



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VERACRUZ

ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN  
SISTEMAS EXTRACTIVOS SOLIDO-FLUIDO SUPERCRÍTICOS POR  
METODOLOGÍA DE PROBLEMA INVERSO

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA BIOQUÍMICA**

PRESENTA:

**IBQ. EDGAR JULIÁN CORTÉS AVENDAÑO**

ASESORES:

**Dr. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA ALVARADO**

**Dr. MARCO ANTONIO SALGADO CERVANTES**

**Dr. ANDRÉS ANTONIO ACOSTA OSORIO**

H. VERACRUZ, VERACRUZ

2018

## LISTA DE SIMBOLOS

$a_{\beta\gamma}$  Superficie específica de contacto fluido-sólido  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

$D_{A\beta}$  Difusividad efectiva en la fase sólida  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$\rho_\gamma$  Densidad del fluido supercrítico  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$G_\gamma$  Flujo másico del fluido supercrítico  $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

$k_{c\gamma}$  Coeficiente de transferencia de masa  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

$K_{eq}$  Constante de equilibrio entre en las fases

$V_j$  Volumen de la columna de extracción  $\text{m}^3$

$l$  Tamaño característico de la partícula  $\text{m}$

$X_{\beta j}$  Concentración en la fase sólida  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$X_{\beta ji}$  Concentración inicial en la fase sólida  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$X_{\gamma j}$  Concentración en la fase supercrítica  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$X_{\gamma ji}$  Concentración inicial en la fase supercrítica  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$\varepsilon$  Fracción de espacios libres en la columna de extracción

$Var$  Varianza

$Cov$  Covarianza

$SSE$  Suma de cuadrados del error (Square Sum Error)

$\nu$  grados de libertad

## RESUMEN.

La extracción con fluidos supercríticos se ha modelado mecanísticamente con una gran diversidad de modelos diferentes que comparten los mismos principios termodinámicos. Su aplicación requiere conocer las propiedades termodinámicas (transferencia de masa y equilibrio) del sistema. La evaluación experimental de los diagramas de fases de solutos en medios supercríticos es un problema complejo no resuelto para la mayoría de los solutos de interés. Una forma práctica y accesible experimentalmente para la evaluación de las propiedades es el procedimiento de ingeniería inversa a partir de datos de proceso y un modelo mecanístico. Por lo tanto, el objetivo general del trabajo es estimar las propiedades termodinámicas del sistema de extracción sólido-fluido supercríticos por ingeniería inversa. Para alcanzar los objetivos se obtuvo un modelo mecanístico generalizado para la extracción sólido-fluido supercríticos; se realizaron simulaciones del proceso con datos de literatura; se simularon datos experimentales con el método Montecarlo para plantear un diseño de experimentos adecuado; y, se estimaron por regresión no-lineal y validaron estadísticamente las propiedades termodinámicas. El modelo generalizado está formado por  $2N+1$  ODEs (balances de masa en la fase supercrítica y en el sólido en cada unidad de transferencia y a la salida de la columna), junto con ecuaciones de continuidad del flux y equilibrio en la interface. En los modelos se incluyó el uso de factores geométricos y topológicos para generalizar el tamaño y forma de las partículas. De la literatura se simuló un proceso de extracción de aceite a partir de hojas de poleo y se observó que el modelo obtenido se ajusta a los datos experimentales de la literatura. Para el planteamiento del diseño de experimentos se simularon cinéticas de extracción supercríticas con diferentes variables (fracción de espacios libres, volumen y flujo), se concluyó que es más factible trabajar a diferentes flujos (0.5 y 2.3 kg/h). Se volvió a simular el proceso de extracción anterior empleando el método de Montecarlo. Con los datos obtenidos se estimaron los parámetros termodinámicos ( $D_{A\beta}, k_{cy}, K_{eq}$ ) y aplicando el método de problema inverso a partir de las cinéticas de extracción simuladas. Para conocer si el modelo fue estadísticamente correcto, se realizó un análisis estadístico por regresión no-lineal y se observó que los valores inversos de la matriz de la varianza eran menores a los valores estimados ( $D_{A\beta}, K_{eq}$ ), por lo tanto, los valores estimados estadísticamente son discernidos.

## ABSTRACT.

The extraction with supercritical fluids has been modeled mechanistically with all diversity of different models that share the same thermodynamics principles. Its application requires knowing the thermodynamics properties of the system (mass transference and equilibrium). The experimental evaluation of diagrams of solute phases in supercritical media is a complex problem not solved for the most of the interest solutes. One practical and accesible experimental form for the evaluation of the properties was the reverse engineering from process data and mechanical model. Thus, the objective of this work was the estimation of the thermodynamics properties of the extraction system solid-supercritical fluids; process simulations were made with data from literature, experimental data were simulated with Montecarlo method to propose an adequate design of experiments And the termodinamycs properties were estimated and validated statistically by no-linear regression. The generalized model was formed by 2 N+1 ODEs (mass balance in the supercritical phase and the solid in each transfer unit and at the exit of the extraction column), along with equations of continuity of flux and equilibrium in the interface. The model included the use of geometric and topological factors to generalize the size and the shape of the particles. From the literatura a process of oil extraction from pennyroyal leaves was simulated and it was observed that the obtained model fits at the experimental data of the literature. For the experimental design, supercritical extraction kinetics were simulated with different variables (free spaces fraction, volume and flow) and it was concluded that it is more factible to work at different flows (0.5 and 2.3 kg / h). The previous extraction process was simulated again using the Montecarlo method. With the obtained data of Montecarlo method, the thermodynamic parameters termodinámicos ( $D_{A\beta}, k_{cy}, K_{eq}$ ) were estimated applying reverse problem method from the simulated extraction kinetics. To know if the model was statistically correct, statistical analysis was performed by non-linear regression and it was observed that the inverse values of the variance matrix were lower than the estimated values ( $D_{A\beta}, K_{eq}$ ), therefore, the estimated statistically discerned values.

## Contenido

<b>Contenido</b> .....	i
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	ii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	iii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. Antecedentes</b> .....	9
2.1 Modelos mecanicistas en procesos de extracción con fluidos supercríticos.....	9
2.2 Constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ).....	25
2.3 Factores geométricos y topológicos.....	26
<b>3. Síntesis de Antecedentes</b> .....	28
<b>4. Hipótesis</b> .....	29
<b>5. Objetivos</b> .....	30
5.1 Objetivo General.....	30
5.2 Objetivos Específicos.....	30
<b>6. Metodología</b> .....	31
<b>7. Resultados</b> .....	36
7.1 Construcción del modelo.....	36
7.2 Simulación de del proceso.....	38
7.3 Simulación de procesos de literatura.....	40
7.4 Planteamiento y selección del diseño de experimentos.....	47
7.5 Simulación del proceso de extracción fluidos supercríticos usando el método de Montecarlo.....	49
7.6 Estimación de los parámetros termodinámicos ( $D_{A\beta}$ , $k_{c\gamma}$ y $K_{eq}$ ).....	51

<b>8. Conclusiones.</b> .....	59
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.</b> .....	60
<b>10. APENDICES.</b> .....	64
<b>APENDICE A.</b> .....	64

## LISTA DE TABLAS.

<b>TABLA 1-1</b> Propiedades de gases, líquidos y fluido supercrítico. ....	2
<b>TABLA 1-2</b> Selección de solventes para procesos de extracción supercrítica. ....	3
<b>TABLA 7-1.</b> Valores reportados por Goto et al. (1993) en extracción de aceite de pimienta por fluidos supercríticos. ....	41
<b>TABLA 7-2.</b> Valores reportados por Reverchon, E. (1996) para la extracción de aceite de salvia. ....	42
<b>TABLA 7-3.</b> Valores reportados por Marrone et al. (1998) extracción de aceite a partir de almendras. ....	44
<b>TABLA 7-4</b> Valores reportados por Reis-Vasco et al. (1999) en la extracción de aceite a partir de hojas de poleo. ....	45
<b>TABLA 7-5</b> Valores reportados por Reis-Vasco et al. (1999) en la extracción de aceite a partir de hojas de poleo. ....	49
<b>TABLA 7-6</b> Datos para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa a partir de condicientes reportadas por Reis-Vasco et al., (1999). ....	54
<b>TABLA 7-7</b> Valores recalculados y valores reportados por Reis-Vasco et al., (1999) en la extracción de aceite a partir de hojas de poleo. ....	55
<b>TABLA 10-1</b> Valores de diferentes variables en condiciones supercríticas. ....	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.1</b> Diagrama de fases del agua pura. Fuente: Rojas-Rosas, 2001.....	1
<b>FIGURA 1.2</b> Esquema del proceso de extracción supercrítica y partes del equipo de extracción supercrítica. Fuente: Rojas-Rosas, 2001.....	4
<b>FIGURA 1.3</b> Esquema del proceso de difusión molecular. Fuente: Geankoplis, C.J, 2011).....	6
<b>FIGURA 1.4</b> Transferencia de masa en gases. Fuente: Cengel, Y. & Boles, M., 2011....	7
<b>FIGURA 2.1</b> Esquema de la unidad de proceso de extracción sólido-fluido supercrítico del modelo Rojas-Rosas (2001).....	24
<b>FIGURA 7.1</b> Comportamiento del proceso de extracción con respecto a la variación de la concentración del soluto en el sólido con respecto al tiempo (h). En unidades de transferencia idealmente mezcladas. ....	38
<b>FIGURA 7.2</b> Comportamiento del proceso de extracción con respecto a la variación de la concentración en el soluto en el fluido supercrítico con respecto al tiempo (h). En unidades de transferencia idealmente mezcladas.....	39
<b>FIGURA 7.3</b> Comportamiento de la cinética de extracción de la variación del rendimiento del proceso respecto al tiempo (h).....	40
<b>FIGURA 7.4</b> Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Goto et al. (1993) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h). ....	41
<b>FIGURA 7.5</b> Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Reverchon. (1996) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h). ....	43
<b>FIGURA 7.6</b> Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Marrone et al. (1998) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h). ....	44

<b>FIGURA 7.7</b> Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Reis-Vasco et al. (1999) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h). .....	46
<b>FIGURA 7.8</b> Comparación de cinéticas de extracción de la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h), a diferentes fracciones de espacios libres del lecho en la columna de extracción.....	47
<b>FIGURA 7.9</b> Comparación de cinéticas de extracción de la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h), a diferentes volúmenes de columna de extracción.....	48
<b>FIGURA 7.10</b> Comparación de cinéticas de extracción de la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h), a diferentes flujos máscicos.....	48
<b>FIGURA 7.11</b> Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 0.5 kg/h, en una cinética de extracción de la variación del rendimiento respecto al tiempo (h). .....	50
<b>FIGURA 7.12</b> Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 2.3 kg/h, en una cinética de extracción de a variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).....	50
<b>FIGURA 7.13</b> Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 0.5 kg/h, en una cinética de extracción de la variación del rendimiento respecto al tiempo (h). .....	55
<b>FIGURA 7.14</b> Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 2.3 kg/h, en una cinética de extracción de la variación del rendimiento respecto al tiempo (h). .....	56
<b>FIGURA 7.15</b> Comparación de datos pseudo experimentales para 0.5 kg/h y ajuste del modelo con los parámetros estimados, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h). .....	57
<b>FIGURA 7.16</b> Comparación de datos pseudo experimentales para 0.5 kg/h y ajuste del modelo con los parámetros estimados, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h). .....	57

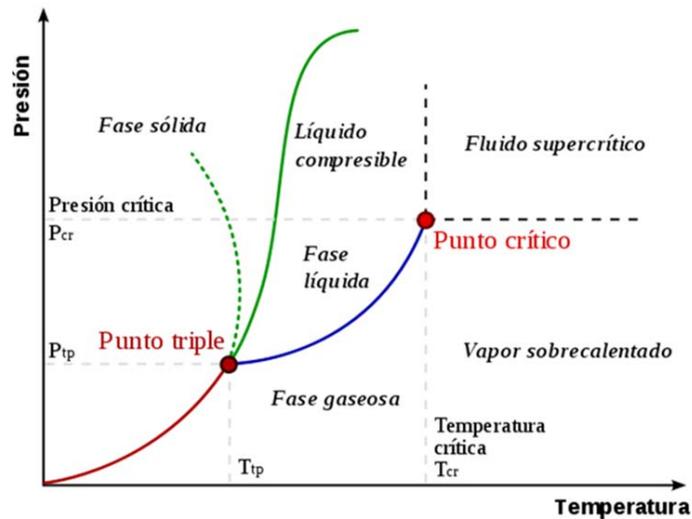
**FIGURA 7.17** Comportamiento del proceso de extracción con un flujo 0.5 kg/h, con respecto a la variación de la concentración del soluto en el sólido con respecto al tiempo (h). En unidades de transferencia idealmente mezcladas.....58

## 1. INTRODUCCIÓN.

Las propiedades de los fluidos supercríticos han sido aplicadas en las últimas décadas como una alternativa a los métodos de separación convencionales en la industria química, de alimentos, farmacéutica, bioquímica y en problemas ambientales. A pesar de que algunos procesos de extracción que utilizan fluidos supercríticos han sido investigados, solo cierto número de ellos han sido modelados matemáticamente debido a la falta de datos de equilibrio y de las propiedades de transferencia de masa (Marrone *et al.*, 1998). La modelación de cualquier proceso es crucial no solo para representarlo, sino para también poder explicar los datos observados experimentalmente y predecir la conducta del proceso en condiciones diferentes.

### Fluidos supercríticos.

Un Fluido Supercrítico (FSC) es cualquier compuesto que se encuentre en condiciones termodinámicas de presión y temperatura superiores a su punto crítico ( $P_c$  y  $T_c$ ) (FIGURA 1.1) (Del Valle & Aguilera, 1999).



**FIGURA 1.1** Diagrama de fases del agua pura. Fuente: Rojas-Rosas, 2001.

Un fluido supercrítico exhibe propiedades supercríticas intermedias entre líquido y gas, lo cual mejora sus propiedades como solvente. Su densidad relativamente alta le confiere la característica de solvente, mientras que un incremento en difusión, así como una disminución en la viscosidad le proveen un poder de fluidez dentro de una matriz porosa, como puede ser el

caso de un alimento. Estas propiedades originan un incremento en la velocidad de transferencia de masa de solutos dentro de fluidos supercríticos (Rizvi *et al.*, 1986; Aki & Abraham, 1999).

La extracción con fluidos supercríticos es especialmente útil en la separación de compuestos del alto punto de ebullición y termicamente inestables.

Como el poder disolvente es directamente proporcional a la densidad. Los fluidos supercríticos son compresibles, especialmente cerca del punto crítico, exhiben variaciones muy pronunciadas en la solubilidad según las condiciones de extracción. Esta característica convierte a los fluidos supercríticos en solventes muy fáciles de utilizar y los diferencia de solventes convencionales, que requieren cambios drásticos de temperatura o el uso de otros solventes para aumentar su capacidad de extracción (Rojas-Rosas, 2001).

**TABLA 1-1** Propiedades de gases, líquidos y fluidos supercrítico.

<b>Estado del fluido</b>	<b>Densidad (<math>\rho</math>)</b> ( $g \cdot cm^{-3}$ )	<b>Difusividad (<math>D_{A\beta}</math>)</b> ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	<b>Viscosidad (<math>\mu</math>)</b> ( $g \cdot s \cdot cm^{-1}$ )
Gas P= 1 atm T= 15-30°C	0,6 – 2,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,1 – 0,4	1 – 3 x 10 <sup>-4</sup>
Líquido P= 1 atm T=15-30°C	0,6 - 1,6	0,2 – 2,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,2 – 3,0 x 10 <sup>-2</sup>
<b>Fluido supercrítico</b>			
<b>P= P<sub>c</sub> T= T<sub>c</sub></b>	0,2 – 0,5	0,7 x 10 <sup>-3</sup>	1 – 3 x 10 <sup>-4</sup>
<b>P= 4 P<sub>c</sub> T= T<sub>c</sub></b>	0,4 - 0,9	0,2 x 10 <sup>-3</sup>	<sup>3</sup> – 9 x 10 <sup>-4</sup>

Fuente: Del Valle & Aguilera J.M, 1999.

### **Solventes utilizados en procesos de extracción supercrítica.**

Algunos de los solventes supercríticos usados en procesos de extracción son presentados en la Tabla 1.2. Estos solventes cubren un intervalo amplio de temperaturas críticas. Entre todos ellos el dióxido de carbono CO<sub>2</sub> el cual no es tóxico, es no inflamable, no es corrosivo, disponible, relativamente económico y su temperatura crítica (304.2 K) moderada lo convierten en el solvente supercrítico ideal en aplicaciones en alimentos. Otros solventes supercríticos de interés en la industria de los alimentos y en el procesamiento de biomateriales son el etano, etileno y algunos hidrocarburos halogenados, debido a sus bajas temperaturas

críticas, poder de disolución y en el último de los casos son químicamente inertes (Rojas-Rosas, 2001).

**TABLA 1-2** Selección de solventes para procesos de extracción supercrítica.

<b>Solvente</b>	<b>Temperatura Crítica <math>T_c</math> (K)</b>	<b>Presión Crítica <math>P_c</math> (atm)</b>	<b>Densidad Crítica <math>\rho_c</math> (<math>g \cdot cm^{-3}</math>)</b>
Eteno	283,1	50,5	0,200
Trifluoruro metano	299,1	46,9	0,520
Clotrifluoruro metano	302,0	39,0	0,580
Dióxido de carbono	304,2	72,9	0,470
Etano	305,4	48,2	0,200
Dióxido de nitrógeno	309,7	71,7	0,460
Hexafluoruro de azufre	318,8	37,7	0,730
Propeno	365,1	45,4	0,220
n-Propano	370,0	42,4	0,220

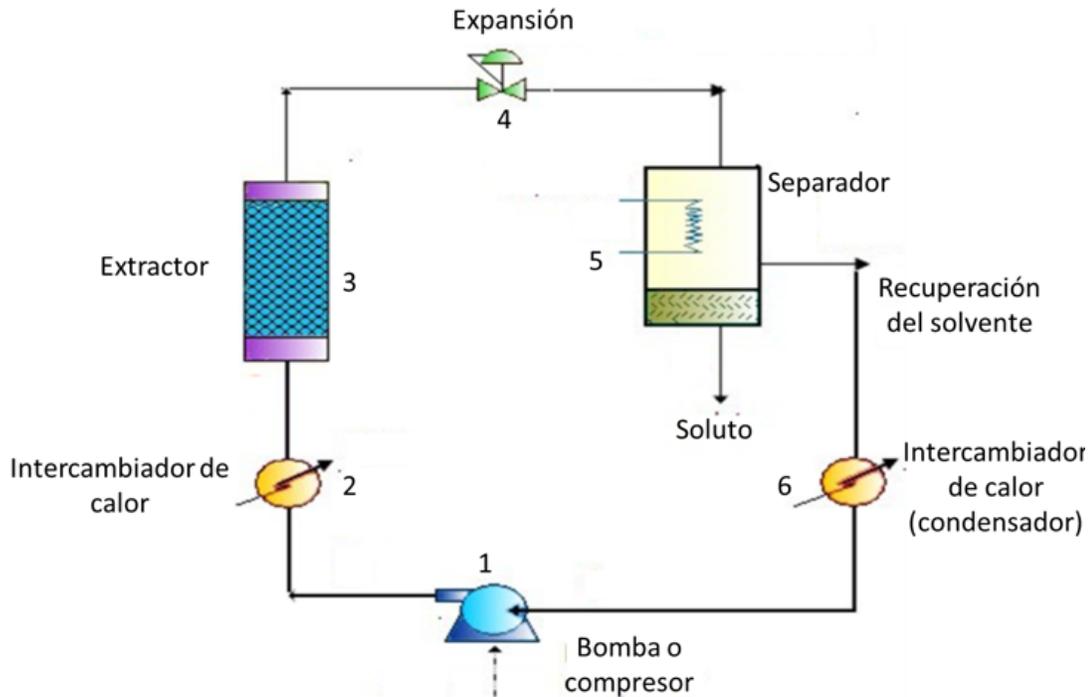
Fuente: Del Valle & Aguilera J.M, 1999.

Cabe resaltar que con pequeños cambios en la temperatura y la presión en la zona crítica provocan grandes cambio en la densidad del disolvente y de este modo en su poder disolvente.

### **Descripción del proceso de extracción con fluidos supercríticos.**

En la FIGURA 1.2 se representa una unidad de extracción con fluidos supercríticos, en ella el material que contiene el producto de interés se carga dentro del extractor, una corriente de fluido en forma líquida es presurizada por un compresor, hasta una presión requerida por encima de su punto crítico, seguido de una etapa de calentamiento. El fluido en condiciones supercríticas se hace pasar a través del extractor, disolviendo el componente a extraer. La solubilidad del soluto en el fluido depende de la presión y temperatura. Una vez saturado el fluido con el soluto, deja la columna de extracción. Para lograr la separación, se requiere una etapa de expansión llevada a cabo por la reducción de presión y por el ajuste de la temperatura para lograr la precipitación de las partículas del extracto dentro de una unidad de separación. El fluido deja la unidad de separación, si la operación por la parte superior del separador y fluye a un próximo tanque de separación, si la operación se lleva a manera de una operación

de fraccionamiento, de lo contrario el fluido una vez que sale de la unidad de separación es licuado en un condensador y es re-presurizado para ser recirculado en el proceso.



**FIGURA 1.2** Esquema del proceso de extracción supercrítica y partes del equipo de extracción supercrítica. Fuente: Rojas-Rosas, 2001.

### Transferencia de masa.

La transferencia de masa es decisiva en muchas áreas de la ciencia y la ingeniería. La transferencia de masa se puede comprobar cuando el componente de una mezcla emigra en una misma fase o de una fase a otra, a causa de la diferencia de concentración entre 2 puntos. Muchos fenómenos comunes implican una transferencia de masa, por ejemplo: el líquido de un recipiente abierto lleno de agua se evapora en el aire estacionario debido a una diferencia de concentración del vapor de agua entre la superficie del líquido y el aire que lo rodea, otro fenómeno es el de un trozo de azúcar sumergido en una taza de café se disuelve y se difunde, sin agitación, en la solución que lo rodea, entre otros. También muchos procesos de purificación se basan en una transferencia de masa como lo es el procesamiento de uranio, en donde un disolvente orgánico extrae una solución de uranio en solución, otro proceso es la

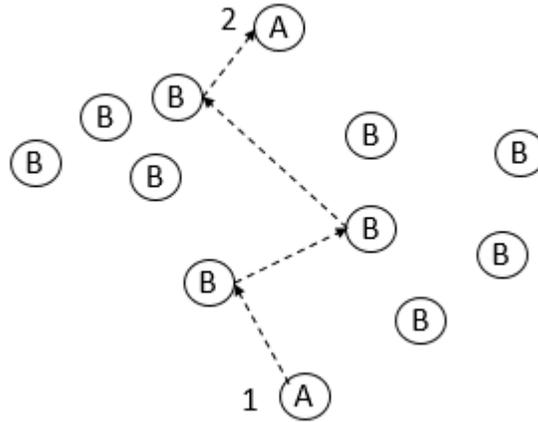
extracción del  $\text{SO}_2$  de los gases producidos en la combustión que se lleva a cabo por la absorción en una solución líquida básica.

La transferencia de masa puede considerarse de forma similar a la aplicación de la ley de conducción de Fourier a la transferencia de calor. Sin embargo, una de las diferencias importantes es que, en la transferencia molecular de masa, uno o más de los componentes se desplazan (Geankoplis, 2011).

### **Ley de Fick.**

La difusión molecular (o transporte molecular) puede definirse como la transferencia de masa (o del desplazamiento) de las moléculas individuales a través de un fluido por medio de los desplazamientos individuales y desordenados de las moléculas. Se puede imaginar a las moléculas desplazándose en línea recta y cambiando su dirección al chocar con otras, puesto que las moléculas se desplazan en trayectorias al azar, este proceso se le puede llamar con trayectoria aleatoria.

En la FIGURA 1.3 se muestra esquemáticamente el proceso de difusión molecular. Donde se muestra la trayectoria desordenada de la molécula A que puede seguir al difundirse del punto 1 al punto 2 a través de las moléculas de B. Si hay un número mayor de las moléculas de A cerca del punto 1 con respecto al punto 2, entonces, y puesto que las moléculas se difunden de manera desordenada en ambas direcciones, habrá más moléculas de A difundiendo del punto 1 al punto 2 que del punto 2 al punto 1. Así la difusión neta de A va de una región de alta concentración a otra de baja de concentración.



**FIGURA 1.3** Esquema del proceso de difusión molecular. Fuente: Geankoplis, C.J, 2011).

Tomando en cuenta la difusión molecular cuando la totalidad del fluido está inmóvil, es decir, estacionario. La difusión de las moléculas se debe a un gradiente de concentración. La ecuación general de la ley de Fick puede escribirse como sigue para una mezcla binaria de A y B.

$$J^* = -cD_{AB} \frac{dX_A}{dz} \quad (1.1)$$

Donde  $c$  es concentración total de A y B en  $kg \text{ mol}$  y  $X_A$  es la fracción mol de A en la mezcla A y B. Si  $c$  es constante, puesto que  $c_A = cX_A$ ,

$$cdX_A = d(cX_A) = dc_A \quad (1.2)$$

Sustituyendo la ecuación 1.2 en la ecuación 1.1 se obtiene la ecuación 2.43 para una concentración total constante.

$$J_{AZ}^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (1.3)$$

Esta ecuación es la de uso de más común en muchos procesos de difusión molecular (Geankoplis, 2011).

### **Transferencia de masa en líquidos.**

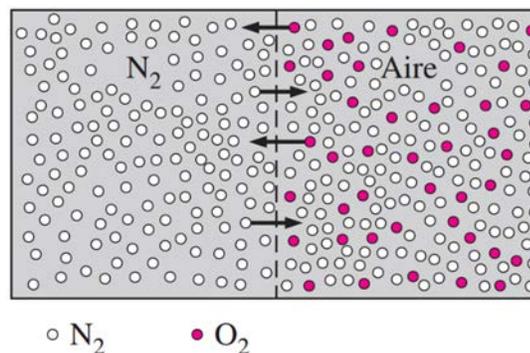
La difusión de solutos en líquidos es muy importante en procesos industriales, en especial en las operaciones de separación, como en los diferentes tipos de extracción, líquido-líquido o extracción con disolventes, en la absorción de gases y en la destilación. La difusión

en líquidos también es frecuente en la naturaleza, como en los casos de oxigenación de ríos y lagos y la difusión de sales en la sangre.

Resulta evidente que la velocidad de difusión molecular en los líquidos es mucho menor que en los gases. Las moléculas de un líquido están muy cercanas entre sí en comparación con las de un gas, por lo tanto, las moléculas del soluto A que se difunde chocarán con las moléculas del líquido B con más frecuencia y se difundirán con mayor lentitud que en los gases tomando en cuenta la FIGURA 1.3. En general el coeficiente de difusión en un gas es de un orden de magnitud  $10^5$  veces mayor que en un líquido. No obstante, el flujo específico de un gas no obedece la misma regla, pues es solo 100 veces más rápido, ya que las concentraciones en los líquidos suelen ser considerablemente más elevada que en los gases (Geankoplis, C.J, 2011).

### Transferencia de masa en gases.

Las moléculas de los gases se mueven de manera aleatoria y, por consiguiente, la probabilidad de que una molécula se mueva hacia la derecha o hacia la izquierda es la misma. Como como se muestra en la FIGURA 1.4, la mitad de las moléculas que se encuentran hacia uno de los lados de la línea punteada en cualquier momento dado se moverán hacia el otro lado.



**FIGURA 1.4** Transferencia de masa en gases. Fuente: Cengel, Y. & Boles, M., 2011.

Las moléculas que existen en una mezcla gaseosa chocan continuamente entre sí y el proceso de difusión es fuertemente influido por estas colisiones. La colisión de moléculas semejantes tiene poca consecuencia, ya que son idénticas y no hay diferencia respecto a cuál de ellas cruza cierto plano. Sin embargo, la de moléculas diferentes influye sobre la razón de

la difusión, puesto que moléculas diferentes pueden tener masas distintas y, por consiguiente, cantidades de movimiento diferentes; en consecuencia, las moléculas más pesadas dominan el proceso de difusión. Los coeficientes de difusión y, por ende, la razón de difusión de los gases depende intensamente de la temperatura, ya que ésta es una medida de la velocidad promedio de las moléculas del gas. Por lo tanto, la razón de difusión es más alta a temperaturas más elevadas.

En general, los coeficientes de difusión son los más altos en los gases y los más bajos en los sólidos. Los coeficientes de difusión de los gases son mayores que los de los líquidos en varios órdenes de magnitud (Cengel & Boles, 2009).

### **Modelamiento.**

El modelo de un proceso es una herramienta que permite describirlo y controlarlo, mejorar el diseño de equipos, minimizar costos, evitar daños a productos entre otros (Nuñez-Gómez, K, 2015). En la literatura se pueden encontrar diferentes modelos: modelos mecanísticos, modelos empíricos y modelos semi-empíricos. Que se distinguen por ser modelos basados en transferencia de masa, modelos de transferencia simultánea de masa y energía. Además del grado de complejidad estos se pueden clasificar en simplificados y detallados.

Los modelos mecanísticos describen los fenómenos termodinámicos y de transporte asociados al proceso, intentan representar matemáticamente lo que está sucediendo, por lo que su uso es más general y apropiado. En contraste, los modelos empíricos y semi-empíricos son solo válidos en condiciones específicas y presentan limitaciones, además de que requieren de ajustes de datos y análisis estadísticos.

Una de las herramientas usadas con el fin de elucidar los mecanismos que controlan el proceso de transferencia de masa, pueden tenerse en cuenta diferentes criterios, uno de ellos es el análisis adimensional de las ecuaciones y por medio de este encontrar los grupos adimensionales que serán los parámetros de referencia en el estudio del proceso.

### **Métodología de problema inverso.**

La metodología de problema inverso consiste en ejecutar secuencias nuevas e interacciones novedosas aplicadas a un modelo mecanicista general de extracción sólido-

fluido supercrítico con el fin de calcular los parámetros termodinámicos como lo son el coeficiente de transferencia de masa y la constante de equilibrio. Y a su vez que estos resultados obtenidos tengan una mayor efectividad que los acerque a los parámetros reales.

## **2. Antecedentes.**

### **2.1 Modelos mecanicistas en procesos de extracción con fluidos supercríticos.**

Para llevar a cabo la modelación de un proceso de extracción con fluidos supercríticos es necesario tener una representación adecuada de las fases de equilibrio entre el soluto y el solvente, así como el conocimiento de las propiedades de transferencia de masa para determinar las condiciones de operación, el dimensionamiento del equipo, la velocidad de flujo del solvente y en general el rendimiento de la extracción (Rizivi *et al.*, 1986). Las mezclas de materiales en condiciones supercríticas exhiben un comportamiento no ideal dificultando la correlación de datos y predicciones en las fases de equilibrio. En sí, la modelación del proceso de extracción con fluidos supercríticos hasta la fecha ha sido desarrollada sobre una fuerte base experimental (modelos empíricos) para determinar las velocidades de flujo y el rendimiento de la operación (Fullana *et al.*, 2000), considerando la estructura del material como la estructura de las células vegetales para determinar la fracción de soluto presente (Reverchon & Polleto, 1996; Marrone *et al.*, 1998) o sobre modelos semi-mecanicistas desarrollados mediante la integración de balances de masa diferencial, estos

modelos requieren información sobre el mecanismo que caracteriza el proceso de extracción y de datos sobre la relación de equilibrio, además se requieren algunos parámetros relacionados con propiedades físicas del sólido las cuales son difíciles de medir o ser calculadas, por consiguiente son ajustados por los autores para reproducir los resultados experimentales (Reverchon, 1996).

Algunos autores simplifican el sistema de ecuaciones del balance de masa diferencial del proceso para obtener una solución analítica del modelo (Reverchon & Polleto, 1996). Pero en la mayoría de los modelos dichas simplificaciones no pueden llevarse a cabo, así que una solución numérica es requerida.

Diferentes mecanismos de transferencia de masa o de equilibrio han sido hipotetizados como el paso que controla el proceso de extracción con fluidos supercríticos de esta manera para cada material se ha desarrollado un modelo donde el mecanismo de transferencia de masa es especificado.

Para este trabajo se encontraron diferentes autores que trabajan el modelamiento de extracción con fluidos en distintas áreas como lo son: Goto *et al.* (1993), Savová (1993), Reverchon (1996), Fullana *et al.*, (1999), Reis-Vasco *et al.* (1999) establecieron que difusividad dentro de la partícula era el dominante del proceso. Barna *et al.*, (1997), Marrone (1998) establecieron un mecanismo dominante es debido a la transferencia de masa interna. Perrut *et al.*, (1997), Reverchon *et al.*, (1998) determinaron que el equilibrio entre las fases es el mecanismo dominante del proceso, mientras que Romero de la Vega *et al.*, (2015) evaluó experimentalmente la fase de equilibrio y Rojas-Rosas (2001) obtuvo un modelo mecanístico general para la extracción con fluidos supercríticos.

Savová (1993) describe una situación en la que los flujos de disolventes axialmente con velocidad superficial  $U$  a través de un lecho de molido en un extractor cilíndrico. Los disolventes están libres de solutos en la entrada del extractor, y la temperatura y la presión se consideran como constantes. El lecho sólido es homogéneo con respecto, tanto el tamaño de partícula como la distribución inicial de sustancia disuelta. El soluto se deposita en células vegetales y se protege por las paredes celulares. Sin embargo, una parte de las paredes sido abierto, de modo que una parte, el soluto está directamente expuesto al disolvente. La masa del

soluto contenido inicialmente en fase sólida, Consiste en la masa de soluto fácilmente accesible y de la masa de soluto inaccesible dentro de la fase sólida partículas.

Se puede concluir que:

- a) El modelamiento de extracción de aceite vegetal está basado en las células fracturadas e intactas, considerando el contenido de aceite accesible o inaccesible.

Goto *et al.* (1993) en la extracción de aceite de menta por extracción supercrítica toma en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Las hojas menta son un sólido poroso el cual está envuelto por aceite y lípidos.
- 2) Los aceites esenciales son desorbidos de la capa externa de la hoja.
- 3) El aceite esencial que se encuentra en la superficie de las hojas son removidos por un flujo externo.

El balance de masa del fluido supercrítico es:

$$\alpha \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{C}{\tau} = (1 - \alpha)k_f a_p [C - (C_i)_{y=h}]$$

(2.1)

Donde C es la concentración del soluto,  $\tau$  es el tiempo de residencia, h es la altura de la columna,  $a_p$  es la superficie del área específica,  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de masa y  $\alpha$  es la fracción de espacios libres en la cama de extracción.

El balance de masa para el soluto en el poro es:

$$\beta \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} - (1 - \beta) \frac{\partial C_s}{\partial t}$$

(2.2)

Donde  $D_e$  es el coeficiente de difusión y  $\beta$  es la porosidad de la hoja.

Para comentar tenemos que:

- a) La tasa de extracción se analizó mediante un modelo matemático que refleja tanto el equilibrio de adsorción local del aceite esencial en la transferencia de masa lipídica.
- b) La comparación entre los datos experimentales y el modelo dio el equilibrio de adsorción constante.

Reis-Vasco *et al.* (1999) trabajo con el modelamiento matemático de la extracción de aceite esencial de aceite de poleo por extracción supercrítica. Las condiciones del proceso fueron en una columna con un volumen de 1 dm<sup>3</sup>. Los experimentos preliminares se desarrollaron con una presión de 90 a 100 bar y una temperatura de 40 a 50°C. Las mejores condiciones para la extracción fueron de 100 bar y 50°C. Los experimentos fueron desarrollados a 3 diferentes tamaños de partícula (0.3,0.5 y 0.7 mm) y 3 diferentes flujos de CO<sub>2</sub> (0.31,0.43,0.62 g/s).

Para el modelado del proceso se tuvieron en cuenta las siguientes hipótesis:

- 1) La velocidad superficial del fluido supercrítico  $u$  es constante a lo largo del extractor.
- 2) El proceso es isotérmico.
- 3) La relación de equilibrio es lineal.
- 4) El aceite esencial es considerado como un solo componente.

Tomando en cuenta lo anterior se obtuvieron las siguientes ecuaciones correspondientes al balance de transferencia de masa.

$$\left(1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho_f} K_{eq}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$$

(2.3)

Donde  $u$  es la velocidad superficial del fluido supercrítico (cm/min),  $C$  es la concentración del aceite esencial la fase fluido (g/g),  $t$  es el tiempo de extracción,  $z$  es la coordenada axial de la cama de extracción,  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio,  $\varepsilon$  es la porosidad de la cama y  $D_L$  es la dispersión axial.

Tomando en cuenta la hipótesis que la transferencia de masa interna controla la segunda parte del proceso de extracción el modelo es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2.4)$$

Cuando la dispersión axial es tomada en cuenta, las ecuaciones del modelo son integradas usando un modelo implícito basado en el modelo numérico de Crank-Nicholson

donde son ajustables 2 parámetros el coeficiente de transferencia de masa interna y la dispersión axial.

Se puede concluir que:

- a) El modelo que contiene la dispersión axial tiene un ligero buen ajuste con los resultados experimentales.
- b) El modelo sin dispersión axial es mejor usar para el desarrollo de simulaciones.
- c) El fluido de CO<sub>2</sub> supercrítico tiene una fuerte influencia con la longitud del proceso de extracción.
- d) Los resultados confirman la importancia de la selección flujo de CO<sub>2</sub> cuando son obtenidas las condiciones de equilibrio.

Reverchon. (1996) llevó a cabo la modelación de proceso de extracción con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas (90 bar y 50°C) de aceite esencial de hojas de salvia. La separación se realizó de manera fraccionada. Las hojas fueron secadas (9.6% en peso de agua sobre base seca) y posteriormente molidas. Probó 4 tamaños de partículas en el intervalo de 0.25 a 3.10 mm. Elaboró un modelo en balances de masa diferencial a lo largo de un lecho empacado en una columna de extracción.

De la información obtenida de los datos experimentales, Reverchon. (1996) supone que el mecanismo que controla la transferencia de masa en hojas de salvia se debe a la resistencia ofrecida en la transferencia de masa interna. El aceite esencial extraído es considerado como un solo componente y el balance de masa desarrollado desprecia la dispersión axial y supone constantes tanto la velocidad de flujo como la densidad del solvente a lo largo de la columna. Las concentraciones son volumétricas y C representa la concentración del extracto en la fase supercrítica y cuyas unidades son kg soluto·m<sup>-3</sup>. Los balances de masa diferencial se realizaron sobre un elemento de altura (h) y quedaron expresados como:

Balance de masa para el fluido:

$$uV \frac{\partial c}{\partial h} + \epsilon V \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \epsilon)V \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0$$

(2.5)

Balance de masa para el sólido:

$$(1-\epsilon)V \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = A_p k_c (\bar{c} - c^*)$$

(2.6)

Donde  $c$  es la concentración en la fase supercrítica ( $\text{kg soluto}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\bar{c}$  es la concentración en la fase sólida ( $\text{kg soluto}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $u$  es la velocidad promedio del solvente dentro de la columna ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $V$  es el volumen del extractor ( $\text{m}^3$ ) y  $\epsilon$  es la porosidad del lecho,  $t$  es el tiempo (s),  $A_p$  es la superficie total de las partículas ( $\text{m}^2$ ) y  $k_c$  es el coeficiente de masa interno ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

El término de la ecuación 2.5.6,  $A_p k_c / (1-\epsilon)$  es definido como el tiempo de difusión interno  $t_i$  ( $\text{s}^{-1}$ ) y depende de la geometría de las partículas y para diferentes geometrías existe una relación entre el tiempo de difusión interno y el coeficiente de difusión interno dada por:

$$t_i = \mu \frac{l^2}{D_i} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\frac{1}{t_i} (\bar{c} - c^*) \quad (2.8)$$

Donde  $\mu$  es un coeficiente dependiente de la geometría de la partícula y  $l$  se define como la relación volumen de partícula por superficie de la partícula ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $t_i$  es el coeficiente de difusión interno.

Del modelo matemático expuesto anteriormente se puede discutir los siguiente:

- a) El primer término de la ecuación 2.5.5, es un término convectivo lo cual implica que el autor considera un flujo tapón sin dispersión axial o radial. Para considerar desviaciones de la idealidad modela la columna como un sistema de  $n$  etapas mezcladas idealmente.
- b) El autor establece que la difusión dentro de la partícula controla el proceso de extracción. En el desarrollo del modelo introduce un parámetro para determinar la geometría de la partícula, pero considera despreciable las condiciones en la interfase sólido-fluido, así como la resistencia de masa externa en las ecuaciones.

- c) El modelo desarrollado sólo aplica para procesos donde la difusión dentro de la partícula sea el paso que domine la transferencia de masa, pero no es aplicable el caso donde el mecanismo dominante se atribuya a la resistencia de la transferencia de masa externa (convección) o donde ambos mecanismos puedan tener efecto.

Fullana *et al.* (2000) desarrollaron un modelo empírico cinético para la extracción de aceite de semillas de comino negro utilizando CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas (200 bar y 60 °C), los datos se obtuvieron de corridas experimentales en un lecho empacado diferencial (2 cm de altura y diámetro interno de 3 cm) y fueron escalados en un lecho integral (16 cm de altura). Con los datos del lecho experimental se construyó un modelo híbrido neuronal-regresivo que permitió la simulación del proceso de extracción de aceite, así como también efectuar el diseño de la unidad de extracción con fluidos supercríticos para el lecho de mayor altura (lecho empacado integral).

El modelo matemático para el lecho diferencial fue desarrollado bajo las siguientes hipótesis:

- 1) Una misma velocidad de extracción ocurre en todo el lecho empacado, es decir todas las semillas del lecho exhiben el mismo estado de extracción como un reactor de tanque agitado continuo.
- 2) Los efectos de dispersión radial fueron despreciados, por lo que se mantenían las mismas condiciones a lo largo de la coordenada radial.
- 3) La operación se consideró isobárica e isotérmica.

El modelo considera un balance de masa para la concentración del soluto en el fluido supercrítico, esta ecuación tomó en cuenta la acumulación del soluto, el transporte convectivo y el transporte por dispersión axial de manera que la expresión matemática para el modelo es la siguiente:

$$\rho\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho v \frac{\partial y}{\partial z} - \rho\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = J \quad (2.9)$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $\varepsilon$  es la porosidad en el lecho,  $y$  es la concentración del extracto en la fase supercrítica,  $t$  el tiempo (s),  $v$  es la velocidad del fluido,  $D_{ax}$  es la dispersión axial en el lecho,  $z$  es la altura y  $J$  representa el flujo de masa transferido desde la superficie exterior de

las semillas al fluido por unidad de volumen de lecho ( $\text{kg soluto}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ), generalmente el flujo de masa solo se define con los dos primeros términos de la ecuación 2.5.9. El modelo también supone que el fluido se comporta como un flujo pistón a la entrada de la columna y está libre de soluto.

La velocidad de transferencia de masa  $J$  está definida como:

$$J = UA(y^* - y)$$

(2.10)

Es expresada como el producto entre el área específica para la transferencia de masa  $A$  ( $\text{m}^{-1}$ ) y un coeficiente global de transferencia  $U$  ( $\text{kg CO}_2\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), además de la fuerza impulsora para dicha transferencia está dada por el gradiente de concentraciones ( $y^* - y$ ) donde  $y^*$  representa la fracción de soluto en el fluido en condiciones de saturación a la temperatura del sistema (solubilidad) y el segundo término del gradiente de concentración y referido a la concentración del soluto en el fluido.

Del modelo híbrido neuronal-regresivo podemos discutir lo siguiente:

- a) El modelo se desarrolló sobre una fuerte base experimental, para poder establecer la base de datos y llevar a cabo el entrenamiento de la red neuronal.
- b) Este modelo no contempla la variación de la transferencia de masa debido al tamaño de las partículas presentes en el lecho de extracción. Para una geometría, así como un arreglo o configuración diferente de las partículas dentro del lecho probados a lo reportado este modelo no sería versátil, porque se tendría que reentrenar la red para producir el comportamiento del proceso.
- c) El desarrollo de esta clase de modelos particulariza los casos de operación, por lo que una generalización de este modelo sería imposible debido a la gran cantidad de experimentación necesaria para llevar a cabo la simulación de procesos. Además, no proporciona información sobre el mecanismo que controla el proceso de extracción.

Barna *et al.* (1998) llevaron a cabo un estudio para modelar el comportamiento de la movilidad del fenantreno, considerado un contaminante en la tierra utilizando  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas como solvente en la extracción. Los autores consideran que la movilidad de este componente en un medio poroso como lo es la tierra está determinada por el

equilibrio termodinámico y por propiedades de transferencia de masa. El proceso es modelado como un proceso de adsorción.

El régimen hidrodinámico del fluido dentro de la columna fue determinado y se representó por medio de un modelo de parámetros distribuidos. La columna de empacada se modeló como un flujo pistón con dispersión.

Propusieron un modelo diferencial para describir el transporte de fenantreno en el sistema tierra-fluido supercrítico basado en las siguientes hipótesis:

- 1) El sistema tierra-fluido supercrítico puede ser modelado por una serie de  $n$  reactores continuos agitados.
- 2) La tierra está constituida por agregados esféricos de radio  $R$  que contienen el material adsorbido en el interior y/o sobre la superficie.
- 3) Para cada compartimiento de adsorción (sitios en la superficie y sitios internos) el contaminante se distribuye uniformemente.
- 4) El proceso de adsorción/desorción involucra tres etapas, un equilibrio adsorción/desorción en las partículas, una difusión intrapartícula del contaminante y la transferencia a través de una capa delgada externa caracterizada por un coeficiente de transferencia a través de una capa delgada externa caracterizada por un coeficiente de masa partícula-fluido  $k_p$ .
- 5) Los procesos de adsorción y desorción son reversibles y rápidos, de manera que hay un equilibrio local.
- 6) No hay resistencia a la transferencia de masa para los sitios sobre la superficie de los agregados.
- 7) La presencia de una fase constituida por el contaminante en un estado condensado (sólido) es representada en el sistema.

Las ecuaciones del modelo son:

Un balance de masa diferencial para la concentración del sólido en el fluido supercrítico considerando el cambio de concentración promedio del contaminante adsorbido en el interior de las partículas  $\bar{X}_{\beta,i}$  (g de contaminante/kg de tierra) y el cambio de concentración del

contaminante en la superficie de las mismas partículas  $\bar{X}_{\beta e, i}$  expresado en las mismas unidades (g contaminante/kg de tierra).

$$\frac{\partial X_{\gamma}}{\partial t} + \frac{n}{\theta} (X_{\gamma i} - X_{\gamma i-1}) = - \left( \frac{\rho_{I\beta}}{\rho_s} + \frac{\varepsilon_p}{k_e} \right) \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon f_s} \frac{\partial \bar{X}_{\beta, i}}{\partial t} - \frac{\rho_{I\beta}}{\rho_s} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon (1-f_s)} \frac{\partial \bar{X}_{\beta e, i}}{\partial t} + S_{e, i} \quad (2.11)$$

Donde  $X_{\gamma}$  representa la concentración del contaminante del fluido (g de contaminante/kg de fluido),  $\varepsilon_p$  porosidad de la partícula,  $k_e$  es la constante de equilibrio (kg de fluido/kg contaminante),  $f_s$  fracción de sitios internos del contaminante en la partícula,  $n$  el número de unidades en que es dividida la columna,  $\theta$  es el tiempo de residencia y  $S_{e, i}$  describe el proceso de disolución del contaminante que no se encuentra mezclado en el sistema, es decir la concentración de contaminante que se encuentra como fase precipitada.

Balance de masa diferencial del sólido adsorbido en los sitios internos de las partículas esféricas en el cual  $K$  representa un parámetro de transferencia de masa y cuyas unidades son  $s^{-1}$ ,  $k_e$  constante de equilibrio de adsorción (kg de solvente/kg de tierra).

$$\frac{\partial \bar{X}_{\beta, i}}{\partial t} = K (k_e f_s X_{\gamma i} - \bar{X}_{\beta, i}) \quad (2.12)$$

Balance diferencial para describir la transferencia del soluto presente en la superficie de las partículas.

$$\frac{\partial X_{\beta, i}}{\partial t} = k_e (1 - f_s) \frac{\partial X_{\gamma}}{\partial t} \quad (2.13)$$

Una vez analizadas las ecuaciones del modelo podemos discutir lo siguiente:

- En este modelo los autores suponen el mecanismo dominante del proceso (difusión) debido a las características del medio poroso.
- Los autores consideran un modelo que una vez que el contaminante difunde y llega hasta la superficie de las partículas alcanza el equilibrio de manera instantánea y es extraído por el fluido supercrítico, por lo que suponen despreciable las condiciones de interfase, así como el coeficiente de transferencia de masa externo.

- c) Este modelo matemático los parámetros desconocidos (parámetro de transferencia de masa, constante de equilibrio, la fracción de sólido en el interior de la partícula) fueron determinados por ajuste de datos experimentales convirtiendo este modelo en un modelo particular para expresar la movilidad de hidrocarburos en medios porosos.
- d) El autor supone la columna como una serie de n etapas mezcladas idealmente para simular las desviaciones de la idealidad por dispersión axial o radial.

Marrone *et al.* (1998) estudiaron el proceso de extracción de aceite de almendras molidas utilizando CO<sub>2</sub> como solvente en condiciones supercríticas (350 bar y 40°C), probando tres diferentes tamaños de partículas y 2 velocidades de flujo. Desarrollando un modelo diferencial para describir el proceso de extracción basándose en la evidencia física del estado del soluto dentro de las partículas molidas mediante una micrografía de barrido electrónico, llamando células rotas a las partículas que como resultado del molido contenían el aceite de manera libre en la superficie y las células intactas a aquellas partículas que mantenían el aceite dentro de su estructura. Consideran que el soluto (aceite) se encuentra en 2 fases separadas, una fase que contiene la concentración promedio del aceite retenido en la partícula representada con la letra P (kg de soluto/kg de sólidos no solubles) en la cual también incluye el material no soluble contenido en las partículas de las semillas y ocupa una fracción  $\phi_i$  del volumen total ocupado por las partículas cuyo contenido de aceite se encuentra de manera libre y sobre la superficie donde la concentración de aceite es considerada  $q_a$  (kg de soluto·m<sup>-3</sup>). La fracción que ocupa el aceite libre en las partículas de la fase  $q_a$  fue representada por  $\phi_f = 1 - \phi_i$ , como se consideraron partículas de geometría esférica  $\phi_f$  es aproximadamente igual al producto de la superficie de la partícula por el radio de la célula.

De acuerdo a las consideraciones mencionadas desarrollaron el siguiente balance de masa diferencial del soluto en la fase supercrítica:

$$\varepsilon\rho_f \frac{\partial C}{\partial t} + \varepsilon\rho_f u \frac{\partial C}{\partial z} + (1-\varepsilon)\phi_i\rho_s \frac{\partial P}{\partial t} + (1-\varepsilon)\phi_f q_a \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (2.14)$$

Donde C es referida a la concentración de soluto por concentración de solvente.

El balance del soluto en la fase sólida para el aceite retenido en las partículas por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{J_t a}{(1-\varepsilon)\phi_t} \quad (2.15)$$

Para el aceite libre sobre la superficie de las partículas:

$$q_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{J_f a}{(1-\varepsilon)\phi_f} \quad (2.16)$$

Donde  $J$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) representa la velocidad de transferencia de masa en cada una de las fases, subíndice  $t$  entre el aceite retenido y el fluido, y el subíndice  $f$  entre el aceite libre y el fluido.

Una vez expuestas las ecuaciones del modelo podemos discutir lo siguiente:

- a) El modelo matemático propuesto fue desarrollado sobre la base de las características propias de la estructura de las partículas, al incluir parámetros dentro del modelo  $(\phi_t, \phi_f)$  resultado de la observación de una micrografía electrónica dando como resultado un modelo de aplicación única para este material, así como para las condiciones de procesamiento.
- b) El mecanismo que gobierna el proceso es supuesto por el autor en el desarrollo del modelo basándose en la observación experimental de los datos obtenidos.

Perrut *et al.* (1997) llevaron a cabo la modelación y simulación del proceso de extracción de aceite de semillas de girasol utilizando  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas (280 bar y  $40^\circ\text{C}$ ) basados en evidencia experimental. El modelo matemático propuesto es un modelo basado sobre la integración de un balance de masa diferencial que considera las 2 fases existentes en una columna de extracción presentes en un lecho empacado. Las consideraciones que el autor tomó en cuenta en el desarrollo del modelo fueron:

El aceite a extraer es una mezcla construida por varios elementos que presentan un comportamiento muy similar con respecto al fenómeno de transferencia de masa de manera que este comportamiento puede ser descrito por un solo pseudo componente llamado soluto.

Los gradientes de concentración desarrollados en la fase fluido supercrítico son mayores a los que presentan en la fase del sólido. La concentración del soluto en el fluido y (kg de soluto/ kg de solvente) dependen del tiempo (s) y de la coordenada axial z (m).

La velocidad de flujo del solvente con una velocidad en los intersticios  $u$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) es distribuida de manera uniforme en cada sección del extractor. La caída de presión es despreciable, así como también los gradientes de temperatura de la columna. La dispersión axial también se considera despreciable.

La concentración del soluto en la fase sólida  $X$  (kg de soluto/kg de sólidos no solubles) es un valor promedio dentro de la partícula y depende del tiempo y de  $z$ .

La fracción de espacios vacíos dentro de la columna no es afectada por la reducción del sólido durante la extracción.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto las ecuaciones del modelo se representaron de la siguiente manera:

Balance de masa en fase supercrítica:

$$\rho_f \epsilon \left( \frac{\partial y}{\partial t} + u \frac{\partial y}{\partial z} \right) = a_p h p_f (y^* - y) \quad (2.17)$$

Balance de masa en la fase sólida:

$$p_s (1 - \epsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = -a_p h p_f (y^* - y) \quad (2.18)$$

Donde  $J$  es la densidad de flujo de soluto en la fase sólida en el solvente por unidad de volumen ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y depende de la estructura y de las operaciones del pre-procesamiento (reducción de tamaño) sobre el sólido,  $\rho_s$  densidad de la fase sólida la cual contiene el producto a extraer ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Debido a la gran cantidad de aceite presente en las semillas, los autores suponen que se lleva a cabo un proceso de difusión en la fase del fluido y por lo tanto  $J$  fue definido como:

$$J = a k_{cy} \rho_s (y^* - y) \quad (2.19)$$

Donde  $a$  es el área específica de transferencia de masa ( $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ) y  $k_y$  el coeficiente de transferencia de masa externo ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Del modelo matemático anterior podemos discutir lo siguiente:

- 1) Por las características propias del sólido (espesores delgados y la presencia de aceite en la superficie) el autor solo considera el proceso de transferencia de masa por difusión en la fase del fluido, despreciando de difusión en el interior del sólido.
- 2) El autor especifica en su modelo que el mecanismo que controla la transferencia de masa se debe al equilibrio entre las fases sólido-fluido supercrítico y es considerado por medio de una relación lineal.
- 3) El modelo propuesto no podría simular el proceso de extracción si se cambiara la geometría del sólido, es decir para espesores de mayor longitud, debido a que no considera el proceso por difusión del soluto en el interior del sólido, por lo que este modelo como los anteriores se consideran exclusivo para la sustancia a extraer.

Reverchon *et al.* (1998) desarrollaron un modelo matemático basado en un balance de masa diferencial establecido tanto para el fluido como para la fase sólida para describir el proceso de fraccionamiento y desorción de aceites de cáscara de cítricos, constituidos por una mezcla de 13 terpenos.

Debido a que el aceite extraído es una mezcla de terpenos, los autores agruparon los componentes de la mezcla en familias a los que le llamaron pseudo grupos. En donde para cada n pseudo componente  $C_i$  (kg de soluto/kg de solvente) representa la concentración del pseudo soluto en la fase fluido supercrítico y la concentración del pseudo soluto en la fase sólida  $Q_i$  (kg de soluto/kg de adsorbente).

Para el balance en la fase sólida se ocupó una isoterma tipo Langmuir ocupando parámetros modificaos para el balance de masa que quedo definido como:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = -f(C, \theta^*) \quad (2.20)$$

El balance de masa para la fase supercrítica:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{u}{\varepsilon} D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{\partial Q_i}{\partial t} \quad (2.21)$$

Dónde:  $D_L$  coeficiente de dispersión axial del lecho ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

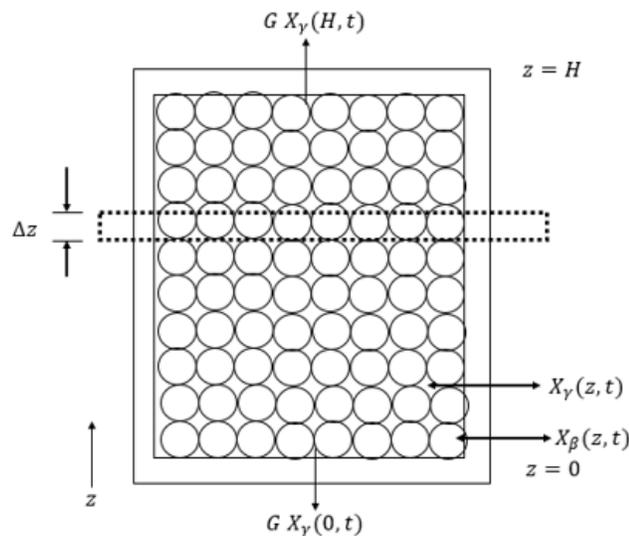
Es un principio de masa diferencial para la extracción de nos en la fase supercrítica, en la ecuación 2.5.21 está planteada basándose en un término acumulativo, un término convectivo y el segundo término del lado derecho que involucra dispersión axial. Esto implica

que el modelo propuesto como un flujo tapón con dispersión axial o radial para considerar desviaciones de la idealidad. Pero debido a que el autor supone que el proceso de desorción está controlado por el equilibrio, el término de dispersión axial es despreciado, por lo que el equilibrio es alcanzado en cualquier punto de la columna, considerando por lo tanto el flujo tapón ideal.

Podemos discutir lo siguiente de la expresión matemática expuesta con anterioridad:

- a) El autor establece el mecanismo que controla el proceso de desorción al considerar el equilibrio como el mecanismo dominante y despreciar los efectos por difusión, así como por convección (transferencia de masa externa).
- b) El equilibrio en el modelo está definido por una isoterma de tipo Langmuir en la cual se consideran 2 parámetros que fueron ajustados de los datos experimentales. Esto hace que el modelo de simulación del proceso de desorción sea exclusivo para las condiciones simuladas y para el soluto a extraer (terpenos).
- c) En el modelo propuesto se introduce el término de dispersión axial para considerar las desviaciones de la realidad de un flujo tapón, sin embargo, este término es despreciado al resolver el modelo, lo que implica que el sistema sea considerado como un flujo tapón ideal.

Rojas-Rosas (2001) obtuvo el modelamiento matemático del proceso de extracción con fluido supercrítico como una típica operación de transferencia de masa.



**FIGURA 2.1** Esquema de la unidad de proceso de extracción sólido-fluido supercrítico del modelo Rojas-Rosas (2001).

Para el proceso de extracción con fluidos supercríticos lo desarrolla en una columna de lecho empacado con el material a extraer. Las variables del proceso son definidas utilizando un esquema de unidad de extracción mostrada en la FIGURA 2.5. Donde G es flujo másico, z coordenada rectangular, t tiempo, H es la altura de la columna,  $X_\beta$  es la concentración del soluto en la fase sólida y  $X_\gamma$  es la concentración del soluto en la fase supercrítica. A partir de conocer el proceso se obtuvo el siguiente balance de masa en la fase supercrítica:

$$(2.22) \quad \frac{dX_{ji}}{dt} = G_\gamma (X_{ji-1} - X_{ji}) + V_j n \iint_{A_{\beta\gamma}} n_{\beta\gamma} \cdot N_\gamma dA$$

Donde:

$$\frac{\partial(\rho_\beta X_{\beta j})}{\partial t} = -\nabla \cdot N_\beta \quad (2.23)$$

$$n_{\beta\gamma} \cdot N_\beta = n_{\beta\gamma} \cdot N_\gamma \quad (2.24)$$

$$X_\gamma = f(X_\beta) \quad (2.25)$$

$$n_{\beta\gamma} \cdot N_{ji} = k_{c\gamma} \rho_\gamma (X_{jji} - X_{ji}) \quad (2.26)$$

$$n \iint_{A_{\beta\gamma}} n_{\beta\gamma} dA \quad (2.27)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.5.24, 2.5.25, 2.5.26, 2.5.27 y 2.5.28 en la ecuación 2.5.23 se obtiene la siguiente ecuación que corresponde al balance diferencial de transferencia de masa diferencial de la fase fluido supercrítico:

$$V_j \varepsilon \rho_\gamma \frac{dX_{ji}}{dt} = G_\gamma (X_{ji-1} - X_{ji}) + V_j a k_{c\gamma} \rho_\gamma (X_{jji} - X_{ji}) \quad (2.28)$$

Donde V es el volumen de la columna de extracción,  $\varepsilon$  es la fracción de espacios libres en el lecho,  $\rho$  es la densidad, k es el coeficiente de transferencia de masa, a es el área específica.

Al igual que en la fase fluido supercrítico se obtuvo el balance diferencial de transferencia de masa para la fase dispersa:

$$V_j(1-\varepsilon)\rho_\beta \frac{d\bar{X}_{\beta j}}{dt} = -V_j a k_{c\beta} \rho_\beta (\bar{X}_{\beta j} - \bar{X}_{\beta ji})$$

(2.29)

$$k_{c\beta} \rho_\beta (X_{\beta j} - X_{\beta ji}) = k_{c\gamma} \rho_\gamma (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j})$$

(2.30)

Ahora se discute los resultados obtenidos por este modelamiento:

- El autor obtuvo un modelo fenomenológico generalizado que describe el comportamiento del proceso de extracción con fluidos supercríticos, sin previa suposición del mecanismo dominante.
- Con el modelo propuesto es posible predecir el efecto de la difusividad efectiva sobre la velocidad de extracción en un proceso que utiliza fluidos supercríticos como disolvente utilizando una relación entre difusividades supuestas.
- El modelo fenomenológico de Rojas-Rosas (2001) es capaz de reproducir la conducta a diferentes procesos de extracción comparándolos contra diversos autores, así como el estimar el valor de difusividad efectiva  $D_{\beta 0}$  del soluto a extraer conociendo el valor de la difusividad en fluido  $D_{\gamma 0}$  a las condiciones de operación.

## 2.2 Constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ).

Romero de la Vega *et al.* (2015) en su trabajo con el fraccionamiento de oleorresina de vainilla por CO<sub>2</sub> supercrítico. Las condiciones a las cuales se trabajó fueron: el volumen de la celda de extracción de 46.9 ml a una temperatura de 80°C y una presión de 300 bar. El flujo de solvente fue de 0.18-0.63 g/min.

Para la medición de la constante de equilibrio se determino la repartición vainillina entre CO<sub>2</sub> supercrítico y oleorresina mediante la siguiente ecuación:

$$K_{eqj} = \frac{y_j^*}{x_{cj}} \quad (2.31)$$

Donde  $y_j^*$  son g de soluto / g CO<sub>2</sub> del extracto y  $x_{cj}$  son los g de soluto / g de oleorresina no soluble. Se calculó de la constante de equilibrio para un compuesto (Oleorresina) no para el total del material extraíble.

Castillo-Santos *et al.*, (2016) en su artículo de un algoritmo basado en la optimización para resolver problemas de diseño de extractores sólidos-líquidos de lotes a contracorriente para sistemas complejos: Aplicación al extracto de vainilla. Define que en el sistema sólido-líquido el underflow está constituido por los sólidos inertes los sólidos no transferidos a la fase líquida por saturación (la suma de las 2 se declara como 0) y la solución retenida. La  $K_{eq}^*$  debe de expresarse como coeficiente de distribución efectivo, la rigurosa ley de distribución resultado del potencial químico de las fases debe de expresarse como relación de equilibrio termodinámico, porque la concentración del extracto es una función de sólidos extraíbles en la fase sólida en lugar del underflow. Si la relación de equilibrio es lineal puede ser reducida a la ley de distribución de Nernst (ecuación 2.32).

$$\begin{aligned}
 C_{A\gamma} &= K_{eq}^* (C_{A\beta\gamma} + C_{A\beta}) \\
 C_{A\beta\gamma} &= 0 \\
 C_{A\gamma} &= K_{eq} C_{A\beta}
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

### 2.3 Factores geométricos y topológicos.

Castillo-Santos, K *et al.*, (2016), en su trabajo de análisis de las ecuaciones de transferencia de masa durante la extracción sólido-líquido y su aplicación en cinéticas de modelamiento de extracción para vainilla, Mediante un riguroso análisis de la solución analítica de las ecuaciones de transferencia de masa. El coeficiente de transferencia de masa del underflow es una función efectiva en la extracción de sólidos puede ser expresada de la siguiente forma:

$$k_{c\beta} = \frac{\phi D_{\beta}}{l} \tag{2.33}$$

El factor  $\phi$  depende de la geometría del underflow y la solución analítica de las ecuaciones locales de transferencia de masa suponiendo que la resistencia interfacial es insignificante y el volumen de la solución es infinito. Bajo esta suposición el factor geométrico es:  $\phi = \pi^2/4$  para placas planas con transferencia en ambos lados,  $\phi = 2.4048^2$  para cilindros infinitos y  $\phi = \pi^2$ .

Vargas-González, S *et al.*, (2017) trabajaron con soluciones analíticas de la ecuación de conducción/difusión en un medio contactando con una solución de volumen finito y sus relaciones topológicas. Las relaciones topológicas entre las soluciones analíticas de las ecuaciones de transferencia de calor o de masa en medios contactando una solución bien mezclada de volumen finito fueron deducidas para placas infinitas ( $v = -1/2$ ), cilindros infinitos ( $v = 0$ ) y esferas ( $v = 1/2$ ). Las relaciones topológicas referidas conducen a la predicción de ecuaciones promediadas como función de la difusividad térmica o másica y del tamaño o geometría del medio. También fueron deducidas relaciones para paralelepípedo de cuadrado largo ( $v = -0.1172$ ), cubo ( $v = 0.2092$ ) y cilindro cúbico ( $v = 0.3125$ ). Todas las relaciones mencionas van de  $-1/2$  a  $1/2$  pasando por 0. Las relaciones topológicas dan lugar a las siguientes coordenadas:

- Placas planas.

$$J_{-1/2} = \left( \sqrt{\frac{\pi^2}{4}} \right) = 0 \quad (2.34)$$

- Paralelepípedo cuadrado largo.

$$J_{-0.1172} = \left( \sqrt{\frac{\pi^2}{2}} \right) = 0 \quad (2.35)$$

- Cilíndricas.

$$J_0 = \sqrt{2.4048^2} = 0 \quad (2.36)$$

- Coordenadas Cúbicas.

$$J_{0.2092} = \left( \sqrt{\frac{\pi^2}{4} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{\pi^2}{4}} \right) = 0 \quad (2.37)$$

- Cilíndricas cúbicas.

$$J_{0.3125} = \left( \sqrt{\frac{\pi^2}{4}} + 2.4048 \right) = 0 \quad (2.38)$$

- Esféricas.

$$J_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\pi^2} = 0 \quad (2.39)$$

### 3. Síntesis de Antecedentes.

Todos los modelos planteados en la literatura, suponen el mecanismo dominante de transferencia y requieren una constante de equilibrio de las propiedades de la transferencia de masa externa e interna y la relación de equilibrio entre fases.

Los modelos planteados por el cuerpo académico de ingeniería de alimentos no requieren suponer el dominio dominante de transferencia e identifican la constante aparente de la constante termodinámica.

La evaluación de las constantes de partición termodinámica en la extracción sólido fluidos supercríticos es prácticamente imposible.

Por lo tanto, una aplicación de la metodología de problema inverso sería que a partir de las cinéticas de extracción de un compuesto dado como resultado de un proceso, se pueden calcular los parámetros termodinámicos para ajustar un nuevo modelo.

#### **4. Hipótesis.**

Las propiedades de transferencia de masa en el fluido supercrítico y en el sólido, así como la relación de equilibrio termodinámico entre fases se pueden obtener por ingeniería inversa a partir del resultado de un proceso.

## **5. Objetivos.**

### **5.1 Objetivo General.**

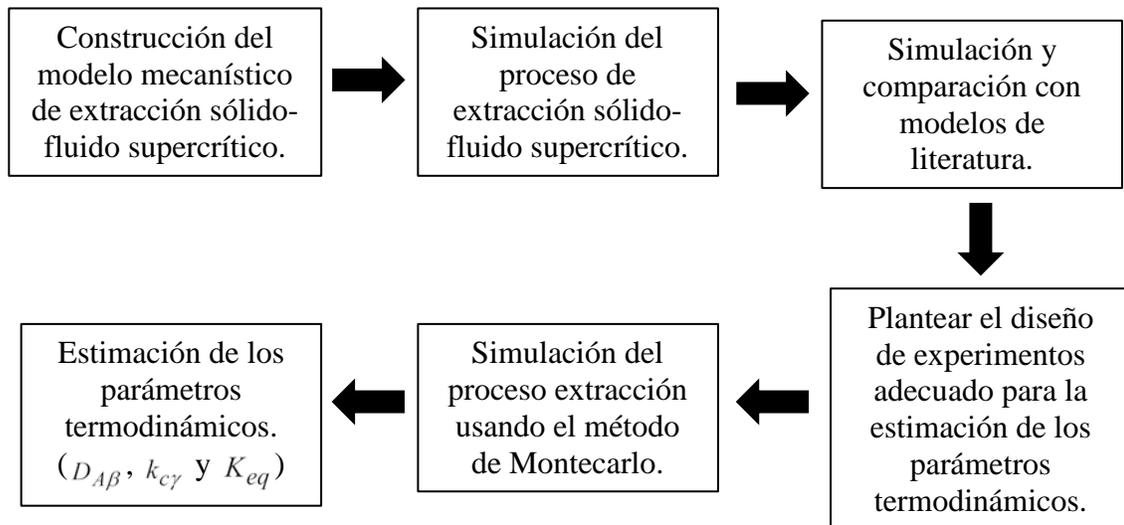
Estimar las propiedades termodinámicas del sistema de extracción sólido-fluido supercrítico por metodología de problema inverso.

### **5.2 Objetivos Específicos.**

- Construir un modelo mecanístico general para el proceso de extracción sólido-fluido supercrítico.
- Deducir el diseño de experimentos adecuado para la recuperación de los parámetros.

## 6. Metodología.

Para poder cumplir con los objetivos previamente mencionados, se plantea la siguiente metodología:



Para la construcción del modelo mecánico para un sistema extractivo sólido-fluido supercríticos en una columna de operación por lotes, se obtendrán las ecuaciones del proceso mediante los balances de transferencia de masa en el en la fase del fluido supercrítico, en la fase sólida, en la continuidad de flux en la interfase, así como en la salida de la columna y el equilibrio entre las fases. Además, se tomarán en cuenta las ecuaciones obtenidas en el proceso de modelamiento de extracción de Rojas-Rosas (2001), Castillo-Santos *et al.* (2016) y de la geometría de las partículas de Castillo-Santos *et al.* (2017) y Vargas-González *et al.* (2017).

Se simulará del proceso de extracción sólido-fluido supercríticos y para ello se programan las ecuaciones (que se van a obtener mediante de la construcción modelo) en el

software matemático Matlab® y una vez generado la programación en el software Matlab®, se le asignaran valores coherentes a las siguientes variables: tiempo de extracción en horas (h), flujo ( $G_\gamma$ ) en kg/h, volumen ( $V_j$ ) en  $m^3$ , fracción de espacios libres ( $\varepsilon$ ), coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ) en m/s, difusividad ( $D_{A\beta}$ ) en  $m^2/s$ , longitud de la partícula del sólido ( $l$ ) en m, constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), densidad del fluido supercrítico ( $\rho_\gamma$ ) en  $kg/m^3$  y la concentración inicial del soluto en el sólido ( $X_{\beta ji}$ ) en  $kg/m^3$  y al simular el proceso. El software será programado para generar las gráficas de:

- La variación de la concentración del soluto en el sólido con respecto al tiempo de la extracción (h), en las diferentes capas de la columna de extracción.
- La variación de la concentración del soluto en el fluido supercrítico con respecto al tiempo de extracción, en las diferentes capas de la columna de extracción.
- La cinética de extracción del proceso de extracción, la variación del rendimiento de la extracción con respecto al tiempo de extracción (h).

Se simularán y se compararán los modelos propuestos por Goto *et al.*, 1993, Reverchon 1996, Marrone *et al.*, (1998) y Reis-Vasco *et al.*, 1999 de procesos de extracción con fluidos supercríticos. Así se comprobará si el modelo propuesto se ajusta a los datos experimentales y a los modelos de literatura. Con ellos se justificará que las ecuaciones propuestas, están correctas.

Para el planteamiento del diseño se realizarán cinéticas extracción, viendo la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h), a diferentes volúmenes de columna de extracción, fracciones de espacios libres en la columna de extracción y flujos másicos. Una vez obtenidas estas cinéticas, se seleccionará la que tenga una mayor diferencia en las cinéticas de extracción y que sea mas fácil de trabajar en una extracción experimental.

Se simulará el proceso de extracción supercrítica, usando el método de Montecarlo, a partir de datos experimentales reportados en literatura. El sistema formado por las ecuaciones planteadas en el modelo que se propondrá y se resolverán con valores reportados en la literatura para variables de proceso, de entrada y propiedades. Considerando que los datos experimentales para el proceso es la cinética de la cantidad de soluto obtenido a la salida de la

columna ( $M$ ), los resultados numéricos de  $M$  serán perturbados con una variación Gaussiana de varianza ( $\sigma^2 M^2|_{t=t_i}$ ) determinada:

$$M_i = M|_{t=t_i} \left( 1 + \sigma M|_{t=t_i} N(0,1) \right) \quad (6.1)$$

Donde  $N(0,1)$  es una distribución normal con media 0 y varianza 1, la cual es generada por,

$$N(0,1) = N_c^{-1}(U(0,1)) \quad (6.2)$$

$N_c^{-1}$  es la función de densidad acumulada inversa normal con media 0 y varianza 1 y  $U(0,1)$  es una distribución uniforme entre 0 y 1, ya que los valores de rendimiento están entre esos valores 0 y 1.  $U(0,1)$  es simulada con un generador de números aleatorios disponible en la mayoría de los lenguajes de programación.

Y finalmente para la estimación de los parámetros termodinámicos ( $D_{A\beta}$ ,  $k_{c\gamma}$  y  $K_{eq}$ ), los pseudo datos experimentales generados por el método de Montecarlo a valores conocidos de las propiedades termodinámicas  $D_{A\beta}$ ,  $k_{c\gamma}$  y  $K_{eq}$ . Es necesario mencionar que en el caso de valores experimentales reales se obtienen sin conocer los valores de propiedades termodinámicas  $D_{A\beta}$ ,  $k_{c\gamma}$  y  $K_{eq}$ . En el caso de los pseudo datos experimentales permitirán verificar que los valores de las propiedades son aproximadamente igual a las utilizadas para generarlos a pesar de haber sido corrompidos con la incertidumbre Gaussiana. Por lo tanto, una vez generados los pseudo datos experimentales serán tratados como reales. El problema inverso por regresión no-lineal a partir de la deducción Ruiz-López *et al.*, (2016) se plantean las siguientes ecuaciones:

$$\min SSE(D_{A\beta}, K_{eq}, k_{c\gamma}) \quad (6.3)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n \left( M_i - M|_{t=t_i} \right)^2 \quad (6.4)$$

O, en lenguaje natural, encontrar el conjunto de valores  $D_{A\beta}$ ,  $k_{c\gamma}$  y  $K_{eq}$  que minimizan la suma de cuadrados ( $SSE$ ) de las diferencias entre el valor experimental  $M_i$  y el valor  $M|_{t=t_i}$  calculado por las ecuaciones del modelo que se construirá.

En este caso el procedimiento es el método de problema inverso, porque a partir de los resultados de un proceso, en este caso, la cinética de la cantidad de soluto obtenido en una columna de extracción supercrítica, se buscan las propiedades termodinámicas que reproducen el resultado obtenido.

El procedimiento de regresión no-lineal es insuficiente para asegurar que los valores recuperados de los parámetros son confiables. Existe la posibilidad de que más de un conjunto  $\{D_{A\beta}, K_{eq}, k_{c\gamma}\}$  generen el valor mínimo de  $SSE$ . Es necesario demostrar la unicidad de la solución a través de un análisis estadístico no-lineal. La demostración formal es que cada parámetro sea estadísticamente significativo.

Los parámetros (propiedades termodinámicas) son estadísticamente significantes al 95% de confianza si los siguientes intervalos de confianza (García-Pérez *et al.*, 2010) no pasan por cero,

$$D_{A\beta} = D_{A\beta\_op} \pm t_{0.975(\nu)} \sqrt{Var(D_{A\beta})} \quad (6.5a)$$

$$K_{eq} = K_{eq\_op} \pm t_{0.975(\nu)} \sqrt{Var(K_{eq})} \quad (6.6b)$$

$$k_{c\gamma} = k_{c\gamma\_op} \pm t_{0.975(\nu)} \sqrt{Var(k_{c\gamma})} \quad (6.7c)$$

Donde el subíndice *op* indica los valores evaluados por regresión no-lineal,  $t_{0.975(\nu)}$  es la distribución t-student con probabilidad acumulada de 0.975 y  $\nu$  grados de libertad. Los términos  $Var(b_k)$  son la varianza de cada parámetro y se evalúan a partir de la matriz Jacobiana de la variación de cada respuesta experimental con respecto a cada parámetro,

$$D = \begin{bmatrix} \frac{\partial M_1}{\partial D_{A\beta}} & \frac{\partial M_1}{\partial K_{eq}} & \frac{\partial M_1}{\partial k_{c\gamma}} \\ \frac{\partial M_2}{\partial D_{A\beta}} & \frac{\partial M_2}{\partial K_{eq}} & \frac{\partial M_2}{\partial k_{c\gamma}} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial M_n}{\partial D_{A\beta}} & \frac{\partial M_n}{\partial K_{eq}} & \frac{\partial M_n}{\partial k_{c\gamma}} \end{bmatrix} \quad (6.8)$$

Y la matriz de varianza co-varianza,

$$Var(B) = (D'D)^{-1} \frac{SSE}{\nu} = \begin{bmatrix} Var(D_{A\beta}) & Cov(D_{A\beta}, K_{eq}) & Cov(D_{A\beta}, k_{c\gamma}) \\ Cov(K_{eq}, D_{A\beta}) & Var(K_{eq}) & Cov(K_{eq}, k_{c\gamma}) \\ Cov(k_{c\gamma}, D_{A\beta}) & Cov(k_{c\gamma}, K_{eq}) & Var(k_{c\gamma}) \end{bmatrix} \quad (6.9)$$

Con los datos los nuevos datos experimentales obtenidos por simulación de Montecarlo, se le aplica el análisis estadístico de regresión-no lineal, para la estimación de los parámetros termodinámicos y saber si los parámetros termodinámicos son estadísticamente discernidos.

## 7. Resultados.

### 7.1 Construcción del modelo.

Se construyó un modelo mecanístico general para el proceso de extracción sólido-fluido supercrítico en una columna en operación por lotes. A partir de los siguientes balances de masa:

Balance de masa en la fase del fluido supercrítico ( $\gamma$ ) en un elemento diferencial de volumen ( $V_j$ ) de la columna:

$$V_j \varepsilon \rho_\gamma \frac{dX_{\gamma j}}{dt} = G_\gamma (X_{\gamma j-1} - X_{\gamma j}) + V_j a_{\beta\gamma} \rho_\gamma k_{c\gamma} (X_{\beta j} - X_{\gamma j}) \quad (7.1)$$

$$X_{\beta j} = \frac{X_{\beta j} + \phi X_{\gamma j}}{1 + K_{eq} \phi} \quad (7.2)$$

$$\phi = \frac{K_{c\gamma}}{K_{c\beta}} \quad (7.3)$$

$$K_{c\beta} = \phi \frac{D_{A\beta}}{l} \quad (7.4)$$

Donde  $\varphi$  es factor que depende de la geometría de la partícula, para placas planas

$$\varphi = \frac{\pi^2}{4} \text{ para paralelepípedo cuadrado largo } \varphi = \frac{\pi^2}{2}, \quad \varphi = 2.4048^2 \text{ para cilindros,}$$

$$\varphi = \frac{\pi^2}{4} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{\pi^2}{4} \text{ para cubo, } \varphi = \frac{\pi^2}{4} + 2.4048^2 \text{ para cilindros cúbicos y } \varphi = \pi^2 \text{ para esferas.}$$

Balance de masa en la fase sólida en un elemento diferencial de volumen de la columna:

$$V_j(1-\varepsilon)\rho_\beta \frac{dX_{\beta j}}{dt} = -\frac{V_j a_{\beta\gamma} \rho_\beta \Omega D_{A\beta}}{\theta l} (X_{\beta j} - X_{\beta ji}) \quad (7.5)$$

Continuidad de flux en la interfase:

$$V_j a_{\beta\gamma} \rho_\gamma k_{c\gamma} (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) = \frac{V_j a_{\beta\gamma} \rho_\beta \Omega D_{A\beta}}{\theta l} (X_{\beta j} - X_{\beta ji}) \quad (7.6)$$

Equilibrio entre fases:

$$X_{\gamma ji} = K_{eq} X_{\beta ji} \quad (7.7)$$

Balance de masa a la salida de la columna:

$$\frac{dM}{dt} = G_\gamma X_{\gamma N} \quad (7.8)$$

En las ecuaciones. (7.1) a (7.8) quedan definidas las siguientes variables del proceso: flujo másico de fluido supercrítico ( $G_\gamma$ ) y volumen total de la columna de extracción (

$V = \sum_{j=1}^N V_j$ ); las siguientes variables de estado: concentración del soluto en la fase supercrítica

( $X_{\gamma j} \quad \forall j = 1, 2, \dots, N$ ), concentración del soluto en la fase sólida ( $X_{\beta j}(0) \quad \forall j = 1, 2, \dots, N$ ) y la

cantidad de soluto recuperado a la salida de la columna ( $M$ ); las siguientes variables de

entrada: concentración inicial del soluto en la fase sólida ( $X_{\beta j}(0) \quad \forall j = 1, 2, \dots, N$ ), fracción de

espacios libres en el lecho de la fase sólida ( $\varepsilon$ ) y la superficie específica de contacto fluido-

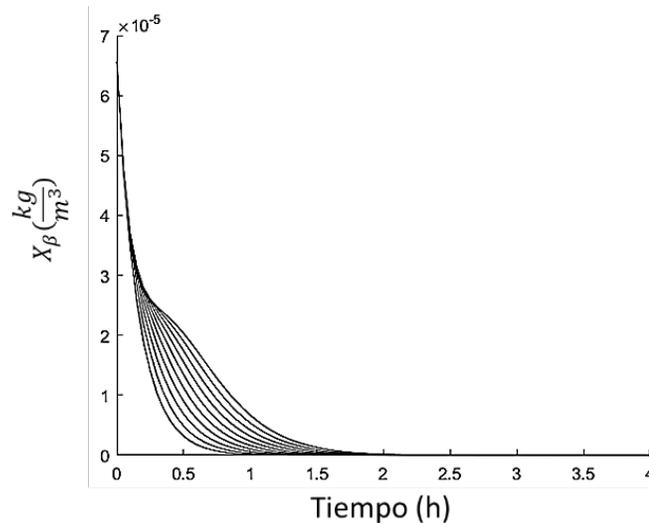
sólido ( $a_{\beta\gamma}$ ); y, las siguientes propiedades: densidad del fluido supercrítico ( $\rho_\gamma$ ), densidad

del sólido ( $\rho_\gamma$ ), difusividad efectiva del soluto en la fase sólida ( $D_{A\beta}$ ), coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ) y la constante de equilibrio entre fases ( $K_{eq}$ ).

## 7.2 Simulación de del proceso.

Se programan de las ecuaciones deducidas mediante los balances de masa del proceso en sistemas extractivos sólido-fluido supercríticos en el software Matlab®. Se le asignan valores coherentes a las siguientes variables: tiempo de extracción en horas (h), flujo ( $G_\gamma$ ) en kg/h, volumen ( $V_j$ ) en  $m^3$ , fracción de espacios libres ( $\varepsilon$ ), coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ) en m/s, difusividad ( $D_{A\beta}$ ) en  $m^2/s$ , longitud de la partícula del sólido ( $l$ ) en m, constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), densidad del fluido supercrítico ( $\rho_\gamma$ ) en  $kg/m^3$  y la concentración inicial del soluto en el sólido ( $X_{\beta ji}$ ) en  $kg/m^3$ . Al simular el proceso, el software está programado para generar las siguientes gráficas, al tener los valores de las variables, ya mencionadas:

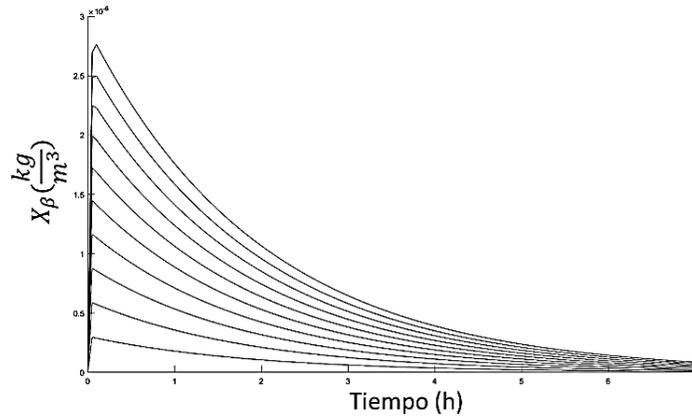
- La variación de la concentración del soluto en el sólido con respecto al tiempo (h).



**FIGURA 7.1** Comportamiento del proceso de extracción con respecto a la variación de la concentración del soluto en el sólido con respecto al tiempo (h). En unidades de transferencia idealmente mezcladas.

Conforme va pasando el tiempo de la extracción la concentración del soluto en el sólido va decayendo en las diferentes capas que se dividio la columna de extracción, la primera línea indica la parte superior de la columna y la última línea la capa inferior de la de la columna.

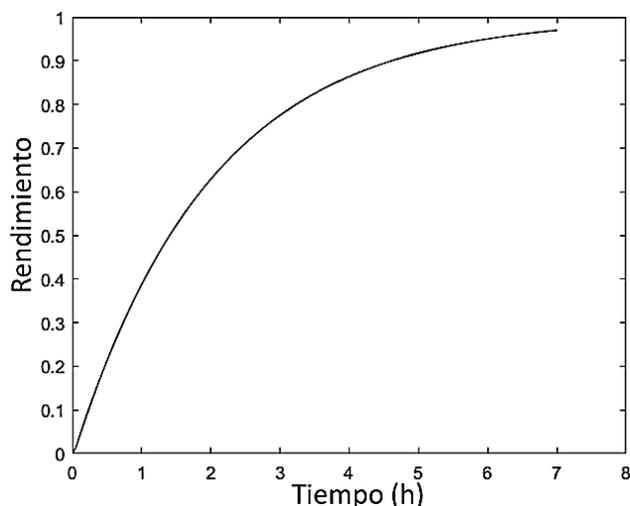
- La variación de la concentración del soluto en el fluido supercrítico con respecto al tiempo (h).



**FIGURA 7.2** Comportamiento del proceso de extracción con respecto a la variación de la concentración en el soluto en el fluido supercrítico con respecto al tiempo (h). En unidades de transferencia idealmente mezcladas.

Conforme va pasando el tiempo de la extracción la concentración del soluto en el fluido supercrítico va decayendo en las diferentes capas que se dividio la columna de extracción, en la FIGURA 7.2 se ve más acentuada las divisiones en la columna de extracción, la primera línea indica la parte superior de la columna y la última línea la capa inferior de la de la columna.

- La cinética del proceso de extracción con fluidos supercríticos.



**FIGURA 7.3** Comportamiento de la cinética de extracción de la variación del rendimiento del proceso respecto al tiempo (h).

En la Figura 7.3 en el comportamiento de la cinética de la extracción, se ve rendimiento de la extracción, que es la variación de la cantidad extraída de soluto entre cantidad total a extraer, con respecto al tiempo de extracción.

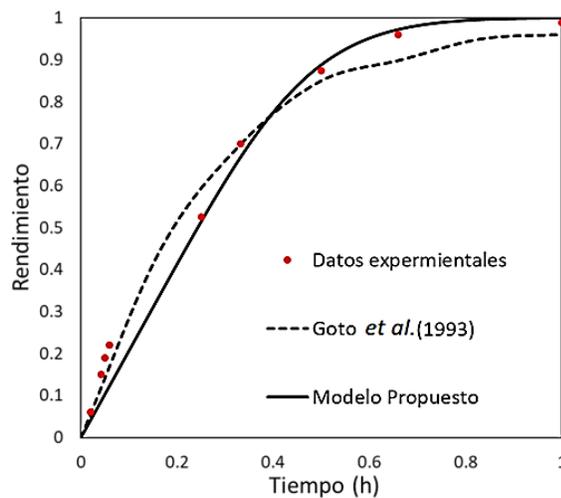
### 7.3 Simulación de procesos de literatura.

Después de ver el comportamiento del modelo, se realizó una comparación el modelo propuesto, con trabajos previamente citados. Se realizaron las comparaciones con los datos experimentales reportados y el ajuste del modelo de los trabajos publicados. Para ello se escogieron los trabajos de Goto *et al.*, 1993, Reverchon 1996, Marrone *et al.*, 1999 y Reis-Vasco *et al.*, 1999.

Goto *et al.*, 1993 reporta un modelo para la extracción de aceite de pimienta por dióxido de carbono supercrítico. En la TABLA 7-1. Se pueden observar los valores de tiempo de extracción en horas (h), flujo ( $G_\gamma$ ) en kg/h, volumen ( $V_j$ ) en  $m^3$ , fracción de espacios libres ( $\varepsilon$ ), coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ) en m/s, difusividad ( $D_{A\beta}$ ) en  $m^2/s$ , longitud de la partícula del sólido ( $l$ ) en m, constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), densidad del fluido supercrítico ( $\rho_\gamma$ ) en  $kg/m^3$  y la concentración inicial del soluto en el sólido ( $X_{\beta i}$ ) en  $kg/m^3$ , reportados en el artículo. Y se grafican.

**TABLA 7-1.** Valores reportados por Goto *et al.* (1993) en extracción de aceite de pimienta por fluidos supercríticos.

<b>Datos experimentales</b>	
$t(h)$	1
$G_{\gamma}(kg \cdot h^{-1})$	0.11772
$V_j(m^3)$	0.002
$\mathcal{E}$	0.745
$k_{cy}(m \cdot s^{-1})$	$4.80e^{-04}$
$D_{A\beta}(m^2 \cdot s^{-1})$	$11.0e^{-09}$
$l(m)$	$7.462e^{-04}$
$K_{eq}$	0.025
$\rho_{\gamma}(kg \cdot m^3)$	227
$X_{\beta ji}(kg \cdot m^3)$	0.01



**FIGURA 7.4** Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Goto *et al.* (1993) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).

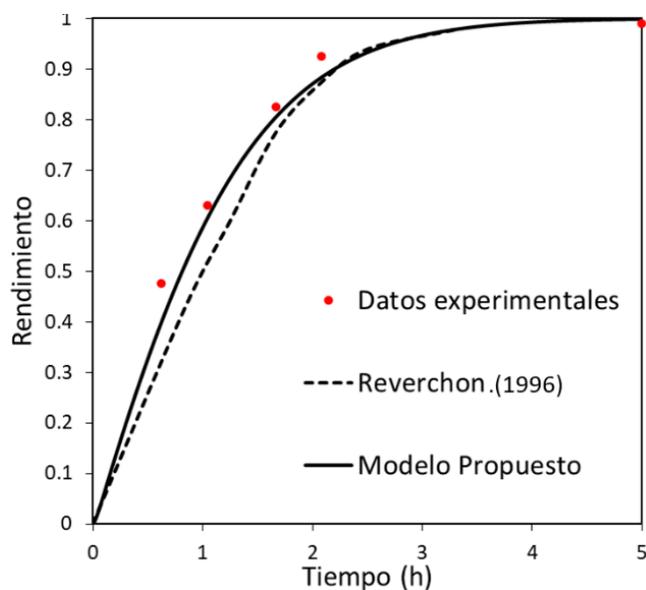
El valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) reportada en el artículo de Goto *et al.* (1993) para estas condiciones era de 0.01. Pero al ajustar el modelo propuesto con los datos experimentales reportados en el artículo se obtiene un mejor con un valor mayor de la

constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) de 0.025 y mucho mejor el ajuste del modelo propuesto que el que proponen los autores.

Reverchon. (1996) reporta un modelo matemático para la extracción de aceite de salvia. En la TABLA 7-2. Se pueden observar los valores de tiempo de extracción en horas (h), flujo ( $G_\gamma$ ) en kg/h, volumen ( $V_j$ ) en  $m^3$ , fracción de espacios libres ( $\varepsilon$ ), coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ) en m/s, difusividad ( $D_{A\beta}$ ) en  $m^2/s$ , longitud de la partícula del sólido ( $l$ ) en m, constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), densidad del fluido supercrítico ( $\rho_\gamma$ ) en  $kg/m^3$  y la concentración inicial del soluto en el sólido ( $X_{\beta ji}$ ) en  $kg/m^3$ , reportados en el artículo. Y se grafican.

**TABLA 7-2.** Valores reportados por Reverchon, E. (1996) para la extracción de aceite de salvia.

<b>Datos experimentales</b>	
$t(h)$	5
$G_\gamma (kg \cdot h^{-1})$	0.95
$V_j (m^3)$	0.0004
$\varepsilon$	0.5
$k_{c\gamma} (m \cdot s^{-1})$	$8.35e^{-04}$
$D_{A\beta} (m^2 \cdot s^{-1})$	$6.0e^{-12}$
$l(m)$	$25e^{-05}$
$K_{eq}$	0.1
$\rho_\gamma (kg \cdot m^3)$	583.5
$X_{\beta ji} (kg \cdot m^3)$	0.002



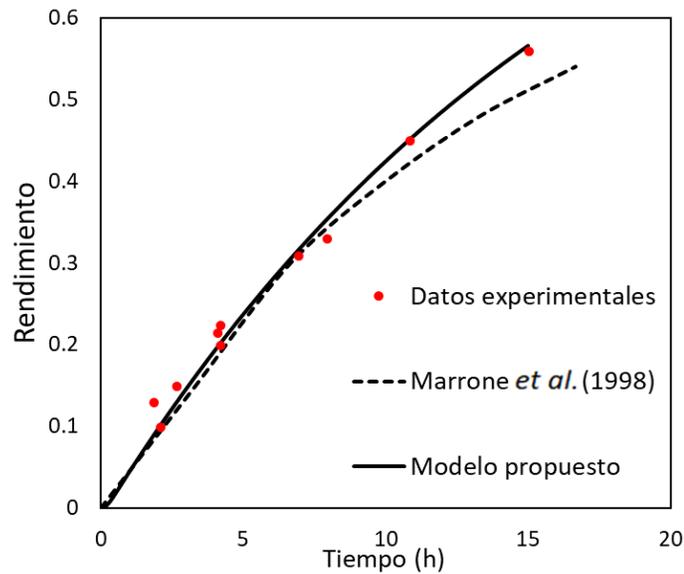
**FIGURA 7.5** Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Reverchon. (1996) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).

El valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) reportada en el artículo de Reverchon, E. (1996) para estas condiciones es de 0.2, pero al ajustar el modelo propuesto con los datos experimentales, se obtiene un mejor ajuste con los datos experimentales reportados con un valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) de 0.1 con el modelo propuesto que con el que reportado por el autor.

Marrone *et al.* (1998) realizaron un modelo para la extracción de aceite de almendras por fluidos supercríticos. En la TABLA 7-3. Se pueden observar los valores de tiempo de extracción en horas (h), flujo ( $G_\gamma$ ) en kg/h, volumen ( $V_j$ ) en  $m^3$ , fracción de espacios libres ( $\varepsilon$ ), coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ) en m/s, difusividad ( $D_{A\beta}$ ) en  $m^2/s$ , longitud de la partícula del sólido ( $l$ ) en m, constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), densidad del fluido supercrítico ( $\rho_\gamma$ ) en  $kg/m^3$  y la concentración inicial del soluto en el sólido ( $X_{\beta ji}$ ) en  $kg/m^3$ , reportados en el artículo. Y se grafican.

**TABLA 7-3.** Valores reportados por Marrone *et al.* (1998) extracción de aceite a partir de almendras.

<b>Datos experimentales</b>	
$t(h)$	15
$G_{\gamma}(kg \cdot h^{-1})$	0.72
$V_j(m^3)$	$\frac{0.000}{2}$
$\mathcal{E}$	0.25
$k_{cy}(m \cdot s^{-1})$	$7.5e^{-09}$
$D_{AB}(m^2 \cdot s^{-1})$	$1.0e^{-11}$
$l(m)$	$3e^{-04}$
$K_{eq}$	0.35
$\rho_{\gamma}(kg \cdot m^3)$	536
$X_{\beta ji}(kg \cdot m^3)$	0.011



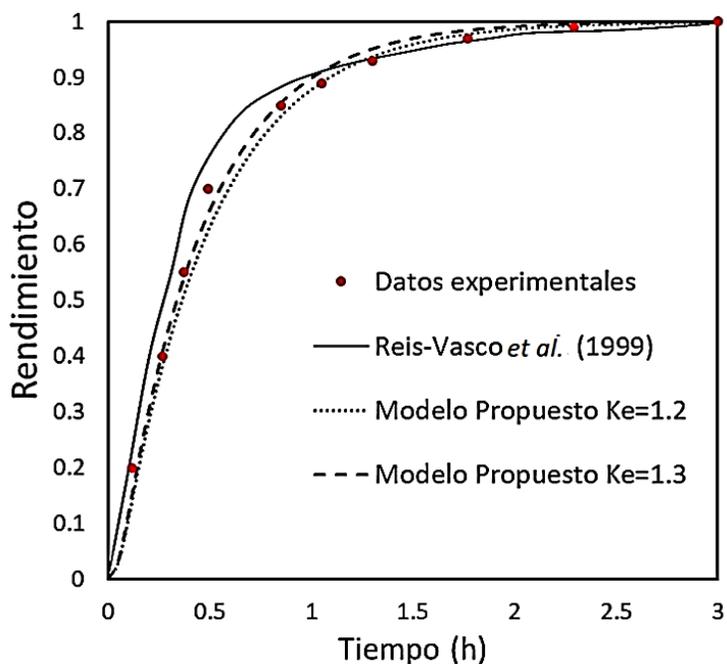
**FIGURA 7.6** Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Marrone *et al.* (1998) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).

En el artículo de Marrone *et al.* (1998) no se reporta el valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ). Así que para este caso se realizaron simulaciones hasta encontrar la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) que se ajustara a los datos experimentales reportados. Para este caso el valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) que se ajusta es de 0.35. Como se puede observar en la FIGURA 7.6. y también se puede observar que el ajuste del modelo propuesto es mejor que el que da el autor para sus propios datos experimentales.

Reis-Vasco *et al.* (1999) que realizaron un modelo para extracción supercrítica de aceite de poleo. En la TABLA 7-4. Se pueden observar los valores de tiempo de extracción en horas (h), flujo ( $G_\gamma$ ) en kg/h, volumen ( $V_j$ ) en  $m^3$ , fracción de espacios libres ( $\varepsilon$ ), coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ) en m/s, difusividad ( $D_{A\beta}$ ) en  $m^2/s$ , longitud de la partícula del sólido ( $l$ ) en m, constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), densidad del fluido supercrítico ( $\rho_\gamma$ ) en  $kg/m^3$  y la concentración inicial del soluto en el sólido ( $X_{\beta ji}$ ) en  $kg/m^3$ , reportados en el artículo. Y se grafican.

**TABLA 7-4** Valores reportados por Reis-Vasco *et al.* (1999) en la extracción de aceite a partir de hojas de poleo.

<b>Datos experimentales</b>	
$t(h)$	3
$G_\gamma(kg \cdot h^{-1})$	2.3
$V_j(m^3)$	0.002
$\varepsilon$	0.54
$k_{c\gamma}(m \cdot s^{-1})$	$1.4e^{-07}$
$D_{A\beta}(m^2 \cdot s^{-1})$	$4.7e^{-05}$
$l(m)$	$5.0e^{-04}$
$K_{eq}$	1.2,1.3
$\rho_\gamma(kg \cdot m^3)$	385
$X_{\beta ji}(kg \cdot m^3)$	0.01



**FIGURA 7.7** Comparación de datos experimentales y ajuste del modelo reportado por Reis-Vasco *et al.* (1999) con el ajuste del modelo propuesto, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).

Reis-Vasco *et al.*, (1999), no reportan un valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ). Para saber cuál era el valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) que mejor se ajustara a los datos experimentales y al ajuste reportado por estos mismos autores. Para ello, se realizaron simulaciones con cinéticas de extracción, hasta encontrar la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) que se ajustara a los datos experimentales y al ajuste del modelo reportado. Para este caso los valores de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) que mejor se ajustan son de 1.1 y 1.2. Como se puede observar en la FIGURA 7.7. Estos valores de constante de equilibrio son muy difíciles de obtener en extracciones con fluidos supercrítico, ya que la afinidad del fluido supercrítico con el soluto es demasiada buena y hasta puede extraer otros compuestos.

El modelo mecanístico planteado reproduce, mejora los ajustes, de los modelos de la literatura, de acuerdo, a los datos experimentales reportados por los mismos autores.

#### 7.4 Planteamiento y selección del diseño de experimentos.

Para el planteamiento y selección se realizaron comparaciones de cinéticas de extracción, del comportamiento del rendimiento con respecto al tiempo a varios valores de diferentes variables como lo son fracción de espacios libres del lecho en la columna de extracción, volúmenes de columna y flujos másicos. Poder selección las condiciones y variables del diseño de experimentos.

- Fracción de espacios libres del lecho en la columna de extracción.

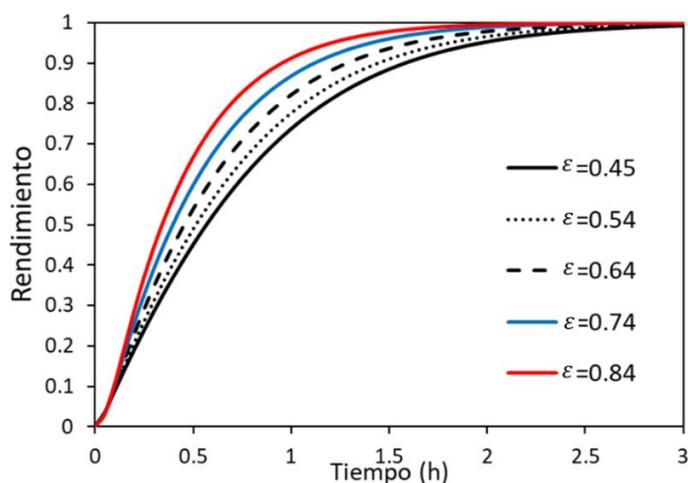
Para la fracción de espacios libres se realizaron cinéticas de extracción con valores de 0.45, 0.54, 0.64, 0.74 y 0.84. Como se puede ver en la FIGURA 7.8.

- Volúmenes de columna de extracción.

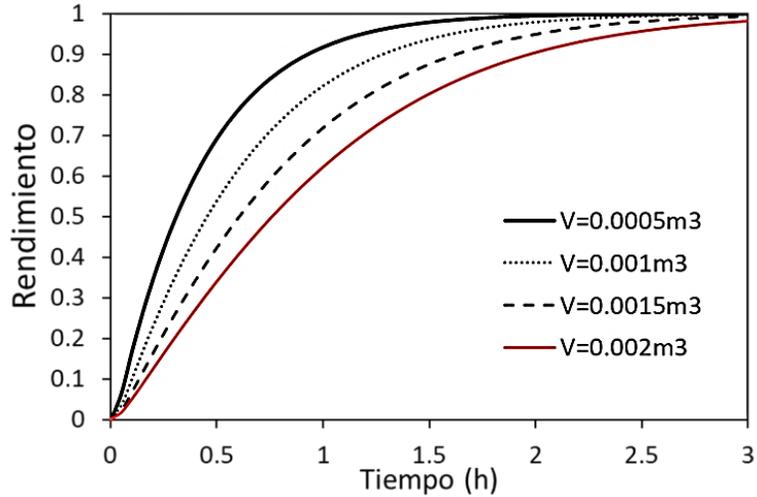
Para los volúmenes de columna al igual que en la fracción de espacios libres se realizaron cinéticas de extracción con valores de  $0.0005 \text{ m}^3$ ,  $0.001 \text{ m}^3$ ,  $0.0015 \text{ m}^3$ ,  $0.002 \text{ m}^3$ . Como se puede ver en la FIGURA 7.9.

- Flujos másicos.

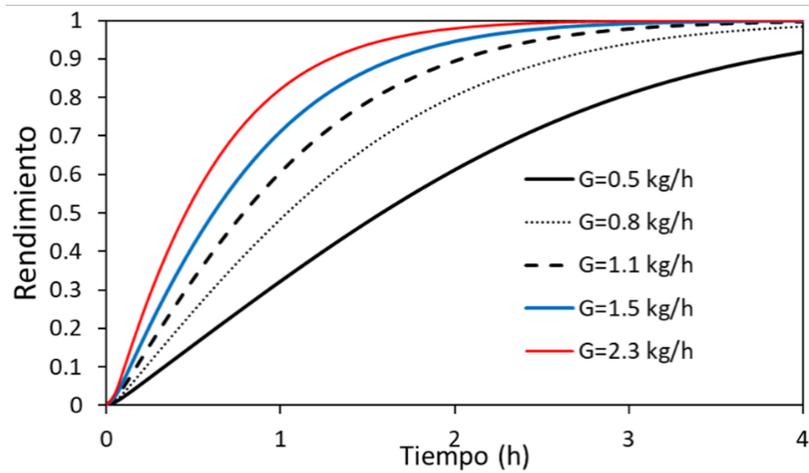
Igual que en las variables anteriores, se realizaron cinéticas de extracción con valores de flujo másico de 0.5 kg/h, 0.8 kg/h, 1.1 kg/h, 1.5 kg/h y 2.3 kg/h. Como se puede ver en la FIGURA 7.10.



**FIGURA 7.8** Comparación de cinéticas de extracción de la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h), a diferentes fracciones de espacios libres del lecho en la columna de extracción.



**FIGURA 7.9** Comparación de cinéticas de extracción de la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h), a diferentes volúmenes de columna de extracción.



**FIGURA 7.10** Comparación de cinéticas de extracción de la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h), a diferentes flujos máxicos.

Una vez obtenidas las diferentes gráficas de comparación a diferentes fracciones de espacios libres del lecho, volúmenes de columna y flujos. Se puede observar que hay muy poco cambio en las cinéticas realizadas a diferentes fracciones de espacios libres y a diferentes volúmenes de columna, ya que en las FIGURAS 7.8 Y 7.9, se pueden observar que todas las cinéticas concluyen en el mismo tiempo. En cambio, en las cinéticas a diferentes flujos esto no sucede al simular con flujo bajo y flujo alto, se nota la diferencia en el tiempo de extracción.

Por lo tanto, se concluyó trabajar a diferentes flujos, a uno bajo y a uno alto, ya que es una de las variables más fáciles de controlar durante el proceso de extracción, así como hay una diferencia en los tiempos de extracción. Se decidió trabajar a 2 diferentes flujos uno bajo de 0.5 kg/h y a uno alto de 2.3 kg/h.

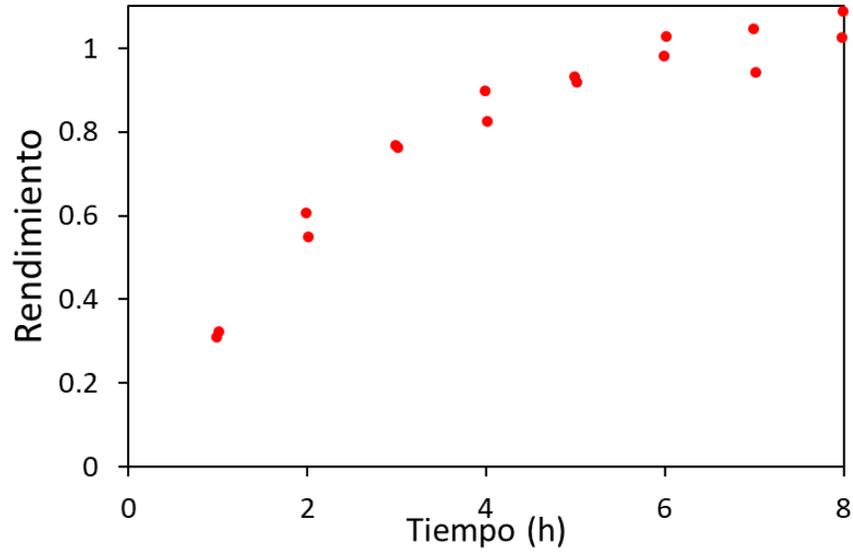
### 7.5 Simulación del proceso de extracción fluidos supercríticos usando el método de Montecarlo.

A partir de los valores reportados por Reis-Vasco *et al.* (1999) en la extracción de aceite de hojas de poleo.

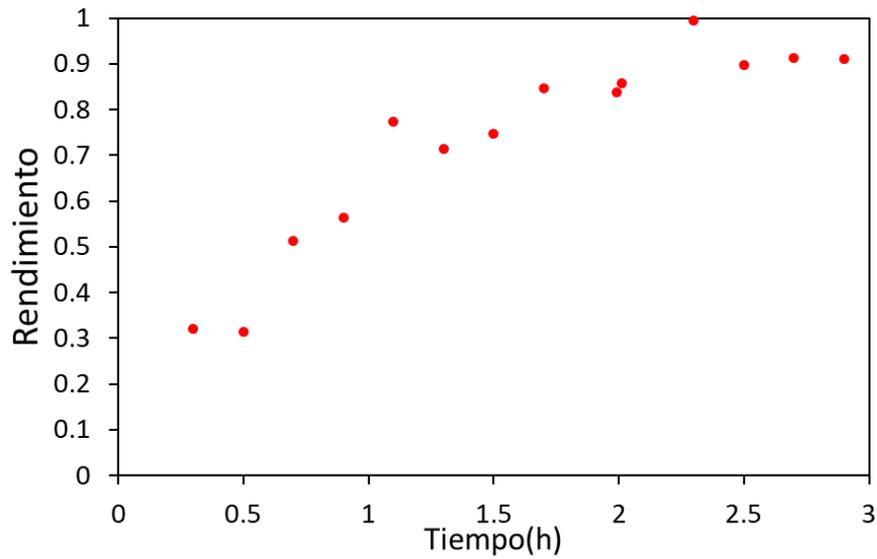
**TABLA 7-5** Valores reportados por Reis-Vasco *et al.* (1999) en la extracción de aceite a partir de hojas de poleo.

<b>Datos experimentales</b>	
$G_{\gamma} (kg \cdot h^{-1})$	0.5, 2.3
$V_j (m^3)$	0.001
$\mathcal{E}$	0.54
$k_{c\gamma} (m \cdot s^{-1})$	$1.4e^{-07}$
$D_{A\beta} (m^2 \cdot s^{-1})$	$4.7e^{-05}$
$l(m)$	$5.0e^{-04}$
$K_{eq}$	0.2
$\rho_{\gamma} (kg \cdot m^3)$	385
$\varphi$	$\pi^2/4$
$X_{\beta ji} (kg \cdot m^3)$	0.01

Se simula el proceso de extracción en Matlab®, sustituyendo los valores en las ecuaciones (7.1 a 7.7) planteadas en para modelo del proceso extracción sólido-fluido supercrítico, pero junto con las ecuaciones 6.1 y 6.2 del método de Montecarlo, se generan nuevos pseudo datos experimentales para los flujos máxicos de 0.5 kg/h y 2.3 kg/h. Como se observan en las FIGURAS 7.11 y 7.12.



**FIGURA 7.11** Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 0.5 kg/h, en una cinética de extracción de la variación del rendimiento respecto al tiempo (h).



**FIGURA 7.12** Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 2.3 kg/h, en una cinética de extracción de a variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).

## 7.6 Estimación de los parámetros termodinámicos ( $D_{A\beta}$ , $k_{c\gamma}$ y $K_{eq}$ ).

Con los datos pseudo experimentales obtenidos mediante simulación por el método Montecarlo, se le aplica el problema inverso, mediante una regresión-no lineal, para la estimación de los parámetros termodinámicos y se le aplica un análisis estadístico, para justificar parámetros termodinámicos estimados son estadísticamente discernidos.

Mediante la estimación de parámetros por regresión-no lineal se obtuvieron los siguientes resultados:

- Difusividad:

$$D_{A\beta} = 2.98 \times 10^{-03} m^2$$

- Coeficiente de transferencia de masa:

$$k_{c\gamma} = 1.4 \times 10^{-07} m/s$$

- Constante de equilibrio:

$$K_{eq}$$

Para conocer si los parámetros estimados son estadísticamente discernidos, se realizó un análisis estadístico por regresión no-lineal y se observó que los valores inversos de la matriz de la co-varianza eran mayores a los valores estimados.

$$Var(B) = (D'D)^{-1} \frac{SSE}{\nu} = \begin{bmatrix} \boxed{3.1917} & -0.2508 & 9.50 \times 10^{-08} \\ -0.2508 & \boxed{0.3817} & -4.40 \times 10^{-08} \\ 9.50 \times 10^{-08} & -4.40 \times 10^{-08} & \boxed{5.5807 \times 10^{-13}} \end{bmatrix}$$

Por lo tanto al recuperar los parámetros por problema inverso se identificó que no es posible estadísticamente que los parámetros sean discernidos, es por ello que se realizó el cálculo de manera separada del coeficiente de transferencia de masa ( $k_{c\gamma}$ ), para ello se encontró en referencias bibliográficas que hay más relaciones empíricas que para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa que para los otros 2 parámetros que se requieren estimar (difusividad y constante de equilibrio).

Por lo tanto, para realizar el cálculo del coeficiente de transferencia de masa es del coeficiente de transferencia de masa se realiza un cálculo de difusividad, el cual no afecta al proceso ya que el mecanismo que domina a la extracción es el coeficiente de transferencia de masa, por lo tanto, la difusividad se calculará a partir de la ecuación de Wilke-Chang (Reid *et al.*, 1987):

$$D_{A\beta} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_{\beta})^{1/2} T}{\eta_{\beta} V_A^{0.6}} \quad (7.9)$$

Donde  $D_{A\beta}$  es la difusividad del soluto en el solvente ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\phi$  es un factor de asociación del solvente ( $\text{CO}_2$ ),  $M_{\beta}$  es el peso molecular del solvente ( $\text{g/mol}$ ),  $T$  es la temperatura (K),  $V_A$  es el volumen del soluto ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) y  $\eta_{\beta}$  es la viscosidad del solvente (cP) donde se le asignaran valores a presión y temperatura deseados.

Una vez teniendo un valor de difusividad calculado

Una vez teniendo un valor de difusividad calculado, es necesario calcular el número de Reynolds, se ocupará la ecuación 7.10 para el cálculo de número de Reynolds para lecho empacado, ya que en el sistema de extracción en el que se trabaja es bajo este principio.

$$N_{\text{Re}} = \frac{L \frac{\nu}{\varepsilon} \rho}{\mu} \quad (7.10)$$

Donde  $N_{\text{Re}}$  indica el grado de turbulencia y es adimensional,  $L$  es la longitud de la partícula (m),  $\nu$  es la velocidad del flujo (m/s),  $\varepsilon$  es la fracción de espacios huecos del lecho.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa, otra relación necesaria para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa es el número de Schmidt, donde  $\mu$  es la viscosidad,  $\rho$  es la densidad del  $\text{CO}_2$  supercrítico a la temperatura y presión del sistema con el que cual se esté trabajando,  $D_{A\beta}$  es la difusividad calculada por la ecuación de Wilke-Chang.

$$N_{\text{Sc}} = \frac{\mu}{\rho D_{A\beta}} \quad (7.11)$$

Una vez calculadas las ecuaciones relacionadas con el número de Reynolds y el número de Schmidt se encontró una relación con el factor  $J_D$  de Chilton y Colburn, que se basa en datos experimentales para gases y líquidos en las regiones tanto de flujo laminar como de flujo

turbulento. Por lo tanto, dependiendo el valor del número de Reynolds calculado, se va a escoger ecuación del factor de relación de Chilton y Colburn ( $J_D$ ):

- Si el número de Reynolds se encuentra en el intervalo de 0.0016 a 55 y el número de Schmidt está entre 165 y 70 000, la ecuación idónea es:

$$J_D = \frac{1.09}{\varepsilon} (N_{Re})^{-2/3} \quad (7.12a)$$

- Otra ecuación para el intervalo de número de Reynolds entre 55 y 1 500, y el número de Schmidt entre 165 y 10 690.

$$J_D = \frac{0.250}{\varepsilon} (N_{Re})^{-0.31}$$

(7.12b)

- Otra alternativa es usar la ecuación para lecho fluidizado con intervalo de número de Reynolds en el intervalo de 1 a 10.

$$J_D = \frac{1.1068}{\varepsilon} (N_{Re})^{-0.72} \quad (7.12c)$$

Con la ecuación relaciona el factor  $J_D$  de Chilton y Couburn, el número de Schmidt, la velocidad del flujo y el coeficiente de transferencia de masa (Geankoplis, 2011).

$$J_D = \frac{K_c}{v} (N_{Sc})^{2/3} \quad (7.13)$$

Se despeja  $K_c$  la ecuación (7.13) para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa, quedando de la siguiente manera:

$$K_c = \frac{J_D v}{(N_{Sc})^{2/3}} \quad (7.14)$$

Mediante los valores reportados en la TABLA 7-6 a las condiciones reportadas por Reis-Vasco *et al.* (1999) en la extracción de aceite a partir de hojas de poleo se realiza el cálculo para obtención de un nuevo coeficiente de transferencia de masa.

**TABLA 7-6** Datos para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa a partir de condiciones reportadas por Reis-Vasco *et al.*, (1999).

<b>Datos</b>	
$\rho_{co_2} (kg \cdot m^3)$	385
$\mu_{co_2} (cP)$	$3e^{-03}$
<i>Masa molar</i> $(\frac{g}{mol})$	44.01
<i>Volumen molar</i> $(\frac{cm^3}{mol})$	162.88
<i>Velocidad de flujo</i> m/s	$1.01e^{-03}$
$l(m)$	$7.0e^{-04}$

Con los datos de la TABLA 7-6 se realiza el cálculo del coeficiente de transferencia de masa:

- Se calcula un nuevo valor de difusividad A partir de la ecuación de Wilke-Chang (7.9).

$$D_{A\beta} = 2.49 \times 10^{-07} m^2 / s$$

- Se obtiene el valor del número de Reynolds mediante la ecuación 7.10.

$$N_{Re} = 6.63$$

- Se estima el factor de Chilton y Couburn mediante la ecuación 7.12c, ya que el número de Reynolds obtenido esta entre los valores de 1 a 10.

$$J_D = 0.44$$

- Para calcular el coeficiente de transferencia de masa es necesario el número de Schmidt mediante la ecuación 7.11.

$$N_{Sc} = 0.31$$

- Una vez obtenido los valores necesarios para la obtención del coeficiente de transferencia de masa ( $K_c$ ), se calcula mediante la ecuación 7.13.

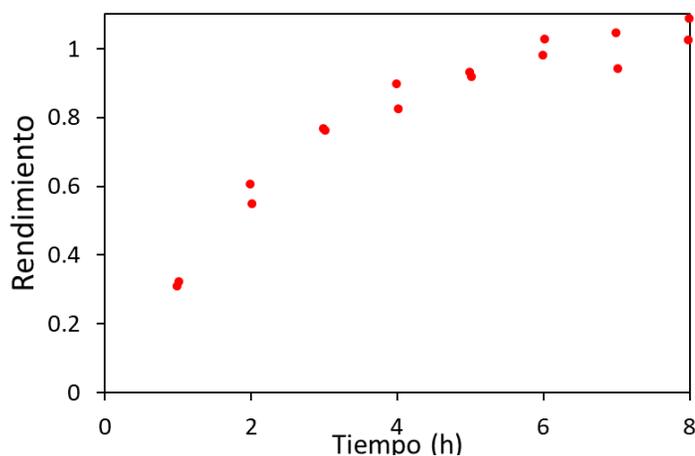
$$N_{Sc} = 0.31$$

Con los valores recalculados y los reportados por Reis-Vasco *et al.* (1999), se obtiene la TABLA 7-7 con datos de ciertas variables para obtener nuevos datos pseudo experimentales por el método de Montecarlo.

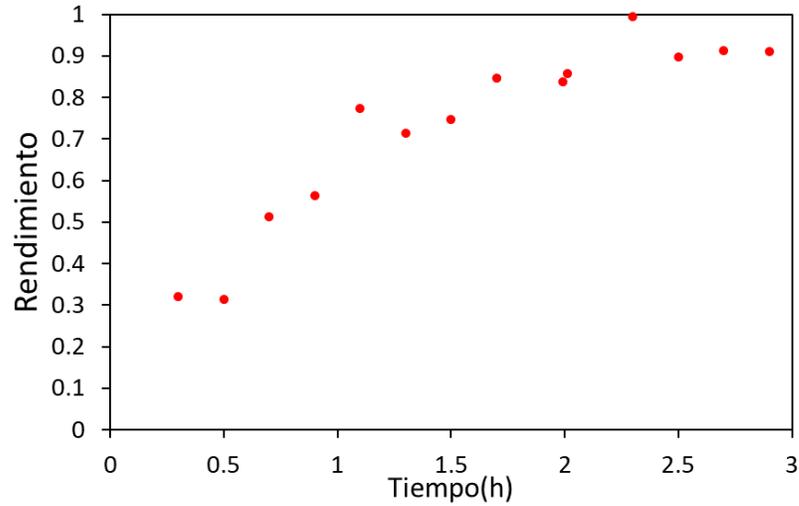
**TABLA 7-7** Valores recalculados y valores reportados por Reis-Vasco *et al.*, (1999) en la extracción de aceite a partir de hojas de poleo.

Datos experimentales	
$G_{\gamma} (kg \cdot h^{-1})$	0.5, 2.3
$V_j (m^3)$	0.001
$\mathcal{E}$	0.64
$k_{cy} (m \cdot s^{-1})$	$8.88e^{-04}$
$D_{AB} (m^2 \cdot s^{-1})$	$2.49e^{-11}$
$l (m)$	$7.0e^{-04}$
$K_{eq}$	0.1
$\rho_{\gamma} (kg \cdot m^3)$	385
$\varphi$	$\pi^2/4$
$X_{\beta ji} (kg \cdot m^3)$	0.01

A partir de los datos de la TABLA 7-7, se obtienen nuevos datos pseudo experimentales para flujos máxicos de 0.5 kg/h (FIGURA 7.13) y 2.3 kg/h (FIGURA 7.14).



**FIGURA 7.13** Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 0.5 kg/h, en una cinética de extracción de la variación del rendimiento respecto al tiempo (h).



**FIGURA 7.14** Comportamiento de los datos pseudo experimentales obtenidos por simulación con el método de Montecarlo a un flujo de 2.3 kg/h, en una cinética de extracción de la variación del rendimiento respecto al tiempo (h).

Con los datos pseudo experimentales obtenidos por el método de Montecarlo (FIGURA 7.13 y FIGURA 7.14). Se realizó la estimación 2 parámetros ( $D_{A\beta}, K_{eq}$ ) el método de regresión no-lineal y el tercer parámetro ( $k_{cy}$ ) por otros métodos, por lo tanto, la ecuación 6.9 de la matriz de co-varianza se modifica para dar lugar a la ecuación 6.9b, para que se estimen los valores inmersos de los parámetros  $D_{A\beta}, K_{eq}$ .

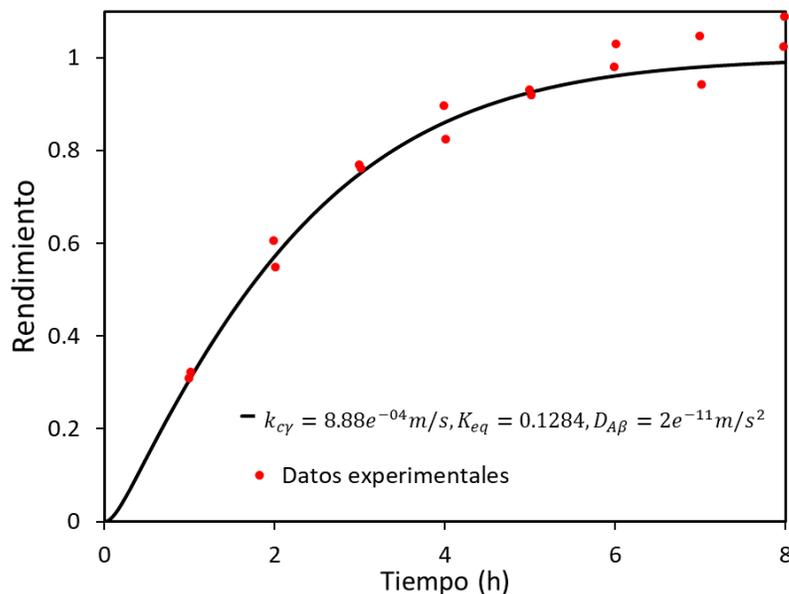
$$Var(B) = (D'D)^{-1} \frac{SSE}{v} = \begin{bmatrix} Var(D_{A\beta}) & Cov(D_{A\beta}, K_{eq}) \\ Cov(K_{eq}, D_{A\beta}) & Var(K_{eq}) \end{bmatrix} \quad (6.9b)$$

Y se calculan los valores inversos de la matriz de co-varianza mediante la ecuación 6.9b.

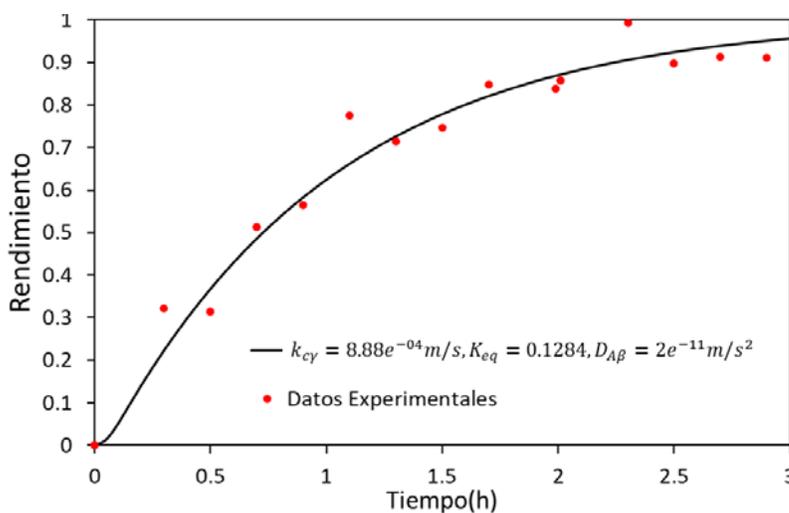
$$Var(B) = (D'D)^{-1} \frac{SSE}{v} = \begin{bmatrix} 5.5e^{-21} & -1.15 \\ -1.15 & 0.045 \end{bmatrix}$$

Los valores inversos de la matriz de co-varianza estimados, son menores a los valores de la matriz de la varianza es menor a los valores de los parámetros estimados ( $D_{A\beta}, K_{eq}$ ), por lo tanto, los valores estimados estadísticamente son discernidos. Se hace una simulación con los

valores de los parámetros obtenidos para saber si estos ajustan a los pseudo datos experimentales obtenidos por simulación del método de Montecarlo a los 2 flujos másicos propuestos (0.5 kg/h y 2.3 kg/h) en las siguientes figuras:

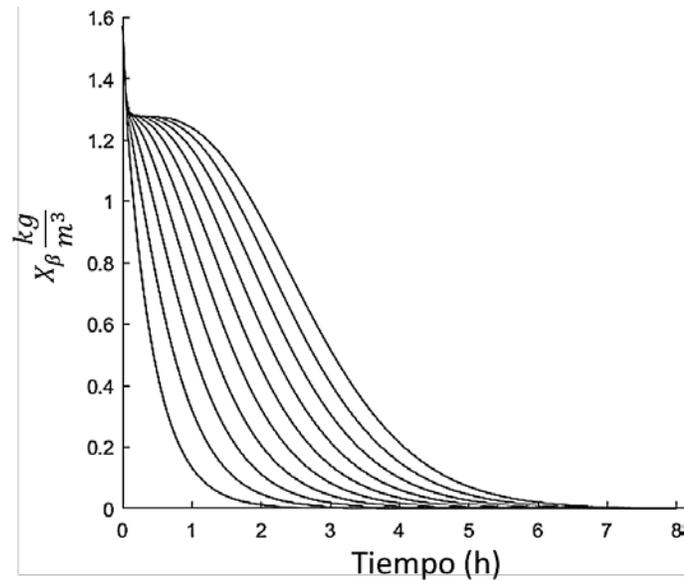


**FIGURA 7.15** Comparación de datos pseudo experimentales para 0.5 kg/h y ajuste del modelo con los parámetros estimados, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).



**FIGURA 7.16** Comparación de datos pseudo experimentales para 0.5 kg/h y ajuste del modelo con los parámetros estimados, en una cinética de extracción con la variación del rendimiento con respecto al tiempo (h).

Como se puede observar en las FIGURAS 7.15 y 7.16 el ajuste del modelo con los parámetros estimados es perfecto a los pseudo datos experimentales obtenidos por simulación de Montecarlo para los 2 flujos másicos (0.5 kg/h y 2.3 kg/h).



**FIGURA 7.17** Comportamiento del proceso de extracción con un flujo 0.5 kg/h, con respecto a la variación de la concentración del soluto en el sólido con respecto al tiempo (h). En unidades de transferencia idealmente mezcladas.

Revisando las simulaciones con los valores de los parámetros termodinámicos estimados discernibles, como puede observar en la FIGURA 7.17 en la variación de la concentración del soluto en el sólido con respecto al tiempo (h). que, al inicio del proceso de extracción, hay una saturación y de ahí se empiezan a separar y decaer la concentración del soluto primero en la parte superior de la columna y después en la parte inferior. Para ellos se concluye esta es una característica que pasa cuando los parámetros termodinámicos son discernibles.

## 8. Conclusiones.

De acuerdo, al primer objetivo específico, construcción un modelo mecanístico general para el proceso de extracción sólido-fluido supercrítico. Se construyó un modelo mecanístico general para el proceso de extracción sólido-fluido supercrítico en una columna en operación por lotes a partir de los balances de masa en el fluido supercrítico, el balance de masa en la fase sólida, en la salida de la columna, así como teniendo en cuenta la continuidad el flux en la interfase, el equilibrio entre las fases y la geometría de la partícula. El modelo reproduce los modelos planteados en la literatura.

Del segundo objetivo específico, deducción del diseño de experimentos adecuado para la recuperación de parámetros. Se realizaron cinéticas a diferentes fracciones de espacios libres del lecho, diferentes volúmenes de extracción y a diferentes flujos máxicos. Seleccionando trabar a flujos máxicos de 2.5 kg/h y 0.5 kg/h. Con los cuales se construyó un simulador de datos de datos del proceso de extracción sólido-fluido supercrítico mediante la simulación de Montecarlo.

Y finalmente puede concluirse es posible estimar las propiedades termodinámicas (difusividad y constante de equilibrio) por metodología de problema inverso.

## 9. BIBLIOGRAFÍA.

Aki, N., & Abraham, M. 1999. Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridene: Kinetics and Mass Transfer. *Chemical Engineering Science*. 54: 3533-3542.

Barna, L., Bayard, R., Blanchard, J., & Gourdon, R. 1997. Modelling and Simulation of Hydrocarbon Mobility in Soil-Water and Soil-Supercritical Carbon Dioxide Systems. *Chemistry Engineering Science*. 53(4): 639-649.

Boutin, O., De Nadai, A., Garcia-Perez, A., Ferrase, J., Beltran, M., Badens., E. 2011. Experimental and Modelling of Supercritical Oil Extraction from Rapeseeds and Sunflower Seeds. *Chemical Engineering Research and Design*. 89: 2477-2484.

Brignole, E. A. 1986. Supercritical Fluid Extraction. *Fluid Phase Equilibria*. 29: 133-144.

Castillo-Santos, K., Aguirre-Alonso, R.O., Rodríguez-Jimenes, G.C., Robles-Olvera, V.J., Salgado-Cervantes, M.A. & García-Alvarado, M.A. 2016. An Optimization Based Algorithm for Solving Design Problems of Counter-Current Multistage Batch Solid-Liquid Extractors for Complex Systems: Application to Vainilla Extract. *Computers and Chemical Engineering*. 89: 53-61.

Castillo-Santos, K., Aguirre-Alonso, I.I., Rodríguez-Jimenes, G.C., Carrillo-Ahumada, J. & García-Alvarado, M.A. 2016. Analysis of Mass Transfer Equations During Solid-Liquid Extraction and Its Application for Vainilla Extraction Kinetics Modeling. *Journal of Food Engineering*. 192: 35-44.

Catchpole, O. J & Grey, J. B. 1996. Near-Critical Extraction of Sage, Celery, and Coriander Seed, *The Journal of Supercritical Fluids*. 9: 273-279.

Cengel, Y., & Boles, M. 2009. Transferencia de Calor y Masa. 4ta Ed. McGraw Hill Companies Inc. Ciudad de México. págs. 773-790.

Del Valle, J., & Aguilera J.M. 1999. Extracción con CO<sub>2</sub> a Alta Presión. Fundamentos y Aplicaciones en la Industria de los Alimentos. *Food Science Technology International*. 5 (1): 1-24.

Fiori, L. 2007. Grape Seed Oil Supercritical Extraction Kinetic and Solubility Data: Critical Approach and Modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*. 43: 43-54.

Fullana, M., Trabelsi, F., & Recasens, F. 1998. Use of Neuronal Net Computing for Statistical and Kinetic Modelling and Simulation of supercritical Fluid Extractors. *Chemical Engineering Science*. 55: 79-95.

Garcia-Perez, J.V., Garcia-Alvarado, M.A., Carcel, J.A. & Mulet, A. 2010. Extraction Kinetics Modeling of Antioxidants from Grape Stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of Drying Conditions. *Journal of Food Engineering*. 101: 49-58.

Geankoplis, C.J. 2011. Principios de Transferencia de masa. 4ta Ed. Grupo Editorial Patria. Ciudad de México págs. 423-465.

Gómez-Cadena, J. 2005. El método de Monte Carlo. Ciudad de México: TAE.

Goto, M., & Sato, M. 1993. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 26 (4): 401-407.

Goto, M., C. Roy, B., & Hirose, T. 1996. Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical-Fluid Extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*. 9:128-133.

Grosso, C., Coelho, J. P., Pessoa, F.L.P., Fareleira, J.M.N.A., Barroso, J.G., Urieta, J.S, Palavra, A. F., Savová, H. 2000. Mathematical Modelling of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Volatile Oils from Aromatic Plants. *Chemical Engineering Science*. 65: 3579-3590.

Marrone, C., Poletto, M., Reverchon, E., & Stassi, A. 1998. Almond Oil Extraction by Supercritical CO<sub>2</sub>: Experiments and Modelling. *Chemical Engineering Science*. 53 (21) 3711-3718.

Marsal. A., Celma, P. J., Cot, J., Cequier, M. 2000. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction as a Clean Degreasing Process in the Leather Industry. *Journal of Supercritical Fluids*. 16: 217-223.

Núñez-Gómez, E. 2015. Propiedades Matemáticas de las Ecuaciones de Transferencia de Masa y Energía. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Bioquímica. Instituto Tecnológico de Veracruz.

Perrut, M., Clavier, J., Poletto, M., & Reverchon, E. 1997. Mathematical modeling of Sunflower Extraction by Supercritical CO<sub>2</sub>. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 36: 430-435.

Phelps, C., Smart, N., & Wal, C. 1996. Past, Present and Possible Future Applications of Supercritical Fluid Extraction Technology. *Journal of Chemical Education*. 73 (12): 1163-1168.

Reid, R., Prausnitz, J., & Poling, B. 1987. The Properties of gases and liquids. 4th. Ed. McGraw Hill, Inc. USA. pp 577-624.

Rai, A., Punase, K., Mohanty, B., & Bhargava, R. 2014. Evaluation of Models for Supercritical Fluid Extraction. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 27: 274-287.

Reis-Vasco E.M.C., Coelho, J.A.P., Palabra, A.M.F., Marrone, C & Reverchon, E. 1999. Mathematical Modelling and Simulation of Pennyroyal Essential Oil Supercritical Extraction. *Chemical Engineering Science*. 55: 2917-2922.

Reverchon, E. 1996. Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil. *Bioengineering, Food and Natural Products*. 42 (6) 1765-1771.

Reverchon, E. & Iacuzio, G. 1997. Supercritical Desorption of Bergamot Peel Oil from Silica Gel-Experiments and Mathematical Modelling. 1997. *Chemical Engineering Science*. 52 (20): 3553-3559.

Reverchon, E., & Marrone, C. 1997. Supercritical Extraction Of Clove Bud Essential Oil: Isolation and Mathematical Modeling. *Chemical Engineering Science*. 52 (20) 3421-3428.

Reverchon, E., Lamberti, G., Subra, P. Modelling and Simulation of the Supercritical Adsorption of Complex Terpene Mixtures. *Chemical Engineering Science*. 53 (20) 3537-3544.

Riera, E., Blanco, A., García, J., Benedito, J., Mulet, A., Gallego-Juárez, J.A., Blasco, M. 2009. High-Power Ultrasonic System for Enhancement of Mass Transfer in Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction Processes. 2009. *Ultrasonics*. 50. 306-309.

Rizvi, S., Bernardo, A., Zollweg, J., & A, D. J. 1986. Supercritical Fluid Extraction: Fundamentals Principles and Modeling Methods. *Food Technology*, 55-68.

Rojas-Rosas, O. 2001. Efecto de la Transferencia de Masa Interna de un Soluta Sobre el Proceso de Extracción con Fluidos Supercríticos. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Bioquímica. Instituto Tecnológico de Veracruz.

Romero de la Vega, G., Salgado Cervantes, M.A, Garcia-Alvarado, M.A., Romero-Martínez, A., & Hegel, P.E. 2015. Fractionation of Vainilla Olerosin by Supercritical CO<sub>2</sub> Technology. *The Journal of Supercritical Fluids*. 108: 78-88.

Ruiz-López, I.I., Rodríguez-Jimenes, G.C., Garcia-Alvarado, M.A. 2006. Robust MIMO PID Controllers Tuning Base on Complex/Real Ratio of the Characteristic Matrix Eigenvalues. *Chemical Engineering Science*. 61: 4332-4340.

Savová, H. 1993. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub>. Modelling of Extraction Curves. *Chemical Engineering Science*. 49 (3): 409-414.

Savová, H. 2005. Mathematical Model for Supercritical Fluid Extraction of Natural Products and Extraction curve evaluation. *Journal of Supercritical Fluids*. 33: 35-52.

Vargas-González, S., Pacheco-Aguirre, F.M., López-Sánchez, E., Carrillo Ahumada, J., Ruíz-López I.I., & García-Alvarado, M.A. 2017. Soluciones Analíticas de la Ecuación de Conducción/Difusión en un medio contactando con una Solución de Volumen Finito y sus Relaciones Topológicas. *Revista Mexicana de I.Q.* 16 (3): 911-922.

Zosel, K. Separation with Supercritical Gases: Practical Applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17: 702-709.

## 10. APENDICES.

### APENDICE A.

**TABLA 10-1** Valores de diferentes variables en condiciones supercríticas.

$T$	$P$	$\rho$	$\mu \times 10^5$	$Q \times 10^5$	$Re$	$k_f \times 10^4$	$D_e \times 10^9$	$Bi$	$k_p \times 10^4$
[K]	[MPa]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m·s]	[kg/s]	[-]	[m/s]	[m <sup>2</sup> /s]	[-]	[m/s]
313	8.83	411	2.77	3.27	0.459	4.80	7.01	5.13	1.77
313	14.7	787	6.29	3.38	0.208	1.71	2.57	5.00	0.642
313	19.6	849	7.37	3.44	0.181	1.16	1.70	5.13	0.428
333	8.83	227	2.17	3.27	0.584	7.97	11.2	5.31	2.88
333	14.7	577	3.92	3.38	0.334	3.29	4.92	5.02	1.23
333	19.6	720	5.43	3.44	0.246	2.33	3.52	4.96	0.878
353	8.83	183	2.15	3.27	0.591	10.3	14.6	5.29	3.72
353	14.7	406	2.94	3.38	0.445	4.63	6.72	5.16	1.70
353	19.6	574	4.00	3.44	0.334	3.26	4.85	5.04	1.22
333	8.83	227	2.17	6.54	1.17	9.41	11.2	6.27	3.04
333	8.83	227	2.17	13.1	2.34	11.6	11.2	7.73	3.24

Fuente: Goto *et al.*, 1993.