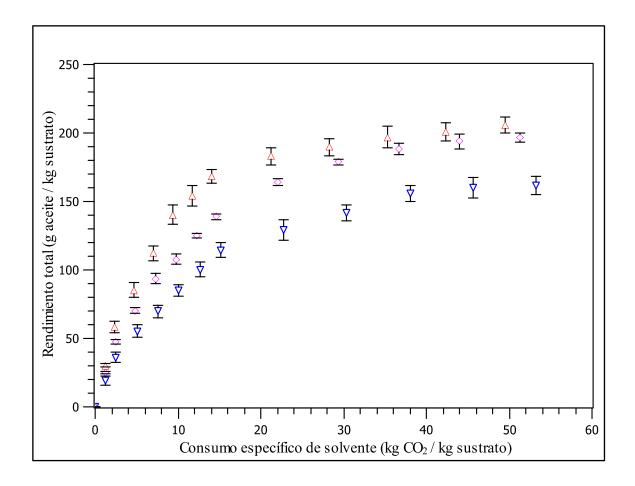


Figura 5-1. Rendimiento acumulado en función del consumo específico de solvente. Leyenda: (Δ) extracción partículas $d_{pe}=2$ mm; (\Diamond) extracción partículas mezcla homogénea 1:1 p/p; (∇) extracción partículas $d_{pe}=4$ mm.

La extracción del sustrato con tamaño de partícula única de 2 mm, entrega el rendimiento más alto con respecto a todos los experimentos realizados. El aceite total recuperado es un $12,87 \pm 0,15$ % del total de sustrato cargado en el extractor. Por otra parte, para la extracción con tamaño de partícula 4 mm se obtuvo un $9,12 \pm 0,09$ % de aceite recuperado. Finalmente, para la mezcla homogénea 1:1 p/p, se obtuvo un $12,37 \pm 0,06$ % de aceite recuperado. La solubilidad operacional (pendiente constante de las

curvas) obtenida de manera experimental es de 9.01 ± 0.20 g aceite/kg CO₂, para las condiciones de operación del proceso.

Se puede apreciar en primera instancia, que, si existe un efecto de la distribución de tamaño de partícula en el rendimiento de la extracción, siendo mayor el rendimiento cuando las partículas tienen tamaño único y son las de menor tamaño ($d_{pe} = 2$ mm). Esto, ya que en la medida que el sustrato tiene una menor relación de aspecto existe menor barrera a la transferencia de masa. En este sentido, la curva que representa a la mezcla tiende a acercarse a la curva de extracción del material de 2 mm, lo que ocurre en la práctica debido a que cuando se tiene una mezcla homogénea de dos tamaños de partícula, el transporte de aceite a CO_2 supercrítico ocurre más rápido a partir de partículas de 2 mm, lo que posteriormente afecta a la extracción de partículas grandes ($d_{pe} = 4$ mm), ya que se genera una disminución de la fuerza motriz para la extracción en estas partículas, debido a la saturación de CO_2 con aceite extraído a partir de las partículas de 2 mm.

5.3 Caracterización del sustrato agotado

La Tabla 5.4 muestra resultados de humedad residual y contenido total de aceite residual (a través de Soxhlet), del sustrato previamente tratado y extraído con CO₂ supercrítico. Estas mediciones se realizaron para los dos diámetros preparados y la mezcla homogénea 1:1 (p/p). Los experimentos se hicieron por triplicado para cada muestra, y los resultados se presentan con un intervalo de confianza de un 95% basado en la distribución estadística *t-Student*.

Tabla 5.4 Propiedades físicas del sustrato agotado

	Humedad residual	Contenido total de aceite residual	
Tamaño partícula	(n = 3)	(n=3)	
$d_{\rm pe}=2~{\rm mm}$	3,09 ± [0,43] %	5,06 ± [0,18] %	
$d_{\rm pe}=4~{ m mm}$	5,00 ± [0,05] %	$8,69 \pm [0,54]$ %	
1:1 (p/p)	4,99 ± [0,05] %	8,64 ± [0,19] %	

5.4 Estratificación en un lecho empacado

La influencia de la estratificación se puede inspeccionar de manera visual a través del medio modelo, para los distintos experimentos realizados. Mediante esta aproximación con la realidad se pueden observar diferentes aspectos que son contrastables de manera evidente con la literatura.

Para apreciar de manera visual la estratificación en un lecho empacado, se utilizó 1:1 p/p de tamaños de partícula $d_{\rm pe}=2$ mm y $d_{\rm pe}=4$ mm. (Fig. 5-2, (a) y (b)). En la Figura 5-2 se puede apreciar que independiente de la orientación con la que se agita el cilindro (vertical u horizontal), las partículas de $d_{\rm pe}=4$ mm tienden a ubicarse hacia la superficie. Es decir, las partículas de $d_{\rm pe}=2$ mm tienden a estratificarse y a ubicarse en la parte inferior del cilindro. Para lo observado en la Figura 5-2.a, que se contradice y difiere con los demás experimentos realizados, se puede explicar y condecir con que la intensidad del agitado vertical fue más alta de lo aplicado a los demás experimentos, provocando que las partículas de menor diámetro se pudieran posicionar en la parte superior.

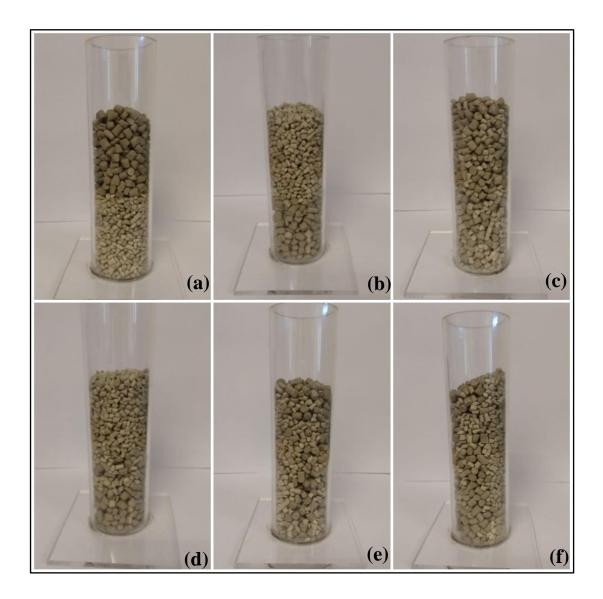


Figura 5-2. Experimentos visuales para la estratificación en un lecho empacado modelo. Leyenda: (a) mezcla sin homogenizar, partículas de 4 mm sobre las de 2 mm; (b) mezcla sin homogenizar, partículas de 2 mm sobre las de 4 mm; (c) agitación vertical y a alta intensidad disposición de partículas de la Fig. (a); (d) agitación vertical y a baja intensidad disposición de partículas de Fig. (b); (e) agitación horizontal orientado hacia

la izquierda, con disposición inicial de partículas de Fig. (b); **(f)** agitación horizontal orientado hacia la derecha, con disposición inicial de partículas de Fig. (b).

Sin embargo, es importante tomar en consideración que el agitado se realizó manualmente, por lo que es difícil cuantificar la velocidad y homogeneidad de este a lo largo de todos los experimentos, obteniendo por tanto una aproximación general de lo que podría ser la fluidización del lecho. En la Figura 5-2 (c) y (d), se puede observar que para la agitación horizontal el resultado es similar, se disponen las partículas de mayor tamaño hacia el lado opuesto del sentido de giro. Es decir que al momento de disponerlo de manera vertical, luego de haber agitado, los pellets que se posicionan en la parte superior son los de mayor tamaño. Esto se explica ya que las partículas de menor tamaño se filtran a través de las partículas de mayor tamaño, como consecuencia de la variación de la porosidad del lecho. En relación con la literatura, es posible explicar que este fenómeno sí podría tener una influencia negativa en la velocidad y rendimiento de las extracciones con CO₂ supercrítico cuando no se conoce con exactitud la forma de estratificación del lecho. Esto ya que según lo explicado por Pota & Mathews (1999), si se logra obtener una estratificación inversa en el lecho empacado, se podría disminuir considerablemente el efecto negativo de dicho fenómeno en las tasas de rendimiento de la extracción. Por otra parte, es importante destacar que para el caso del medio modelo si se cumple una relación entre el radio y la altura del cilindro H/D menor a 2, por lo que es posible asegurar que las paredes y la base del cilindro no ejercen ninguna influencia sobre la variación de la porosidad axial (Montillet & Le Coq, 2001). En este sentido, lo presentado por la literatura en cuando a este fenómeno se condice con el modelo visual realizado, pues se puede apreciar que se generan en una primera instancia, distintas capas con distintas porosidades (Montillet & Le Coq, 2001). Sin embargo lo anterior es una aproximación visual pues al fluidizarlo no queda claro si se generaría una estratificación directa o inversa (Pota & Mathews, 1999). Dado esto, sería necesario incorporar al montaje visual algún dispositivo que permitiera inyectar al lecho empacado un fluido cuya densidad sea menor a la de los pellets utilizados, con el objetivo de fluidizar el lecho y por tanto conocer y cerciorarse de la disposición en que se encuentran las partículas, la cual puede corresponder a una estratificación directa o inversa. Esto se torna relevante, ya que de acuerdo a la comparación con la literatura y lo observado, cuando existe estratificación, los efectos negativos en el rendimiento de la extracción se pueden disminuir si se logra generar una estratificación inversa (tamaño de partícula decreciente en el sentido de flujo), lo que mejora considerablemente la eficiencia de la extracción en comparación con una estratificación directa, lo que se podría llegar a pensar, que se acerca mucho más al rendimiento de una extracción de mezcla homogénea, por tanto se disminuyen los efectos negativos de la estratificación que pudiesen ocurrir a nivel laboratorio o industrial.

5.5 Modelo matemático para la transferencia de masa

El ajuste de datos se realizó minimizando la suma de errores cuadráticos entre el rendimiento simulado a través del modelo y los datos experimentales. Para obtener los dos parámetros de ajuste, es decir la solubilidad (C_{sat}) y la difusividad efectiva (D_{e}) se trabajó en conjunto con los datos experimentales para los dos tamaños (partículas grandes y pequeñas) y el modelo descrito anteriormente utilizando M=1 y $\omega_1=1$. A partir de esto, se obtuvieron valores de solubilidad ($C_{\text{sat}}=19$ g aceite /kg CO₂) y difusividad efectiva ($D_{\text{e}}=6.06\times10^{-10}$ m²/s) que representan bien los datos experimentales para las muestras. A partir de estos valores, se procedió a simular el modelo con M=2 y $\omega_1=\omega_2=0.5$, lo que se puede apreciar en la Fig. 5-3.

A través, de los parámetros ajustados y en comparación con la literatura, se puede apreciar que el valor obtenido para la solubilidad (C_{sat}) es mayor que los valores extrapolados por Urrego *et al.* (2015) para el aceite de colza pre-prensada ($C_{\text{sat}} = 9,5$ g aceite /kg CO_2) a las mismas condiciones de operación utilizadas en esta investigación,

es decir, 40 °C y 30 MPa. Por otra parte, del Valle et~al.~(2012) predicen el mismo valor para aceite vegetal típico en las mismas condiciones ($C_{\rm sat}=8.1\pm2.4~{\rm g}$ aceite /kg CO₂). Es importante destacar que los valores extrapolados a partir de la literatura, se condicen muy cercanamente al valor obtenido a través de las curvas de rendimiento experimentales ($C_{\rm sat,experimental}=9.01\pm0.20~{\rm g}$ aceite/kg CO₂), lo que puede deberse a diferentes variantes tales como el deterioro hidrolítico del aceite liberado proveniente de los ácidos grasos lo que puede generar un aumento en la solubilidad en el CO₂ supercrítico tal como lo observan Sovová et~al., (2001) para el aceite de semilla de uva. Sin embargo, no se realizó la medición de acidez del aceite al momento de realizar los experimentos, dato que hubiese servido para confirmar dicha hipótesis. No obstante, y aunque la mayoría de los aceites vegetales son del tipo C-54 o triacilglicerol de ácidos grasos de 18 átomos de carbono (del Valle et~al., 2012), existe cierta variabilidad entre los aceites que puede explicar la banda de error estimada en un $\pm~30\%$ reportada por del Valle et~al., (2012).

A través de la modelación y los parámetros que mejor ajustan, se encontró un único valor de difusividad efectiva ($D_{\rm e}$) para la extracción de semillas de arándano rojo peletizado, lo que entrega validez al supuesto de que el pretratamiento en un peletizador tipo D causa la rotura del tejido celular de las semillas de arándano a nivel microestructural, independientemente del diámetro de abertura del peletizador. El esfuerzo de corte realizado por el peletizador sobre el tejido de la semilla libera el aceite de las células, dejándolo disponible y por tanto facilitando la extracción. Considerando el coeficiente de difusión binaria del aceite en el CO_2 supercrítico, se puede estimar un factor microestructural ($F_{\rm m}=D_{12}/D_{\rm e}$) de 4,97 para las semillas de arándano rojo peletizado, valor que tiene el mismo orden de magnitud que el estimado por del Valle et al., (2006) para varias muestras de semillas oleaginosas sometidas a pretratamientos tales como esfuerzos de cizallamiento y laminado (3,4 $\leq F_{\rm m} \leq 33$).

Es importante destacar que los parámetros del modelo estimados a partir de las curvas de extracción acumuladas para las dos muestras de tamaño de partícula única, pequeñas y grandes por separado ($d_{\rm pe}=2$ mm y $d_{\rm pe}=4$ mm respectivamente), pueden posteriormente simular de forma predictiva la curva de extracción acumulada de la mezcla con gran precisión (Figura 5-3).

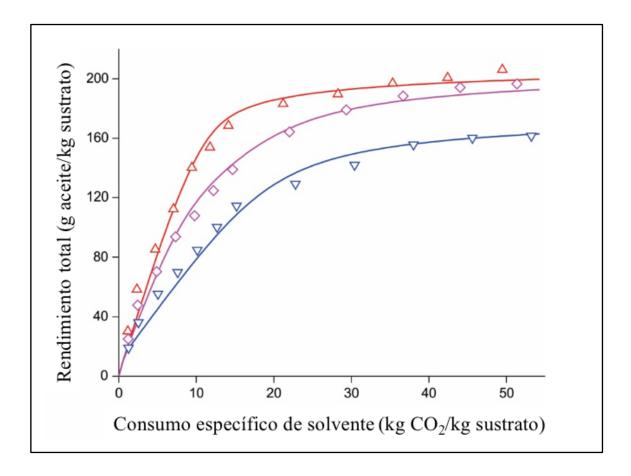


Figura 5-3. Curvas de extracción acumulada con CO_2 supercrítico en lechos empacados de semillas de arándano peletizado a 40 °C y 30 MPa. Leyenda: (Δ) extracción partículas $d_{pe} = 2$ mm; (\Diamond) extracción partículas mezcla homogénea 1:1 p/p; (∇) extracción partículas $d_{pe} = 4$ mm. Las líneas continuas del mismo color representan curvas simuladas utilizando el modelo LDF modificado. La curva simulada para la muestra

mezcla de partículas homogénea 1:1 p/p; es predictiva porque no se utilizó ningún parámetro de ajuste.

Hasta donde se sabe y según lo que se ha estudiado en la literatura, esta investigación sería la primera en aplicar un modelo polidisperso para la extracción con CO₂ supercrítico en un lecho empacado de sustrato sólido, sin la necesidad de recurrir a parámetros de literatura que mejor se ajusten para el modelo seleccionado. En este sentido, se aprecia de manera notoria, que la curva de extracción de la mezcla se acerca en un comienzo a la curva de tamaño de partícula menor, y hacia el final a la curva de tamaño de partícula mayor, casi de la misma forma que lo hacen los datos experimentales. Lo que se explica por la extracción rápida desde las partículas pequeñas, y más tardía a partir de las partículas grandes debido a la mayor cantidad de aceite libre por parte de las partículas pequeñas (Fiori *et al.*, 2008).

Posteriormente, y con la intención de validar el modelo y realizar una aplicación más amplia del mismo, se propone en la Tabla 5.5 los parámetros que se utilizaron para generar las cuatro distribuciones de tamaño de partícula presentados en la Fig. 5-4 que tienen el mismo diámetro Sauter promedio que la mezcla 1:1 (p/p), es decir un diámetro $d_{\rm pe} = 2,67$ mm. Para generar estas distribuciones se utilizó la Ec. (24).

Tabla 5.5 Parámetros de cada distribución generada usados en la Ec. (24)

Parámetro	Distribución de tamaño de partícula				
	N	-S	+S	\mathbf{W}	
x (mm)	1,670 - 3,730	2,165 - 4,230	1,200 - 3,260	0,215 - 5,875	
R (mm)	2,061	2,065	2,061	5,066	
ξ (mm)	2,7042	2,2233	3,2059	3,0499	
w (mm)	0,308	0,600	0,600	0,950	
α (-)	0,0000	-0,9907	0,9907	0,0000	

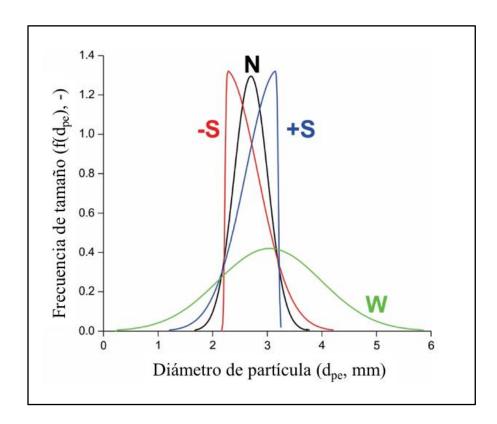


Figura 5-4. Distribución del tamaño de partícula generada a partir de los parámetros informados en la Tabla 5.3.

Para realizar la discretización de las muestras N y W, se consideró que todas las clases de tamaño tenían el mismo ancho (R/18), y las clases de tamaño 8 y 9 compartían un lado correspondiente al tamaño de frecuencia más alto, es decir el promedio de la distribución normal. El ancho de las clases de tamaño para las muestras -S y + S varió dependiendo de la pendiente local de la distribución, como se ilustra para la muestra -S en las Figs. 5-5a y 5-5b. No obstante, había dos clases de tamaño central de ancho R/37,5 que compartían un lado correspondiente al tamaño de frecuencia más alto, cinco clases de tamaño de ancho R/167, y once clases de tamaño de ancho R/12,0. Al usar esta discretización se permite capturar la característica esencial de las distribuciones de sesgo normal que fueron seleccionadas y de esta manera se logra representar de mejor forma la

distribución sin perder mayor información en el momento de discretizar. Las distintas clases se utilizan con el fin de no sobreestimar el máximo de la curva de distribución y así mismo también se permite utilizar clases más anchas con un menor error en la discretización. Para esto, se aseguró que la suma de todas las fracciones de tamaño fuera uno, al definir las fracciones de peso a indicadas en la Ec. (26), donde la función f(x) se define por la Ec. (25) propuesta anteriormente.

$$\omega_{i} = \left(\frac{d_{p,i} - d_{p,i-1}}{A}\right) f\left(\frac{d_{p,i-1} + d_{p,i}}{2}\right)$$
(26a)

$$A = \sum_{i=1}^{18} (d_{p,i} - d_{p,i-1}) f\left(\frac{d_{p,i-1} - d_{p,i}}{2}\right), d_{p,0} = d_{p,\min} \ y \ d_{p,18} = d_{p,\max}$$
 (26b)

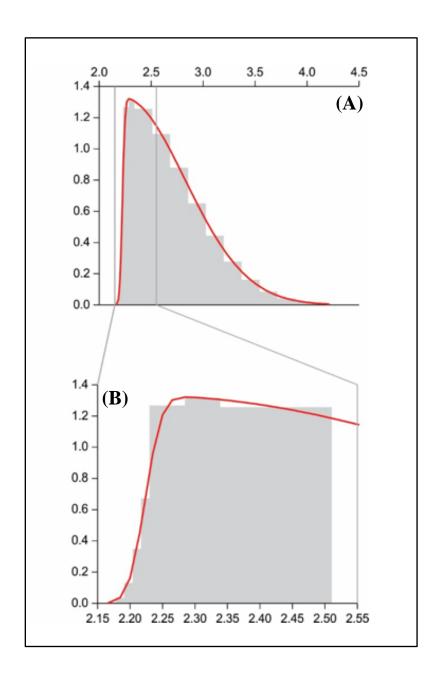


Figura 5-5. La figura muestra la discretización de una distribución de tamaño de partícula. Leyenda: **(A)** Distribución discreta del tamaño de partícula para la distribución *Skew* negativa (muestra -S); **(B)** El zoom de **(A)** muestra las clases dentro del rango de tamaño 2,15-2,55 mm.

Seguido a esto, se procedió a simular las curvas de extracción de dichas distribuciones de tamaño de partícula generadas en la Tabla 5.5, con la finalidad de apreciar la diferencia entre ellas y el efecto sobre el rendimiento de la extracción. En la Figura 5-6 se pueden apreciar las diferentes curvas de extracción acumulada para las extracciones simuladas. Al igual que en los experimentos realizados a escala laboratorio, se puede notar que, independiente de la distribución de tamaño de la muestra seleccionada, todas las curvas de extracción acumulada coinciden y se superponen en la parte inicial, lo que se explica debido a la fuerte influencia que existe por parte de la etapa de extracción estática, donde la el proceso se centra en alcanzar el equilibrio entre el sustrato y el CO₂ supercrítico independiente del tamaño de partícula. Es importante notar y destacar que curvas de extracción de las distribuciones angostas (-S, + S, y línea magenta que presenta a la mezcla experimental, con R = 2,06-2,07 mm) permanecen muy cerca y casi superpuestas hasta un consumo específico de solvente de unos 15 kg CO₂/kg sustrato aproximadamente y luego comienzan a separarse y desviarse ligeramente a favor, es decir un aumento en el rendimiento, si es que esa distribución cuenta con una mayor proporción de partículas pequeñas (Figura 5-6). Si se compara con la distribución normal (N), después de usar 55 kg CO₂/ kg sustrato, el rendimiento de la muestra -S es aproximadamente un 3% mayor, mientras que el de la muestra +S es un 2,5% inferior. No obstante, cuando la distribución se ensancha (R = 5,07 mm para la muestra W) también lo hace la diferencia en el rendimiento de extracción en comparación con una distribución más estrecha (R = 2,06 mm para la muestra N) particularmente si se observan consumos de solvente específico intermedios entre 7,5 y 35 kg CO₂/kg sustrato. Esta observación coincide muy estrechamente con lo propuesto por Fiori et al. (2008), donde se hace referencia a que luego de un período de tiempo, el rendimiento de la muestra que tiene una mayor proporción de partículas grandes se reduce debido a la extracción retardada del soluto proveniente de las partículas más grandes. Finalmente, es posible evidenciar que la curva de extracción acumulada de la muestra experimental en mezcla realizada en el laboratorio y posteriormente simulada (Fig. 5-6, línea magenta) es similar a la curva simulada de la muestra W hasta el momento en que se utilizan 20 kg CO₂/kg sustrato, posteriormente y desde ese momento se comienza a aproximar a la muestra simulada N.

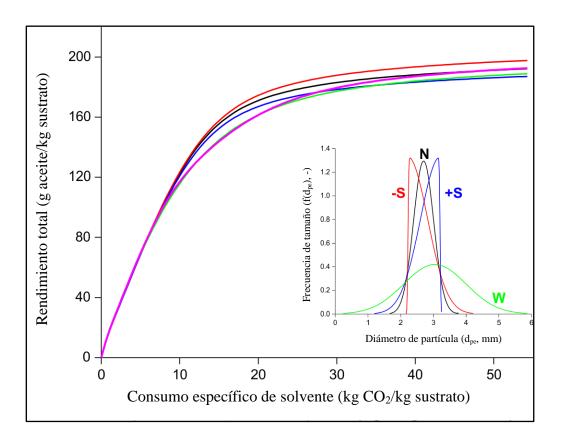


Figura 5-6. Curvas de extracción acumuladas simuladas usando las distribuciones de tamaño de partícula discretizadas de acuerdo con los parámetros de la Tabla 5.5. Para la simulación se utilizaron las mismas condiciones de operación que en los experimentos (40 °C y 30 MPa). La línea magenta representa la curva simulada para la muestra experimental en mezcla (1:1 p/p).

Aunque en experimentos de laboratorio las partículas pueden clasificarse por tamaños después de la molienda para que estén dentro de un intervalo estrecho, puede ser poco realista suponer que a escala industrial las partículas que no se encuentran dentro de ese intervalo se desechen. Posiblemente, el sustrato industrial se somete a un procedimiento de reducción de tamaño estandarizado que logra un grado que se caracteriza por un intervalo más amplio de tamaños de partículas. En estos casos, d_p puede reducirse a un valor promedio como el diámetro de Sauter promedio. Fiori et al. (2008) demostraron que la adopción de un descriptor tal como el diámetro medio de Sauter en lugar de los diámetros de partícula reales es adecuada sólo en los casos en que la distribución de tamaño muestra una pequeña variación o la diferencia en las dimensiones de la partícula no es demasiado grande. Realistamente, esto no ocurre a escala industrial, puesto que la diferencia de tamaño entre la partícula más pequeña y la más grande es grande. En dicha investigación se observaron diferencias de hasta 10% entre la curva de extracción simulada para una muestra de partículas de 0,40 mm y 1,62 mm y la de una muestra de tamaño de partícula única con el mismo diámetro de Sauter promedio (Fiori et al., 2008).

Durante un corto período de tiempo, el rendimiento de la mezcla fue mayor que el de la muestra de tamaño único (mismo diámetro medio de Sauter) que tiene la misma área interfacial debido a la extracción facilitada de aceite no ligado de las partículas más pequeñas; luego se hizo más pequeño (y se mantuvo más pequeño) que el de diámetro medio de Sauter debido a la extracción diferida del aceite ligado de las partículas más grandes. Esto ocurrirá siempre que exista una porción de partículas pequeñas cuyo aceite se agota fácilmente en las etapas iniciales del proceso de extracción, lo que siempre es posible, incluso si el pretratamiento de la muestra considera la clasificación del tamaño por tamizado (Egorov *et al.*, 2010).

No obstante, se debe tener en consideración que reducir el tamaño (molienda), hasta obtener el material pulverizado, podría permitir que el aceite estuviese más disponible, facilitando la extracción. Sin embargo, en la práctica se generarían problemas asociados a apelmazamiento (caking), debido a la tendencia al polvo partículas para adherirse a partículas más grandes, lo cual sería una barrera a la transferencia de masa. En este sentido, Sovová (2012) concluyó que los resultados experimentales para la extracción de semillas de uva molidas con una amplia distribución de tamaños deberían analizarse utilizando un modelo polidisperso para evitar valores irreales del coeficiente de transferencia de masa interna. A través de lo anterior, la realización de los experimentos de laboratorio y posterior generación del modelo matemático es posible evidenciar y recalcar que el diámetro medio de Sauter no se puede usar como una medida descriptora de la distribución de tamaño de partícula para determinar el rendimiento de la extracción y por tanto no se debe determinar un valor de D_c basado en dicho descriptor, el cual se determinó y validó en esta investigación.

6. CONCLUSIÓN Y TRABAJO FUTURO

De acuerdo con el estudio de la literatura y el trabajo realizado en esta investigación, se puede apreciar que se cumplieron los objetivos propuestos, ya que fue posible determinar el efecto de la distribución de tamaño de partícula sobre el rendimiento de la extracción y posteriormente cuantificar dicho efecto. En este sentido, una de las principales conclusiones que se pudo obtener de esta investigación, se basa en que es posible describir la extracción de semillas oleaginosas peletizadas y representar la transferencia de masa que ocurre dentro del sólido, a través del modelo de fuerza impulsora linear modificado (LDF de sus siglas en inglés) usando la partición de equilibrio de aceite entre las semillas de colza pre-prensadas y el CO₂ supercrítico obtenido de manera experimental por Urrego *et al.*, (2015). No obstante, para trabajos futuros es importante considerar algunos cambios que pudiesen ocurrir en la solubilidad del aceite en el CO₂, debido a la rancidez hidrolítica del aceite, por lo que sería relevante y necesario medir posterior a la realización de los experimentos la acidez de este.

Hasta donde se conoce y se ha estudiado, esta investigación es la primera en incluir un sustrato polidisperso en un modelo de simulación sin la necesidad de recurrir a los parámetros del modelo seleccionado que mejor se ajusten. Dado esto, es un gran avance para la ciencia en materia de extracciones con fluidos supercríticos contar con modelos que sean capaces de predecir distintos comportamientos para diferentes muestras, tanto a escala planta piloto como industrial, solo teniendo que modificar el modelo para tomar en cuenta la distribución del tamaño de partícula del sustrato. Para los efectos de esta investigación, y con la finalidad de validarlo, se tomó el modelo matemático y se amplió para simular la extracción con CO₂ supercrítico para diferentes distribuciones de tamaño de partícula, caracterizadas por diferencias en la dispersión y la asimetría de las distribuciones normales, con el mismo diámetro de Sauter que la mezcla y

posteriormente a través de la curva de rendimiento acumulado, fue posible validarlo de manera experimental.

Como conclusión principal de este trabajo y haciendo referencia a la hipótesis planteada, es posible afirmar mediante los resultados que la curva de extracción acumulada de un sustrato que tiene una amplia distribución de tamaño de partícula no está bien representada por la extracción de una muestra de tamaño único que tiene el mismo diámetro medio de Sauter. Sin embargo, la transferencia de masa dentro de las muestras de semillas oleaginosas peletizadas puede explicarse por un factor microestructural único independiente del tamaño de partícula ($F_{\rm m}=D_{12}/D_{\rm e}$). Además, y de acuerdo con la validación del modelo para las diferentes distribuciones de tamaño generadas, se pudo observar que los gráficos de extracción de sustratos con la misma medida de tendencia central (diámetro medio de Sauter) cambiaron dependiendo de la distribución del tamaño de partícula.

Por otra parte, y en relación a la estratificación que pudiese ocurrir dentro del extractor en un lecho empacado, es posible explicar a través de la literatura y de manera experimental simplificada que este fenómeno sí podría tener una influencia negativa en la velocidad y rendimiento de las extracciones con CO₂ supercrítico cuando no se conoce con exactitud la forma de estratificación del lecho, puesto que si se logra obtener una estratificación inversa en el lecho empacado, se podría disminuir considerablemente el efecto negativo de dicho fenómeno en las tasas de rendimiento de la extracción. En este sentido, los trabajos futuros entorno a este tema deben centrarse en incorporar al modelo particularidades tales como el que pudiese existir estratificación dentro del lecho empacado, con la finalidad de evidenciar si el efecto de la distribución de tamaño de partícula se ve incrementado o disminuido. Para esto, sería relevante en primera instancia simular de acuerdo al modelo generado, dicha particularidad y apreciar si las curvas de rendimiento acumuladas se ven modificadas, cuando ocurre estratificación

directa o inversa en comparación con una mezcla homogénea. Si esto ocurre, el paso posterior radicaría en realizar los experimentos a nivel laboratorio, y de esta forma incorporar dicha particularidad. Finalmente, esto sería el puntapié inicial para generar un modelo robusto que no sólo incluya un sustrato polidisperso sino también otras condiciones no ideales tales como estratificación en el lecho, variación de temperatura dentro del extractor en posiciones radiales y axiales, y el cálculo de las propiedades del CO₂ que cambian a lo largo del extractor.

NOMENCLATURA

Letras latinas

Parámetro isoterma
Parámetro isoterma
Área específica (1/m)
Concentración de aceite en CO ₂ (kg aceite/kg CO ₂)
Concentración de equilibrio (kg aceite/kg CO ₂)
Concentración inicial CO ₂ (kg aceite/kg CO ₂)
Concentración inicial sólido (kg aceite/kg masa cargada)
Concentración de aceite en sólido (kg aceite/kg masa seca)
Concentración inicial sólido luego extracción estática
(kg aceite/kg masa seca)
Solubilidad de aceite en CO ₂ (kg aceite/kg CO ₂)
Diámetro extractor (m ²)
Difusividad binaria (m²/s)
Difusividad efectiva (m ² /s)
Diámetro de partícula (mm)
Factor microestructural
Flujo másico de CO ₂ (kg CO ₂ /s)
Humedad en base seca
Altura extractor (cm)
Flujo superficial de soluto desde la fase sólida a la fluida (kg/m^3s)
Coeficiente de partición ()
Coeficiente de película (m s ⁻¹)
Coeficiente global de transferencia de masa ()
Largo extractor (m)

M Número de tamaños de partícula

n Parámetro isoterma

 $m_{\rm H_2{\it O}}$ Masa de agua (kg)

M_s Masa seca (kg)

 M_{total} Masa cargada (kg)

Q Flujo volumétrico de CO_2 (m³/s)

t Tiempo (s)

U Velocidad superficial CO_2 (m/s)

u Velocidad intersticial CO₂ (m/s)

W Humedad (kg agua/kg masa seca)

Y Rendimiento (kg aceite/kg masa seca)

Y_o Rendimiento inicial (kg aceite/kg masa seca)

z Largo nodo en lecho (m)

Letras griegas

λ Factor de forma ()

ρ Densidad (g/cm³)

ε Porosidad del lecho ()

μ Viscosidad (Pa*s)

 ω Fracción másica de cada tipo de partícula

Subíndice

b Aparente

e Intrapartícula

f Fluido

i Interpartícula

i Subíndice de cada tamaño de partícula

p Partícula

pe Partícula equivalente

s Sólido

s Superficial

sat Saturación

v Volumen

w Pared del extractor

REFERENCIAS

Araus, K., Uquiche, E., & del Valle, J. M. (2009). Matrix effects in supercritical CO₂ extraction of essential oils from plant material. *Journal of Food Engineering*, 92(4), 438-447.

Azzalini, A. (2013). The skew-normal and related families Cambridge University Press.

Benyahia, F., & O'Neill, K. (2005). Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes. Particulate Science and Technology, 23(2), 169-177.

Boutin, O., & Badens, E. (2009). Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO₂: Experimental design and products quality. Journal of Food Engineering, 92(4), 396-402.

Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: Technology and application to food processing. Journal of Food Engineering, 67(1-2), 21-33.

Brunner, G. (1994). Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes Springer Science & Business Media.

del Valle, J., & Aguilera, J. (1999). Revision: Extracción con CO₂ a alta presión. fundamentos y aplicaciones en la industria de alimentos/Review: High pressure CO₂ extraction. fundamentals and applications in the food industry. Food Science and Technology International, 5(1), 1-24.

del VALLE, J. M., & AGUILERA, J. M. (1989). Effects of substrate densification and CO₂ conditions on supercritical extraction of mushroom oleoresins. Journal of Food Science, 54(1), 135-141.

- del Valle, J. M., & de La Fuente, Juan C. (2006). Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 46(2), 131-160.
- del Valle, J., Napolitano, P., & Fuentes, N. (2000). Estimation of relevant mass transfer parameters for the extraction of packed substrate beds using supercritical fluids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39(12), 4720-4728.
- del Valle, J. M. (2015). Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application. The Journal of Supercritical Fluids, 96, 180-199.
- del Valle, J. M., Germain, J. C., Uquiche, E., Zetzl, C., & Brunner, G. (2006). Microstructural effects on internal mass transfer of lipids in prepressed and flaked vegetable substrates. The Journal of Supercritical Fluids, 37(2), 178-190.
- del Valle, J. M., Jiménez, M., Napolitano, P., Zetzl, C., & Brunner, G. (2003). Supercritical carbon dioxide extraction of pelletized jalapeño peppers. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83(6), 550-556.
- del Valle, J. M., Juan, C., & Cardarelli, D. A. (2005). Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in latin america. Journal of Food Engineering, 67(1-2), 35-57.
- del Valle, J. M., Juan, C., & Uquiche, E. (2012). A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO₂. The Journal of Supercritical Fluids, 67, 60-70.

del Valle, J. M., & Uquiche, E. L. (2002). Particle size effects on supercritical CO₂ extraction of oil-containing seeds. Journal of the American Oil Chemists' Society, 79(12), 1261-1266.

del Valle, J. M., & Urrego, F. A. (2012). Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO₂ extractions. A hypothesis paper. The Journal of Supercritical Fluids, 66, 157-175.

Döker, O., Salgin, U., Yildiz, N., Aydoğmuş, M., & Çalimli, A. (2010). Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling. Journal of Food Engineering, 97(3), 360-366.

Eggers, R. (1996). Supercritical fluid extraction (SFE) of oilseeds/lipids in natural products. Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, 35-64.

Eggers, R., Sievers, U., & Stein, W. (1985). High pressure extraction of oil seed. Journal of the American Oil Chemists' Society, 62(8), 1222-1230.

Egorov, A., Mazo, A., & Maksudov, R. (2010). Extraction from a polydisperse granular layer of milled oilseeds with supercritical carbon dioxide. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 44(5), 642-650.

Fattori, M., Bulley, N., & Meisen, A. (1988). Carbon dioxide extraction of canola seed: Oil solubility and effect of seed treatment. Journal of the American Oil Chemists' Society, 65(6), 968-974.

Fiori, L. (2007). Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling. The Journal of Supercritical Fluids, 43(1), 43-54.

Fiori, L., Basso, D., & Costa, P. (2008). Seed oil supercritical extraction: Particle size distribution of the milled seeds and modeling. The Journal of Supercritical Fluids, 47(2), 174-181.

Fiori, L. (2009). Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation. The Journal of Supercritical Fluids, 50(3), 218-224.

Fiori, L., Basso, D., & Costa, P. (2009). Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the 'broken and intact cells' and the 'shrinking-core'models. The Journal of Supercritical Fluids, 48(2), 131-138.

Fornari, T., Vicente, G., Vázquez, E., García-Risco, M. R., & Reglero, G. (2012). Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction. Journal of Chromatography A, 1250, 34-48.

Funazukuri, T., Toriumi, M., Yui, K., Kong, C. Y., & Kagei, S. (2009). Predictive correlation for binary diffusion coefficients of lipids in supercritical carbon dioxide. IX International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF 2009), Arcachon, France,

Goto, M., Roy, B. C., & Hirose, T. (1996). Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. The Journal of Supercritical Fluids, 9(2), 128-133.

Hallberg, W., Jekat, H., Schutz, E., Stork, K., & Vollbrecht, H. (1989). Method of Extracting Hop Pellets with Liquified Carbon Dioxide. U.S. Patent No 4,828, 9 de mayo 1989.

King, M., Bott, T., Barr, M., Mahmud, R., & Sanders, N. (1987). Equilibrium and rate data for the extraction of lipids using compressed carbon dioxide. Separation Science and Technology, 22(2-3), 1103-1120.

King, M., & Catchpole, O. (1993). Physico-chemical data required for the design of near-critical fluid extraction process. Extraction of natural products using near-critical solvents (pp. 184-231) Springer.

Lemmon, E., Huber, M., & McLinden, M. (2013). REFPROP: Reference fluid thermodynamic and transport properties, NIST standard reference database 23, version 9.1, standard reference data program.

Marrone, C., Poletto, M., Reverchon, E., & Stassi, A. (1998). Almond oil extraction by supercritical CO2: Experiments and modelling. Chemical Engineering Science, 53(21), 3711-3718.

Martines, E., & Lira, L. (2010). Análisis y aplicación de las expresiones del contenido de humedad en sólidos. Simposio De Metrología, pp. 27-29.

Mauguet, M., Montillet, A., & Comiti, J. (2005). Macrostructural characterization of granular activated carbon beds. Journal of Materials Science, 40(3), 747-755.

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). Unit operations of chemical engineering McGraw-Hill New York.

Montillet, A., & Le Coq, L. (2001). Characteristics of fixed beds packed with anisotropic particles—use of image analysis. Powder Technology, 121(2-3), 138-148.

Oliveira, E. L., Silvestre, A. J., & Silva, C. M. (2011). Review of kinetic models for supercritical fluid extraction. Chemical Engineering Research and Design, 89(7), 1104-1117.

Oliveira, R., Rodrigues, M. F., & Bernardo-Gil, M. G. (2002). Characterization and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 79(3), 225-230.

Pederssetti, M. M., Palú, F., Da Silva, E. A., Rohling, J. H., Cardozo-Filho, L., & Dariva, C. (2011). Extraction of canola seed (brassica napus) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. Journal of Food Engineering, 102(2), 189-196.

Pota, A. A., & Mathews, A. P. (1999). Effects of particle stratification on fixed bed absorber performance. Journal of Environmental Engineering, 125(8), 705-711.

Puiggené, J., Larrayoz, M., & Recasens, F. (1997). Free liquid-to-supercritical fluid mass transfer in packed beds. Chemical Engineering Science, 52(2), 195-212.

Reverchon, E., Kaziunas, A., & Marrone, C. (2000). Supercritical CO2 extraction of hiprose seed oil: Experiments and mathematical modelling. Chemical Engineering Science, 55(12), 2195-2201.

Reverchon, E., & Marrone, C. (2001). Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils. The Journal of Supercritical Fluids, 19(2), 161-175.

Reverchon, E., & De Marco, I. (2006). Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. The Journal of Supercritical Fluids, 38(2), 146-166.

Salgın, U., Döker, O., & Çalımlı, A. (2006). Extraction of sunflower oil with supercritical CO2: Experiments and modeling. The Journal of Supercritical Fluids, 38(3), 326-331.

Salgin, U., & Korkmaz, H. (2011). A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed. The Journal of Supercritical Fluids, 58(2), 239-248.

Salgin, U., & Salgin, S. (2013). Effect of main process parameters on extraction of pine kernel lipid using supercritical green solvents: Solubility models and lipid profiles. The Journal of Supercritical Fluids, 73, 18-27.

Shi, J., Mittal, G., Kim, E., & Xue, S. J. (2007). Solubility of carotenoids in supercritical CO₂. Food Reviews International, 23(4), 341-371.

Shpirt, E., & Alben, K. (1986). Changes in particle size distributions on a fixed bed of granular activated carbon. Water Science and Technology, 18(1), 31-42.

Sovova, H., Kucera, J., & Jez, J. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical carbon dioxide—II extraction of grape oil. Chemical Engineering Science, 49, 415-420.

Sovová, H. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. modelling of extraction curves. Chemical Engineering Science, 49(3), 409-414.

Sovová, H. (2005). Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. The Journal of Supercritical Fluids, 33(1), 35-52.

Sovová, H. (2012). Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. The Journal of Supercritical Fluids, 66, 73-79.

Sovova, H., Zarevucka, M., Vacek, M., & Stránský, K. (2001). Solubility of two vegetable oils in supercritical CO2. The Journal of Supercritical Fluids, 20(1), 15-28.

Stahl, E., Schuetz, E., & Mangold, H. K. (1980). Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 28(6), 1153-1157.

Thadani, M., & Peebles, F. (1966). Variation of local void fraction in randomly packed beds of equal spheres. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 5(3), 265-268.

Uquiche, E., del Valle, J. M., & Ortiz, J. (2004). Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (capsicum annuum L.) oleoresin. Journal of Food Engineering, 65(1), 55-66.

Urrego, F. A., Núñez, G. A., Donaire, Y. D., & del Valle, J. M. (2015). Equilibrium partition of rapeseed oil between supercritical CO₂ and prepressed rapeseed. The Journal of Supercritical Fluids, 102, 80-91.

Wan, P. J., & Wakelyn, P. J. (1997). Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils The American Oil Chemists Society, Champaing, IL.

Zacchi, P., Pietsch, A., Voges, S., Ambrogi, A., Eggers, R., & Jaeger, P. (2006). Concepts of phase separation in supercritical processing. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 45(9), 728-733.

ANEXOS

Anexo 1: Fotografías del Equipo de Extracción utilizado

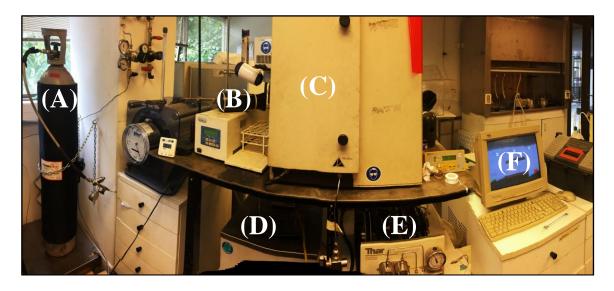


Figura A1-1. Fotografía panorámica del Equipo de Extracción. (A) Cilindro, (B) BPR (*Back Pressure Regulator*), (C) Horno de convección, (D) Termorregulador, (E) Bomba, (F) Computador con *Screening*.



Figura A1-2. Extractor puesto en el horno y conectado para ser comenzar la extracción (A) Horno de convección, (B) Extractor de 200 cm³.

Anexo 2: Dimensiones y forma del extractor

En la Figura A2-1 se puede apreciar una representación del extractor utilizado. Es de forma cilíndrica y tiene como dimensiones, altura (H) de 20 cm y diámetro interior (D) de 5 cm.

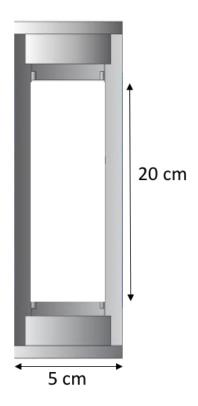


Figura A2-1. Extractor de 200 cm³.

Anexo 3: Sustrato utilizado en las extracciones

En las Figuras A3-1 y A3-3 se pueden apreciar las semillas de arándano rojo utilizadas para las extracciones en el laboratorio. La Figura A4-1 muestra las semilla original, mientras que la Figura A3-2 muestra el equipo para realizar la peletización y obtener los dos tamaños de pellets fabricados (Fig. A3-3).



Figura A3-1. Semillas de arándano rojo.



Figura A3-2. Peletizador "PP85 pellet mil" (PelletPros®, Dubuque, IO), tipo D plano con aberturas de troquel intercambiables para obtener dos tamaños de diámetro de partícula distintos.



Figura A3-3. Pellets de semilla de arándano rojo de h=d=4 mm y h=d=2 mm respectivamente.

Anexo 4: Muestras obtenidas en las extracciones

La Figura A4-1 muestra el aceite de arándano rojo obtenido a través de la extracción (3.5 horas) con CO_2 supercrítico a 30 MPa y 40°C para partículas pequeñas peletizadas de h=d=2 mm.



Figura A4-1. Recuperación del extracto (aceite de arándano rojo).



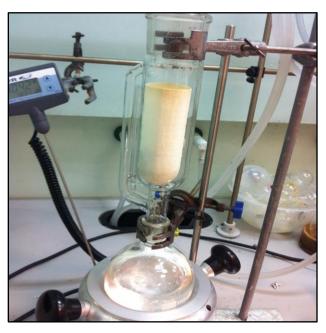


Figura A5-1. Soxhlet utilizando hexano como solvente, para obtener el contenido total y residual de aceite.



Figura A5-2. Horno convectivo utilizado a 105°C, para secar la muestra por 72 horas, con la finalidad de calcular humedad del sustrato y humedad del sustrato residual.



Figura A5-3. Picnómetro de gas Quantacromo Ultrapyc 1200e (Boynton Beach, FL) usando nitrógeno puro 99,9% de Air Liquide, para la obtención de densidad real (ρ_s) .

Anexo 6: Zonas de una curva de extracción típica

La Figura A6-1 muestra las principales zonas de una curva de extracción típica. En la zona I se puede apreciar $C_{\rm fo}$ la cual representa la solubilidad "aparente". La zona II es la transición entre la solubilidad y los dominios de transferencia de masa y la zona III representa el dominio de la transferencia de masa donde las líneas segmentadas $C_{\rm s0}$ representan el contenido de soluto inicial "aparente".

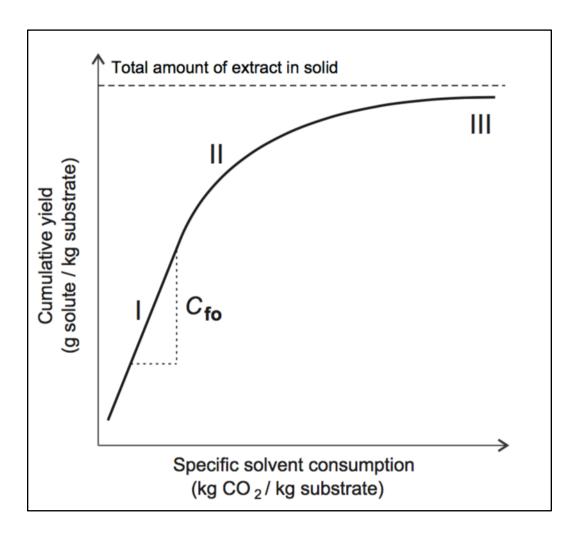


Figura A6-1. Curva experimental típica en una extracción con CO₂ supercrítico (del Valle & Urrego, 2012).