



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

# MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES  
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

DECOLORACIÓN Y REGENERACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO  
UTILIZADAS EN EL REFINO DE CAÑA DE AZÚCAR: OPTIMIZACIÓN Y  
MODELADO

Autor: Miguel Compadre Guerra  
Tutores: Susana Lucas Yagüe  
Mónica Coca Sanz  
Ingeniería Química y TMA

Valladolid, junio 2016





Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

# MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES  
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

DECOLORACIÓN Y REGENERACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO  
UTILIZADAS EN EL REFINO DE CAÑA DE AZÚCAR: OPTIMIZACIÓN Y  
MODELADO

Autor: Miguel Compadre Guerra  
Tutores: Susana Lucas Yagüe  
Mónica Coca Sanz  
Ingeniería Química y TMA

Valladolid, junio 2016



# **RESUMEN, PALABRAS CLAVE**



## RESUMEN

Este Trabajo Fin de Master aborda el estudio experimental a escala piloto-laboratorio de la etapa de regeneración de resinas de intercambio iónico cargadas con colorantes procedentes de la etapa de decoloración del refino de caña de azúcar, con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de regeneración. Los resultados demostraron una relación entre la carga de colorantes y el tiempo de regeneración, de forma que cuando se opera con altas cargas de color, sería recomendable alargar el tiempo de regeneración. Por otra parte, la alta salinidad del regenerante y llevar a cabo la etapa de desplazamiento del regenerante con agua a pH ácido (pH 2), también parecen favorecer la eficacia de la etapa de regeneración.

Se ha determinado el equilibrio de adsorción de los colorantes sobre las resinas de intercambio iónico en la etapa de decoloración (adsorción), siendo la isoterma de Freundlich la que mejor reproduce dicho equilibrio ( $R^2=0,92$ ). En cualquier caso se ha utilizado la isoterma lineal ( $R^2=0,84$ ) para modelar la etapa de decoloración en columna de adsorción, por ser más sencilla y válida en el intervalo de trabajo.

Por último, se ha planteado y resuelto el modelado matemático de la columna de adsorción utilizada en el laboratorio para la etapa de decoloración, utilizándose dicho modelado para analizar la influencia de variables de operación tales como el caudal de licor, longitud y porosidad del lecho. De este estudio se concluye la necesidad de una evaluación completa de costes para determinar los parámetros de operación óptimos.

## PALABRAS CLAVE

Decoloración, regeneración, refino de azúcar, isoterma de adsorción, modelo de adsorción.

## ABSTRACT

This Master's Thesis deals with the laboratory-pilot scale experimental study of the regeneration step of ion exchange resins loaded with dyes from the decolorization step of the sugar cane refining, with the aim of finding the optimal regeneration conditions. The results showed a relationship between the load of dyes and the regeneration time, so that when operating with high loads of color, it would be advisable to extend the regeneration time. Moreover, a regenerant with high salinity and carrying out the displacement of the regenerant with water at acid pH (pH 2) seem to favor the effectiveness of the regeneration step.

It has been determined the adsorption equilibrium of the dyes on the ion exchange resins in the decolorization step (adsorption), being the Freundlich isotherm the one which best reproduces that equilibrium ( $R^2=0.92$ ). In any case, the linear isotherm ( $R^2=0.84$ ) has been used to model the decolorization step in the adsorption column, because it is simpler and valid in the working range.

Finally, a mathematical model of the adsorption column used in the laboratory for the decolorization step has been raised and solved, using that model to analyze the influence of operating variables such as flow rate of liquor, length and bed porosity. From this study it is concluded that a comprehensive assessment of costs would be required to find the optimal operating parameters.

## **KEY WORDS**

Decolorization, regeneration, sugar refining, adsorption isotherm, adsorption model.

# ÍNDICE



<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1.  REFINO DEL AZÚCAR DE CAÑA .....	3
1.1.1.  Recepción del azúcar .....	3
1.1.2.  Afinación .....	4
1.1.3.  Refundido .....	4
1.1.4.  Clarificación .....	4
1.1.5.  Filtración .....	4
1.1.6.  Decoloración.....	4
1.1.7.  Evaporación.....	8
1.1.8.  Cristalización.....	9
1.2.  DECOLORACIÓN CON RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO .....	9
1.2.1.  Tipos de adsorbentes .....	9
1.2.2.  Mecanismos de eliminación de color .....	10
1.2.3.  Tipos de colorantes.....	12
1.3.  RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO .....	15
1.3.1.  Decoloración.....	15
1.3.2.  Regeneración.....	17
1.3.3.  Vida útil de la resina.....	22
1.3.4.  Equipamiento.....	23
1.3.5.  Ventajas e inconvenientes de la decoloración con resinas de intercambio iónico	24
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	27
<b>3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN</b> .....	31
3.1.  MATERIALES Y MÉTODOS .....	33
3.1.1.  Características del licor, regenerante y adsorbente.....	33
3.1.2.  Métodos de análisis .....	33
3.2.  DISPOSITIVO EXPERIMENTAL: ENSAYOS EN COLUMNA DE LECHO FIJO	35
3.3.  PLANIFICACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS.....	36
3.3.1.  Influencia de la carga de color en el tiempo de regeneración .....	36
3.3.2.  Influencia de las condiciones de regeneración en la eficacia de liberación de colorantes .....	37
3.4.  RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	41
3.4.1.  Influencia de la carga de color en el tiempo de regeneración .....	41
3.4.2.  Condiciones de regeneración en la eficacia de liberación de colorantes	50
<b>4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN</b> ....	61
4.1.  MATERIALES Y MÉTODOS .....	63

4.2.	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL: ENSAYOS EN REACTORES CONTINUOS DE TANQUE AGITADO .....	63
4.3.	PLANIFICACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS .....	64
4.3.1.	Ensayos de adsorción en reactor de tanque agitado .....	64
4.3.2.	Ensayos de desorción en reactor de tanque agitado .....	64
4.4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	65
4.4.1.	Ensayos de adsorción.....	66
4.4.2.	Ensayos de desorción.....	68
4.5.	RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	70
<b>5.</b>	<b>MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN.....</b>	<b>71</b>
5.1.	FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN .....	73
5.1.1.	Curva de ruptura .....	73
5.1.2.	Etapas del mecanismo.....	75
5.1.3.	Efecto de las variables de operación sobre la adsorción .....	75
5.1.4.	Dinámica del lecho fijo .....	76
5.2.	MODELO DE ADSORCIÓN .....	76
5.2.1.	Nomenclatura utilizada .....	77
5.2.2.	Suposiciones realizadas .....	78
5.2.3.	Propuesta de modelo matemático .....	78
5.3.	MODO DE RESOLUCIÓN Y RESULTADOS .....	82
5.3.1.	Efecto del caudal .....	85
5.3.2.	Efecto de la longitud del lecho .....	87
5.3.3.	Efecto de la porosidad del lecho .....	88
5.3.4.	Resumen de los resultados .....	90
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>95</b>
	ANEXO I. SIMBOLOGÍA Y NOMENCLATURA .....	101
	ANEXO II. MEDIDAS EXPERIMENTALES .....	105
	ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN.....	107
	ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES.....	127
	ANEXO III. CÓDIGOS DESARROLLADOS EN MATLAB .....	163

# 1. INTRODUCCIÓN



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. REFINO DEL AZÚCAR DE CAÑA

La fabricación del azúcar, a partir del refinado de azúcar de caña, se compone de las siguientes fases principales:

- Recepción del azúcar.
- Afinación.
- Refundido.
- Defecación/Clarificación.
- Filtración.
- Decoloración.
- Evaporación.
- Cristalización.

Esquema del proceso de refinado de azúcar de caña

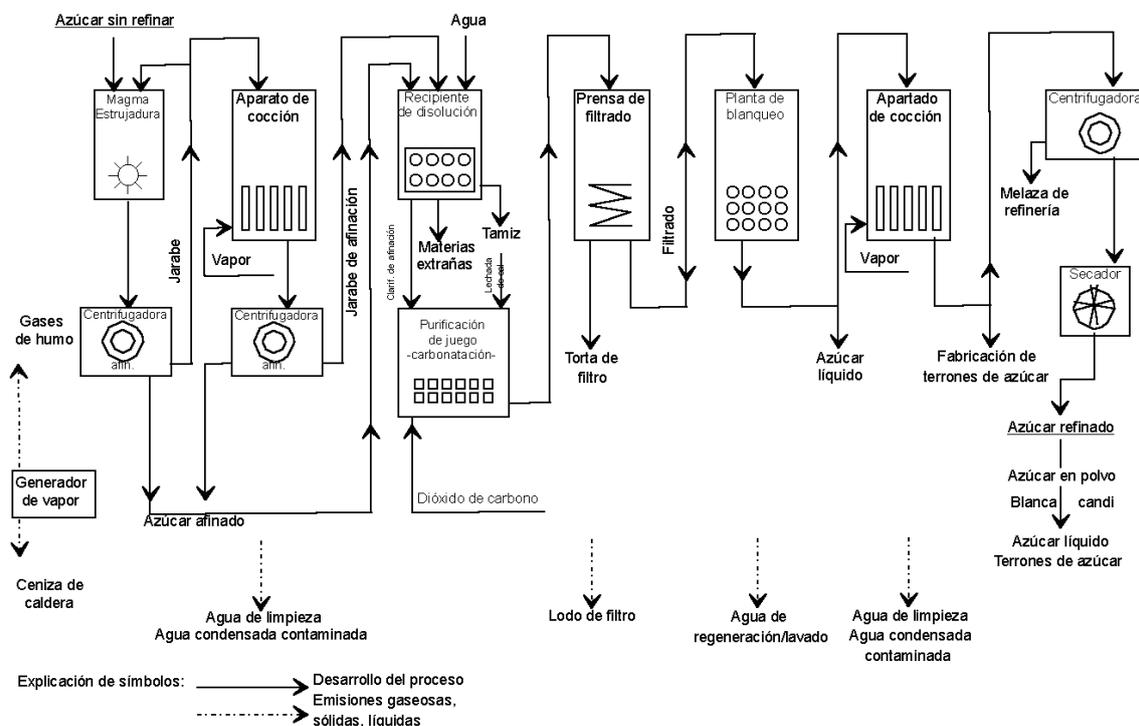


Figura 1.1. Esquema del proceso de fabricación de azúcar blanco a partir de caña de azúcar [1].

### 1.1.1. Recepción del azúcar

Algunas refinерías están asociadas a los molinos de caña mientras que otras son instalaciones independientes. En una refinерía independiente de azúcar, el azúcar crudo llegará a granel por medio de barcazas, ferrocarril o camiones para su descarga en el almacén de azúcar crudo. El azúcar sin refinar se somete a la eliminación de metales y de residuos y los terrones grandes se aplastan antes de comenzar la refundición y refinación.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1.2. Afinación

El azúcar sin refinar se mezcla con jarabe de afinación caliente que funde justamente la capa más externa del cristal de azúcar sin refinar. Esta capa externa contiene las mayores concentraciones de colorantes. El jarabe resultante de fundir la capa más externa, se separa de los cristales de azúcar en una centrifugadora. La mayor parte de los colorantes se eliminan durante la etapa de afinación (sobre el 50% del color del azúcar sin refinar) y después durante la etapa de clarificación (sobre el 40% del color del líquido fundido).

### 1.1.3. Refundido

El azúcar afinado se disuelve con el agua caliente procedente de la condensación hasta llegar a una concentración en el líquido de aproximadamente 72° Brix a 75°C, anteriormente a la defecación.

### 1.1.4. Clarificación

Aproximadamente el 40% de los colorantes restantes se eliminan durante la etapa de clarificación. Hay dos tipos alternativos de procesos de defecación que se usan en las refinerías de caña, la carbonatación y la fosfatación: la carbonatación implica añadir cal (CaO) al líquido fundido y luego pasar este jugo a través de un recipiente de carbonatación donde el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se burbujea a través del jugo. La reacción del dióxido de carbono con la cal produce un precipitado de carbonato cálcico. Los colorantes son atrapados en el precipitado y se eliminan durante la filtración de los sólidos. Otra acción que ocurre en el licor fundido al que se le ha añadido cal, es la destrucción de los azúcares invertidos debido al elevado pH que produce la adición de cal. Se añaden polímeros al jugo para ayudar en la formación de un flóculo precipitado, el cual se estabiliza y se filtra más fácilmente.

La fosfatación implica añadir cal (CaO) y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) al líquido fundido lo que resulta en la formación de un precipitado de fosfato cálcico. Los colorantes se adsorben en el precipitado de fosfato cálcico y se eliminan durante la subsecuente clarificación y filtración. Se añaden polímeros para ayudar en la formación de un flóculo precipitado, el cual se filtra más fácilmente.

### 1.1.5. Filtración

El jugo clarificado de la carbonatación o de la fosfatación contiene sólidos suspendidos que taponarían los espacios intersticiales de la resina de decoloración, huesos carbonizados o carbón activo. Filtros de vacío, filtros a presión, filtros multicapa o alguna combinación de estos se usan para producir un jarabe filtrado que fluirá a través de las columnas de decoloración sin causar una pérdida de presión elevada.

### 1.1.6. Decoloración

Se pueden utilizar varias técnicas para eliminar el color del jugo de azúcar y todas ellas son objeto de desarrollos continuos. Las principales son:

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1.6.1. Decolorantes oxidativos

Los decolorantes oxidativos incluyen cualquier producto químico fuertemente oxidante que pueda ser usado para la eliminación de color. El peróxido de hidrógeno y el ozono son los principales productos químicos de interés junto con los hipocloritos.

Los decolorantes oxidativos se basan en la producción de radicales libres activos en disolución y estos radicales libres atacan fácilmente a grupos funcionales susceptibles de ser oxidados. La naturaleza exacta de los radicales depende hasta cierto punto de las características de la disolución, particularmente el pH. Por ejemplo, el ozono actúa vía un radical de oxígeno en un medio ácido o neutro, mientras que en un medio alcalino predomina el radical hidroxilo. Cada uno de estos radicales puede actuar a través de un camino diferente y de esta manera resultarán diferentes reacciones. El radical de oxígeno no parece atacar la molécula de sacarosa, mientras que el radical hidroxilo sí que lo hace.

Los oxidantes rompen los enlaces insaturados conjugados creando ácidos carboxílicos y oxidan los compuestos fenólicos a quinonas y productos acíclicos. Estas reacciones tienen el efecto directo de destruir el color.

#### *Peróxido de hidrógeno*

Las reacciones del peróxido de hidrógeno con los colorantes incluyen la oxidación de productos intermedios de las reacciones enzimáticas a melaninas, las cuales pueden ser eliminadas durante la carbonatación.

Ciertos autores [2] han recogido el efecto decolorante temporal del peróxido mediante la adición de radicales libres en los sitios alílicos y en los dobles enlaces, con una descomposición eventual a ácidos y alcoholes. Otros autores [3] han encontrado que los niveles de polifenoles y de azúcares reductores también disminuyeron por la adición de peróxido, incluso a pH 7.

#### *Ozono*

El ozono se comporta de una manera similar al peróxido, pero su potencial de oxidación más alto da lugar a reacciones reversibles más escasas y es posible un rango mayor de reacciones de oxidación. Se han descrito varias reacciones con los colorantes [4]:

- Oxidación de los sistemas de doble enlace y oxidación a ácidos carboxílicos, alcoholes y aldehídos.
- Apertura de los anillos aromáticos de fenoles, los cuales pueden ser oxidados adicionalmente como anteriormente se ha indicado.
- Oxidación de otros grupos aromáticos para formar quinonas y ozónidos poliméricos.
- Oxidación de aminas primarias a compuestos nitro.
- Oxidación de aminas secundarias vía radicales intermedios a sustituyentes independientes.
- Oxidación de aminas terciarias a óxidos de amina.

Estas reacciones muestran que el ozono no solamente es capaz de destruir el color directamente, también destruye los precursores del color tales como las aminas y los compuestos fenólicos. Sin embargo, algunos de los productos de reacción que se crean pueden ser capaces por sí mismos de sufrir reacciones que formen color más

## 1. INTRODUCCIÓN

tarde en el proceso. De ahí que sea deseable eliminarlos mediante un proceso de precipitación y filtración.

El proceso de oxidación también incrementa el carácter iónico hasta cierto punto y de esta manera se mejora la efectividad de la carbonatación en la eliminación de color. Se ha experimentado una disminución sustancial en los colores del licor medido a pH 9 a través de la ozonización, lo cual indica que los pigmentos vegetales sensibles al pH tales como los flavonoides y los compuestos fenólicos son atacados fuertemente. Esto es de gran beneficio en una refinería donde la mayoría del color en el azúcar sin refinar se origina a partir de los pigmentos vegetales y éstos son los colorantes que se transfieren más fácilmente al cristal.

Se podría esperar que un oxidante tan poderoso tuviese algún efecto en los azúcares presentes, pero ciertos autores [5] mostraron que los azúcares no eran atacados bajo condiciones neutras o ligeramente ácidas y solamente a un pH por encima de 8,5 se observó un ataque apreciable. Esto resulta del cambio de mecanismo del ozono molecular al radical hidroxilo a pH elevados como se explicó anteriormente.

### *Hipoclorito*

Se ha postulado una secuencia de dos etapas para la destrucción de los compuestos fenólicos por los hipocloritos: primeramente se oxidan a orto quinonas y luego estos anillos cíclicos se escinden en productos acíclicos. Los licores tratados con hipoclorito son decolorados pobremente por las resinas y los precipitantes de color catiónicos. Los productos de reacción altamente polares son captados preferencialmente por las resinas y los precipitantes, excluyendo de este modo a los colorantes polares [6]. Sin embargo, no debería de haber tal efecto si se utiliza carbón activo después del hipoclorito.

### *Conclusiones sobre los oxidantes.*

Los decolorantes oxidativos tienen tres efectos principales:

- Destrucción directa de los colorantes (efecto decolorante), particularmente aquellos que se transfieren fácilmente al cristal.
- Destrucción de los precursores del color para limitar más tarde la formación de color.
- Incrementar el carácter iónico de las impurezas para mejorar la eliminación de color a través de la carbonatación o la fosfatación.

Parece esencial complementar la oxidación con la carbonatación o la fosfatación con el objetivo de eliminar los productos oxidados y prevenir la transformación del color o la formación de aún más color. El efecto es, en consecuencia, disminuir directamente el color del licor y reducir los aumentos de color a través de los evaporadores. Además, parece que no hay peligro de destruir azúcares mientras que el pH de los licores se mantenga neutro o por debajo de pH 7 durante la oxidación.

### 1.1.6.2. Carbón activo

En el mercado están disponibles numerosos tipos de carbón activo de acuerdo al material carbonoso del cual proceden (carbón, madera, coco, etc.) y a su tamaño. Los tipos más comunes usados para la decoloración del jugo de azúcar son el carbón activo en polvo (que normalmente recibe el nombre de PAC, por sus siglas en inglés) y el carbón activo granular (GAC).

## 1. INTRODUCCIÓN

La característica más importante del carbón activo para determinar el mecanismo es la naturaleza no polar de la superficie. Las fuerzas superficiales (fuerzas de van der Waal o de London) crean una atracción más fuerte entre la superficie del carbón y las moléculas de colorantes que entre las moléculas de colorante y el licor azucarado. Las moléculas de colorante grandes pueden ser retenidas en la superficie en numerosos puntos y son así adsorbidas fuertemente. La enorme área superficial (500-2000 m<sup>2</sup>/g) disponible como resultado de la estructura porosa significa que se pueden adsorber grandes cantidades de color antes de que el carbón se agote.

Se trata de una adsorción física y es la responsable de la mayoría de la eliminación del color de los licores azucarados. Sin embargo, el carbón todavía contiene algunos grupos funcionales oxigenados y estos causan la adsorción química, la cual permite que se adsorban algunas moléculas polares. El porcentaje de grupos funcionales oxigenados se controla mediante el procedimiento de activación y es generalmente pequeño. Sin embargo, cualquier colorante dado puede retenerse mediante adsorción física y química simultáneamente.

Como resultado, el carbón no es específico para ningún tipo de colorante, pero proporciona una alta eliminación de color global (típicamente del 80%) [7]. Es muy efectivo para eliminar los colorantes de tipo flavonoide y fenólicos y algunos autores [8] han recogido que el carbón activo granular (GAC) elimina virtualmente todos los colorantes de tipo flavonoide del licor bruto. Debe observarse que con los pigmentos vegetales el grado de ionización aumenta con el pH y de esta manera se espera que la eliminación de los flavonoides disminuya con el aumento de pH. En conclusión, los licores que pasan a través del carbón deberían estar a pH neutro para obtener los mejores resultados.

El carbón activo granular (GAC) no trabaja tan bien como las resinas en la eliminación de compuestos de hierro o derivados amino-nitrogenados. Algunos componentes incoloros de los productos ADF (productos de la degradación alcalina de la fructosa) no se eliminan mediante el carbón, mientras que los caramelos y las melanoidinas se eliminan bien.

Antes de que un colorante pueda ser adsorbido por el carbón, debe alcanzar una superficie apropiada mediante difusión hacia el interior de los poros del carbón y orientarse correctamente. En conclusión, las moléculas poliméricas muy grandes puede que no se difundan lejos y los sitios disponibles para su adsorción son limitados, mientras que los fenólicos, que son más pequeños, pueden llegar más lejos hacia el interior del carbón y tendrán más sitios adecuados disponibles. De aquí se extrae la conclusión de que la distribución del tamaño de los poros es de una importancia vital para determinar las cantidades relativas y las relaciones de eliminación de los diferentes tipos de colorantes.

### 1.1.6.3. Medios poliméricos

Este término se refiere mayoritariamente a resinas sintéticas de intercambio iónico o resinas adsorbentes (funcionalizadas o no). Hay 2 estructuras poliméricas principales disponibles comercialmente que se diferencian en su hidrofobicidad: la matriz estirénica que tiende a ser más hidrofóbica y la estructura acrílica que es hidrofílica. Además de su estructura química, los adsorbentes poliméricos tienen una porosidad importante.

Las resinas de intercambio iónico son lechos producidos sintéticamente (0,5-1 mm de diámetro) que consisten en polímeros de alto peso molecular con un grado de

## 1. INTRODUCCIÓN

entrecruzamiento para crear una estructura porosa. En el interior de esta estructura porosa existen un gran número de sitios catiónicos o aniónicos inmóviles pero activos, junto con contra iones móviles. Estos sitios son capaces de intercambiar aniones o cationes respectivamente de una disolución de acuerdo a las constantes de equilibrio para los iones involucrados. Estas constantes dependen de la temperatura y la naturaleza de los iones y el equilibrio puede desplazarse por cambios en las concentraciones de las especies iónicas.

Existe un amplio rango de resinas disponibles con diferentes estructuras poliméricas y grupos funcionales diferentes, lo que conduce a resinas catiónicas y aniónicas, fuertes y débiles, para diferentes aplicaciones. La estructura bruta puede ser tipo gel (microrreticular) o macrorreticular, dependiendo del grado de entrecruzamiento y porosidad. Sin embargo, debido a la naturaleza de los colorantes en los licores azucarados (generalmente con un alto peso molecular y aniónicos), se ha probado [7] que las resinas aniónicas de base fuerte de tipo macrorreticular son las más adecuadas para el refinado del azúcar.

Las resinas empleadas en la industria azucarera tienen un grupo funcional de tipo amina cuaternaria y se suministran en forma de cloruro. La estructura polimérica es acrílica o de estireno-divinilbenceno; la última tiene grupos aromáticos en la estructura, mientras que la primera es mayormente alifática. Como resultado, las resinas poliestirénicas tienden a ser más selectivas por los grupos aromáticos, como los que se encuentran en los colorantes, pero esta selectividad significa que es más difícil eliminar las moléculas de colorantes y, en consecuencia, la regeneración es menos eficiente. Las resinas poliacrílicas son menos selectivas, pero la regeneración es más fácil y más completa, así que se experimentan menores velocidades de deterioración de la resina.

Como conclusión decir que las resinas no eliminan un rango tan amplio de colorantes como los carbones activos, pero son más específicas. Sin embargo, el color que se elimina no es aquel que se transfiere preferencialmente al cristal.

El ensuciamiento de la resina puede ser un problema, pero el proceso es generalmente robusto y fácil de operar.

### 1.1.6.4. Huesos carbonizados

Los huesos de animales terrestres pirolizados tienen un área superficial elevada que adsorbe el color y elimina algunas impurezas.

### 1.1.7. Evaporación

El azúcar sin refinar se funde hasta alcanzar los 72° Brix para disminuir la viscosidad para la filtración y la decoloración, pero se requiere un contenido en materia seca mucho mayor para conseguir una concentración de azúcar sobresaturada para la cristalización en los recipientes a vacío, que son evaporadores de efecto único. Los evaporadores de efecto múltiple se usan para mejorar la economía del vapor de agua, a la vez que para aumentar el Brix desde los 68° (después de la dilución) hasta aproximadamente los 80° Brix.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1.8. Cristalización

La cristalización del jugo decolorado ocurre en un recipiente calentado y a vacío. Como el agua se evapora del jugo, la disolución se convierte en sobresaturada. La mezcla se siembra con finos cristales de sacarosa que inician un crecimiento de cristales uniforme. A medida que los cristales crecen, la mayoría de los colorantes se excluyen del cristal.

Los primeros cristales de azúcar tendrán un color de aproximadamente una décima parte del que tiene el licor del recipiente. La masa cocida se deja caer luego en una centrífuga donde los cristales se separan del licor restante y se lavan con una pequeña cantidad de agua caliente para eliminar cualquier colorante adherido. El licor, ahora con una pureza reducida de 92-94° Pol se envía a otro recipiente a vacío para una mayor cristalización de azúcar blanco. El azúcar producido en el segundo recipiente tiene un color mayor que el del primero, pero todavía cumple con las especificaciones del azúcar blanco.

Después que la pureza de la masa cocida alcanza unos 50° Pol, la cristalización adicional de azúcar tiene un consumo intensivo de energía. La corriente resultante recibe el nombre de melaza. Es posible usar una separación cromatográfica para enriquecer la pureza de las melazas de caña hasta los 90° Pol, donde el azúcar adicional puede ser recuperado, pero el pretratamiento para eliminar las ceras y proteínas que ensucian la resina de separación cromatográfica limita la economía de este proceso.

## 1.2. DECOLORACIÓN CON RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Se tratará en este apartado los tipos de adsorbentes existentes actualmente, así como los mecanismos involucrados en la eliminación de los colorantes [2].

### 1.2.1. Tipos de adsorbentes

Las resinas de intercambio iónico utilizadas en la industria azucarera como decolorantes son aniónicas de base fuerte, con grupos trimetil amonio unidos a un ion cloruro como ion móvil.

La matriz de la resina está compuesta normalmente de uno de los dos tipos siguientes de material polimérico: poliestireno con enlaces cruzados de divinil benceno, que da lugar a una matriz hidrofóbica; o poliacrílico con enlaces cruzados de divinil benceno que da lugar a una matriz más hidrofílica.

Algunas refinerías, para la decoloración principal, utilizan solo un tipo de resina (acrílica o estirénica, en uno o dos lechos). Otras emplean una resina acrílica seguida por una resina estirénica para el acabado. En esta disposición, la resina acrílica elimina los compuestos coloreados de alto peso molecular que tienden a ensuciar la resina estirénica, proporcionando de esta manera una buena protección a la resina de acabado.

Las resinas acrílicas tienen una selectividad ligeramente menor por los colorantes del azúcar pero, a diferencia de las resinas estirénicas, pueden ser regeneradas completamente con disoluciones de cloruro sódico. Esto puede explicarse por el carácter más hidrofílico de la matriz de la resina acrílica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Incluso los efluentes oscuros de la regeneración de resinas estirénicas pueden ser utilizados para regenerar las resinas acrílicas. El uso de las resinas acrílicas se justifica cuando la carga de color es alta y se puede esperar un nivel de decoloración bajo. También el uso de resinas en un sistema de dos lechos es más económico y proporciona una operación más uniforme y en continuo que cuando solo se utiliza un lecho de resina [9].

Las resinas estirénicas son más propensas a ser contaminadas por compuestos orgánicos que las resinas acrílicas y necesitan con frecuencia regeneraciones ácidas especiales.

También, su capacidad de decoloración es más alta que la que tienen las acrílicas pero el color no se elimina de manera tan eficiente durante la regeneración y su capacidad puede caer rápidamente si están sobrecargadas.

Las resinas estirénicas tienen un poder de decoloración más alto que las acrílicas debido a la posibilidad de fijar colorantes a través de enlaces iónicos con los grupos activos catiónicos de la resina e interacciones hidrofóbicas con la matriz de la resina. Estas interacciones hidrofóbicas se incrementan con el aumento de la concentración salina lo que justifica la dificultad que tienen las disoluciones salinas convencionales para eliminar los colorantes fijados a la matriz de estas resinas.

Las resinas poliestirénicas con una matriz aromática deberían tener una afinidad más alta que las resinas acrílicas por los colorantes insaturados.

Las resinas estirénicas son una buena opción cuando el color en la entrada es de hasta 800 IU y las acrílicas cuando el color es más alto [9]. Numerosas plantas en la actualidad operan con una combinación de ambos tipos, lo cual es recomendable cuando el color en la alimentación de entrada fluctúa durante la temporada.

### 1.2.2. Mecanismos de eliminación de color

Dos mecanismos principales están involucrados en la fijación de los colorantes del azúcar a las resinas de intercambio iónico de base fuerte: enlaces iónicos entre los colorantes aniónicos y las cargas fijas de la resina e interacciones hidrofóbicas entre las partes no polares del colorante y la matriz de estireno divinilbenceno de la resina.

Debido a que la mayoría de los colorantes del azúcar tienen una naturaleza aniónica, es decir están cargados negativamente, las resinas aniónicas de base fuerte son decolorantes efectivos. Sin embargo, ambos mecanismos pueden afectar a la misma molécula de colorante en una unión iónica amplificada. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos y los fenoles de bajo peso molecular son fijados mediante reacción química y mediante interacción molecular a las resinas. Los ácidos orgánicos de alto peso molecular se pueden unir químicamente y mediante interacción en varios sitios diferentes de la resina, reforzando la unión y haciendo difícil su eliminación de la resina.

También, los colorantes fijados a la resina pueden cambiar de un mecanismo a otro durante la regeneración. Esto puede explicar la elevada eficacia de las resinas estirénicas como decolorantes de disoluciones azucaradas cuando son nuevas, la dificultad de eliminar colorantes de ellas durante la regeneración y la rápida disminución de su eficacia con el uso.

## 1. INTRODUCCIÓN

Se ha observado que alrededor del 10% de la capacidad de intercambio iónico de la resina participa activamente en la decoloración, la mayoría probablemente en la superficie del lecho de resina. También se ha sugerido que la mayor parte de la decoloración de las resinas poliestirénicas de base fuerte (excepto a pH altos) ocurre en la estructura de la resina y no en los grupos funcionales [9]. Esto se debe a la densidad electrónica relativamente alta de la estructura aromática, que es atractiva para las especies no polares y electrofílicas. A altos valores de pH, predominarán los mecanismos de intercambio iónico.

La adsorción de colorantes del azúcar en las resinas de intercambio iónico está gobernada por [9]:

- El peso molecular del colorante.
- La densidad de carga.
- El tipo de carga (altamente aniónica, débilmente aniónica, anfótera o débilmente catiónica).
- Grado de hidrofobicidad.
- pH.
- Fuerza iónica del medio.

Se deben considerar varios mecanismos [9]:

- Efecto estérico: Los colorantes varían en peso molecular; en consecuencia la porosidad del medio decolorante es un parámetro clave. Con el objetivo de conseguir buenas cinéticas de decoloración, la proporción de microporos, mesoporos y macroporos es un parámetro importante. Esto muestra por qué la decoloración de jarabes de azúcar es llevada a cabo a un caudal relativamente bajo.
- Efecto hidrofóbico: El carbón activo tiene una superficie prácticamente no polar mientras que los adsorbentes poliméricos tienen una polaridad (los decolorantes de matriz acrílica son más hidrofílicos que los de matriz estirénica). Los colorantes son básicamente hidrofóbicos (no muy solubles en agua) y tenderán a ser adsorbidos en la parte hidrofóbica del medio de adsorción. Éste es con más probabilidad el principal mecanismo en la eliminación de color. Los adsorbentes poliméricos puros han demostrado su efectividad en la eliminación de especies coloreadas (alta hidrofobicidad, área superficial alta). Estando no funcionalizados (o ligeramente) pueden operar en un ambiente salino. Su estabilidad osmótica resulta en un tiempo de vida muy largo y pueden soportar condiciones muy agresivas (temperatura, pH, concentración y medios oxidantes). Son muy efectivos en las etapas de acabado y pueden considerarse como una alternativa al carbón activo en polvo.
- Efecto de las fuerzas de Van der Waals: Éstas son fuerzas de atracción entre grupos químicos en contacto. Resultan de la formación temporal de un dipolo. La unión por fuerzas de Van der Waals es el principal mecanismo de adsorción que tiene lugar en la superficie del carbón activo.
- Intercambio iónico: Los colorantes muestran en su mayoría un comportamiento aniónico a pH alcalino y en consecuencia pueden ser intercambiados contra los iones cloruros móviles. Esto resulta en una unión iónica (atracción electrostática) entre los grupos iónicos de las resinas cargados positivamente

## 1. INTRODUCCIÓN

y la parte cargada negativamente del colorante. Sin embargo, este mecanismo no es el predominante en la eliminación de color.

- **Puentes de hidrógeno:** es una atracción electrostática que ocurre entre las moléculas en las que el hidrógeno se encuentra en un enlace covalente con un elemento altamente electronegativo (oxígeno o nitrógeno). El principal mecanismo para la adsorción en el carbón activo es la unión por fuerzas de Van der Waals (o de London).

De lo expuesto anteriormente se deduce que el proceso de decoloración con resinas de intercambio iónico es una combinación de varios fenómenos tales como el intercambio iónico, puentes de hidrógeno y fuerzas de London.

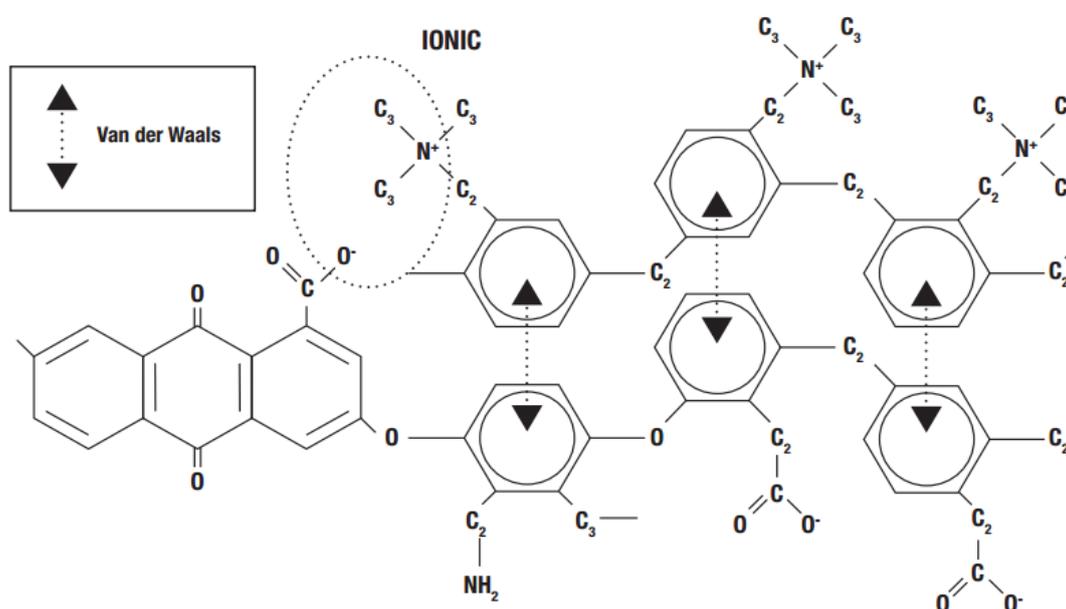


Figura 1.2. Mecanismos de adsorción en las resinas de intercambio iónico. Los subíndices después de C se refieren al número de átomos de H que no son mostrados [9].

### 1.2.3. Tipos de colorantes

Los colorantes del azúcar son una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos que proceden de varias fuentes. Pueden ser clasificados en dos tipos principales, colorantes naturales que provienen de la caña de azúcar y aquellos que se desarrollan durante el procesamiento del jugo. Entre las principales características de los colorantes señalar que son principalmente hidrofóbicos (no polares) y que cubren un ancho intervalo de pesos moleculares. Presentan un comportamiento aniónico. La Tabla 1.1 recoge los colorantes principales para el azúcar de caña y los clasifica en función de su procedencia.

## 1. INTRODUCCIÓN

Colorantes naturales			Colorantes desarrollados durante el procesamiento del jugo		
Flavonoides	Melaninas	Clorofilas	Melanoidinas	Caramelos	HADPs
		Xantofilas			
		Carotenos	Productos de la reacción de Maillard	Degradación térmica de azúcares en medio ácido	Productos de la degradación alcalina de la hexosa
<1kDa	>150 kDa	<1kDa	<50 kDa	<25 kDa	1 a 5 kDa

*Tabla 1.1. Clasificación de los colorantes [9].*

Por otra parte, la Tabla 1.2 recoge la eficiencia en la eliminación de diferentes compuestos, según el tipo de medio que estemos utilizando para la decoloración (en este caso, adsorción mediante carbón activo o mediante resinas de intercambio iónico).

Componentes	Carbón	Estirénica SBA	Acrílica SBA
Color total	78	83	65
Color > 20 kDa	62	83	55
Colorante fenólico	70	50	50
Polisacáridos	20	30	15
Almidón	16	15	20
Dextrano	30	40	10

*Tabla 1.2. Eficiencia en la eliminación de los colorantes. % de componentes eliminados por el adsorbente. SBA significa aniónica de base fuerte [9].*

De manera general, se reconocen cuatro tipos de colorantes presentes en el azúcar: pigmentos vegetales, melanoidinas, caramelos y productos de la degradación alcalina de las hexosas (HADPs). Los últimos tres son pigmentos de color producidos en fábrica [7].

### 1.2.3.1. Pigmentos vegetales

Los pigmentos vegetales son principalmente fenólicos y flavonoides, los cuales constituyen acerca de dos tercios del color presente en el azúcar sin refinar. Los fenólicos generalmente no tienen color, pero se oxidan o reaccionan con aminas o hierro para formar colorantes durante el procesamiento. Los flavonoides son polifenoles que existen en la planta de caña y están involucrados en las reacciones de pardeamiento enzimático.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los pigmentos vegetales tienden a tener pesos moleculares bajos o medios (<1000 Da), pero están altamente ionizados, particularmente a valores altos de pH. De ahí que tengan altos valores del indicador (color IV), pero generalmente se eliminan fácilmente en la refinera. Se incorporan fácilmente a los cristales de sacarosa en la refinera.

### 1.2.3.2. Melanoidinas

Hay pigmentos producidos en fábrica que resultan de reacciones de tipo Maillard de aminoácidos con azúcares reductores (pardeamiento no enzimático). Solamente se producen con la aplicación de calor con una concentración de materia seca elevada y una baja pureza, pero también se pueden formar con una fuente de bajo calor durante periodos largos. Están ligeramente cargadas negativamente a un pH neutro, pero positivamente bajo condiciones ácidas. Una subdivisión de las melanoidinas son las melaninas, producidas a partir de reacciones de fenol-amina. Éstas tienen un peso molecular medio (>2500 Da) y son difíciles de eliminar durante el procesamiento. Las melanoidinas son insensibles al pH y por lo tanto tienen IVs bajos.

### 1.2.3.3. Caramelos

Los caramelos se forman como productos de la degradación térmica de la sacarosa, con pesos moleculares altos que se incrementan con el tiempo y la temperatura como resultado de una polimerización creciente. Tienen una ligera carga y no son sensibles al pH.

### 1.2.3.4. Precursores del color

Estos son compuestos que, aunque no tienen color por sí mismos, sufren reacciones durante el procesamiento que dan lugar a la formación de color. Incluyen los aminoácidos, compuestos fenólicos simples y el 5-hidroxi-2-metil furfural (HMF), este último se forma a partir de la descomposición ácida de la fructosa.

### 1.2.3.5. Efectos del pH y la ionización

El grado de ionización de los colorantes indeseados es crítico para determinar la eficiencia de eliminación mediante un proceso particular. Uno de los factores más significativos que afectan a la ionización es el pH de la disolución. El pH del licor también afecta al tamaño y forma de los polímeros con un alto peso molecular, influyendo más en la efectividad de la eliminación de color.

### 1.2.3.6. Polaridad

Esta propiedad puede resultar en moléculas no ionizadas pero polares que son retenidas por los adsorbentes iónicos

La tabla 1.3 recoge algunas de las características más relevantes de los colorantes presentes en el azúcar de caña, clasificados estos colorantes según su peso molecular en colorantes monoméricos, intermedios o poliméricos.

## 1. INTRODUCCIÓN

Propiedad	Monomérico	Intermedio	Polimérico
<b>Composición</b>	Flavonoides principalmente	Colorantes de fábrica (ADF)	Colorantes de fábrica (caramelos, melanoidinas)
<b>Peso molecular</b>	<1000 Da	1000-2500 Da	>2500 Da
<b>Ion</b>	Neutro a pH bajos	Catiónico por debajo de pH 5 Aniónico por encima de pH 6	Catiónico por debajo de pH 5 Aniónico por encima de pH 6
<b>Polaridad</b>	El menos polar	Intermedio	Polar
<b>Valor del indicador (IV)</b>	5-40 (Sensible)	3-4 (Intermedio)	1-2 (Insensible)

Tabla 1.3. Resumen de las propiedades de los colorantes del azúcar de caña [7].

### 1.3. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

#### 1.3.1. Decoloración

Los licores azucarados que son tratados por las resinas de intercambio iónico proceden normalmente de los procesos de carbonatación o fosfatación.

El ciclo de trabajo de la resina comienza alimentando el licor azucarado a la primera columna, desplazando el agua del interior de la columna.

El flujo óptimo para la decoloración en flujo descendente en ciertas columnas es de 1,25-2,0 BV/h [10]. Un caudal demasiado alto puede causar problemas tales como taponamientos, caminos preferenciales, dispersión axial o un tiempo de fijación insuficiente. Cuando la decoloración se hace en flujo ascendente, se produce menos agua dulce. Este proceso saca provecho de la diferencia de densidades entre el licor y el agua, minimizando el entremezclado.

El primer agua que abandona la resina se alimenta a un tanque para ser utilizado posteriormente para lavar la resina. Cuando el efluente tiene más de 0,2° Brix se envía al tanque de agua dulce, siendo utilizado posteriormente para el fundidor de afinación. Las aguas dulces se separan normalmente hasta los 50° Brix. Con contenidos en materia seca más altos, el efluente es enviado al tanque de licor tratado.

El licor se alimenta a la estación de resina a un flujo entre 2,0 y 4,5 BV/h, tiene normalmente una concentración entre 62 y 66° Brix, una temperatura entre 70 y 85°C y un color entre 400 y 900 IU (unidades ICUMSA). Se recomienda una temperatura de operación de 70°C para resinas acrílicas [11]. El licor de alimentación tiene un pH entre 7,2 y 8,6; aunque algunos autores señalan que la eliminación óptima de color se consigue con un pH de 9,0 [12].

Se puede esperar un porcentaje de decoloración del 60-85% con resinas de intercambio iónico [10].

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.3.1.1. Operaciones del sistema de resinas de intercambio iónico

Existen tres disposiciones típicas para las columnas de resina y para los niveles de color en la entrada y la salida [13]. Un enfoque común para la decoloración es hacer una pasada inicial a través de la resina acrílica seguida por una o más pasadas a través de la resina estirénica:

- La combinación acrílica/acrílica ofrece la decoloración más versátil, que proporciona la mayor eficiencia en cuanto a la eliminación de color, cuando es aceptable un color más alto en la salida.
- La configuración acrílica/estirénica ofrece bajos colores a la salida, utilizando la eficiencia de la resina acrílica mientras que prolonga el tiempo de vida de la resina estirénica.
- Los sistemas que contienen solamente resinas acrílicas o acrílicas/estirénicas ofrecen niveles de color a la salida consistentes, ayudando a minimizar el impacto de las fluctuaciones estacionales en el nivel de color del azúcar sin refinar.
- La decoloración solamente con resina estirénica es factible si el jugo de alimentación no tiene un color muy alto. Los sistemas solamente con resina estirénica son una elección excelente para la decoloración de jarabes de bajo color.

### 1.3.1.2. Efecto de las variables de operación en la decoloración.

- La temperatura de operación: es una variable fundamental, ya que afecta al equilibrio de adsorción. En general, la adsorción se ve mejorada a temperaturas bajas, pero en este caso es imposible trabajar con temperaturas bajas debido a la enorme viscosidad del jarabe. Es por ello que es conveniente trabajar a una temperatura elevada para facilitar el paso del jarabe a través de la resina y evitar las grandes pérdidas de presión que se producirían de otra forma.

- El color del licor de alimentación: determina la duración total del ciclo de decoloración o, lo que es lo mismo, la cantidad de BV totales de licor que pasan a través de la resina.

- Pureza de la alimentación: una alimentación con una pureza baja (menor del 85%) disminuye la eficiencia de decoloración. En el caso de procesar alimentaciones con una baja pureza, los adsorbentes de la decoloración adsorben no solamente el color si no también los no azúcares, disminuyendo de esta manera la eficiencia de decoloración.

- Tipo de resina: las resinas acrílicas pueden eliminar altos niveles de color del jugo. Sin embargo, los grupos acrílicos tienen una selectividad moderada por los colorantes de la caña, permitiendo que el color adsorbido sea eliminado eficientemente durante la regeneración, lo que conlleva un ensuciamiento mínimo a largo plazo. Debido a esta selectividad moderada, las resinas acrílicas no se usan típicamente para conseguir un color a la salida muy bajo.

Por otra parte, en cuanto a las resinas estirénicas, su estructura estirénica proporciona una elevada selectividad por los colorantes del azúcar de caña, permitiendo una eliminación de color muy eficiente y un color final más bajo que el que puede ser conseguido con resinas acrílicas. Las resinas estirénicas son más propensas a la contaminación orgánica debido a su selectividad más alta por los colorantes.

## 1. INTRODUCCIÓN

- Nivel de azúcar invertido: las alimentaciones con un contenido elevado de azúcar invertido disminuyen la eficacia de decoloración porque existe una relación directa entre la formación del color en el jugo y su contenido de azúcar invertido.

- Turbidez del jugo: un jugo poco claro (jugo que no está filtrado adecuadamente) reduce la eficiencia de decoloración porque un jugo poco claro puede contener sustancias coloidales que taponan los poros del adsorbente, lo cual causa una baja eficiencia de decoloración.

- Inorgánicos en el licor: los compuestos inorgánicos pueden competir con los colorantes por los sitios de intercambio iónico afectando adversamente a la decoloración. Una concentración de inorgánicos por encima de 700 ppm disminuirá la eficiencia de decoloración de las resinas [14].

- Número de ciclos llevados a cabo por la resina: si el número de ciclos de decoloración que ha soportado un mismo lecho de resina es elevado, puede ocurrir que la resina se agote y el rendimiento de decoloración disminuya en gran medida. Por esta razón, dependiendo del tipo de resina y de las condiciones particulares del proceso, se hacen necesarias regeneraciones especiales cada cierto número de ciclos.

- Contenido en materia seca del licor: si la alimentación tiene un alto contenido en materia seca (más del 65%), la eficiencia de decoloración disminuye [14].

- pH del licor: si se alimenta con un pH bajo (menor de 8,3) se reduce la eficiencia de decoloración [14].

Con el objetivo de tener un rendimiento más alto en el proceso de decoloración y para evitar obstrucciones en el lecho de resina, todos los licores que entran a la resina deben ser filtrados. Los materiales insolubles deben estar en una concentración menor de 10 mg/l [15].

Para evitar cambios bruscos de temperatura, todas las corrientes que entran a la resina deben de estar a la misma temperatura y durante los arranques, la resina debe calentarse progresivamente hasta que se alcance la temperatura de trabajo.

Es importante comprobar la concentración de hierro en el licor que se alimenta ya que este compuesto puede bloquear las resinas. El ensuciamiento de la resina puede ocurrir por la presencia de compuestos fenólicos particularmente en combinación con el hierro.

### 1.3.2. Regeneración

La regeneración consiste en una secuencia de operaciones: desazucarado, lavado en contracorriente, regeneración salina y lavado. Se llevan a cabo regeneraciones especiales a intervalos definidos.

Normalmente todas estas operaciones se ejecutan sin eliminar la resina de la columna. En algunas instalaciones, la resina es eliminada hidráulicamente para ser regenerada en un equipo separado.

La regeneración externa tiene la ventaja de que se lleva a cabo en un equipo diseñado especialmente para las condiciones empleadas durante la regeneración, esto es, flujo de regenerante y resistencia a los productos químicos.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.3.2.1. Etapas de la regeneración

#### 1.3.2.1.1. Desazucarado

El desazucarado consiste en alimentar agua ablandada caliente a través de la resina en flujo descendente a un caudal comprendido entre 1,5 y 3,0 BV/h. El primer efluente de la columna de resina consiste en un licor decolorado que fluye al tanque de licor tratado. Debido a la mezcla de agua con el licor, el contenido en materia seca del efluente disminuye. Cuando se alcanzan los 50° Brix a la salida, el efluente se separa hacia aguas dulces. Se continúa haciendo esta separación hasta que el efluente casi no tiene azúcar (0 a 0,3° Brix en disolución). En esta operación, se suelen producir 2,0 BV de agua dulce [16].

En algunas columnas se presiona el licor, con aire comprimido, hacia abajo hasta el nivel del lecho de resina antes del desazucarado, para evitar el exceso de aguas dulces. La misma operación se realiza antes de la decoloración y antes de la entrada de regenerante.

#### 1.3.2.1.2. Lavado en contracorriente

Después del desazucarado, se descarga parte del agua en el interior de la columna y la resina es agitada con aire comprimido, durante 3 minutos con aire y a no más de 1,5 atm, en una cantidad entre 1,5 y 2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min [17].

Después de esta operación, la resina es lavada en contracorriente con agua caliente en flujo ascendente para separar las partículas insolubles de los lechos de resina. Dependiendo de la instalación, el lavado en contracorriente se lleva a cabo con caudales comprendidos entre 3,5 y 5 BV/h. La cantidad de agua usada en el lavado a contracorriente varía con cada instalación, el tipo de resina y los tipos de colorantes retenidos en la resina [18].

Para evitar las pérdidas de resina durante el lavado a contracorriente, el agua de salida se pasa a través de un filtro que recoge la resina que pudiera ser arrastrada con el agua.

#### 1.3.2.1.3. Regeneración salina

Después del lavado a contracorriente, la resina es regenerada con una disolución salina de concentración del 10% de NaCl con NaOH entre el 0 y el 0,7% (normalmente 0,2% de NaOH). Esta disolución se pasa a través de la resina con un flujo entre 1 y 1,5 BV/h, normalmente en sentido descendente y a una temperatura entre 38 y 80°C [10].

Cuando se utilizan dos columnas en serie, la disolución salina se pasa a través del lecho de resina de acabado y el efluente de esta segunda columna se pasa a través del lecho de resina de la primera columna.

La capacidad de decoloración se incrementa con la concentración utilizada de NaOH y se puede incrementar esta concentración cuando la capacidad de decoloración disminuye. Ciertos autores [12] señalan que la regeneración óptima ocurre con una disolución salina alcalinizada a un pH de 12.

En algunas instalaciones se utiliza una disolución salina recuperada de regeneraciones previas seguida por la disolución salina fresca.

## 1. INTRODUCCIÓN

El consumo de sal se encuentra entre los 150 y 300 kg de NaCl/m<sup>3</sup> de resina. Normalmente se alimenta el regenerante por la parte superior de la columna de resina. Si la regeneración es llevada a cabo con flujo ascendente con una disolución salina empujando al agua fuera de la columna de resina en un desplazamiento de flujo de pistón, la dilución es menor y el consumo de sal se reduce [19].

### 1.3.2.1.4. Lavado

Después de la regeneración, la sal se elimina por lavado de la columna de resina con agua caliente ablandada a 70-80°C en un flujo descendente a 2 BV/h [10]. Se lleva a cabo un último lavado con un caudal mayor. El consumo de agua depende de la instalación y el tipo de resina utilizada. Este agua se puede recuperar parcialmente.

### 1.3.2.2. Regeneraciones especiales

Las resinas de intercambio iónico son contaminadas lentamente con compuestos orgánicos e inorgánicos que no son eliminados durante los procedimientos normales de regeneración.

Los contaminantes inorgánicos más comunes de las resinas son el calcio, magnesio, hierro y cobre como cationes y carbonatos, silicatos, sulfatos y fosfatos como aniones. También algunos contaminantes, como el hierro, se acumularán en la resina durante su vida. En consecuencia, se llevan a cabo regeneraciones especiales con diferentes procedimientos químicos en un intento de restaurar la capacidad original de la resina. Se ha comprobado que el HCl es efectivo en la eliminación de iones hierro fijados a los aniones de las resinas [20].

El tratamiento ácido se realiza normalmente con 2-7 BV de HCl al 4%, seguidos por una regeneración salina alcalina con el 3,5% de NaOH. La periodicidad de este tratamiento varía entre los 5 y los 23 ciclos [10].

La variación en la capacidad de decoloración antes y después de la regeneración ácida es una buena indicación de la condición de la resina. Normalmente cuando la resina tiene una buena capacidad, la decoloración mejora considerablemente después de la regeneración ácida. Si la mejora en el rendimiento no es duradera, la resina está a punto de agotarse y si no hay mejora después de la regeneración ácida, la resina está agotada.

### 1.3.2.3. Tipos de regenerantes

Algunos autores apuntan a que el NaCl no es una buena sustancia química para eliminar de manera eficiente los colorantes de las resinas de intercambio iónico. De hecho, el NaCl a una alta concentración no elimina los colorantes fijados mediante interacción hidrofóbica a la matriz de la resina. Un disolvente, como el etanol, mezclado con sal puede ser utilizado para mejorar la eliminación de los colorantes hidrofóbicos. Con esta mezcla, la sal eliminará los colorantes aniónicos y el etanol disminuirá el efecto de interacción hidrofóbica. Se ha analizado el uso de una mezcla de NaCl, con una concentración de 100 g/l y etanol, este último con una concentración del 20% en volumen, con un gran aumento de la eliminación de colorantes de la resina [21]. Aunque eficiente, este proceso no es económico, si se aplica en cada regeneración.

## 1. INTRODUCCIÓN

Otra posibilidad es usar una sal con una baja concentración salina con una mezcla de hidróxido de calcio en una disolución de sacarosa. Algunos autores han observado que esta mezcla favorece enormemente la eliminación de colorantes fijados a las resinas de intercambio iónico [22]. La formación de un complejo sacarosa-calcio-colorante, soluble en una disolución de sacarosa alcalina, puede explicar el desplazamiento de la reacción de equilibrio en la dirección del regenerante. De esta manera, los iones cloruro, incluso a una baja concentración, pueden desplazar de manera eficiente los colorantes fijados iónicamente a las resinas. También, a esta baja concentración salina, los colorantes apolares son eliminados fácilmente.

Con este proceso de regeneración, se ha observado un nivel más alto de decoloración. La decoloración media puede superar el 90%. Estos resultados son mejores que los que se obtienen con regeneraciones normales con disoluciones salinas alcalinizadas. Posiblemente, los colorantes adsorbidos en la matriz de la resina formarán una capa con algo de carácter aniónico. Durante la regeneración no todos los colorantes son eliminados y los iones de calcio con doble carga positiva se pueden unir a esta capa, produciendo iones positivos fijos adicionales en la resina. Este efecto puede explicar el incremento de la capacidad de la resina cuando se usa este sistema de regeneración.

Este proceso de regeneración usa una cantidad más baja de productos químicos en comparación con el sistema de regeneración clásico. Sin embargo, es necesario utilizar sacarosa para mantener el hidróxido de calcio en disolución. Con el objetivo de recuperar la sacarosa en los efluentes, se utilizan técnicas de filtración tangencial. Se utiliza una membrana de ultrafiltración para concentrar los colorantes en el retenido y el permeado se reutiliza en el proceso de regeneración. Este retenido, con parte de sacarosa, calcio e iones cloruro y la mayor parte de colorantes del azúcar puede enviarse al afino y/o sección de recuperación de la refinería o a la sección de calidad baja de las fábricas de azúcar. Como este efluente posee una alta alcalinidad puede utilizarse para hacer correcciones de pH, en aquellas secciones, en vez de cal, como es la práctica normal.

También se ha utilizado la regeneración con carbonato sódico [23]. Con esta regeneración, los iones carbonato se unirán a la resina, y, durante la decoloración, estos iones se liberarán al licor azucarado donde precipitan los iones calcio que finalmente están presentes.

Finalmente también se ha realizado un proceso de regeneración utilizando  $Mg(OH)_2$  y  $CO_2$  a 3 bar. Con este sistema de regeneración se ha obtenido un rendimiento de decoloración de aproximadamente el 80% [24].

### 1.3.2.3.1. El proceso de regeneración con cloruro sódico

Normalmente se utiliza una disolución de cloruro sódico de 100 g/L. La sal es alcalinizada con un 0,2% de NaOH con el objetivo de incrementar el grado de ionización de los colorantes y, en consecuencia, mejorar su fijación en la resina [25].

Antes de la regeneración, la resina se lava con agua. Normalmente este agua es desalojada de las columnas de resina antes de la regeneración para evitar la dilución de la sal. Como la resina mantiene el agua en la superficie y en el interior de los poros, este problema no se evita completamente y algo de dilución ocurre.

## 1. INTRODUCCIÓN

Se observa que una gran parte de los colorantes es liberada con esa concentración salina. También se ha observado que haciendo una regeneración previa con 30 g/L antes de la regeneración con 100 g/L, se liberan más colorantes [26].

Como la concentración salina aumenta durante la regeneración, los colorantes fijados mediante un mecanismo de intercambio iónico se liberan progresivamente. Como algunos de estos tiene una parte hidrofílica, se pueden fijar de nuevo a la matriz de la resina mediante interacción hidrofóbica.

A altas concentraciones de NaCl se eliminan los colorantes fijados mediante el mecanismo de intercambio iónico. Con esta concentración salina, los colorantes fijados mediante un mecanismo de interacción hidrofóbica no son liberados ya que la sal inhabilita este mecanismo.

Después de la regeneración, la sal se elimina con agua. Las columnas pueden vaciarse parcialmente antes del lavado para evitar el consumo de agua. Durante el lavado, la concentración de sal disminuye y la fuerza del mecanismo de interacción hidrofóbica disminuye resultando en una liberación mayor aún de colorantes. Si estos colorantes tienen algo de carácter aniónico, ahora pueden fijarse iónicamente a la resina debido al mecanismo de intercambio iónico. Este hecho disminuye sustancialmente la capacidad de decoloración de las resinas estirénicas.

Este efecto puede minimizarse si el lavado de la resina se hace a un pH bajo [27]. En este caso, el carácter iónico de los colorantes disminuye y son eliminados de la resina.

### 1.3.2.3.2. Proceso de regeneración con cloruro cálcico en una disolución alcalinizada de sacarato de calcio

En la bibliografía consultada se ha comparado la capacidad del NaCl para eliminar los colorantes previamente fijados a una resina estirénica con otros regenerantes, apuntándose las siguientes observaciones [25]:

- Usando  $\text{CaCl}_2$  en vez de NaCl, se liberan más colorantes, especialmente a bajas concentraciones.
- Incrementando la alcalinidad del NaCl aumenta la eliminación de colorantes.
- Si el  $\text{CaCl}_2$  es alcalinizado con NaOH en presencia de sacarosa, se observa una mejora de la eliminación de colorantes.
- Si se utiliza  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para alcalinizar la mezcla anterior, en vez de NaOH, se eliminan más colorantes.

No se puede utilizar  $\text{CaCl}_2$  alcalinizado sin sacarosa debido a la baja solubilidad del hidróxido cálcico. La presencia de sacarosa aumenta esta solubilidad.

Se ha observado que la eliminación máxima de color se obtiene cuando la relación utilizada de hidróxido cálcico: sacarosa es de 1:3 (en masa) [22]. A partir de los resultados publicados, se concluye que usando una concentración de cloruro cálcico equivalente a los 10 g/L de NaCl, la eliminación de colorantes es equivalente a utilizar 100 g/L de NaCl [25].

La posible formación de un complejo colorante-calcio-sacarosa puede desplazar el equilibrio de regeneración.

En bibliografía se ha analizado el proceso de regeneración utilizando una mezcla de cloruro cálcico con una disolución alcalinizada de sacarato cálcico. El ensayo se

## 1. INTRODUCCIÓN

realizó en una columna de resina de un litro utilizando licor carbonatado. La resina se regeneró con 3 BV de una disolución de  $\text{CaCl}_2$  de 17-32 g/L que contenía 5-10 g/L de  $\text{CaO}$  y 120-150 g/L de sacarosa (disolución SC). Después de 170 ciclos de trabajo, la resina solamente había perdido el 5% de su capacidad inicial de decoloración [25].

Los ensayos también se realizaron en una instalación comercial [25]. En columnas con 6 m<sup>3</sup> de resina se observó que debido a la dilución inicial, una gran parte de la disolución de sacarato (SC) no se usaba efectivamente. Para evitar esta situación, se cambió el proceso de regeneración para incluir una regeneración previa con 1 BV de una disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{NaCl}$  con la misma concentración en iones cloruro que la disolución SC. Con este sistema, los productos químicos utilizados en la disolución SC, incluyendo la sacarosa, se utilizan de una manera más efectiva. Después de esta regeneración previa, se utilizan 2 BV de disolución SC.

En definitiva, según la bibliografía consultada, este proceso de regeneración es más eficiente que el que utiliza cloruro sódico alcalinizado. Con el objetivo de convertir este proceso en viable económicamente, se debe recuperar la sacarosa. Este tratamiento recupera parte de los productos químicos, incluyendo la sacarosa, usados en el proceso. El consumo de productos químicos en este proceso de regeneración corresponde a los productos químicos utilizados en la regeneración previa, en la purga del segundo efluente y en los lavados de la resina. La purga contiene sacarosa con una concentración pequeña de compuestos inorgánicos y se puede mezclar con los jarabes de baja calidad de la sección de refundición de la refinería. De esta manera, la sacarosa se recupera parcialmente.

Se ha observado que los costes de los productos químicos con la regeneración de sacarato son un 28% menores que con la regeneración salina [25]. Además de esta reducción de productos químicos, este proceso de regeneración disminuye el problema de la eliminación de efluentes en cantidad y cualidad (concentración de orgánicos e inorgánicos) e incrementa la eficiencia de decoloración de la resina.

### 1.3.2.4. Recuperación por nanofiltración de los regenerantes

Uno de los principales inconvenientes del proceso de decoloración con resinas de intercambio iónico es la producción de desechos durante el procedimiento de regeneración. Se ha encontrado una solución para la producción de efluentes salinos altamente coloreados con el uso de la nanofiltración. La planta de reciclado de salmuera permite una disminución en el rechazo de residuos de hasta un 75-90 % [9]. El retenido contiene una fracción concentrada de materia orgánica biodegradable que puede ser eliminada más fácilmente y el permeado contiene  $\text{NaCl}$  y colorantes de bajo peso molecular que pueden ser reutilizados para regenerar la resina de decoloración. Esta combinación de procesos de resina y membrana es atractiva especialmente para plantas localizadas donde la eliminación de residuos es un problema crítico.

### 1.3.3. Vida útil de la resina

La vida útil de la resina depende de la pureza del licor cargado a la resina, de la naturaleza de los colorantes, del color cargado por ciclo, del tipo de resina y del tipo de regeneración usada. Además del número de ciclos, la carga de color total soportada por un lecho de resina es importante. La cantidad de sólidos disueltos en el

## 1. INTRODUCCIÓN

licor que se alimenta durante la vida de la resina es también una medida del uso eficiente de las resinas.

La eficiencia de la resina puede relacionarse también con el azúcar blanco producido durante la vida de la resina. Un valor de 10 a 12 toneladas de azúcar blanco producidas/litro de resina es normal para resinas estirénicas sin una protección previa [10].

El final de la vida de la resina se puede estimar en función de su capacidad de decoloración o por su capacidad de intercambio iónico.

### 1.3.4. Equipamiento

En el proceso de decoloración con resinas clásico, la disolución de azúcar que va a tratarse, se pone en contacto con un lecho fijo formado en el interior de columnas cilíndricas. Las columnas están equipadas con unos sistemas de distribución para el licor de alimentación, el agua y el regenerante y con un sistema de separación para recuperar el licor tratado, el agua y las disoluciones regenerantes.

El diseño de la columna debe considerar un buen rendimiento de decoloración, mantener la calidad de la resina, demandar un consumo bajo de agua durante la regeneración y una adecuada transferencia de materia entre el colorante del licor y los centros activos de la resina.

Normalmente, el licor azucarado que tiene que ser decolorado se alimenta por la parte superior de la columna de resina a través de un distribuidor y, después de pasar el lecho de resina, es recuperado en el fondo de la columna. En otros sistemas, el licor es alimentado por el fondo de la columna y recuperado en la parte superior. Hay otro tipo de columnas de resina donde el licor que tiene que ser tratado se alimenta tanto por el fondo como por la parte superior y es recuperado en el medio de la columna.

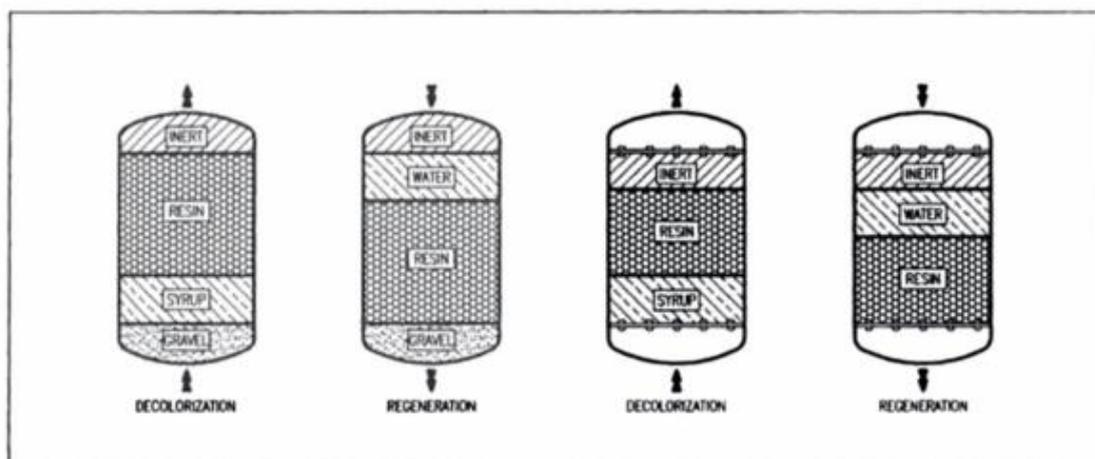


Figura 1.3. Diseño típico de columnas de intercambio iónico para la decoloración en sentido ascendente [28].

Algunas refinerías usan dos columnas de resina colocadas en serie, entrando el licor por la primera columna (la columna frontal) y después de pasar a través de la resina, se alimenta a la segunda columna, que es la columna de acabado. Debe de existir

## 1. INTRODUCCIÓN

más de uno de tales sistemas con el objetivo de permitir la regeneración de un sistema sin interrumpir el flujo de licor a través de la estación de resina, simulando así un proceso continuo.

Otras refinerías utilizan tres columnas en serie con tanques y bombas intermedias para el licor. Las primeras dos columnas están compuestas por resina acrílica y la tercera columna con resina estirénica.

Otro sistema de colocar la resina consiste en dividir la resina en un grupo de columnas que están rotando en un carrusel. Se ha descrito un sistema con 30 columnas que rotan en una estructura soporte haciendo un turno completo cada 13,2 horas. En un turno cada columna pasa sucesivamente por la zona de intercambio donde es alimentada con licor para ser tratado y por la zona de aclarado, zona de lavado a contracorriente, zona de regeneración y zona de lavado [29].

Este sistema de intercambio iónico continuo en un carrusel tiene las siguientes ventajas sobre el sistema de lecho fijo:

- Rendimiento de decoloración igual o superior.
- Reducción significativa del volumen de aguas dulces.
- 60% menos de sal utilizada para la regeneración que resulta en un menor volumen de efluente [10].
- Menor cantidad de resina requerida para la operación.
- Menor espacio requerido para el equipo.
- Instalación y control más fáciles.
- La vida útil de la resina se mantiene o se mejora.

### 1.3.5. Ventajas e inconvenientes de la decoloración con resinas de intercambio iónico

#### 1.3.5.1. Ventajas de la decoloración con resinas de intercambio iónico

- Coste: Una ventaja de las resinas de intercambio iónico como decolorantes de disoluciones azucaradas es la economía. Se estima que sus costes son acerca de la mitad que los de los métodos tradicionales de carbón granular o huesos carbonizados [9]. Estos costes comprenden los usos de la resina, energía, mano de obra, mantenimiento, pérdidas de azúcar y costes debidos a las cenizas más grandes. Los ahorros de energía derivados del uso de resinas vienen en su mayor parte de unos requerimientos menores de agua caliente y de que los volúmenes producidos de agua dulce son también menores, con la consecuente reducción en la energía necesaria para calentar y concentrar, respectivamente. Como la salmuera es barata, el coste de la regeneración es bajo, así que la decoloración con resinas es una alternativa barata a los métodos tradicionales como el carbón activo o huesos carbonizados.
- Tamaño del equipo: El caudal de operación es también mucho mayor a través de la resina que con adsorbentes alternativos. En consecuencia, se necesitan equipos más pequeños para los flujos dados de licor. También, los tiempos de retención más cortos reducen la degradación de la sacarosa durante la decoloración. Como la regeneración puede llevarse a cabo en el interior de las

## 1. INTRODUCCIÓN

columnas de resina, no se necesitan sistemas especiales para el manejo o cualquier otro equipo para la regeneración.

- Automatización: El proceso con resinas se automatiza fácilmente y el licor y el adsorbente siempre están contenidos en el interior de un recipiente cerrado, así que el proceso es más limpio que otros procesos de decoloración.

### 1.3.5.2. Inconvenientes de la decoloración con resinas de intercambio iónico

Dos problemas con la regeneración de las resinas son la eliminación del efluente con un elevado color del proceso de regeneración y la eliminación de los lechos gastados después de su vida útil.

Como ya se comentó previamente, la filtración con nanomembranas para tratar el efluente con un alto color ha reducido la cantidad de cloruro sódico que debe ser eliminado fuera de la refinería. Sin embargo, es cada vez más difícil eliminar el color oscuro que permanece en el residuo de la nanomembrana.

El proceso de prelavado de las resinas debe monitorearse y deben tomarse medidas para asegurar que algunos de estos lechos de resina no se exponen a temperaturas de licor elevadas. Los costes de operación y de capital del proceso de intercambio iónico son aproximadamente la mitad y un tercio respectivamente de los del sistema de carbón granular [30].



## **2. OBJETIVOS**



## 2. OBJETIVOS

El **objetivo global** del presente Trabajo Fin de Máster es estudiar las condiciones de operación de la etapa de regeneración de resinas de intercambio iónico cargadas con colorantes procedentes de jarabes azucarados provenientes del refinado de la caña de azúcar para proponer medidas que permitan optimizar las condiciones de proceso y alargar la vida útil de las resinas.

El trabajo tiene una clara componente experimental que se complementa con el modelado teórico de la etapa de decoloración (adsorción).

Para alcanzar este objetivo global, se plantean diferentes **objetivos específicos**:

1. **Estudiar a escala piloto-laboratorio la etapa de decoloración-regeneración** de las resinas de intercambio iónico. En esta primera etapa del estudio se pretende establecer:
  - 1.1. Influencia de la carga de color en el tiempo de regeneración
  - 1.2. Estudio de las condiciones de regeneración en la eficacia de liberación de colorantes. En este sentido se analizará el efecto de tiempo de regeneración, salinidad del regenerante, sentido de flujo, tipo de regenerante y pH del agua de lavado.
  
2. **Modelar matemáticamente el proceso de adsorción** de colorantes en un lecho fijo. La consecución de este objetivo conlleva:
  - 2.1. Determinar experimentalmente el equilibrio de adsorción de los colorantes presentes en el jarabe azucarado sobre la resina de intercambio iónico utilizada y correlacionar los datos de equilibrio obtenidos a isotermas de adsorción.
  - 2.2. Implementar y resolver el modelo planteado utilizando como soporte Matlab.
  - 2.3. Interpretar los resultados del modelo tomando como base la modificación de variables del proceso: caudal, longitud y porosidad del lecho.
  - 2.4. Optimizar las variables de operación (caudal, longitud y porosidad del lecho) mediante el cálculo de la fracción de lecho utilizada (FLU) y los tiempos de operación del ciclo.

La motivación de la elaboración del presente TFM viene derivado del interés de una empresa de la industria azucarera por optimizar los ciclos de decoloración y regeneración en fábrica. El objetivo final es minimizar los costes de operación de ambas etapas, sin modificar de forma sustancial los parámetros de funcionamiento del proceso. Estos costes de operación están principalmente asociados al elevado gasto que la empresa actualmente tiene en la reposición de las resinas de intercambio iónico utilizadas para tal fin.



# **3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN**



#### 3.1. MATERIALES Y MÉTODOS

##### 3.1.1. Características del licor, regenerante y adsorbente

Los ensayos de decoloración se han realizado con licor filtrado tomado en la planta de refino de azúcar de caña el 1/06/2015 con las siguientes características: pH  $7,3 \pm 0,3$ ; Brix  $61 \pm 2$ ; absorbancia (medida a 420 nm y pH 7)  $0,8 \pm 0,1$ ; Color IU  $1000 \pm 84$ .

Para realizar la regeneración, se ha usado salmuera regenerante (PNF 9%), tomada en fábrica en la misma fecha. La salmuera presenta las siguientes características: pH  $12,7 \pm 0,4$ ; MS  $15 \pm 2$ ; absorbancia (medida a 420 nm y pH 7)  $6,4 \pm 0,8$ ; Color IU  $42200 \pm 4300$ ; conductividad  $140 \pm 30$  mS/cm.

La resina (XA 4043 Cl, resina de poliestireno-DVB) se recoge en julio de 2015, cuando se procede a vaciar las columnas en fábrica. Previamente a la formación del lecho, se lava la resina con agua para retirar el inerte. A continuación se regenera con la disolución recomendada por el fabricante: NaCl (10%) + NaOH (2%) a 60°C y se lava con agua a temperatura ambiente.

##### 3.1.2. Métodos de análisis

La determinación de parámetros de seguimiento (color IU, materia seca, pH), se ha realizado conforme a los métodos ICUMSA, en concreto al método GS1-7 (1994): *The Determination of Raw Sugar Solution Colour-Official* [31].

El estándar de la industria para la medida del color en las disoluciones de azúcar es la Comisión Internacional para los Métodos Uniformes del Análisis del Azúcar (ICUMSA, por sus siglas en inglés). Se analiza un jugo azucarado libre de sólidos suspendidos (para ello se utilizan filtros de acetato de celulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  y diámetro de 25 mm), corregido a pH 7 y con un contenido en materia seca conocido, utilizando un espectrofotómetro a una longitud de onda de 420 nm. El color se calcula de la siguiente manera:

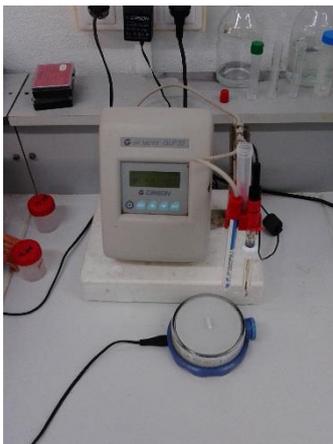
$$\text{Color ICUMSA} = \frac{A_s \cdot 100000}{b \cdot \text{MS} \cdot \rho}$$

Donde  $A_s$  es la absorbancia de la muestra a 420 nm y pH 7, MS es el porcentaje de materia seca en la muestra, b es el paso óptico de la cubeta (1 cm) y  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) es la densidad de la muestra cuyo color se quiere determinar.

El color ICUMSA es una medida para dar una indicación del color global del jugo. Esto es útil para evaluar el rendimiento en la eliminación de color de un proceso. Claramente, no da información acerca de los tipos específicos de colorantes que están presentes en la muestra.

Los instrumentos analíticos utilizados para hacer este análisis son los siguientes:

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN



*Figura 3.1. pH metro GLP 22 de la marca CRISON utilizado en el trabajo experimental.*



*Figura 3.2. Conductivímetro BASIC 30 de la marca CRISON utilizado en el trabajo experimental.*



*Figura 3.3. Espectrofotómetro U-2000 de la marca HITACHI utilizado en el trabajo experimental.*

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN



*Figura 3.4. Refractómetro ATAGO de la marca 3T utilizado en el trabajo experimental.*

La distribución de pesos moleculares de los colorantes en el licor filtrado y corrientes de regeneración se analizó mediante cromatografía líquida de exclusión utilizando la columna Ultrahydrogel™ 250 y un detector de UV-Vis (Waters 996 PDA). Antes de su inyección en sistema, se ajustó a 7 el pH de las muestras y se filtraron sobre membrana de 0,22  $\mu\text{m}$ . Las muestras de licor filtrado y licor decolorado se diluyeron en proporción 1:4. Para cuantificar las masas moleculares, se usaron patrones de pululanos y dextranos.

#### 3.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL: ENSAYOS EN COLUMNA DE LECHO FIJO

Se ha utilizado el siguiente dispositivo experimental:

- Columna de **adsorción en lecho fijo** para realizar un estudio de las etapas de decoloración-regeneración a escala piloto-laboratorio.



*Figura 3.5. Columna de adsorción utilizada en los experimentos*

A continuación se describen las condiciones de operación y los ensayos realizados en el dispositivo experimental.

### 3.3. PLANIFICACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS

Se cargó 100 mL (1 BV) de resina en una columna de vidrio termostatada de 2 cm de diámetro interno y 52 cm de altura. Utilizando este dispositivo experimental, se han realizado los siguientes ensayos: a) estudio de la **influencia de la carga de color en el tiempo de regeneración**; b) **estudio de las condiciones de regeneración** en la eficacia de liberación de colorantes previamente adsorbidos.

#### 3.3.1. Influencia de la carga de color en el tiempo de regeneración

Para estudiar la **influencia de la carga de color en el tiempo de regeneración**, se plantearon diferentes ensayos variando la carga de color alimentada a la resina durante la decoloración y analizando cómo influye este parámetro en el tiempo de regeneración y en la eficacia de regeneración. Las condiciones de operación durante las etapas de decoloración y regeneración se seleccionaron partiendo de condiciones de fábrica y fueron las siguientes:

- Ensayos de decoloración: 80°C, flujo 3,1 BV/h, flujo ascendente. Se realizaron diferentes ensayos modificando el tiempo de decoloración, con el objetivo de variar la carga de color de la resina.
- Lavado con agua a temperatura ambiente para desplazar el licor. Señalar que no hay drenaje de la columna entre etapas.
- Ensayos de regeneración: 60°C, flujo 2,7 BV/h, flujo descendente. Durante esta etapa, se ha simulado la operación en la planta de refino, siguiendo la secuencia regeneración, desplazamiento con agua y fluidización, que se indica en la Tabla 3.1.

OPERACIÓN	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 9%	60	variable
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA	ambiente	2,5
R74	ENJUAGUE	AGUA	ambiente	3,1
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	ambiente	0,8

*Tabla 3.1. Secuencia de operación en la regeneración*

Excepto en el ensayo 1, en el que se fijó el tiempo de regeneración (40 min que corresponde a 1,8 BV de regenerante) para simular condiciones de fábrica, la operación de regeneración (R62-R68) se prolongó hasta que el color de la corriente a la salida de la columna fuera el mismo que el de la salmuera regenerante. En estas condiciones de regeneración completa es posible calcular el rendimiento de regeneración a diferentes tiempos y se puede establecer una relación entre carga de color durante la decoloración, tiempo y eficacia de regeneración.

La Tabla 3.2 resume el tiempo de operación tanto de la etapa de decoloración como de regeneración en los ensayos realizados. La carga de color (kg MSxIU/Lresina), se

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

calculó a partir de la definición propuesta en referencias bibliográficas [32] como el producto del volumen de licor decolorado (BV) x contenido materia seca (g MS/g licor) x densidad licor (kg/L) x color (IU). Los valores típicos de carga son 30000 kg MS x IU/L<sub>resina</sub> y se ha señalado un valor límite máximo de 40000 kg MS x IU/L<sub>resina</sub> para resinas estirénicas.

ENSAYO	DECOLORACIÓN			REGENERACIÓN		
	Decoloración, h	BV decolorados	Carga de color, kg MS x IU/L <sub>resina</sub>	Operación R62-R68 Regeneración, min	BV PNF 9%	Total (R62 a R78), h
Ciclo 1	11,5	35,6	23600	40	1,8	3
Ciclo 2	6,0	18,6	15400	90	4,1	3,8
Ciclo 3	8,3	25,6	23200	105	4,7	4,1
Ciclo 4	11,5	35,7	28100	110	5	4,2
Ciclo 5	14	43,4	34400	150	6,8	4,8
Ciclo 6	11	34,1	28500	120	5,4	4,3

*Tabla 3.2. Tiempos de operación y capacidad de tratamiento de las etapas de decoloración y regeneración*

#### 3.3.2. Influencia de las condiciones de regeneración en la eficacia de liberación de colorantes

Las condiciones de operación durante las etapas de decoloración y regeneración se seleccionaron partiendo de condiciones de fábrica y fueron las siguientes:

- Etapa de decoloración: 80°C, flujo 3,1 BV/h, flujo ascendente, tiempo aproximado de decoloración=11 h. Las condiciones de decoloración se mantuvieron constantes.
- Contralavado con agua a 60°C en dos etapas: 1) Lavado con flujo descendente (3,1 BV/h durante 20 min) para desplazar el licor; 2) Lavado con flujo ascendente (3.5-5 BV/h) para fluidizar la resina.
- Drenaje de la columna: evita la dilución de la disolución regenerante.
- Etapa de regeneración: 60°C, flujo 2,7 BV/h, flujo descendente. Durante esta etapa, se ha simulado la operación de la planta de refino, siguiendo la secuencia de regeneración, desplazamiento con agua, enjuague y fluidización. Se ha modificado el tiempo de operación de regeneración (40 min y 50 min), la concentración del regenerante (se usó PNF 9% diluido tres veces), la composición de la disolución utilizada en el desplazamiento (agua, agua a pH2, disolución de NaCl 30 g/L a pH 2), el sentido de flujo del regenerante (flujo descendente como en fábrica o flujo ascendente) y el tipo de regenerante, empleándose una solución de sacarato.

Las siguientes tablas resumen las condiciones de operación de cada uno de los ensayos realizados:

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

- **Ciclo REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA).** Es el ciclo que se toma como referencia puesto que se siguen las condiciones de operación de fábrica, prolongando el tiempo de regeneración 40 min, que corresponde a un consumo de regenerante de 1,8 BV.

Ciclo: REG_40_PNF9%	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 9%	60	1,8	2,7
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

- **Ciclo REG\_50\_PNF9% (50 min de regeneración).** Con base en anteriores resultados, se aumentó el tiempo de regeneración de 40 a 50 min, lo que implica un aumento en el consumo de regenerante del 28%.

Ciclo REG_50_PNF9%	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 9%	60	2,3	2,7
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

- **Ciclo REG\_40\_PNF3%+PNF9%.** En este ensayo se modificó la concentración de la salmuera regenerante (PNF 9%) diluyéndolo tres veces con el objetivo de reducir la concentración de NaCl en la primera parte de la regeneración (pre-regeneración con 0,6 BV de PNF 3% seguido de regeneración con 1,2 BV de PNF 9%). Se mantuvo constante el tiempo de total de regeneración (40 min=1,8 BV totales de disolución regenerante).

Ciclo REG_40_ PNF3%+PNF 9%	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 3%	60	0,6	2,7
		PNF 9%		1,2	
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

- **Ciclo REG\_40\_PNF9% (ASCENDENTE).** Se probó a cambiar el sentido de flujo de la etapa de regeneración para analizar la eficacia del modo de operación en la eliminación de colorantes fijados a la columna. Se utilizó

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

como regenerante permeado de nanofiltración (PNF 9%), un tiempo de regeneración de 40 min (consumo de regenerante de 1,8 BV) y sentido de flujo ascendente.

Ciclo: REG_40_PNF9%_ASC	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 9% ASCENDENTE	60	1,8	2,7
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

- **Ciclo REG\_40\_PNF9%+PNF3%.** En este ensayo se modificó la salinidad de la salmuera regenerante, manteniendo constante el tiempo de regeneración (40 min) y el volumen de solución regenerante (1,8 BV). En concreto se alimentó durante la primera parte PNF 9% (1,2 BV, que corresponde a 27 min) seguido de salmuera regenerante diluida tres veces (PNF 3% durante 13 min), con el objetivo de reducir la concentración de NaCl en la segunda parte de la regeneración. El sentido de flujo fue descendente.

Ciclo REG_40_ PNF9%+PNF3%	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 9% PNF 3% DESCENDENTE	60	1,2 0,6	2,7
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

- **Ciclo REG\_40\_SACARATO.** En este ensayo se cambió el tipo de regenerante. Según las referencias consultadas, la regeneración con solución de sacarato, consistente en una solución de cloruro cálcico alcalinizada en una solución azucarada (CaCl<sub>2</sub> 20 g/L + 7 g/L CaO + sacarosa 140 g/L), puede ser una alternativa al uso de las disoluciones salinas convencionales (NaCl 100 g/L + NaOH 20 g/L). El sentido de flujo fue descendente.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

Ciclo REG_40_ SACARATO	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	SACARATO DESCENDENTE	60	1,8	2,7
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

- **Ciclo desplazamiento a pH 2 (DES\_Agua\_pH2).** En este ensayo se actuó sobre la etapa de desplazamiento, disminuyendo el pH del agua de lavado a pH 2 mediante la adición de HCl. Antes del enjuague con agua, se realiza un enjuague alcalino.

DES_Agua _pH2	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 9%	60	1,8	2,7
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	AGUA a pH 2	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE ALCALINO	AGUA + 5%v/v NaOH 1M	60	1	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

- **Ciclo desplazamiento con NaCl a pH 2 (DES\_NaCl\_pH2).** En este caso, el desplazamiento se lleva a cabo con una disolución de NaCl (30 g/L) a pH 2, ajustado mediante adición de HCl.

DES_NaCl _pH2	OBJETIVO	ALIMENTACIÓN	Temperatura, °C	BV	BV/h
R62-R68	REGENERACIÓN	PNF 9%	60	1,8	2,7
R70-R72	DESPLAZAMIENTO	NaCl (30 g/L) con HCl (pH 2)	60	2,5	2,7
R74	ENJUAGUE ALCALINO	AGUA + 5%v/v NaOH 1M	60	1	2,7
R74	ENJUAGUE	AGUA	60	3,1	2,7
R78	FLUIDIZACIÓN	AGUA	60	0,8	3,3

Todos los ensayos se realizaron por duplicado, mostrándose más adelante los valores medios obtenidos.

### 3.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se describen los resultados experimentales correspondientes a los ensayos en la columna de adsorción de lecho fijo.

#### 3.4.1. Influencia de la carga de color en el tiempo de regeneración

##### 3.4.1.1. Etapa de decoloración

La Tabla 3.3 resume las características de los licores decolorados acumulados, mientras que la Figura 3.8 muestra la evolución del color ICUMSA del licor filtrado decolorado de muestras puntuales tomadas a la salida de la columna durante la etapa de decoloración en los diferentes ciclos realizados. En prácticamente todos los ensayos, el porcentaje de eliminación de color fue del 80%.

ENSAYO	pH	Brix (%)	Absorbancia (420 nm, pH 7)	Color (IU)	% Eliminación color (IU)	Color retenido (mmol)
Ciclo 1	7,7	61	0,14	176	80	1,9
Ciclo 2	8,1	62	0,12	149	86	1,3
Ciclo 3	7,7	61	0,15	184	84	1,9
Ciclo 4	7,4	61	0,21	265	76	2,1
Ciclo 5	7,4	61	0,15	189	81	2,8
Ciclo 6	7,1	61	0,14	177	83	2,8

*Tabla 3.3. Características del licor filtrado decolorado en los diferentes ciclos realizados.*

El color retenido por la resina durante la etapa de decoloración que se recoge en la última columna de la Tabla 3.3 se ha calculado teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer que relaciona de forma lineal la absorbancia (A) de la muestra con la concentración molar del absorbente (c) en el medio según la ecuación  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ , donde l es el paso óptico de la cubeta (1 cm) y  $\epsilon$  es la absorptividad molar de colorantes tipo melanoidina,  $1 \text{ L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 420 nm [33]. El color retenido se ha calculado a partir de la absorbancia del licor filtrado y del licor acumulado, teniendo en cuenta el volumen de licor decolorado.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

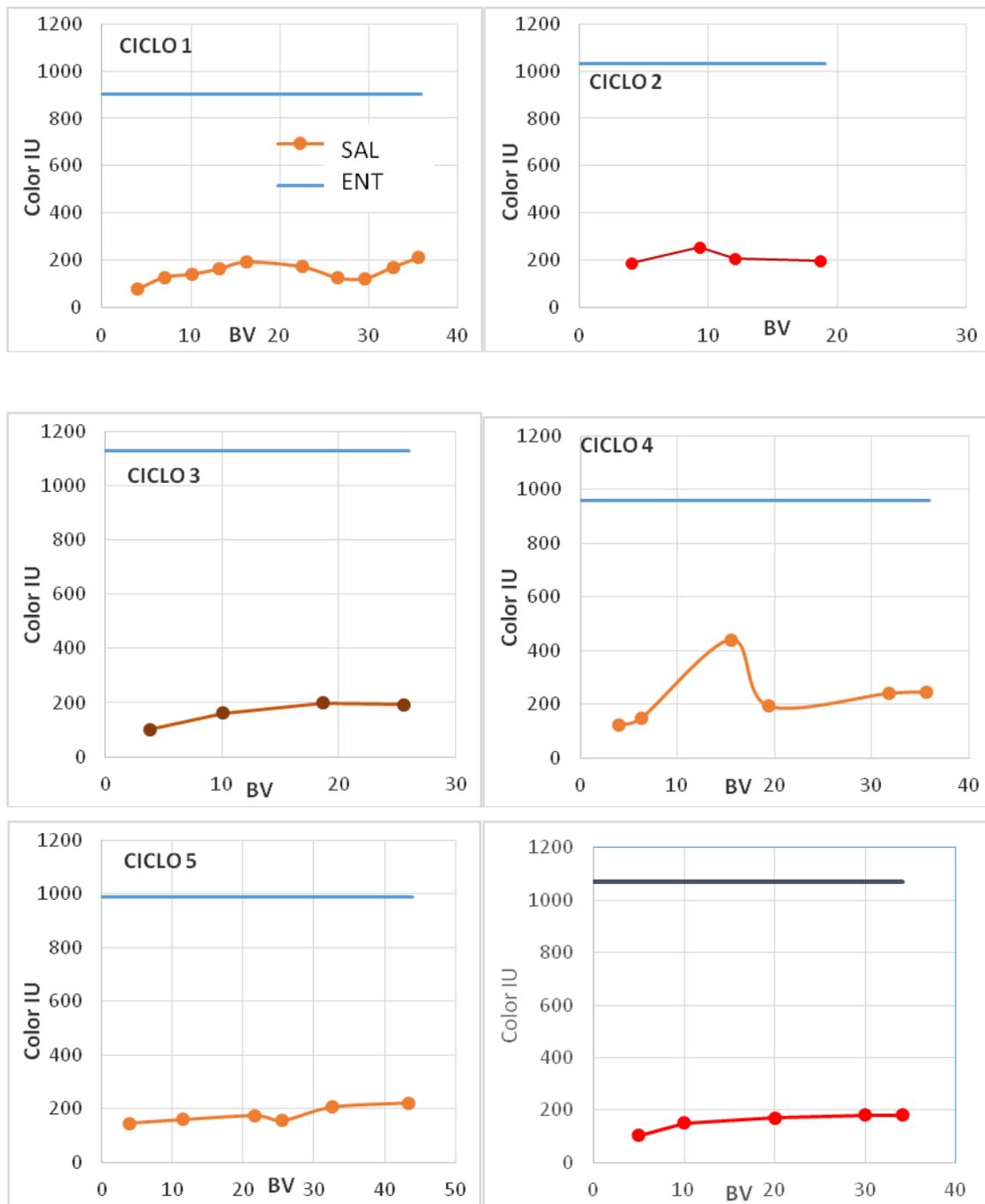


Figura 3.8. Evolución del color IU de muestras puntuales recogidas a la salida de la columna de decoloración en los ciclos realizados. – Licor de entrada; • Licor de salida.

#### 3.4.1.2. Etapa de regeneración

Tras la etapa de decoloración, se procede a la operación de regeneración utilizando permeado de nanofiltración (PNF 9%) como regenerante. Excepto en el ensayo 1, donde la duración de la etapa de regeneración se prolongó durante 40 min (condiciones de fábrica), en el resto de ensayos **el tiempo de regeneración fue variable**, de forma que la etapa de regeneración se prolonga hasta que se observa que el color del efluente corresponde al del regenerante. En estas condiciones se

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

considera que la regeneración es la máxima que se puede alcanzar en las condiciones de trabajo. Las Figuras 3.9a-3.9f muestran la evolución del color (determinado como absorbancia medida a 420 nm y color IU) de las muestras tomadas a la salida de la columna durante las etapas de regeneración, desplazamiento y enjuague en los diferentes ciclos realizados.

En la representación de estos datos experimentales se ha tenido en cuenta que la columna no se vacía antes de la regeneración y que hay un volumen de agua en la columna que el regenerante tiene que desplazar. Por lo tanto, en el eje de las X, el tiempo de operación es un tiempo corregido (tiempo elapsado) que se ha calculado restando al tiempo de operación el tiempo necesario para el desplazamiento del agua (14 minutos).

Como puede observarse en estas figuras, el pico de color, medido como absorbancia a 420 nm y pH 7, se observa a un tiempo elapsado de 36 minutos, excepto en el ensayo 1, en el que se alimentó regenerante a la columna durante 40 minutos. En este caso, el máximo de absorbancia corresponde a un tiempo elapsado de 26 min (40 min después de comenzar a alimentar regenerante).

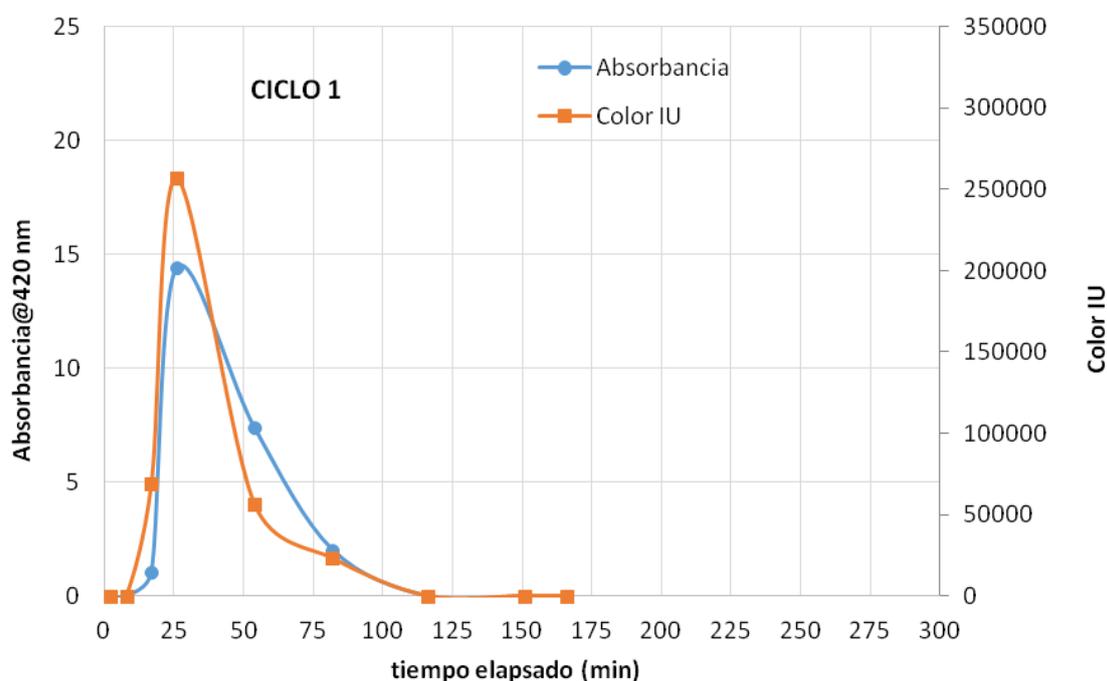


Figura 3.9a. Regeneración Ciclo 1: Regeneración: 1,8 BV (40 min); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min)

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

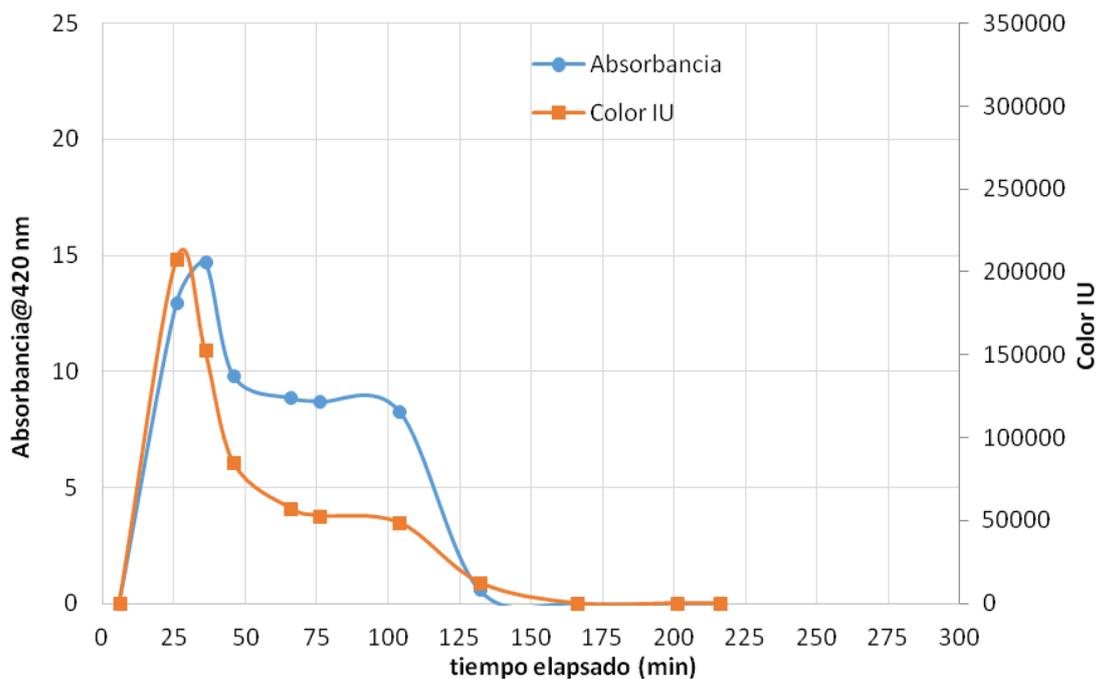


Figura 3.9b. Regeneración Ciclo 2: Regeneración: 4,1 BV (90 min); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min)

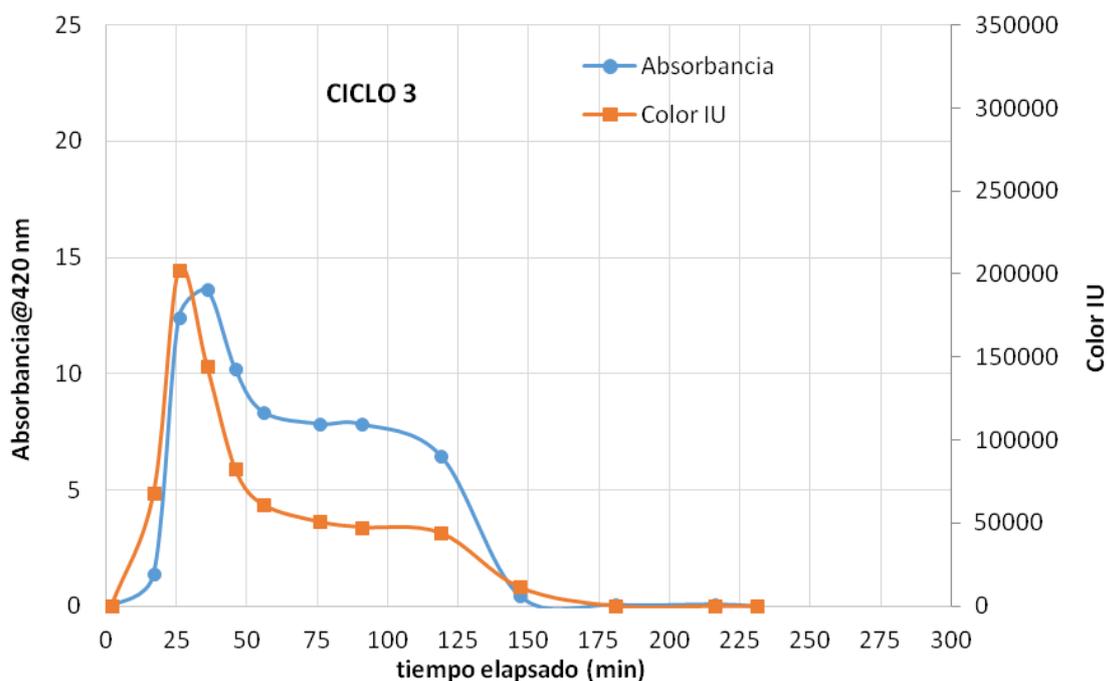
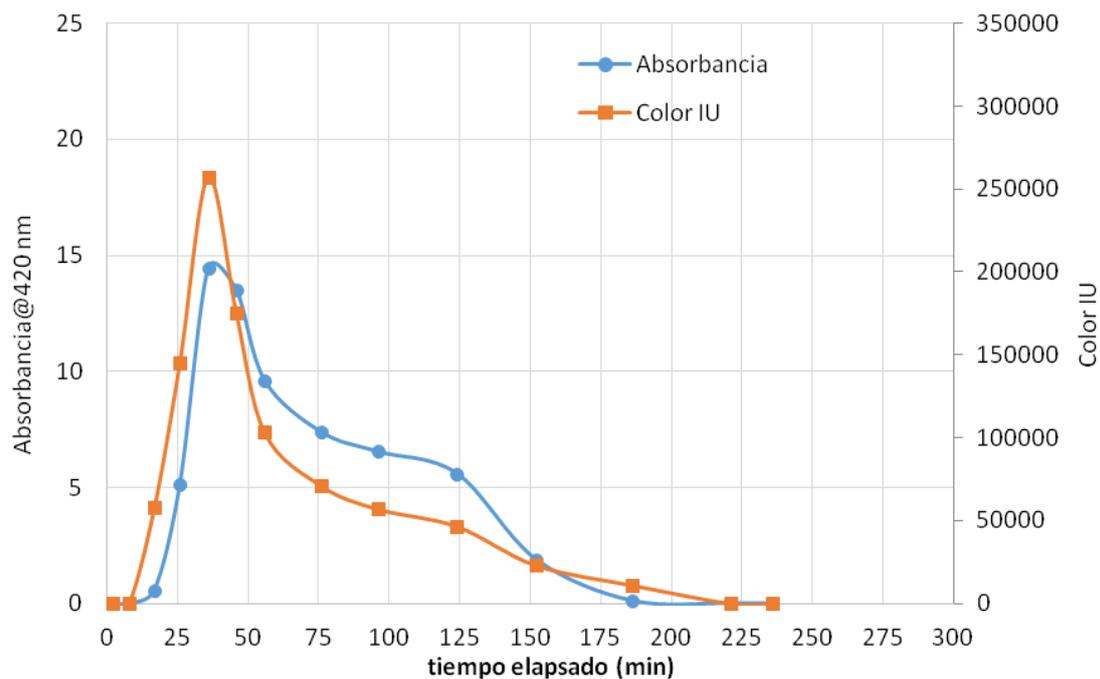
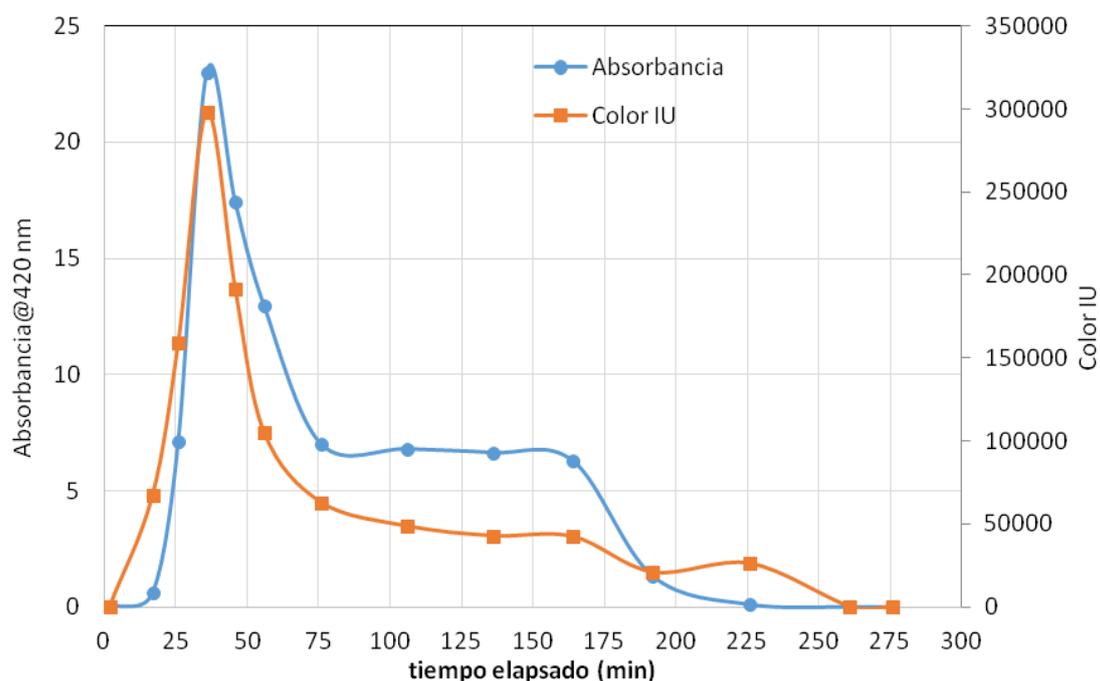


Figura 3.9c. Regeneración Ciclo 3: Regeneración: 4,7 BV (105 min); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min).

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

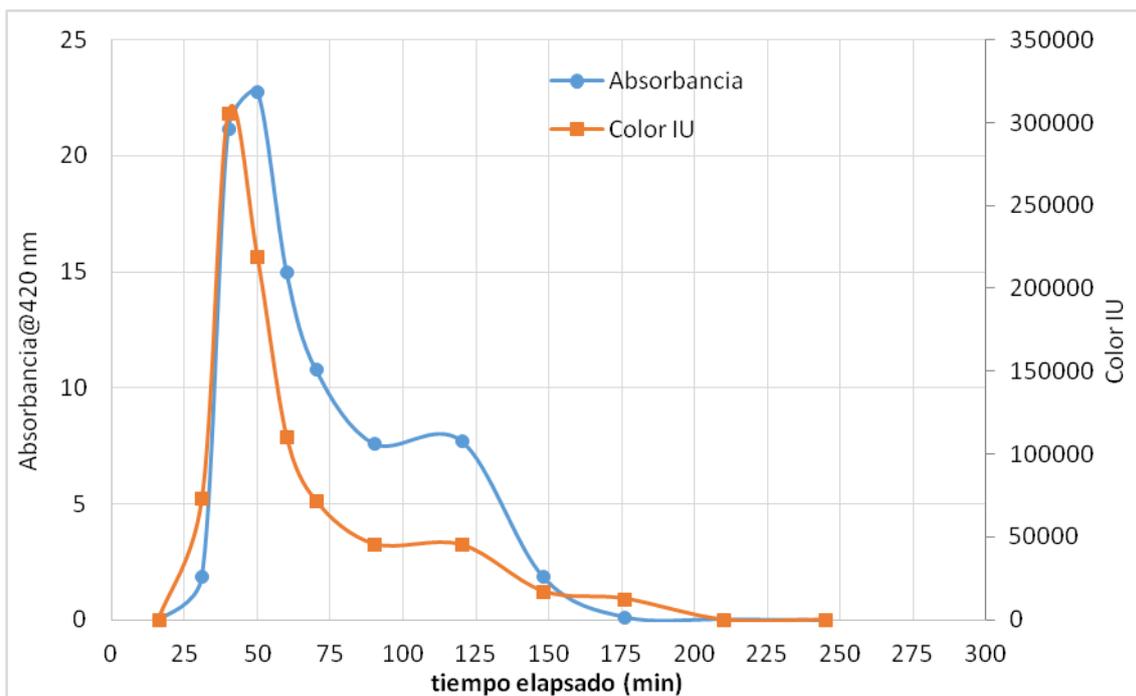


*Figura 3.9d. Regeneración Ciclo 4: Regeneración: 5 BV (110 minutos); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min).*



*Figura 3.9e. Regeneración Ciclo 5: Regeneración: 6,8 BV (150 minutos); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min).*

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN



*Figura 3.9f. Regeneración Ciclo 6: Regeneración: 5,4 BV (120 minutos); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min).*

#### 3.4.1.3. Cálculo de la eficacia de regeneración. Ciclos de regeneración completa

A partir de los resultados experimentales, se ha calculado la eficacia de regeneración a diferentes tiempos para cada ciclo de regeneración completa calculando, en primer lugar, la carga de colorantes liberada durante la regeneración a partir del área bajo la curva correspondiente a la absorbancia (ley de Lambert-Beer) para después compararla con la carga de colorantes retenida durante la decoloración (valores recogidos en la última columna de la Tabla 3.3).

Se ha elegido como parámetro de seguimiento de la eficacia de regeneración la absorbancia frente al color IU porque es una medida directa proporcional a la concentración de colorantes, mientras que el color IU depende de la absorbancia y del contenido en materia seca de la muestra, lo que puede inducir a mayor error de cálculo. La Tabla 3.4 recoge los resultados relativos a eficacias de regeneración correspondientes a los ciclos de regeneración completa para diferentes tiempos de regeneración (tiempos elapsados), que tienen en cuenta el tiempo que tarda el regenerante en desplazar el volumen de agua contenido en la columna.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

t <sub>regeneración</sub> (elapsado), min	REGENERACION		
	t=40 min	t=50 min	t=60 min
ENSAYO	Eficacia regeneración, %	Eficacia regeneración, %	Eficacia regeneración (%)
Ciclo 2	48,6	61,3	68,5
Ciclo 3	26,1	36,2	40,9
Ciclo 4	20,6	37,1	45,4
Ciclo 5	27,6	47,7	60,3
Ciclo 6	37,0	52,7	61,7

Tabla 3.4. Eficacia de regeneración correspondiente a los ciclos de regeneración completa para diferentes tiempos elapsados de regeneración.

A partir de los resultados resumidos en la Tabla 3.4, la Figura 3.10 relaciona la carga de color que se alimenta a la resina durante la etapa de decoloración con la eficacia de regeneración a diferentes tiempos elapsados: t=40 min (tiempo de regeneración en fábrica) y t=50 min.

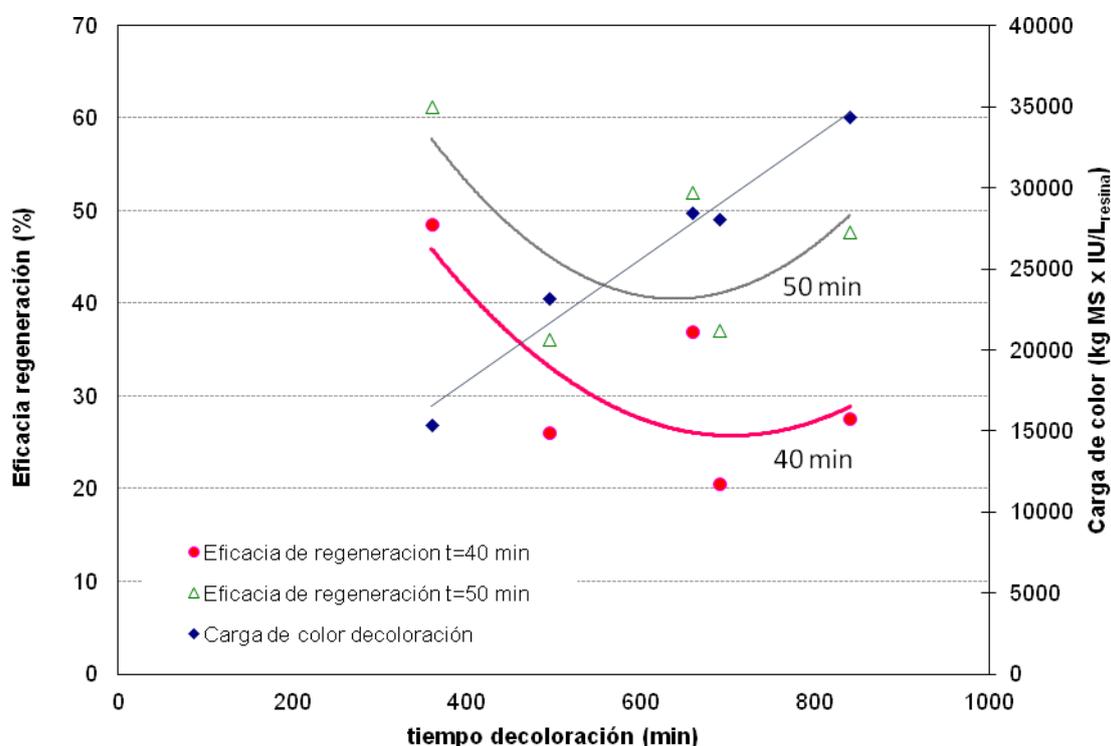


Figura 3.10. Relación entre la carga de color durante la etapa de decoloración y la eficacia de regeneración a diferentes tiempos de regeneración.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

A partir de los resultados recogidos en la Figura 3.10 y Tabla 3.4 se puede observar lo siguiente:

- La carga de color aumenta de forma significativa al aumentar el tiempo de decoloración pasando de un valor de 15400 kg MSxIU/L<sub>resina</sub> para 6 h de decoloración hasta 34400 kg MSxIU/L<sub>resina</sub> para 14 h.
- Un aumento de la carga de color durante la decoloración provoca una disminución de la eficacia de regeneración para un tiempo de regeneración dado. De este modo, fijado el tiempo de regeneración que se utiliza en fábrica (40 min), la eficacia de regeneración es de 48% para una carga de color de 15400 kg MSxIU/L<sub>resina</sub> (6 h de decoloración), mientras que se reduce hasta un 28% cuando la carga de color es de 34400 kg MSxIU/L<sub>resina</sub> (14 h de decoloración).
- Si se quiere llegar a un compromiso entre una carga de color razonablemente alta en la decoloración con valores próximos a los que se utilizan en fábrica (28000-34000 kg MSxIU/L<sub>resina</sub>) y obtener eficacias de regeneración más elevadas (37-47%) es necesario incrementar el tiempo de regeneración de 40 min (fábrica) a 50 minutos. Este aumento del tiempo de regeneración lleva implícito un incremento del consumo de regenerante de un 28%.

#### 3.4.1.4. Eficacia de regeneración. Comparación entre regeneración completa y condiciones de fábrica

A continuación se ha comparado la eficacia de regeneración de los ciclos 1, 3 y 4. En los tres ciclos la carga de color durante la etapa de decoloración es similar, como se recoge en la Tabla 3.5. La diferencia son las condiciones de regeneración. Mientras que en los ciclos 3 y 4 la regeneración fue completa, el ciclo 1 simula las condiciones de fábrica, con 40 min de regeneración con PNF 9% seguido de desplazamiento con agua, tal y como quedó recogido en la Tabla 3.3.

ENSAYO	DECOLORACIÓN			
	t <sub>decoloración</sub> , h	Carga de color, kg MSxIU/L <sub>resina</sub>	BV <sub>jarabe</sub>	Color retenido (mmol)
Ciclo 1	11,5	23600	35,6	1,9
Ciclo 3	8,3	23200	25,6	1,9
Ciclo 4	11,5	28100	35,7	2,1

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

t <sub>regeneracion</sub> (elapsado), min	REGENERACION		
	t=40 min	t=50 min	t=60 min
ENSAYO	Eficacia regeneración,%	Eficacia regeneración,%	Eficacia regeneración (%)
Ciclo 1	38,0	48,0	52,0
Ciclo 3	26,1	36,2	40,9
Ciclo 4	20,6	37,1	45,4

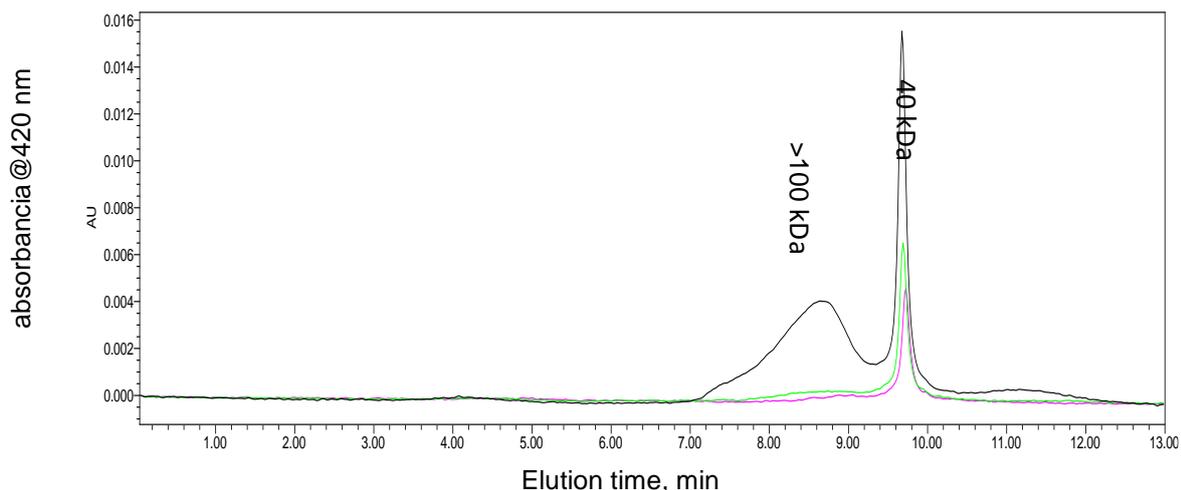
*Tabla 3.5. Influencia de las condiciones de regeneración en la eficacia de regeneración.*

Como puede verse en la Tabla 3.5, la regeneración que se realiza en condiciones de fábrica (40 min PNF 9% seguido de desplazamiento con agua), es más eficaz en cuanto a liberación de los colorantes retenidos en la columna que alimentar regenerante (PNF 9%) durante tiempos largos. Esto se puede explicar de la siguiente manera: los colorantes presentes en el licor filtrado son eliminados por las resinas aniónicas de bases fuertes mediante dos mecanismos: formación de enlace iónicos entre los colorantes aniónicos y los iones fijos de la resina e interacción hidrofóbica entre la parte apolar de los colorantes y la matriz estirénica de la resina. El mecanismo de interacción hidrofóbica aumenta con el incremento de la salinidad, por lo que estos colorantes no son fácilmente desorbidos durante la regeneración con soluciones salinas. El desplazamiento con agua, al disminuir la fuerza iónica, favorece la liberación de los colorantes retenidos por interacción hidrofóbica. En la bibliografía consultada [22, 32, 34], hay autores que realizan la operación de desplazamiento con agua a pH ácido o disoluciones regenerantes con diferente concentración de sal con el objetivo de eliminar más eficazmente los colorantes retenidos en la resina. En los siguientes apartados, se modificarán las condiciones de regeneración para tratar de conseguir una mayor liberación de colorantes de la resina.

#### 3.4.1.5. Análisis de pesos moleculares mediante cromatografía de exclusión por tamaños

En la Figura 3.11 se recoge los cromatogramas correspondientes a la distribución de pesos moleculares de los colorantes presentes en el licor filtrado y licor filtrado decolorado (acumulados ciclo 2 y ciclo 4). Los cromatogramas se obtuvieron a una longitud de onda de 420 nm, la misma a la que se determina la absorbancia y color IU de las muestras. Como puede observarse, hay dos tipos de colorantes: unos de tamaño molecular mayor de 100 kDa y otros de menor tamaño molecular (40 kDa). Los de mayor tamaño molecular son completamente eliminados durante la etapa de decoloración, mientras que los de menor tamaño molecular son eliminados en menor proporción (70-80% de eliminación).

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN



*Figura 3.11. Análisis de tamaños moleculares de los colorantes presentes en el licor filtrado (color negro) y licor filtrado decolorado (color verde para el ciclo 2, color rosa para el ciclo 4).*

#### 3.4.2. Condiciones de regeneración en la eficacia de liberación de colorantes

Las condiciones de decoloración se mantuvieron constantes para fijar la carga de color. El tiempo de decoloración se prolongó durante aproximadamente 11 h (34 BV de licor decolorado). En estas condiciones, el porcentaje de decoloración alcanzado fue del 80% (el color del licor decolorado fue de 180-200 IU) y el color retenido fue de 2 mmol de colorantes. El color retenido por la resina durante la etapa de decoloración se ha calcula teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer que relaciona de forma lineal la absorbancia ( $A$ ) de la muestra con la concentración molar del absorbente ( $c$ ) en el medio según la ecuación  $A=\varepsilon \cdot l \cdot c$ , donde  $l$  es el paso óptico de la cubeta (1 cm) y  $\varepsilon$  es la absorptividad molar de colorantes tipo melanoidina,  $1 \text{ L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 420 nm [33]. El color retenido se ha calculado a partir de la absorbancia del licor filtrado y del licor acumulado, teniendo en cuenta el volumen de jarabe decolorado.

##### 3.4.2.1. Influencia del tiempo de regeneración y concentración de regenerante.

La Figura 3.12 compara la evolución del color (determinado como absorbancia medida a 420 nm) de las muestras tomadas a la salida de la columna durante las etapas de regeneración, desplazamiento y enjuague de los ciclos REG\_40\_PNF9%, REG\_50\_PNF9% y REG\_40\_PNF3%+PNF9%.

Como puede observarse en esta figura, el pico de color, medido como absorbancia a 420 nm, se observa a un tiempo de 25-30 minutos, excepto en el ensayo que se realiza con pre-regeneración. En este ensayo se alimentó regenerante diluido (PNF 3%, con una concentración aproximada de NaCl de 30 g/L) durante 13 min seguido de salmuera convencional (PNF 9%, aproximadamente 100 g/L NaCl) durante 27 minutos. En este caso, el máximo de absorbancia corresponde a un tiempo 40 min, momento en el que se para de alimentar regenerante y comienza el desplazamiento con agua.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

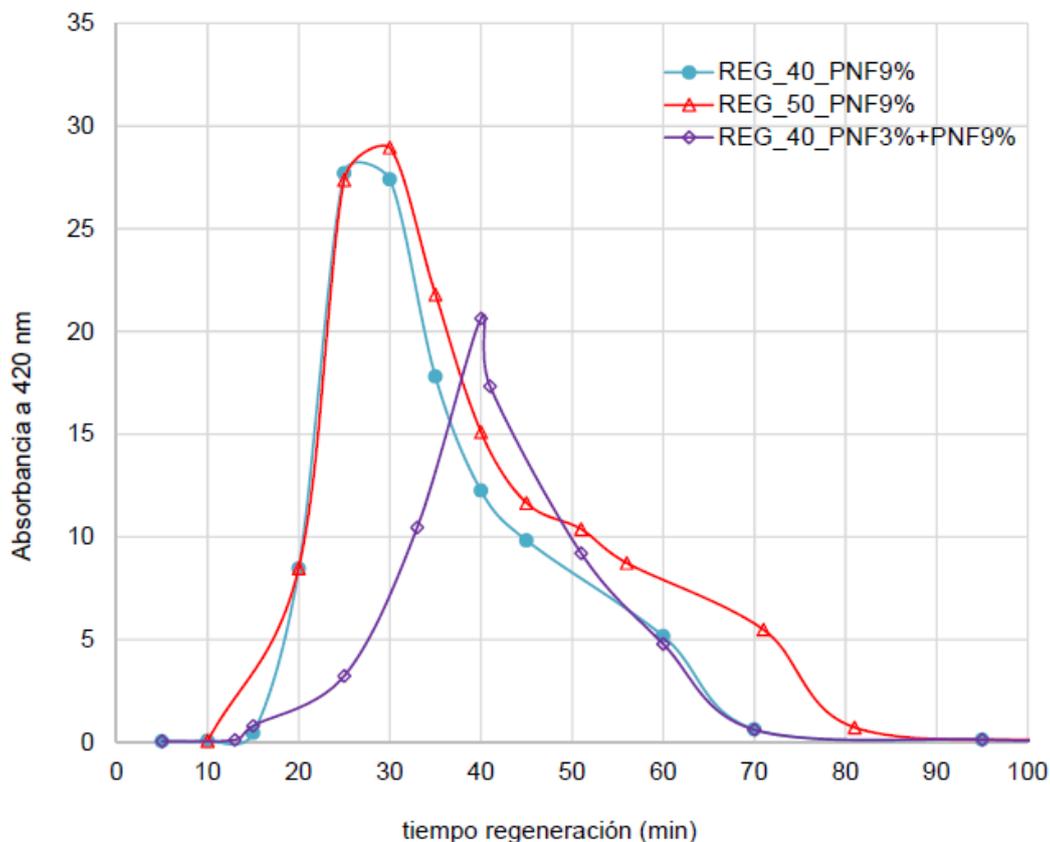


Figura 3.12. Regeneración Ciclos REG\_40\_PNF9%, REG\_50\_PNF9% y REG\_40\_PNF3%+PNF9%. Regeneración: 1,8 BV (40 min) ó 2,3 BV (50 min); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min)

A partir de los resultados experimentales, se ha calculado la eficacia de regeneración a diferentes tiempos para cada ciclo de regeneración. Esta eficacia se cuantifica como el cociente entre los moles de color liberados en la regeneración y los moles de color retenidos durante la decoloración (aproximadamente 2 mmol). Los moles de colorantes liberados durante la regeneración se calculan a partir del área bajo la curva correspondiente a la absorbancia (ley de Lambert-Beer), teniendo en cuenta el caudal y tiempo de regeneración y el color (absorbancia) de la disolución regenerante.

Se ha elegido como parámetro de seguimiento de la eficacia de regeneración la absorbancia frente al color IU porque es una medida directa proporcional a la concentración de colorantes, mientras que el color IU depende de la absorbancia y del contenido en materia seca de la muestra.

La Figura 3.13 compara las eficacias de regeneración correspondientes a los ciclos en los que se modificó el tiempo de regeneración y la concentración del regenerante.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

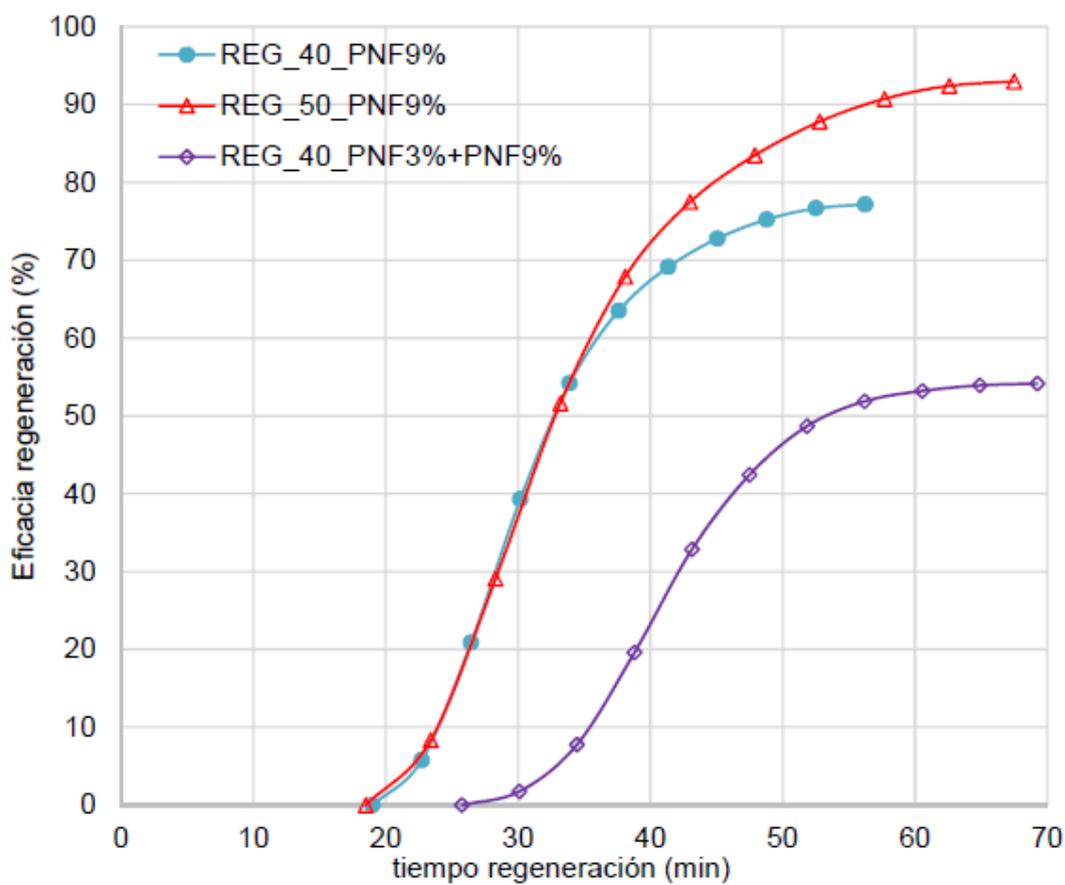


Figura 3.13. Eficacia de regeneración correspondiente a los Ciclos REG\_40\_PNF9%, REG\_50\_PNF9% y REG\_40\_PNF3%+PNF9%.

A partir de la Figura 3.13, se desprenden las siguientes observaciones:

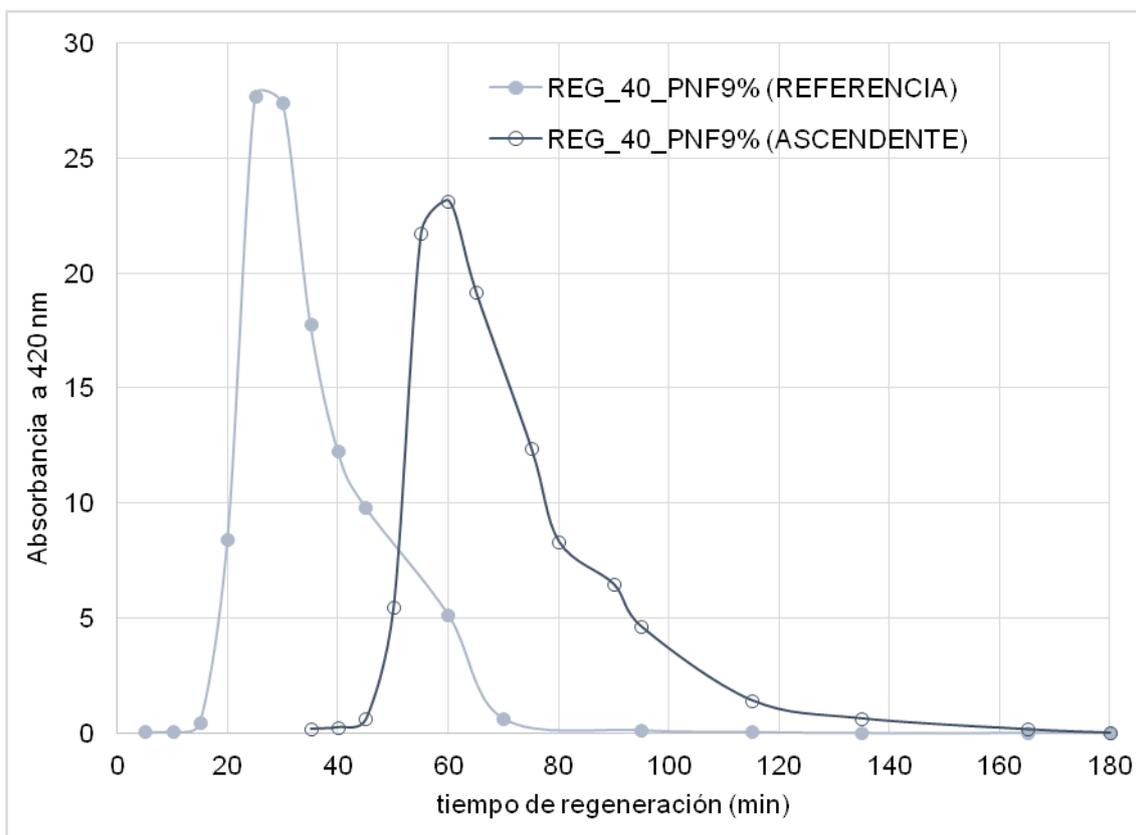
- Respecto al ciclo que se toma como referencia para reproducir las condiciones de fábrica (ciclo REG\_40\_PNF9%), la eficacia de regeneración alcanzada fue del 77%. El aumento del tiempo de regeneración de 40 a 50 minutos (ciclo REG\_50\_PNF9%) conduce a un incremento en la liberación de los colorantes retenidos, alcanzándose una eficacia de regeneración del 93%. Se confirma por lo tanto que, con las condiciones de carga de color de fábrica, sería necesario un mayor tiempo de regeneración y por lo tanto, un mayor volumen de regenerante (28% mayor) para aumentar la eficacia de regeneración. Esta medida podría disminuir la frecuencia con la que se tiene que realizar la regeneración ácida de las resinas.
- En relación con el ciclo correspondiente a pre-regeneración con salmuera de menor salinidad (ciclo REG\_40\_PNF3%+PNF9%), se observa que la eficacia de regeneración disminuye hasta el 54%, lo que se interpreta de la siguiente manera: se necesita alta salinidad en el regenerante para liberar los colorantes retenidos fundamentalmente mediante mecanismo de intercambio iónico y la dilución del regenerante disminuye la eficacia de regeneración.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

#### 3.4.2.2. Influencia del sentido de flujo del regenerante

La Figura 3.14 compara la evolución del color (determinado como absorbancia medida a 420 nm y pH 7) de las muestras tomadas a la salida de la columna durante las etapas de regeneración, desplazamiento y enjuague de los ciclos REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA) y REG\_40\_PNF9% (ASCENDENTE).

Como puede observarse en esta figura, al operar en modo descendente, el pico de color medido como absorbancia a 420 nm, se observa a un tiempo de 25 min. Al cambiar el modo de operación a flujo ascendente se observa un retraso en el pico de color, que aparece transcurridos 60 minutos de operación, lo que supone un incremento del tiempo total de operación.



*Figura 3.14. Regeneración Ciclos REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA) y REG\_40\_PNF9% (ASCENDENTE). Regeneración: 1,8 BV (40 min); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min)*

A partir de los resultados experimentales, se ha calculado la eficacia de regeneración a diferentes tiempos para cada ciclo de regeneración. Esta eficacia se cuantifica como el cociente entre los moles de color liberados en la regeneración y los moles de color retenidos durante la decoloración (aproximadamente 2 moles). Los moles de colorantes liberados durante la regeneración se calculan a partir del área bajo la curva correspondiente a la absorbancia (ley de Lambert-Beer), teniendo en cuenta el caudal y tiempo de regeneración y el color (absorbancia) de la disolución regenerante. Señalar que en el ensayo REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA), el color de la disolución

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

regenerante fue 6,4 unidades de absorbancia (medida a 420 nm y pH7) mientras que en el ensayo REG\_40\_PNF9% (ASCENDENTE), la disolución regenerante presentaba un color menor (4,5 u.a medida a 420 nm y pH7), lo que puede influir en los resultados de integración.

La Figura 3.15 compara las eficacias de regeneración correspondientes a los ciclos en los que se modificó el sentido de flujo del regenerante.

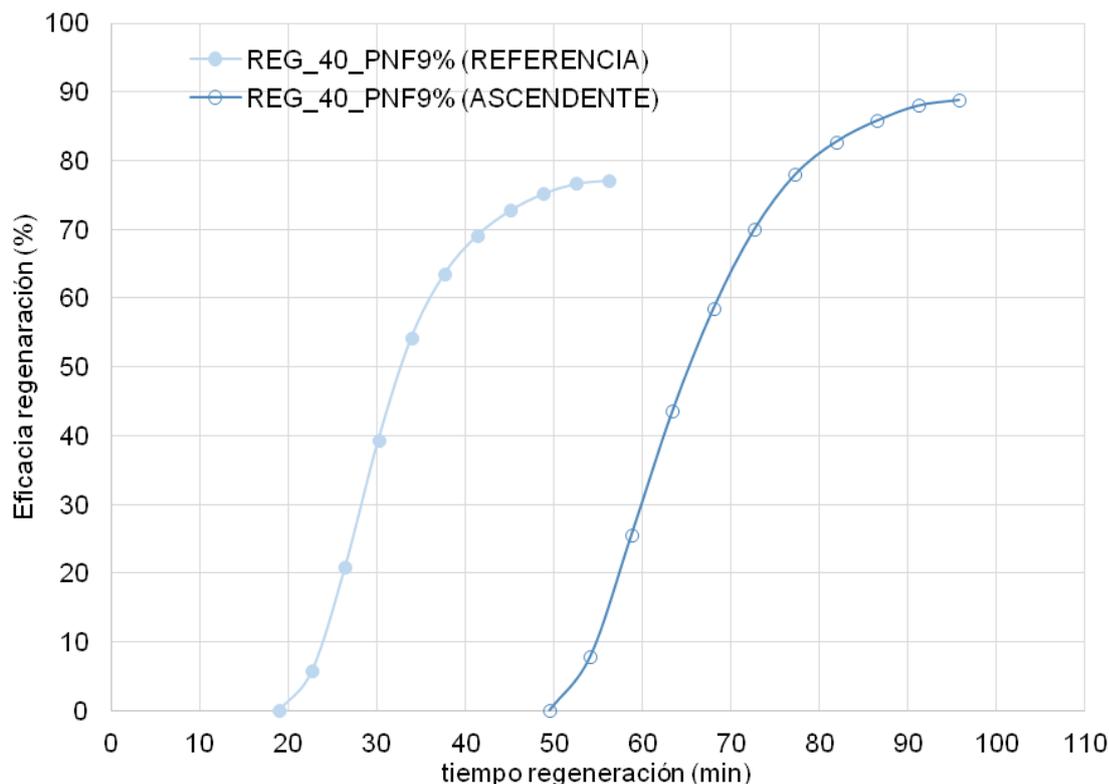


Figura 3.15. Eficacia de regeneración correspondiente a los Ciclos REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA) y REG\_40\_PNF9% (ASCENDENTE).

Como puede observarse, la operación en modo ascendente permite alcanzar mayores eficacias de regeneración, 89% frente al 77% alcanzado en la operación en flujo descendente. Esto puede deberse a una mayor concentración de la salmuera regenerante en el lecho de resina, ya que la disolución regenerante desplaza al avanzar el agua que queda retenida en el lecho. Cabe destacar que la operación en ascendente conlleva un incremento del tiempo de total de operación debido al volumen muerto de la columna. En cualquier caso, el volumen muerto se puede minimizar.

#### 3.4.2.3. Influencia del tipo de regenerante

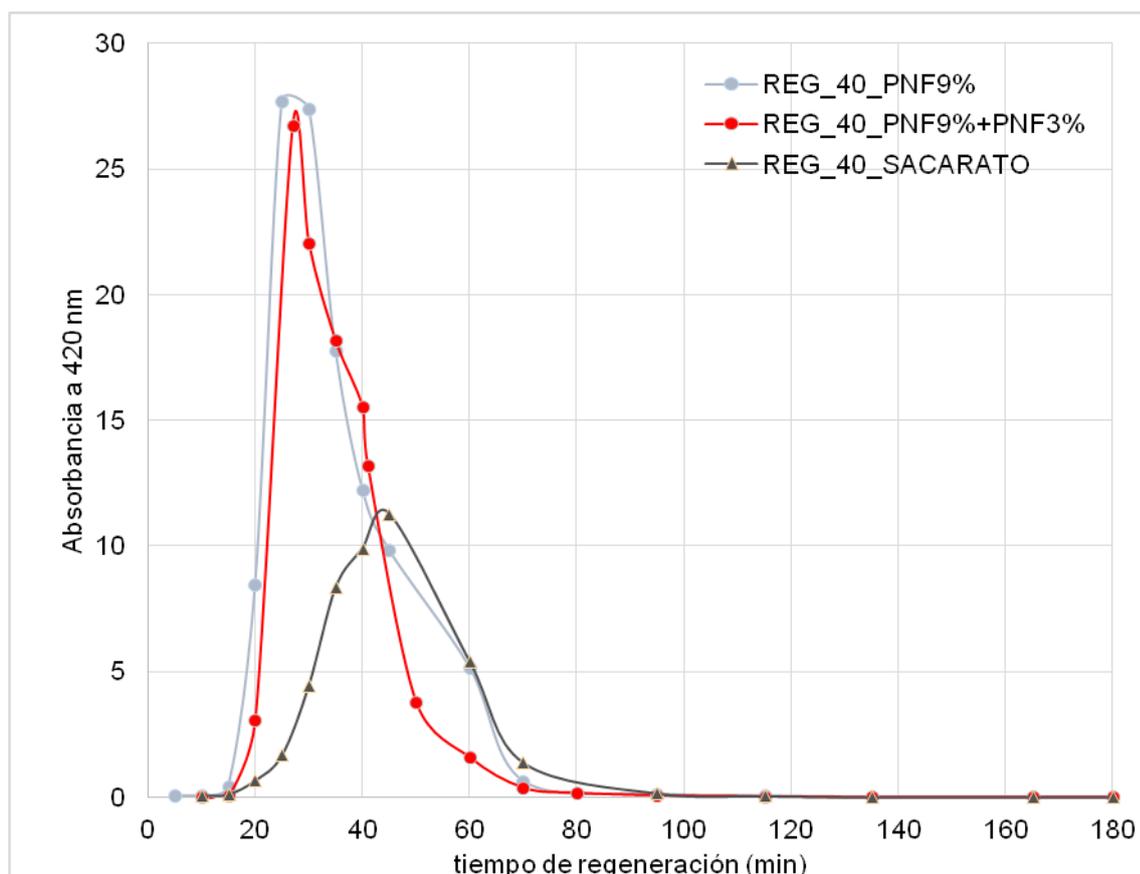
Hay autores que indican que un cambio en la salinidad del regenerante puede favorecer un incremento en la liberación de los colorantes retenidos en la resina. Por otro lado, hay referencias que apuntan al empleo de soluciones regenerantes basadas en el uso de  $\text{CaCl}_2$  por su mayor eficacia en la liberación de colorantes.

En este sentido, se han realizado ensayos alimentando el regenerante de fábrica (PNF 9%) durante 27 minutos, seguido del regenerante diluido tres veces (PNF 3%) durante

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

13 minutos (ensayo REG\_40\_PNF9%+PNF3%). Por otro lado, se analizó el comportamiento de una solución regenerante de diferente composición. En concreto regenerante sacarato compuesto de  $\text{CaCl}_2$  20 g/L, 7 g/L CaO y sacarosa 140 g/L (REG\_40\_sacarato). En estos ensayos el tiempo total de regeneración fue de 40 min y el sentido de flujo descendente.

La Figura 3.16 compara el color de las muestras (determinado como absorbancia a 420 nm y pH 7) tomadas a la salida de la columna durante las etapas de regeneración, desplazamiento y enjuague y las compara con las del ciclo de referencia (condiciones de fábrica, REG\_40\_PNF9%), en el que se alimenta PNF 9% durante 40 min.



*Figura 3.16. Regeneración Ciclos REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA), REG\_40\_PNF9%+PNF 3% y REG\_40\_SACARATO. Regeneración: 1,8 BV (40 min); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min)*

Como puede observarse en la Figura 3.16, al utilizar solución de sacarato como regenerante el pico de color sale desplazado, apareciendo transcurridos 45 minutos de regeneración. El rendimiento de regeneración (Figura 3.17) se calcula a partir del área bajo la curva, teniendo en cuenta caudal, tiempo de regeneración y color de la solución regenerante. Señalar que en el ensayo REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA), el color de la disolución regenerante fue 6,4 unidades de absorbancia a 420 nm y pH7, mientras que en el ensayo REG\_40\_PNF9%+PNF3% la disolución regenerante presentaba menos color (4,5 u.a medido a 420 nm y pH7). La disolución de sacarato no presenta color. La diferencia de color en las soluciones regenerantes puede influir en los rendimientos de regeneración que se recogen en la Figura 3.17.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

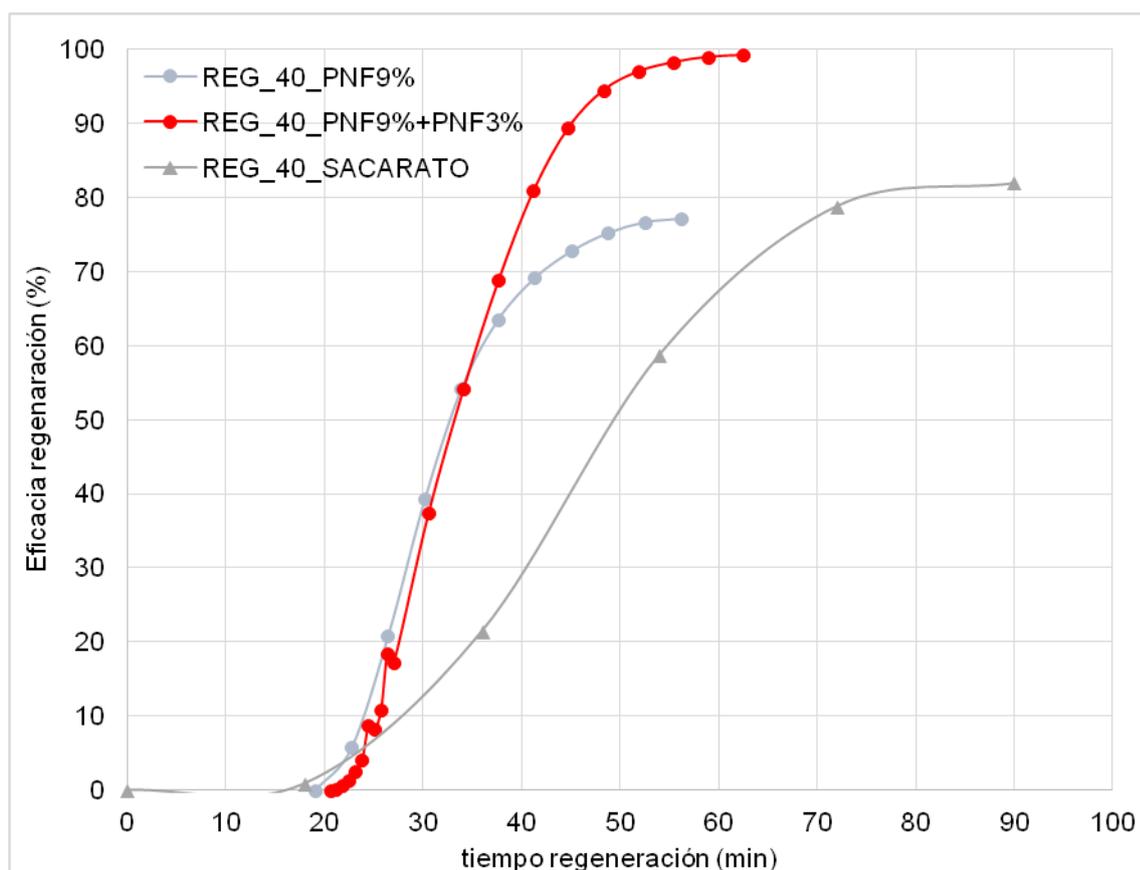


Figura 3.17. Eficacia de regeneración correspondiente a los ciclos REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA), REG\_40\_PNF9%+PNF3% y REG\_40\_SACARATO.

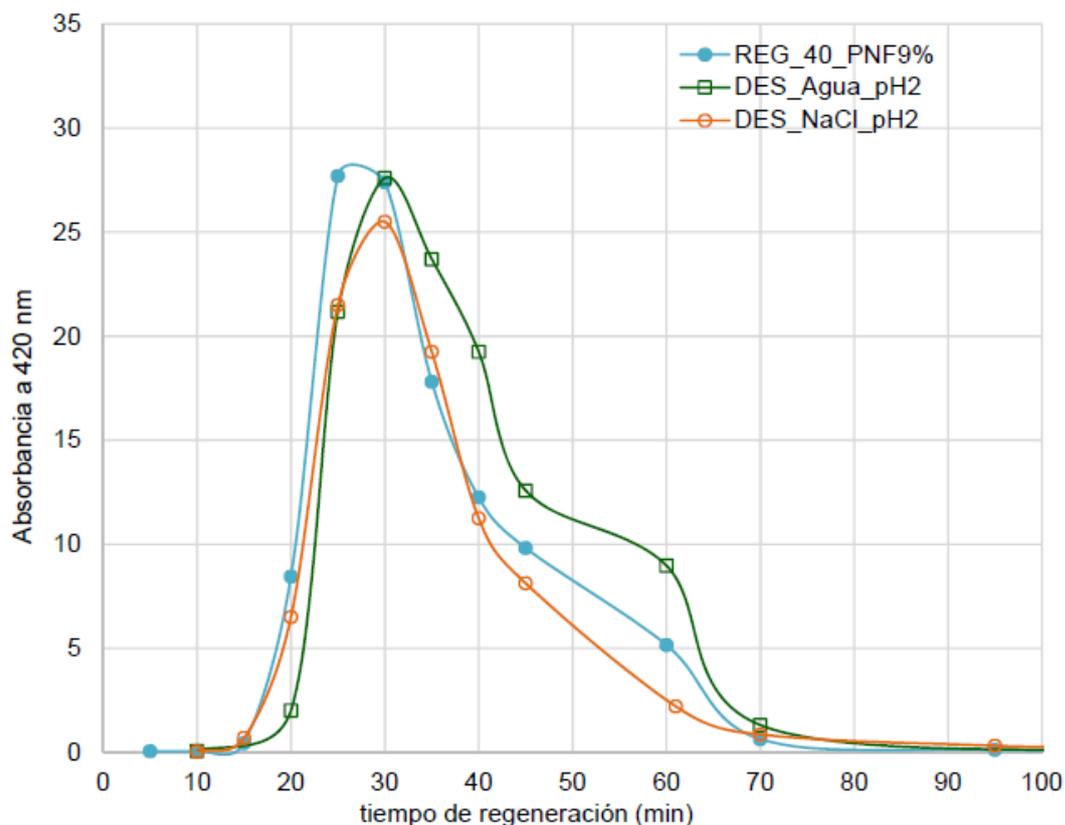
Como puede observarse, el uso de solución de sacarato no mejora significativamente la eficacia de regeneración, alcanzándose un 82% de eficacia de eliminación de colorantes fijados a la resina. Además, el uso de sacarato aumenta el tiempo de operación y conlleva un elevado consumo de sacarosa. El empleo de soluciones de diferente salinidad sí parece mejorar la eficacia de eliminación de colorantes, obteniéndose una eficacia de regeneración próxima al 100%, hecho que se deberá confirmar utilizando una solución regenerante con las mismas características en cuanto a color y conductividad.

#### 3.4.2.4. Influencia de la composición de la disolución de desplazamiento de regenerante.

Puesto que hay autores que indican que el lavado ácido puede favorecer la liberación de los colorantes retenidos mediante interacción hidrofóbica, se ha realizado ensayos modificando la etapa de desplazamiento de regenerante. En concreto, se han realizado ensayos de desplazamiento con agua a pH 2, ajustada con HCl (ciclo DES\_Agua\_pH2) y con salmuera de NaCl (30 g/L) a pH 2 mediante adición de HCl (ciclo DES\_NaCl\_pH2). En ambos ciclos se mantienen constantes las condiciones de regeneración (40 minutos de PNF 9%)

La Figura 3.18 compara el color de las muestras (determinado como absorbancia a 420 nm) tomadas a la salida de la columna durante las etapas de regeneración, desplazamiento y enjuague y las compara con las del ciclo de referencia (condiciones de fábrica, REG\_40\_PNF9%), en el que el desplazamiento se realiza con agua.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN



*Figura 3.18. Regeneración Ciclos REG\_40\_PNF9%, DES\_Agua\_pH2, DES\_NaCl\_pH2. Regeneración: 1,8 BV de PNF 9% (40 min); Desplazamiento: 2,5 BV (55 min); Enjuague: 3,1 BV (69 min); Fluidización: 0,8 BV (15 min)*

Como puede observarse en la Figura 3.18, el máximo de color se observa a los 25-30 minutos desde el comienzo de la regeneración. También se observa que el desplazamiento con agua a pH 2, que se alimenta a partir de 40 minutos, parece favorecer la eliminación de colorantes de la columna. Para verificarlo, se calcula el rendimiento de regeneración a partir del área bajo la curva, teniendo en cuenta el caudal y tiempo de regeneración, para compararlo con la cantidad (mmol) de colorantes retenidos durante la etapa decoloración. Los resultados se muestran en la Figura 3.19.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

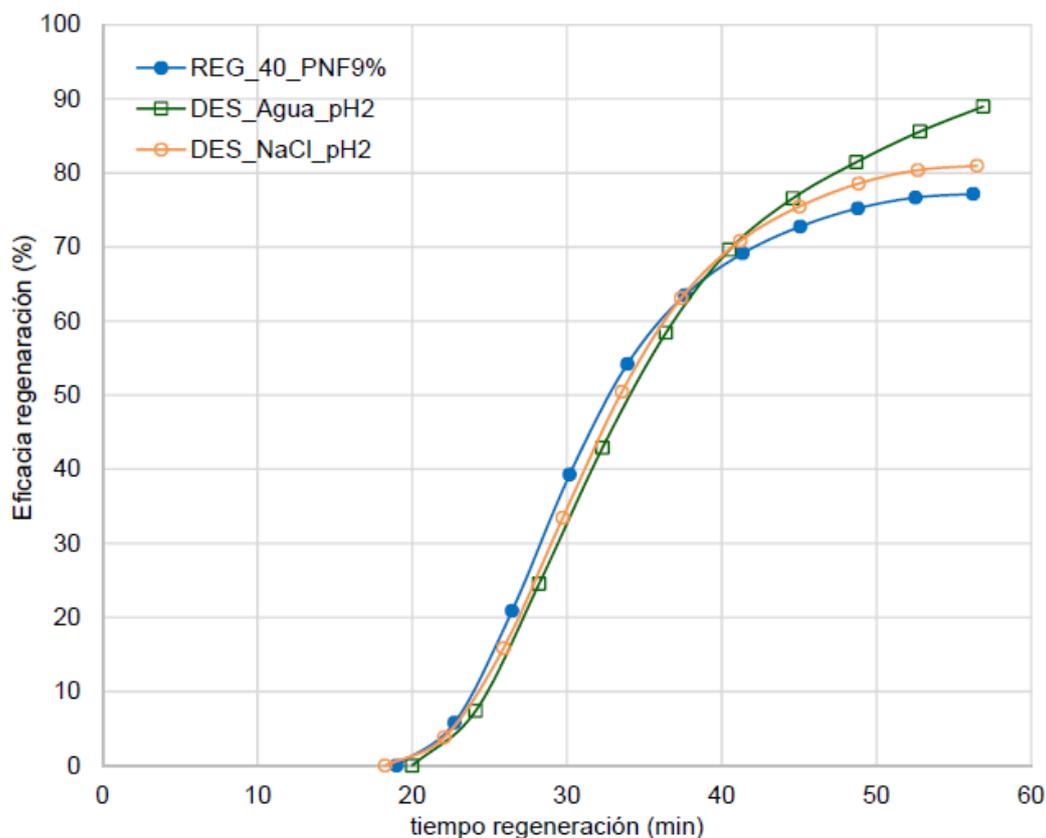


Figura 3.19. Eficacia de regeneración correspondiente a los Ciclos REG\_40\_PNF9%, DES\_Agua\_pH2 y DES\_NaCl\_pH2.

De la Figura 3.19 se desprende que el desplazamiento a pH ácido (pH 2), favorece la regeneración de la resina, especialmente si este desplazamiento se realiza con agua, en vez de con salmuera de NaCl 30 g/L. En las condiciones de fábrica (ciclo REG\_40\_PNF9%), la eficacia de regeneración alcanzada es del 77%. Si se lleva a cabo el desplazamiento con agua a pH 2 (ciclo DES\_Agua\_pH2), la eficacia de regeneración aumenta hasta el 90%, lo que puede deberse a un mayor grado de liberación de colorantes retenidos mediante interacción hidrofóbica. Este efecto positivo de desplazamiento a pH ácido, disminuye si se realiza en presencia de mayor salinidad (disolución NaCl 30 g/L a pH 2), ya que en este ensayo el rendimiento de regeneración alcanzado fue del 81%.

#### 3.4.2.5. Comparativa de eficacias de regeneración y consumo de reactivos

La Tabla 3.6 recoge las eficacias de regeneración observadas en cada ciclo y los consumos de reactivos por ciclo de regeneración, que se han estimado considerando una composición típica de la salmuera regenerante de 100 g/L de NaCl y 20 g/L de NaOH.

### 3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE REGENERACIÓN

	Eficacia regeneración (%)	Consumo de reactivos (kg/m <sup>3</sup> resina)			
		NaCl	NaOH	HCl (33% w/w)	CaCl <sub>2</sub> +CaO+sacarosa
REG_40_PNF9%	77	180	36	-	
REG_50_PNF9%	93	230	46	-	
DES_Agua_pH2	90	180	38	4,6	
DES_NaCl_pH2	81	255	38	4,6	
REG_40_PNF9%_ASC	89	180	36		-
REG_40_PNF3%+PNF9%	99	140	28		-
REG_40_SACARATO	82	-	-		36 +12,6+252

Tabla 3.6. Eficacias de regeneración observadas en cada ciclo y consumos de reactivos por ciclo de regeneración.

#### 3.4.2.6. Conclusiones en cuanto a la etapa de regeneración

A la vista de los resultados obtenidos, se desprende que, para obtener un mayor rendimiento de regeneración en las condiciones de decoloración de fábrica sería necesario aumentar el tiempo de regeneración de 40 a 50 min (aumento del rendimiento del 77% al 93% y del consumo de regenerante del 28%) o llevar a cabo el desplazamiento con agua a pH 2 (aumento del rendimiento del 77% al 90% y consumo adicional estimado de HCl (33% w/w) de 4,6 kg HCl/m<sup>3</sup> resina). Esta última opción puede implicar un posterior lavado alcalino para acondicionar la resina y evitar la inversión de la sacarosa, lo que implicaría un aumento del consumo de NaOH de 2 kg/m<sup>3</sup> resina.

Por otra parte, se desprende que para obtener un mayor rendimiento de regeneración en las condiciones de decoloración de fábrica podría ser interesante trabajar con disoluciones regenerantes de diferente salinidad (PNF9%+PNF3%) para aumentar la eficacia de regeneración y disminuir el consumo de reactivos un 22%.



# **4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN**



## 4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

### 4.1. MATERIALES Y MÉTODOS

Las características del licor filtrado, regenerante y resina adsorbente son similares a las descritas anteriormente. Los métodos de análisis han sido descritos previamente (véase apartado 3.1).

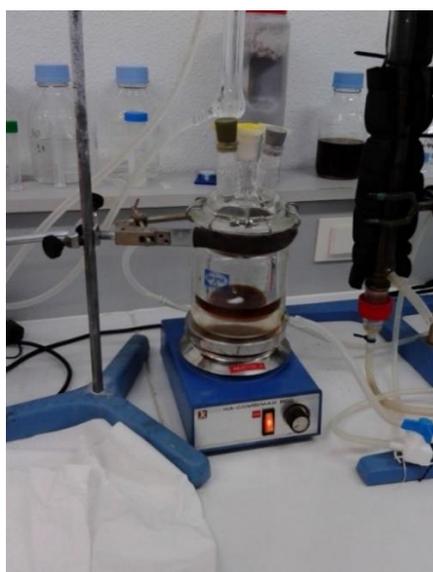
### 4.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL: ENSAYOS EN REACTORES CONTINUOS DE TANQUE AGITADO

Se ha utilizado los siguientes dispositivos experimentales:

- **Reactores de tanque agitado** para determinar las isotermas de los equilibrios de adsorción/desorción.



*Figura 4.1. Reactor de tanque agitado utilizado para determinar el equilibrio de adsorción.*



*Figura 4.2. Reactor de tanque agitado utilizado para determinar el equilibrio de desorción.*

A continuación se describen las condiciones de operación y los ensayos realizados en cada uno de los dispositivos experimentales.

### 4.3. PLANIFICACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS

#### 4.3.1. Ensayos de adsorción en reactor de tanque agitado

Para estos ensayos se utilizó licor filtrado con las características de absorbancia que aparecen en la tabla 4.1.

##### a) Regeneración inicial, lavado y secado.

Se llevó a cabo una regeneración inicial de la resina con el objetivo de eliminar cualquier compuesto coloreado que pudiera tener adsorbido. La regeneración de la resina gastada se llevó a cabo utilizando la disolución recomendada por el fabricante. Esta disolución contiene un 10% de NaCl y un 2% de NaOH y el proceso se llevó a cabo de la siguiente manera: 250 mL de la disolución regenerante y 10 g de resina gastada se añadieron a un tanque agitado de 500 ml, y se mantuvieron a temperatura constante (70°C) hasta que la absorbancia del líquido regenerante se mantuvo constante. Después del lavado y el secado a 70°C, el adsorbente regenerado estaba preparado para realizar los experimentos.

##### b) Experimentos de adsorción en discontinuo.

Se realizaron estudios de adsorción en un reactor de tanque agitado con el objetivo de obtener los datos de equilibrio del proceso de decoloración. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo mezclando 300 g de licor filtrado con cantidades variables de la resina adsorbente en un tanque agitado de 500 ml termostatado a 80°C. Se conecta un condensador de reflujo para mantener el volumen del medio constante. Se tomó muestra periódicamente hasta que el color del licor filtrado se mantuvo constante.

Si se asume un comportamiento lineal entre la absorbancia de la disolución y la concentración de compuestos coloreados en dicha disolución, las concentraciones de compuestos coloreados en las fases líquida y sólida ( $c$  y  $q$ , respectivamente) pueden ser calculadas de la siguiente manera:

$$c = A_{\text{licor}}$$
$$q = \frac{m_{\text{licor}}}{m_{\text{resina}}} \cdot \frac{(A_0 - A_{\text{licor}})}{\rho_{\text{licor}}}$$

Las unidades de  $c$  son mmol/L; las unidades de  $q$  son mmol/g<sub>resina</sub>.

En estas ecuaciones  $m_{\text{licor}}$  y  $m_{\text{resina}}$  son las masas del licor filtrado y la resina respectivamente,  $A$  es la absorbancia del líquido y  $\rho_{\text{licor}}$  es la densidad del licor filtrado (que depende de su contenido en materia seca).

#### 4.3.2. Ensayos de desorción en reactor de tanque agitado

Antes de comenzar con cada ensayo de desorción, se debe recuperar la resina que se ha utilizado en el ensayo de adsorción inmediatamente anterior, ya que será esta misma resina gastada (con una carga de color determinada) la que se utilizará en el ensayo de desorción. Para ello, la resina recuperada debe lavarse con agua y secarse a 70°C.

#### 4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

Para todos estos ensayos se utilizó regenerante (PNF al 9%) con las características de absorbancia que aparecen en la tabla 4.2.

Se realizaron estudios de la desorción en un reactor de tanque agitado con el objetivo de obtener los datos de equilibrio del proceso de desorción. Los experimentos de desorción se hicieron mezclando 50 g de regenerante con la cantidad de resina usada que se obtenía del proceso de decoloración inmediatamente anterior, en un tanque agitado de 250 ml a 60°C. Se conecta un condensador de reflujo para mantener el volumen del medio constante. Se tomó muestra periódicamente hasta que el color del regenerante se mantuvo constante.

Si se asume un comportamiento lineal entre la absorbancia de la disolución y la concentración de compuestos coloreados en dicha disolución, las concentraciones de compuestos coloreados en las fases líquida y sólida ( $c$  y  $q$ , respectivamente) pueden ser calculadas de la siguiente manera:

$$c = A_{\text{regenerante}}$$
$$q = q_0 - \frac{m_{\text{regenerante}}}{m_{\text{resina}}} \cdot \frac{(A_{\text{regenerante}} - A_0)}{\rho_{\text{regenerante}}}$$

Las unidades de  $c$  son mmol/L; las unidades de  $q$  son mmol/g<sub>resina</sub>.

En estas ecuaciones  $m_{\text{regenerante}}$  y  $m_{\text{resina}}$  son las masas del regenerante y la resina respectivamente,  $A$  es la absorbancia del líquido y  $\rho_{\text{regenerante}}$  es la densidad del regenerante utilizado (1060 g/L).

#### 4.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Dado que el intercambio iónico es una forma de sorción (sorción de intercambio), la distribución de equilibrio de un ion entre las fases resina y disolución puede describirse generalmente por medio de las expresiones de las isothermas de adsorción convencionales.

Las formas más comunes de representar estas distribuciones de equilibrio son el modelo Langmuir y el modelo de Freundlich.

La isoterma de Langmuir es el modelo más simple y el más utilizado para describir la adsorción física y la adsorción química. Se trata de un modelo de dos parámetros que puede escribirse del siguiente modo:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c}$$

donde  $q$  es la cantidad adsorbida en la fase sólida (mol<sub>soluto</sub>/g<sub>adsorbente</sub>) y  $c$  es la concentración del soluto en la fase fluida (mol<sub>soluto</sub>/L). Los dos parámetros del modelo,  $q_s$  y  $k$ , son la constante de saturación y la constante de equilibrio de Langmuir, respectivamente.

Por comodidad se han agrupado los parámetros, de tal manera que se ha hecho  $a=k \cdot q_s$  y  $b=k$ .

La isoterma de Freundlich es una expresión empírica de dos parámetros muy empleada para ajustar los datos de equilibrio de adsorción. La ecuación de la isoterma de Freundlich toma la siguiente forma:

#### 4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

$$q = K \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

donde K y n son dos constantes empíricas. Esta expresión describe la linealidad que existe entre la concentración de soluto en la fase sólida (q) y la concentración de soluto en la fase fluida (c), en una representación gráfica en escala logarítmica (Ln q vs Ln c). Las dos constantes del modelo se pueden obtener de este gráfico, la ordenada en el origen corresponde a Ln K y la pendiente a 1/n.

Para facilitar el cálculo, se ha representado  $\alpha=K$ ,  $\beta = \frac{1}{n}$ .

Tanto para los equilibrios de adsorción como para los de desorción, los datos experimentales se ajustaron con los 3 tipos de expresiones de isotermas que aparecen a continuación:

$$q = \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad \text{Langmuir}$$

$$q = \alpha \cdot c^{\beta} \quad \text{Freundlich}$$

$$q = m \cdot c + n \quad \text{Lineal}$$

Las isotermas tipo Langmuir y Freundlich se linealizan como se muestra en las ecuaciones siguientes, con el objetivo de estimar sus coeficientes a partir de la representación lineal de 1/q frente 1/c y Ln q frente a Ln c, respectivamente:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{c} + \frac{b}{a} \quad \text{Langmuir}$$

$$q = \alpha \cdot c^{\beta} \quad \text{Freundlich}$$

Los métodos experimentales empleados para la determinación de las isotermas de adsorción pueden ser de tipo estático o dinámico. Los primeros usan sólo información referida al estado de equilibrio para determinar las isotermas de adsorción sin analizar la variación de la concentración con el tiempo hasta alcanzar dicho estado, a diferencia de los métodos dinámicos. Estos últimos están basados en el análisis matemático de las curvas de respuesta que se obtienen al provocar un cambio en la concentración de entrada al lecho de adsorción.

En nuestro caso concreto, se ha utilizado un método estático para determinar las isotermas tanto del equilibrio de adsorción como del de desorción.

A continuación se describen los resultados experimentales correspondientes a los ensayos en los reactores de tanque agitado.

##### 4.4.1. Ensayos de adsorción

Se realizaron un total de 7 ensayos de adsorción. Los ensayos 1, 2 y 3 se realizaron por duplicado (los ensayos 1', 2' y 3' son la repetición de los mismos).

La Tabla 4.1 muestra todos los datos experimentales y cálculos relacionados:

#### 4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

ADSORCIÓN	$m_{\text{licor}}$ (g)	$m_{\text{resina}}$ (g)	$A_{\text{licor}}$	$A_0$	$c$ (mmol/L)	$q$ (mmol/g)	$q$ (mmol/L)
ENSAYO 1	300	7,5	0,102	0,606	0,102	0,016	16,44
ENSAYO 2	300	5	0,15	0,606	0,15	0,021	22,31
ENSAYO 3	300,26	1,5	0,111	0,626	0,111	0,079	84,06
ENSAYO 2'	300,14	5	0,14	0,626	0,14	0,022	23,79
ENSAYO 4	300,01	1	0,173	0,626	0,173	0,105	110,81
ENSAYO 3'	300,14	1,5	0,17	0,626	0,17	0,070	74,40
ENSAYO 1'	300,09	7,5	0,116	0,626	0,116	0,016	16,64

Tabla 4.1. Datos experimentales y cálculos asociados de los ensayos de adsorción.

En la Figura 4.3 se puede hacer una comparación entre los resultados experimentales y el ajuste proporcionado por los tres tipos de isothermas utilizadas:

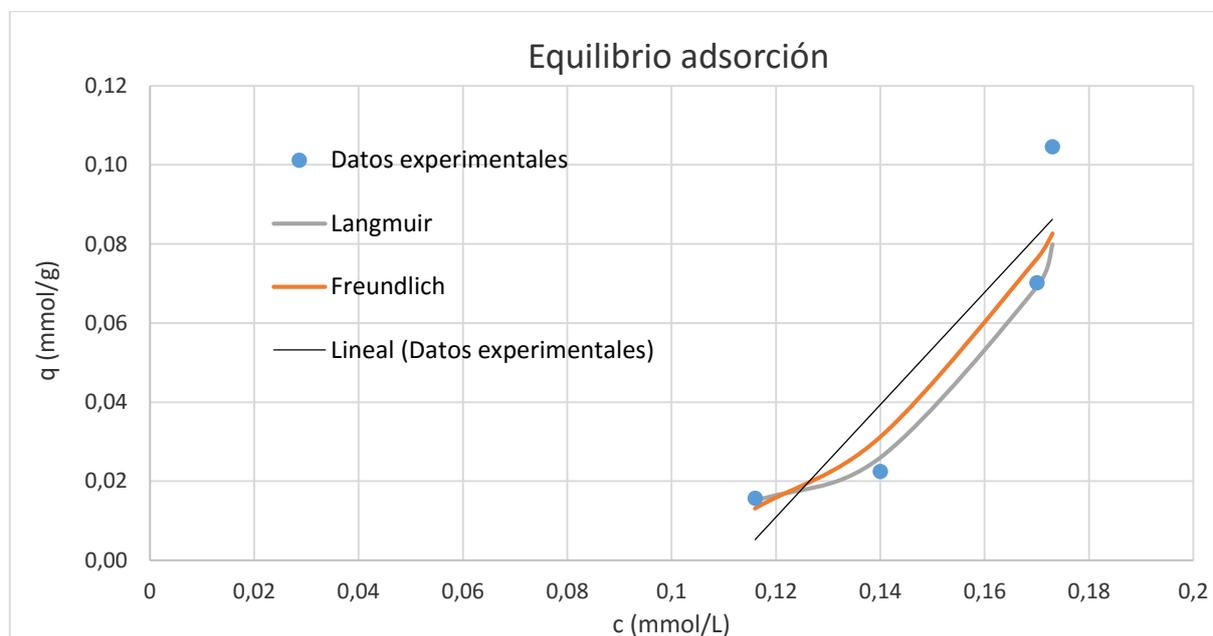


Figura 4.3. Comparación entre los datos experimentales y el ajuste proporcionado por las isothermas utilizadas para el equilibrio de adsorción.

Es de suma importancia comentar el hecho de que la isoterma lineal utilizada tiene un término de ordenada en el origen  $n$ , cuando de manera teórica este término no debería existir (si  $c=0$  tiene que ocurrir que  $q=0$ ). Sin embargo, la isoterma lineal utilizada se ajusta bastante bien a los datos experimentales en el intervalo de concentraciones en el que estamos trabajando y es una manera sencilla de expresar el equilibrio en las condiciones de operación y que evita problemas computacionales a la hora de resolver las ecuaciones diferenciales que rigen el comportamiento de la columna de adsorción, por lo que será la forma de expresar el equilibrio que se utilizará en el capítulo del presente TFM dedicado al modelado de la columna de adsorción.

Los parámetros para el modelo de Langmuir valen:

$$a = 0,053$$

#### 4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

$$b = -5,12$$

Con respecto a la isoterma de Langmuir se debe comentar el hecho de que el valor obtenido para el parámetro  $b$  en el ajuste realizado es negativo, lo cual no tiene un significado físico, por lo que la isoterma de Langmuir no sería adecuada para representar nuestro equilibrio de adsorción.

Los parámetros para el modelo de Freundlich valen:

$$\alpha = 265,67$$

$$\beta = 4,60$$

Los dos parámetros son positivos en este caso, lo cual permite una interpretación física adecuada de esta isoterma, al contrario de lo que ocurre con la isoterma de Langmuir. Por lo tanto, la isoterma de Freundlich sería la más adecuada, desde un punto de vista teórico, para representar nuestro equilibrio de adsorción, pero presenta importantes problemas computacionales si se utiliza para resolver el modelo matemático de la columna de adsorción.

#### 4.4.2. Ensayos de desorción

Se realizaron un total de 7 ensayos de desorción (regeneración). Solamente se han utilizado los resultados de los ensayos 1, 3, 5 para representar gráficamente el equilibrio.

Todos los ensayos de desorción se realizaron a una temperatura de 60°C y a presión atmosférica.

La Tabla 4.2 muestra todos los datos experimentales y cálculos relacionados:

DESORCIÓN	$m_{\text{regenerante}} \text{ (g)}$	$m_{\text{resina}} \text{ (g)}$	$A_0$	$A_{\text{regenerante}}$	$c \text{ (mmol/L)}$	$q \text{ (mmol/L)}$	$q \text{ (mmol/g)}$
ENSAYO 1	150	5	4,47	4,69	4,69	9,8	0,009
ENSAYO 2	50	5	4,47	8	8	-13,0	-0,012
ENSAYO 3	50	3,2	4,47	6,38	6,38	54,2	0,051
ENSAYO 4	50	6	4,47	8,11	8,11	-6,5	-0,006
ENSAYO 5	50	0,8	4,47	6,09	6,09	9,6	0,009
ENSAYO 6	50	1,3	4,47	6,74	6,74	-12,9	-0,012
ENSAYO 7	50	7,4	4,47	9,46	9,46	-17,1	-0,016

Tabla 4.2. Datos experimentales y cálculos asociados de los ensayos de desorción.

Cabe comentar el hecho de que se hayan obtenido valores de  $q$  negativos. Esto puede ser debido a errores experimentales y por lo tanto esos valores deben ser descartados a la hora de representar el equilibrio de desorción.

En la Figura 4.4 se puede hacer una comparación entre los resultados experimentales y el ajuste proporcionado por los tres tipos de isotermas utilizadas:

#### 4. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

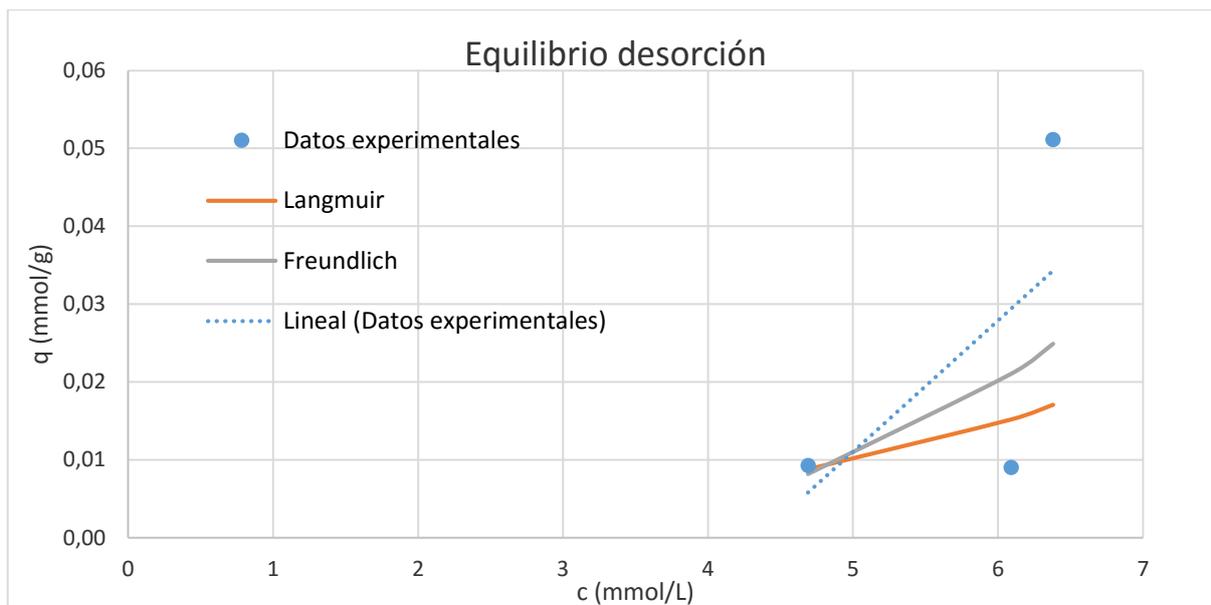


Figura 4.4. Comparación entre los datos experimentales y el ajuste proporcionado por las isothermas utilizadas para el equilibrio de desorción.

Los parámetros para el modelo de Langmuir valen:

$$a=0,001$$

$$b=-0,097$$

Como en el caso del equilibrio de adsorción comentar el hecho de que el valor obtenido para el parámetro  $b$  es negativo (lo cual no tiene sentido físico), por lo que la isoterma de Langmuir tampoco es adecuada para representar nuestro equilibrio de desorción.

Los parámetros para el modelo de Freundlich valen:

$$\alpha=3,01 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta=3,63$$

Tal y como ocurría también para el equilibrio de adsorción, la isoterma de Freundlich es la única de las isothermas planteadas que sería adecuada para representar el equilibrio de desorción desde un punto de vista teórico.

Como se puede observar en la Figura 4.4, las isothermas utilizadas no se ajustan bien a los datos experimentales, por lo que se ha decidido no simular el comportamiento de la columna durante la etapa de desorción/regeneración. En futuras investigaciones se debería incidir sobre el hecho de repetir estos experimentos de desorción, o por el contrario, intentar buscar en bibliografía otras expresiones de isothermas distintas a las utilizadas que se ajusten mejor a los datos experimentales obtenidos, todo ello con el objetivo de poder realizar el modelado matemático de la etapa de desorción/regeneración.

**4.5. RESUMEN Y CONCLUSIONES**

La Tabla 4.3 resume los parámetros obtenidos para las distintas isothermas calculadas tanto para el equilibrio de adsorción como para el de desorción. Las conclusiones a las que se ha llegado ya se han apuntado en los apartados 4.4.1 y 4.4.2.

		ADSORCIÓN	DESORCIÓN
Langmuir	a	0,053	0,001
	b	-5,12	-0,097
	R <sup>2</sup>	0,97	0,33
Freundlich	$\alpha$	265,67	$3,01 \cdot 10^{-5}$
	$\beta$	4,6	3,63
	R <sup>2</sup>	0,92	0,37
Lineal	m	1,42	0,017
	n	-0,16	-0,073
	R <sup>2</sup>	0,84	0,39

*Tabla 4.3. Resumen de las isothermas utilizadas para los equilibrios de adsorción y de desorción.*

# **5. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN**



La formulación matemática de un proceso en general, o de la adsorción de compuestos coloreados de jarabes azucarados en particular, tiene importancia desde tres puntos de vista:

- El ajuste de los datos experimentales a un modelo que describa el comportamiento del sistema.
- La estimación de propiedades de transporte a partir de distintos números adimensionales que se obtienen del modelo físico-químico.
- La predicción de curvas de ruptura para situaciones distintas a las experimentales, requisito necesario para el cambio de escala.

## 5.1. FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN

### 5.1.1. Curva de ruptura

Las concentraciones del elemento adsorbido tanto de la fase fluida como en la fase sólida varían con el tiempo y la longitud en el lecho. Al principio ( $t = t_0$ ), la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido contacta con el adsorbente fresco. Transcurrido un cierto tiempo ( $t > t_0$ ), el sólido próximo a la entrada se encuentra casi saturado y la mayor parte de la transferencia de materia se produce lejos de la entrada. La situación en el lecho cuando el proceso funciona en condiciones normales se muestra en la Figura 5.1.

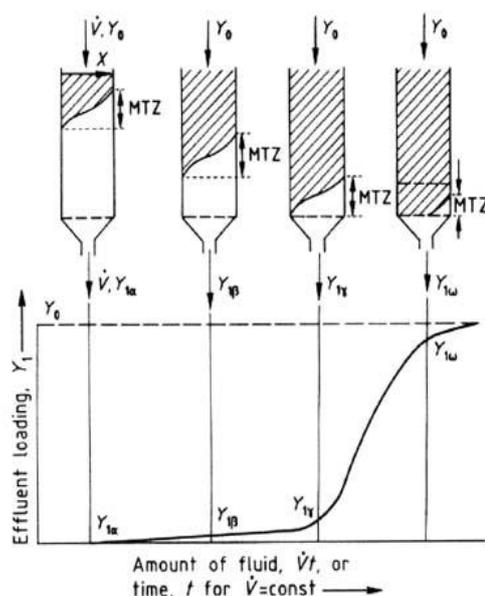


Figura 5.1. Curva de ruptura en un lecho fijo. Evolución de la zona de transferencia de materia en función del tiempo y de la posición en el lecho [35].

La región donde se produce el mayor cambio en la concentración del elemento adsorbido recibe el nombre de zona de transferencia de materia (MTZ), cuyos límites frecuentemente se toman como  $C/C_0 = 0.05$  a  $0.95$ . Si continuamos pasando fluido a través del lecho, la zona de saturación crece y la zona de transferencia de materia se mueve hasta el punto de ruptura. Después de alcanzarse el tiempo de ruptura (tiempo

## 5. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN

para el cual  $C/C_0 = 0.05$ ), la concentración del elemento adsorbido en la fase fluida a la salida del lecho,  $C(t)$ , crece rápidamente hasta alcanzar la concentración  $C_0$ . Si el fluido continua pasando a través del lecho adsorbente, la zona de transferencia de materia alcanza el punto de saturación del lecho (el cual corresponde a  $C/C_0 = 0.95$ ). Después de este punto, no se adsorbe más cantidad del elemento adsorbido y la concentración del mismo en la fase fluida a la salida tiende a alcanzar el valor de la concentración inicial. La representación gráfica de la evolución de la concentración relativa del elemento adsorbido en el fluido que abandona el lecho frente al tiempo ( $C/C_0$  vs  $t$ ) se denomina curva de ruptura.

Para poder estudiar la eficacia de la adsorción es necesario obtener la curva de ruptura. Una vez obtenida la curva de ruptura, podemos determinar todos los parámetros característicos de la adsorción relativos a la zona de transferencia de materia (véase Tabla 5.1).

Parámetro	Definición	Fórmula
Tiempo ruptura $t_b$	Tiempo para el cual $C/C_0 = 0.05$	$C(t_b) = 0,05 \cdot C_0$
Tiempo saturación $t_s$	Tiempo para el cual $C/C_0 = 0.95$	$C(t_s) = 0,95 \cdot C_0$
Capacidad ruptura $q_b$	Cantidad real de soluto que puede adsorberse en el lecho hasta $t_b$	$q_b = \frac{C_0 \cdot u \cdot M}{L \cdot \rho_b} \cdot \int_0^{t_b} \left[1 - \frac{C}{C_0}\right] \cdot dt$
Capacidad saturación $q_{sat}$	Cantidad total de soluto que puede adsorberse en el lecho	$q_s = \frac{C_0 \cdot u \cdot M}{L \cdot \rho_b} \cdot \int_0^{\infty} \left[1 - \frac{C}{C_0}\right] \cdot dt$
Fracción lecho utilizada FLU	Porcentaje del lecho utilizado por el proceso de adsorción	$FLU = \frac{q_b}{q_s}$
Duración de la MTZ $t_{MTZ}$	Tiempo necesario para que la MTZ se mueva su propia longitud	$t_{MTZ} = t_s - t_b$

*Tabla 5.1. Parámetros característicos de la adsorción.*

La estimación de los parámetros de la Tabla 5.1 se hace directamente por tratamiento de la curva de ruptura como muestra la Figura 5.2. Los dos parámetros más significativos para el diseño de una columna de adsorción son la fracción de lecho utilizada (FLU) que representa el porcentaje útil del lecho para el proceso y la capacidad del lecho ( $q_b$ ) que representa la cantidad de soluto que puede ser adsorbido por el mismo.



aparición de caminos preferenciales, mala distribución o formación de diferentes regiones de adsorción en el mismo lecho.

### 5.1.3.3. Efecto de la concentración inicial de soluto

Un aumento en la concentración de soluto en la fase fluida se traduce en un aumento de la capacidad de adsorción del sólido. Esto es, el equilibrio de adsorción se ve favorecido a altas concentraciones. Por otro lado, los coeficientes de transferencia de materia no se ven afectados por esta variable de operación.

### 5.1.3.4. Efecto del diámetro de partícula

Generalmente los procesos de adsorción de solutos sobre matrices sólidas están controlados por la velocidad de difusión en los poros del sólido. Si se reduce el tamaño de partícula, se está reduciendo el recorrido por el soluto en esta etapa y por tanto la duración de la misma. Al mismo tiempo, al trabajar con partículas más pequeñas se produce un aumento significativo de la superficie específica de adsorción. Al igual que la variable de flujo, el tamaño de partícula afecta a aspectos hidrodinámicos de la operación como puede ser la caída de presión, el arrastre de partículas sólidas, la compactación o la fluidización del lecho, que habrá que controlar.

### 5.1.4. Dinámica del lecho fijo

La dinámica de un lecho fijo está descrita mediante un conjunto de ecuaciones de convección-difusión, junto con términos fuente debidos a la adsorción y a la difusión en el interior de las partículas del adsorbente. La predicción de la curva de ruptura está basada en una correcta formulación matemática del modelo de un adsorbente en lecho fijo. El sistema considerado es una columna de adsorción isotérmica rellena con un adsorbente poroso. A tiempo cero, se introduce un cambio tipo escalón en la concentración del elemento adsorbido en la corriente de alimentación. La columna de adsorción se somete a una resistencia en la película externa y a una resistencia a la difusión en el sólido.

## 5.2. MODELO DE ADSORCIÓN

En la formulación matemática del proceso de adsorción de compuestos coloreados presentes en el licor azucarado sobre una resina de intercambio iónico, se ha considerado el adsorbedor como un lecho fijo en el que están presentes dos fases: la resina de intercambio iónico (fase estática) y el compuesto coloreado disuelto en el licor azucarado (fase móvil). Tal y como se ha descrito anteriormente, el transporte del soluto tiene lugar desde el licor azucarado en el que se encuentra disuelto hasta las partículas de resina de intercambio iónico sobre las que se adsorbe. De este modo en la velocidad global de adsorción, según lo planteado por el modelo LDF, influyen tres resistencias: transporte global del soluto en la fase fluida, transferencia de materia externa, equilibrio o distribución del soluto entre las fases licor azucarado-sólido. De esta manera, el modelo se ha planteado mediante la formulación de los correspondientes balances diferenciales en los que se han tenido en cuenta las simplificaciones anteriormente comentadas.

El proceso de adsorción de compuestos coloreados sobre una resina de intercambio iónico es un proceso no estacionario de transferencia de materia. En él se ha considerado, por separado, un balance al soluto en el licor azucarado que es la fase móvil y otro para la fase sólida estática (partículas de resina de intercambio iónico).

Las ecuaciones que rigen el modelo junto con las correspondientes condiciones iniciales y de contorno se presentan a continuación:

#### 5.2.1. Nomenclatura utilizada

$t_b$	Tiempo de ruptura (h).
$t_s$	Tiempo de saturación (h).
$q_b$	Capacidad a ruptura ( $g_{\text{soluto}}/g_{\text{adsorbente}}$ ).
$q_s$	Capacidad a saturación ( $g_{\text{soluto}}/g_{\text{adsorbente}}$ ).
$C$	Concentración del elemento adsorbido en la fase líquida (mmol/L).
$C_0$	Concentración del elemento adsorbido en la corriente de alimentación a la columna (mmol/L).
$C^*$	Concentración del elemento adsorbido en la película de líquido que rodea a las partículas sólidas (mmol/L).
$u, u_0$	Velocidad superficial en la columna (m/h).
$u_i$	Velocidad intersticial en la columna (m/h).
$M, M_A$	Masa molecular del elemento adsorbido (Da).
$L$	Longitud del lecho de la columna (m).
$\rho_b$	Densidad del adsorbente (g/L).
$Q$	Caudal que atraviesa la columna durante la adsorción (L/h).
$A$	Sección transversal de la columna ( $cm^2$ ).
$\varepsilon$	Porosidad del lecho de la columna.
$D$	Difusividad axial durante el proceso de adsorción ( $m^2/s$ ).
$m, n$	Parámetros de la isoterma lineal.
$k_L$	Coefficiente de transferencia de materia (m/h).
$a$	Área específica de las partículas ( $m^{-1}$ ).
$k_c'$	Coefficiente de transferencia de materia (m/h).
$k'$	Coefficiente de transferencia de materia ( $h^{-1}$ ).
$Re$	Número de Reynolds de la fase líquida.
$d_p$	Diámetro de las partículas sólidas utilizadas (mm).
$\rho$	Densidad de la corriente líquida ( $kg/m^3$ ).
$\mu$	Viscosidad de la corriente líquida ( $kg\cdot m/s$ ).
$Sc$	Número de Schmidt.

$D_{AB}$	Difusividad de los colorantes ( $m^2/s$ ).
$J_D$	Número adimensional de transferencia de materia

### 5.2.2. Suposiciones realizadas

- El modelo utilizado considera una mezcla líquida binaria (agua + colorante) en contacto con un adsorbente sólido (resina de intercambio iónico) en una columna de lecho fijo.
- Uno de estos componentes es adsorbido selectivamente en las partículas esféricas.
- La adsorción es isotérmica.
- Gradiente de concentración despreciable en la dirección radial.
- El modelo de la fuerza impulsora lineal (LDF) se ha utilizado para describir la transferencia de materia hacia las partículas sólidas.
- No existe difusión interna.
- El proceso de adsorción es extremadamente rápido en comparación a los efectos de la convección y la difusión, luego existe un equilibrio local cerca de las partículas de adsorbente.
- El equilibrio puede ser representado como una isoterma de adsorción lineal.
- La porosidad del lecho se supone constante.
- El flujo de la fase fluida, su densidad y viscosidad se suponen constantes a lo largo del lecho de adsorción.
- Se desprecian las caídas de presión en el lecho, los gradientes de temperatura y los calores de adsorción.
- Se ha considerado que la sección transversal de la columna es constante y que las propiedades del lecho adsorbente son uniformes para toda la columna.

### 5.2.3. Propuesta de modelo matemático

#### 5.2.3.1. Balance de materia a la fase fluida

Vamos a considerar un trozo de columna empacada (Figura 5.3) de longitud  $dz$ , área transversal  $A$  y porosidad constante  $\epsilon$ .

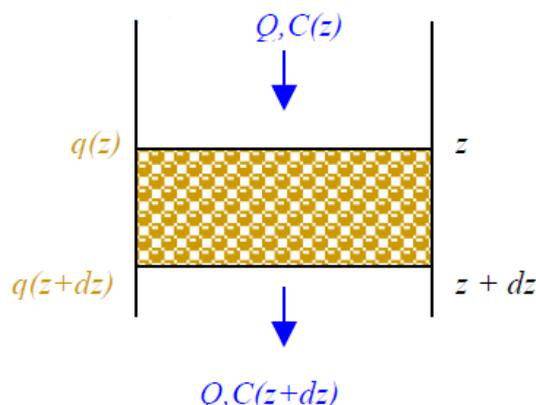


Figura 5.3. Una rebanada diferencial de una columna de adsorción empacada.

Asumiendo que los efectos radiales son despreciables, se puede realizar un balance de material en estado no estacionario para el soluto:

$$QC_z - QC_{z+dz} + \varepsilon A \left[ -D \frac{\partial C}{\partial z} \right]_z - \varepsilon A \left[ -D \frac{\partial C}{\partial z} \right]_{z+dz} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} Adz + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} Adz \quad (1)$$

Dividiendo por  $Adz$  y tomando límites (Nota:  $u_0 = \frac{Q}{A}$ )

$$-u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2)$$

#### 5.2.3.2. Condiciones de contorno

Se requieren de dos condiciones de contorno para la fase fluida:

$$C(z = 0, t) = C_0 + \frac{D}{u_i} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C(z = L, t)}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

Donde  $C_0$  es la concentración del elemento adsorbido que existe en la corriente de alimentación de la columna.

#### 5.2.3.3. Condiciones iniciales

Para el proceso de adsorción son las siguientes:

$$q(z, t = 0) = 0 \quad (5)$$

$$C(z, t = 0) = 0 \quad (6)$$

#### 5.2.3.4. Balance de materia a la fase sólida

La concentración en la fase sólida está controlada por la velocidad de adsorción del soluto a la fase líquida. En bibliografía se pueden encontrar muchas expresiones complejas para el transporte en la interfase. En nuestro caso concreto, se ha utilizado la aproximación de la fuerza impulsora lineal (LDF).

El modelo LDF asume que un único coeficiente de transporte de materia en la película controla la velocidad de adsorción en la fase líquida [36]. También es posible utilizar el mismo modelo incluso cuando la difusión entre partículas es importante [37]. El coeficiente de película se renombra simplemente como un coeficiente de transferencia efectiva de masa.

La velocidad con la que varía la concentración en la fase sólida es igual a la velocidad de adsorción hacia la fase fluida, de acuerdo a la aproximación que hace el modelo LDF:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} A dz = k_L a (C - C^*) \varepsilon A dz \quad (7)$$

Simplificando,

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = k' (C - C^*) \varepsilon \quad (8)$$

Donde  $C$  es la concentración global del soluto en la fase fluida y  $C^*$  es la concentración del soluto en la película de líquido que rodea a las partículas sólidas.

#### 5.2.3.5. Modelo final

El término de dispersión axial en (2) puede ser despreciado como en bibliografía se señala [38] que esto es posible siempre y cuando la profundidad del lecho exceda en 50 veces el diámetro de las partículas. En nuestro caso concreto, la relación entre la longitud de la columna de lecho y el diámetro de partícula es de 522, así que el flujo de pistón es adecuado. Las ecuaciones que rigen son las mismas que en caso anterior (2 y 8), excepto por el hecho de que el término de la derivada segunda es ignorado en la ecuación de la fase fluida.

$$u_i \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = k' (C - C^*) \quad (10)$$

Este sistema de ecuaciones en derivadas parciales se va a resolver para las variables  $C$  y  $C^*$ , por lo tanto debemos transformar la ecuación (10) de la siguiente manera, utilizando la regla de la cadena:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C^*} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (11)$$

Por lo que sustituyendo la expresión (11) en la ecuación (10) obtenemos:

$$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{1}{\frac{\partial q}{\partial C^*}} k' (C - C^*) \quad (12)$$

La relación entre  $q$  y  $C^*$  es precisamente la isoterma de adsorción. Se ha utilizado una isoterma lineal para modelar nuestra situación. La isoterma lineal es la expresión más sencilla y la que menos problemas presenta al resolver numéricamente el sistema de ecuaciones, ajustándose lo suficientemente bien a los datos experimentales:

$$q = m \cdot C^* + n \quad (13)$$

$$\frac{\partial q}{\partial C^*} = m \quad (14)$$

Donde m y n son los parámetros que ajustan la isoterma lineal (pendiente y ordenada en el origen, respectivamente).

Para una isoterma lineal y con todas las suposiciones realizadas hasta el momento, el problema se resume en resolver el siguiente sistema de ecuaciones en derivadas parciales para las incógnitas C(z,t) y C\*(z,t), con las condiciones de contorno e iniciales especificadas anteriormente:

$$u_i \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + k'(C - C^*) = 0 \quad (15)$$

$$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{1}{m} k'(C - C^*) \quad (16)$$

#### 5.2.3.6. Estimación de los coeficientes de transferencia de materia

La correlación que proponen Wilson y Geankoplis [39] se puede utilizar para estimar la transferencia de materia de líquidos en lechos fijos. Esta expresión es válida para un número de Reynolds entre 0,0016-55 y un número de Schmidt entre 165-70.600:

$$J_D = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{-\frac{2}{3}} \quad (17)$$

Donde,

$$Re = \frac{d_p u_0 \rho}{\mu}, \quad J_D = \frac{k'_c}{u_i} Sc^{\frac{2}{3}}, \quad \text{y} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (18)$$

- El diámetro de las partículas utilizadas es **d<sub>p</sub>=0,61mm**, el diámetro interno de la columna utilizada es **d=2cm** y la porosidad del lecho es **ε=0,26**.
- El caudal utilizado en adsorción es **Q<sub>ads</sub>=0,312 L/h**, lo que resulta en una velocidad superficial de **u<sub>0,ads</sub>=0,99 m/h** y en una velocidad intersticial de **u<sub>i,ads</sub>=3,79m/h**.
- Las propiedades del licor filtrado utilizado en la adsorción, con un contenido en materia seca del 60% y a una temperatura de 80°C son:

$$\rho=1300 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu=3,55 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}$$

- Todo lo anterior resulta en un **Re<sub>ads</sub>=0,62** y en un **J<sub>D,ads</sub>=5,74** para la adsorción.
- La difusividad de los colorantes puede aproximarse utilizando la ecuación semiempírica de Polson [40] que se recomienda para solutos biológicos de un peso molecular mayor de 1000:

$$D_{AB} = \frac{9,40 \cdot 10^{-15} T(K)}{\mu M_A^{\frac{1}{3}}} \quad (19)$$

Para el caso de la adsorción, tenemos una temperatura de 80°C y asumiendo una masa molecular de 100.000,  $D_{AB,ads}=2,01 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

- Se puede calcular entonces el número de Schmidt para la adsorción  $S_{c,ads}=1356,05$ .
- Conocidos  $J_D$ ,  $S_c$  y  $u_i$  podemos calcular  $k_c'$ . Para la adsorción  $k_c'_{ads}=0,18 \text{ m/h}$ .
- Nótese que:

$$k' = \frac{k_c'}{d_p} \quad (20)$$

Por lo que finalmente obtenemos el valor que buscamos:

$$k'_{ads}=290,81 \text{ h}^{-1}$$

### 5.3. MODO DE RESOLUCIÓN Y RESULTADOS

Las ecuaciones del modelo (15) y (16) se resolvieron utilizando la función *pdepe* que el software de cálculo Matlab dispone para resolver sistemas de ecuaciones en derivadas parciales de una dimensión. Se desarrollaron códigos en Matlab para simular el proceso de adsorción, obteniéndose las siguientes curvas características:

- Concentración de la fase fluida para cualquier tiempo y longitud de la columna (gráfica 3D de la concentración de la fase fluida). Véase Figura 5.4.
- Concentración de la fase fluida a la salida en función del tiempo (curva de ruptura). Véase Figura 5.5.
- Concentración de la fase fluida en el tiempo final para cualquier longitud de la columna. Véase Figura 5.6.
- Concentración de la fase sólida en el tiempo final para cualquier longitud de la columna. Véase Figura 5.7.

## 5. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN

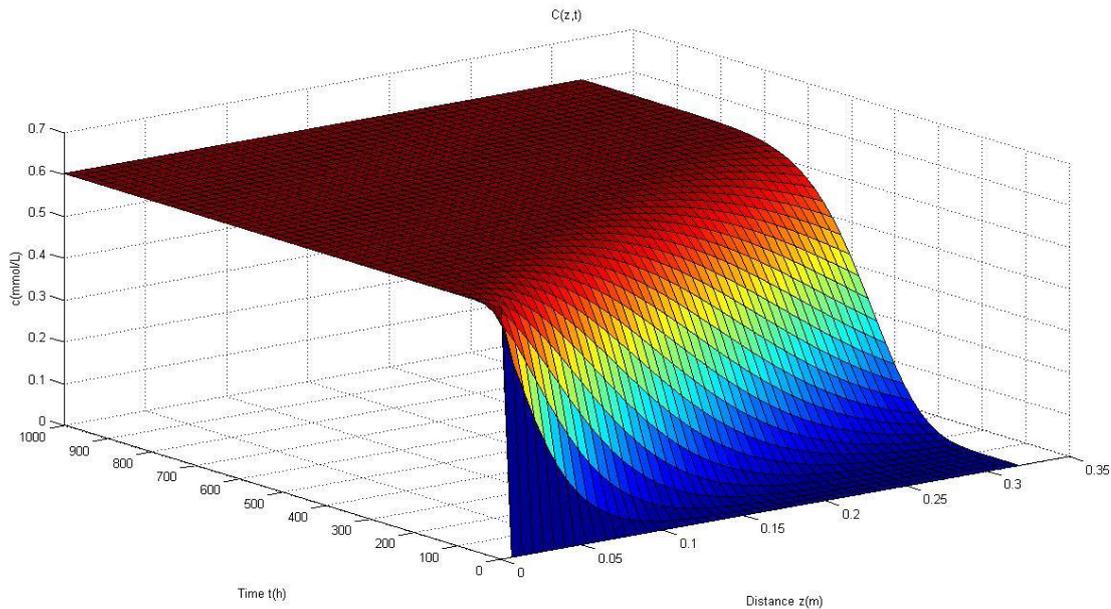


Figura 5.4. Concentración de la fase fluida en adsorción.

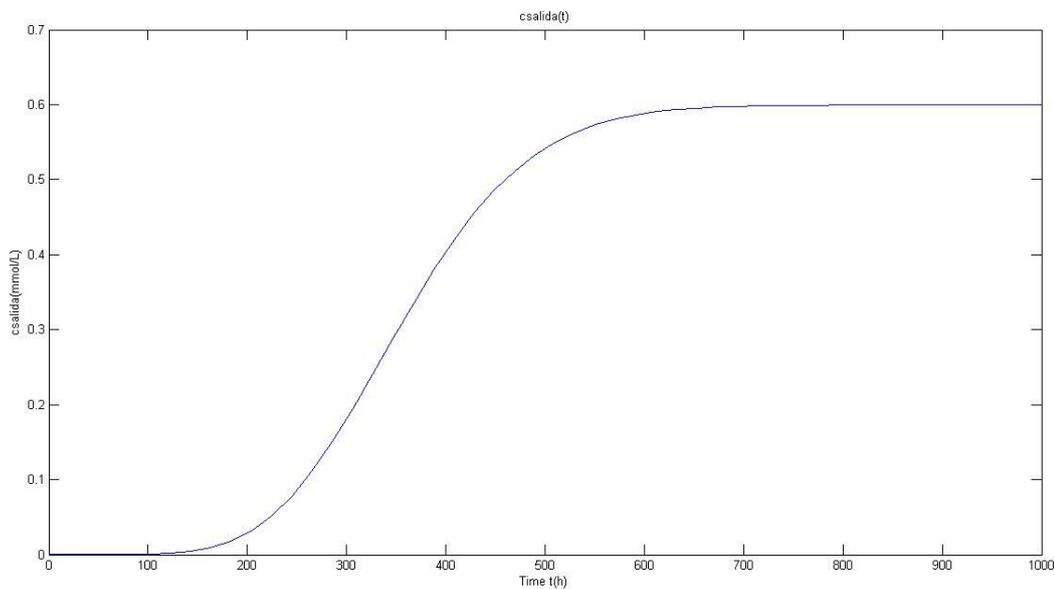
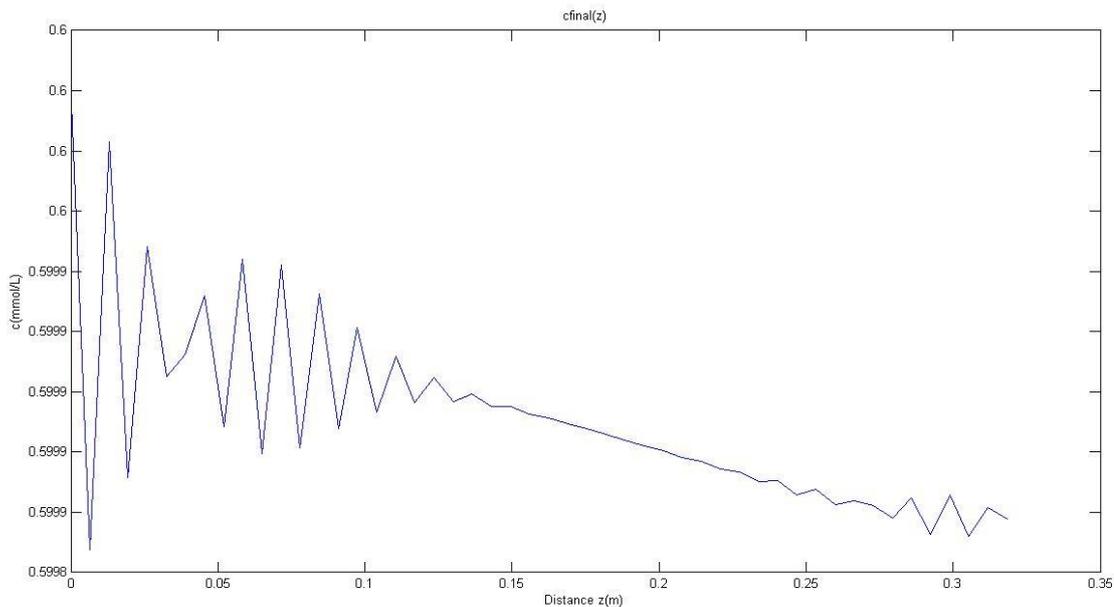
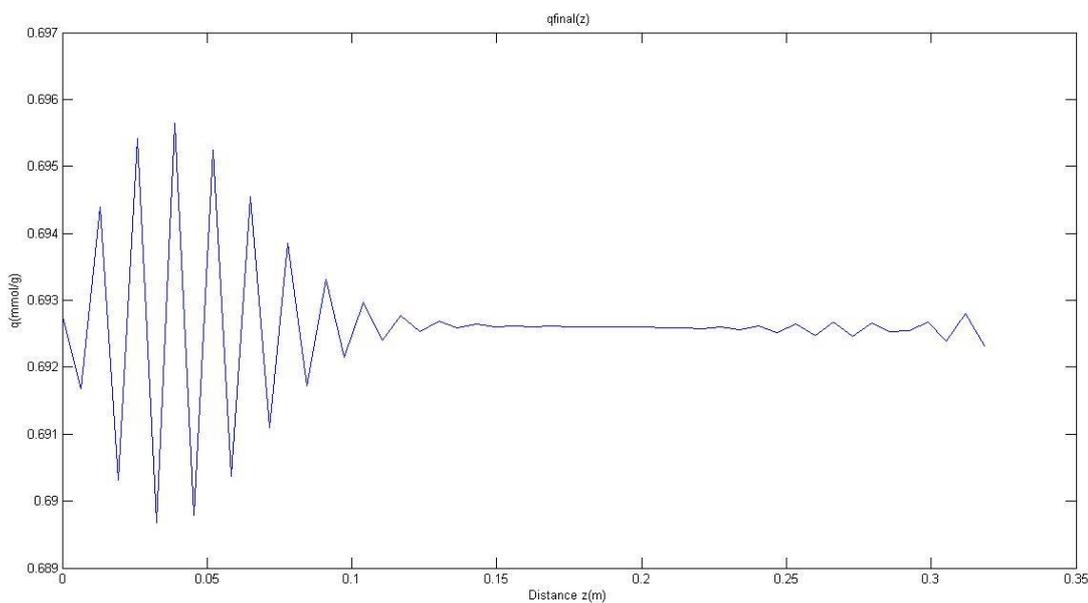


Figura 5.5. Curva de ruptura para el proceso de adsorción

## 5. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN



*Figura 5.6. Concentración final de la fase fluida para cualquier longitud de la columna en adsorción.*



*Figura 5.7. Concentración final de la fase sólida para cualquier longitud de la columna en adsorción.*

## 5.3.1. Efecto del caudal

Se estudiaron los efectos que supone la variación del caudal que atraviesa la columna en adsorción. Es muy importante señalar que una variación del caudal supone una variación también en el coeficiente de transferencia de materia, por lo que debemos variar ambos parámetros simultáneamente si queremos que nuestro modelo de adsorción sea correcto. Se estudiaron los efectos del caudal para los siguientes parámetros:

- Caudal de  **$Q=0,15$  L/h (1,5 BV/h)**, que corresponde con una velocidad intersticial de  **$u_i=1,82$  m/h** y un coeficiente de transferencia de materia de  **$k'=227,82$  h<sup>-1</sup>**.
- Caudal de  **$Q=0,312$  L/h (3,1 BV/h)** (condiciones de trabajo), que corresponde con una velocidad intersticial de  **$u_i=3,79$  m/h** y un coeficiente de transferencia de materia de  **$k'=290,81$  h<sup>-1</sup>** (condiciones de trabajo).
- Caudal de  **$Q=0,6$  L/h (6,0 BV/h)**, que corresponde con una velocidad intersticial de  **$u_i=7,28$  m/h** y un coeficiente de transferencia de materia de  **$k'=361,64$  h<sup>-1</sup>**.

Las curvas de ruptura características se muestran en la Figura 5.8.

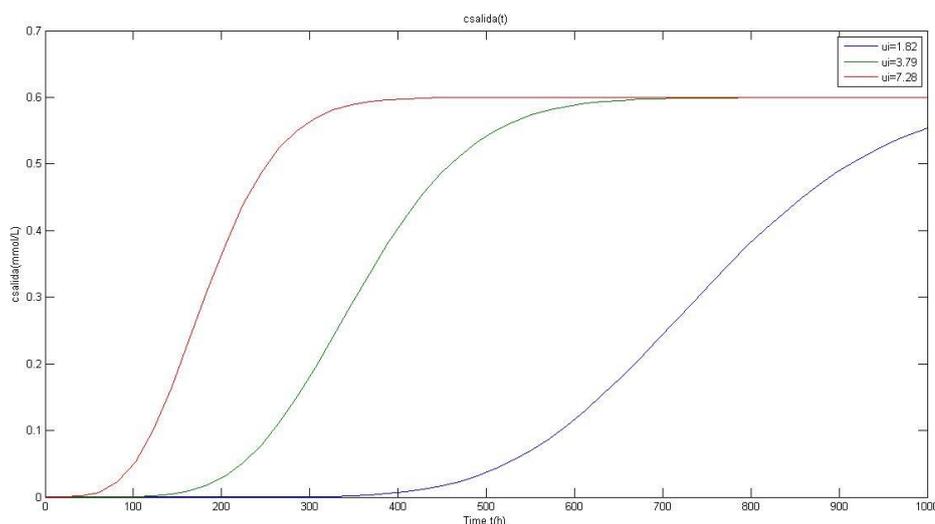


Figura 5.8. Efectos del caudal en la curva de ruptura de adsorción.

Sobre el efecto del caudal en la curva de ruptura se debe comentar los siguientes aspectos:

1. Un aumento del caudal (y en consecuencia de la velocidad superficial e intersticial) supone una disminución clara en el tiempo de ruptura,  $t_b$ . En concreto, los tiempos de ruptura para cada uno de los tres caudales con los que se ha trabajado tienen los siguientes valores numéricos:
  - Para  **$Q=0,15$  L/h (1,5 BV/h)**, el tiempo de ruptura es  **$t_b=484,91$ h**.
  - Para  **$Q=0,312$  L/h (3,1 BV/h)** (condiciones de trabajo), el tiempo de ruptura es  **$t_b=201,67$ h**.
  - Para  **$Q=0,6$  L/h (6,0 BV/h)**, el tiempo de ruptura es  **$t_b=86,69$ h**.

## 5. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN

2. Si se establece la duración del ciclo de adsorción igual a su tiempo de ruptura, un aumento del caudal implica regeneraciones más frecuentes, ya que el tiempo de ruptura  $t_b$  disminuye.
3. El hecho de trabajar con mayores caudales tiene una desventaja clara y es que aumentan tanto los costes por el inmovilizado (las dimensiones de los equipos utilizados son mayores), como los costes de operación (la potencia consumida por las bombas aumenta al aumentar el caudal impulsado).
4. Si trabajamos con caudales más grandes, la fracción de lecho usado disminuye de manera notable al incrementarse el caudal. Como comprobación de tal hecho, se dan los valores numéricos de la fracción de lecho usado FLU para cada uno de los tres caudales con los que se ha trabajado:
  - Para  **$Q=0,15$  L/h (1,5 BV/h)**, la fracción de lecho usado es **FLU=0,65**.
  - Para  **$Q=0,312$  L/h (3,1 BV/h)** (condiciones de trabajo), la fracción de lecho usado es **FLU=0,56**.
  - Para  **$Q=0,6$  L/h (6,0 BV/h)**, la fracción de lecho usado es **FLU=0,46**.
5. Por lo tanto, si imponemos que la duración de los ciclos de adsorción sea hasta que se alcance su correspondiente tiempo de ruptura  $t_b$  (cosa razonable desde el punto de vista de asegurar la calidad del licor decolorado), la capacidad de la resina utilizada para dicho tiempo de ruptura  $q_b$ , disminuye igualmente al aumentar el caudal:
  - Para  **$Q=0,15$  L/h**, la capacidad a tiempo de ruptura es  **$q_b=41,17$  g<sub>soluta</sub>/g<sub>adsorbente</sub>**.
  - Para  **$Q=0,312$  L/h** (condiciones de trabajo), la capacidad a tiempo de ruptura es  **$q_b=35,62$  g<sub>soluta</sub>/g<sub>adsorbente</sub>**.
  - Para  **$Q=0,6$  L/h**, la capacidad a tiempo de ruptura es  **$q_b=29,44$  g<sub>soluta</sub>/g<sub>adsorbente</sub>**.
6. Si imponemos que la duración del ciclo de adsorción sea su tiempo de ruptura  $t_b$ , un aumento del caudal supone que la resina está menos cargada (según se deduce del apartado anterior) y en consecuencia el tiempo dedicado a la posterior regeneración es menor.
7. Sería recomendable realizar un estudio económico para valorar la influencia del caudal sobre los costes de la regeneración. Por una parte, al aumentar el caudal, el coste de regeneración aumenta al aumentar la frecuencia de las regeneraciones, pero por otra parte disminuye ya que el tiempo que se dedica a cada una de estas regeneraciones es menor.
8. Se debe llegar a un equilibrio en el tema económico, para equilibrar los costes de operación, inmovilizado y regeneración y así conseguir un coste total óptimo de todo el proceso.
9. Como puede observarse en la Figura 5.8, al aumentar el caudal de trabajo las curvas de ruptura se hacen más pronunciadas. Este hecho se puede explicar de una manera sencilla desde el punto de vista de que un aumento del caudal (y en consecuencia de la velocidad) implica de manera obligatoria un aumento en el coeficiente de transferencia de materia  $k'$ , quedando por otra parte inalterado el equilibrio de adsorción. El aumento del coeficiente de transferencia de materia  $k'$  se interpreta físicamente como una disminución de la resistencia

a la transferencia de materia externa, lo cual explica claramente el comportamiento observado.

### 5.3.2. Efecto de la longitud del lecho

Se estudiaron los efectos que supone la variación de la longitud del lecho de la columna de adsorción. Se estudiaron los efectos de la longitud del lecho para los siguientes parámetros:

- Longitud del lecho de **L=0,25 m**.
- Longitud del lecho de **L=0,3183 m** (condiciones de trabajo).
- Longitud del lecho de **L=0,5 m**.

La Figura 5.9 muestra el efecto de la longitud del lecho en la curva de ruptura en adsorción.

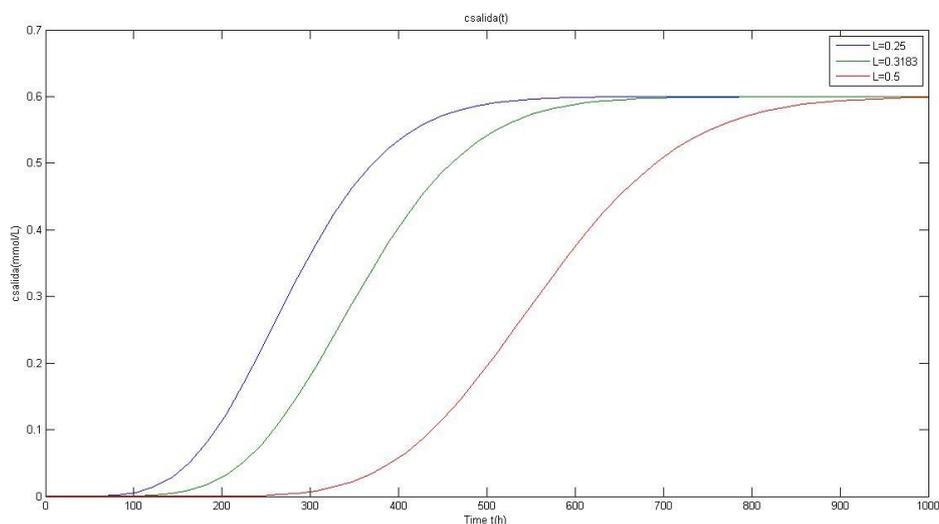


Figura 5.9. Efectos de la longitud del lecho en la curva de ruptura de adsorción.

Sobre el efecto de la longitud en la curva de ruptura de adsorción se deben sacar las siguientes conclusiones:

1. Un aumento de la longitud del lecho implica un aumento del tiempo de ruptura,  $t_b$ . Para demostrarlo, se presentan a continuación los valores numéricos del tiempo de ruptura  $t_b$ , para los valores de la longitud del lecho  $L$  con los que se ha trabajado:
  - Para **L=0,25**, el tiempo de ruptura es  **$t_b=144,39$  h**.
  - Para **L=0,3183** (condiciones de trabajo), el tiempo de ruptura es  **$t_b=201,67$  h**.
  - Para **L=0,5**, el tiempo de ruptura es  **$t_b=362,32$  h**.
2. Si se establece la duración del ciclo de adsorción igual a su tiempo de ruptura, un aumento de la longitud implica regeneraciones menos frecuentes, ya que el tiempo de ruptura  $t_b$  aumenta.

3. Un aumento de la longitud del lecho supone un aumento en los costes de operación, ya que la caída de presión que sufre el fluido al atravesar la columna aumenta.
4. Se produce un aumento notable de la fracción de lecho usado FLU, al aumentar la longitud del lecho:
  - Para  $L=0,25$ , la fracción de lecho usado es  $FLU=0,51$ .
  - Para  $L=0,3183$  (condiciones de trabajo), la fracción de lecho usado es  $FLU=0,56$ .
  - Para  $L=0,5$ , la fracción de lecho usado es  $FLU=0,64$ .
5. La capacidad de la resina utilizada en el tiempo de ruptura  $q_b$ , aumenta al incrementarse la longitud del lecho:
  - Para  $L=0,25$  m, la capacidad a ruptura es  $q_b=32,47$  g<sub>soluta</sub>/g<sub>adsorbente</sub>.
  - Para  $L=0,3183$  m (condiciones de trabajo), la capacidad a ruptura es  $q_b=35,62$  g<sub>soluta</sub>/g<sub>adsorbente</sub>.
  - Para  $L=0,5$  m, la capacidad a ruptura es  $q_b=40,74$  g<sub>soluta</sub>/g<sub>adsorbente</sub>.
6. Si establecemos la duración del ciclo de adsorción igual a su tiempo de ruptura  $t_b$ , del apartado anterior se deduce que un aumento de la longitud del lecho supone una mayor carga inicial de la resina en el proceso de regeneración y, por lo tanto, el proceso de regeneración es más largo.
7. Sería recomendable realizar un estudio económico para valorar la influencia de la longitud del lecho sobre los costes de la regeneración. Por una parte, al aumentar la longitud del lecho, el coste de regeneración disminuye al disminuir la frecuencia de las regeneraciones, pero por otra parte aumenta ya que el tiempo que se dedica a cada una de estas regeneraciones es mayor.
8. Se debe llegar a un equilibrio en el tema económico, para equilibrar los costes de operación y regeneración y así conseguir un coste total óptimo de todo el proceso.

### 5.3.3. Efecto de la porosidad del lecho

Se estudió el efecto que supone la variación de la porosidad del lecho de la columna de adsorción. Es muy importante señalar que una variación de la porosidad supone una variación también en el coeficiente de transferencia de materia, por lo que se deben variar ambos parámetros simultáneamente si se quiere que el modelo de adsorción sea correcto. También es importante indicar que se trata de una variable difícil de controlar y que vendrá determinada por las propias características del adsorbente. Se estudió el efecto de la porosidad en los siguientes parámetros:

- Porosidad de  $\epsilon=0,2$ , que se corresponde con un valor del coeficiente de transferencia de materia de  $k'=500,06$  h<sup>-1</sup>.
- Porosidad de  $\epsilon=0,26$ , que se corresponde con un valor del coeficiente de transferencia de materia de  $k'=290,81$  h<sup>-1</sup> (condiciones de trabajo).
- Porosidad de  $\epsilon=0,3$ , que se corresponde con un valor del coeficiente de transferencia de materia de  $k'=222,25$  h<sup>-1</sup>.

Las curvas características de ruptura se muestran en la Figura 5.10.

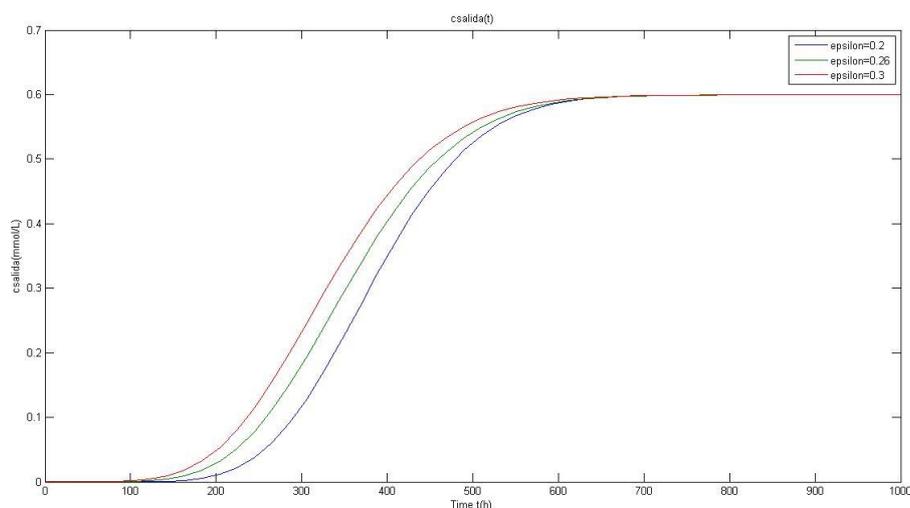


Figura 5.10. Efectos de la porosidad en la curva de ruptura de adsorción

Sobre el efecto de la porosidad en la curva de ruptura se debe incidir sobre los siguientes aspectos:

- El primer aspecto a comentar es que un aumento de la porosidad del lecho supone una disminución del tiempo de ruptura  $t_b$ :
  - Para  $\epsilon=0,2$ , el tiempo de ruptura es  $t_b=331,23$  h.
  - Para  $\epsilon=0,26$  (condiciones de trabajo), el tiempo de ruptura es  $t_b=201,67$  h.
  - Para  $\epsilon=0,3$ , el tiempo de ruptura es  $t_b=148,47$  h.
- Si se establece la duración del ciclo de adsorción igual a su tiempo de ruptura, un aumento de la porosidad implica llevar a cabo la regeneración con más frecuencia, ya que el tiempo de ruptura  $t_b$  disminuye.
- El hecho de trabajar con una porosidad mayor tiene una ventaja clara y es que disminuyen los costes de operación, ya que la caída de presión que experimenta la fase fluida al atravesar la columna es menor.
- La fracción de lecho usado FLU disminuye al aumentar la porosidad de la siguiente manera:
  - Para  $\epsilon=0,2$ , la fracción de lecho usado es **FLU=0,66**.
  - Para  $\epsilon=0,26$  (condiciones de trabajo), la fracción de lecho usado es **FLU=0,56**.
  - Para  $\epsilon=0,3$ , la fracción de lecho usado es **FLU=0,50**.
- La capacidad de la resina a ruptura  $q_b$  disminuye de manera notable al aumentar la porosidad, como se indica a continuación:
  - Para  $\epsilon=0,2$ , la capacidad a ruptura es  **$q_b=58,50$  g<sub>soluto</sub>/g<sub>adsorbente</sub>**.
  - Para  $\epsilon=0,26$  (condiciones de trabajo), la capacidad a ruptura es  **$q_b=35,62$  g<sub>soluto</sub>/g<sub>adsorbente</sub>**.
  - Para  $\epsilon=0,3$ , la capacidad a ruptura es  **$q_b=26,22$  g<sub>soluto</sub>/g<sub>adsorbente</sub>**.

## 5. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN

- Si imponemos que la duración del ciclo de adsorción sea su tiempo de ruptura  $t_b$ , un aumento de la porosidad supone que la resina está menos cargada (según se deduce del apartado anterior) y en consecuencia el tiempo dedicado a la posterior regeneración es menor.
- Sería recomendable realizar un estudio económico para valorar la influencia de la porosidad sobre los costes de la regeneración. Por una parte, al aumentar la porosidad, el coste de regeneración aumenta al aumentar la frecuencia de las regeneraciones, pero por otra parte disminuye ya que el tiempo que se dedica a cada una de estas regeneraciones es menor.
- Se debe llegar a un equilibrio en el tema económico, para equilibrar los costes de operación y regeneración y así conseguir un coste total óptimo de todo el proceso.
- Como se observa en la Figura 5.10, al disminuir la porosidad las curvas de ruptura se hacen más pronunciadas. Este hecho se explica fácilmente si se tiene en cuenta que una disminución de la porosidad implica de manera obligatoria un aumento en el coeficiente de transferencia de materia  $k'$ , quedando por otra parte inalterado el equilibrio de adsorción. El aumento del coeficiente de transferencia de materia  $k'$  se interpreta físicamente como una disminución de la resistencia a la transferencia de materia externa, lo cual explica claramente el comportamiento observado.

### 5.3.4. Resumen de los resultados

La Tabla 5.2 permite hacer un resumen y una comparación rápida de los resultados obtenidos para los parámetros característicos de la adsorción, al modificar parámetros de operación como son el caudal, longitud y porosidad del lecho.

Los valores de dichas variables con los que se ha trabajado experimentalmente son  $Q=0,312$  L/h,  $L=0,3183$  m y  $\varepsilon=0,26$ .

	Q (L/h)			L (m)			$\varepsilon$		
	0,15	0,312	0,6	0,25	0,3183	0,5	0,2	0,26	0,3
<b><math>t_b</math> (h)</b>	484,91	201,67	86,69	144,39	201,67	362,32	331,23	201,67	148,47
<b><math>t_s</math> (h)</b>	1044,1	544,37	308,19	447	544,37	792,03	699,34	544,37	468,76
<b>FLU</b>	0,65	0,56	0,46	0,51	0,56	0,64	0,66	0,56	0,5
<b><math>q_b</math> (<math>g_{\text{solute}}/g_{\text{adsorbente}}</math>)</b>	41,17	35,62	29,44	32,47	35,62	40,74	58,5	35,62	26,22
<b><math>q_s</math> (<math>g_{\text{solute}}/g_{\text{adsorbente}}</math>)</b>	88,65	96,14	104,67	100,51	96,14	89,05	123,51	96,14	82,79

Tabla 5.2. Resumen de los parámetros característicos de la adsorción para variaciones en algunas de las variables de influencia más importantes.

# 6. CONCLUSIONES



## 6. CONCLUSIONES

El objetivo del presente TFM era realizar un estudio experimental a escala piloto-laboratorio del proceso de decoloración-regeneración con resinas de intercambio iónico empleadas en la etapa de refinado de azúcar con el objetivo de proponer medidas de mejora del proceso a escala industrial. A continuación se presentan las principales conclusiones del presente Trabajo de Fin de Máster, que están basadas en los distintos objetivos planteados al inicio del mismo.

### 1. Estudio de la etapa de regeneración

- 1.1. El dispositivo experimental utilizado (columna de lecho fijo) ha sido adecuado para determinar el efecto de las variables de operación y para calcular los rendimientos de regeneración.
- 1.2. Un aumento de la carga de color durante la decoloración provoca una disminución de la eficacia de regeneración para un tiempo de regeneración dado.
- 1.3. Un aumento del tiempo de regeneración de 40 a 50 minutos conduce a un incremento en la liberación de los colorantes retenidos. Esta medida podría también disminuir la frecuencia con la que se tiene que realizar la regeneración ácida de las resinas.
- 1.4. Se necesita alta salinidad en el regenerante para liberar los colorantes retenidos fundamentalmente mediante el mecanismo de intercambio iónico y la dilución del regenerante disminuye la eficacia de regeneración.
- 1.5. El uso de una solución de sacarato no mejora significativamente la eficacia de regeneración. El uso de sacarato aumenta el tiempo de operación y conlleva un elevado consumo de sacarosa.
- 1.6. El desplazamiento a pH ácido (pH 2) parece favorecer la regeneración de la resina, especialmente si este desplazamiento se realiza con agua, en vez de con salmuera de NaCl 30 g/L. El desplazamiento con agua a pH 2 supone un consumo adicional estimado de HCl (33% w/w) de 4,6 kg HCl/m<sup>3</sup> resina y puede implicar un posterior lavado alcalino para acondicionar la resina y evitar la inversión de la sacarosa, lo que implicaría un aumento del consumo de NaOH de 2 kg/m<sup>3</sup> resina.

### 2. Determinación de las isotermas de adsorción y desorción

- 2.1. El ajuste de los datos experimentales nos indica que el modelo de Freundlich sería el más adecuado para representar el equilibrio de adsorción ( $R^2=0,92$ ).
- 2.2. La isoterma lineal, dentro del intervalo de concentraciones utilizado, es la expresión más sencilla para representar el equilibrio de adsorción y presenta un valor razonable de  $R^2$ , por lo que se ha decidido su utilización a la hora de realizar el modelado matemático de la columna de adsorción.
- 2.3. El ajuste de los datos de desorción a las isotermas correspondientes no son válidos por el poco grado de ajuste ( $R^2$ ) a los puntos experimentales. Sería necesario repetir las experiencias de desorción para detectar los posibles errores experimentales en la determinación de concentraciones y aumentar el número de puntos experimentales para el ajuste.

### 3. Modelado matemático de la columna de adsorción

Las conclusiones inferidas para el objetivo de implementar y resolver el modelo planteado en Matlab y analizar sus resultados son las siguientes:

- 3.1. Las curvas de ruptura obtenidas teóricamente permiten estudiar el efecto de varias variables de operación (flujo de licor, longitud y porosidad del lecho) sobre la eficacia global del proceso (adsorción + regeneración) y realizar de este modo un estudio de las condiciones de operación óptimas.
- 3.2. Para el estudio de la influencia de las variables de operación sobre la curva de ruptura de adsorción, se ha establecido que la duración de todos los ciclos de adsorción sea igual a su tiempo de ruptura correspondiente. Esta imposición cobra sentido desde el punto de vista de asegurar la calidad del licor decolorado.

*Efecto del flujo de jarabe utilizado* (Suponemos un mayor flujo de jarabe utilizado):

- 3.3. La cantidad de soluto adsorbida y la fracción de lecho utilizado disminuyen, por lo que el tiempo dedicado a la posterior regeneración es menor (disminuye el coste de regeneración).
- 3.4. Los ciclos de adsorción se hacen más cortos (regeneraciones más frecuentes, aumenta el coste de regeneración).

*Efecto de la longitud del lecho* (Suponemos una mayor longitud de lecho):

- 3.5. La cantidad de soluto adsorbida y la fracción de lecho utilizado aumentan, por lo que el tiempo dedicado a la posterior regeneración es mayor (aumenta el coste de regeneración).
- 3.6. Los ciclos de adsorción se hacen más largos (regeneraciones menos frecuentes, disminuye el coste de regeneración).

*Efecto de la porosidad del lecho* (Suponemos una mayor porosidad de lecho):

- 3.7. La cantidad de soluto adsorbida y la fracción de lecho utilizado disminuyen, por lo que el tiempo dedicado a la posterior regeneración es menor (disminuye el coste de regeneración).
- 3.8. Los ciclos de adsorción se hacen más cortos (regeneraciones más frecuentes, aumenta el coste de regeneración).

Por último, señalar que se debe realizar un estudio económico en profundidad para determinar la influencia que sobre los costes totales de operación (adsorción + regeneración) tienen cada una de las variables estudiadas. Este estudio se complementará con el cálculo de la pérdida de carga que influirá de forma importante en los costes de operación de ambas etapas.

# 7. BIBLIOGRAFÍA



## 7. BIBLIOGRAFÍA

[1] Guía de Protección Ambiental Tomo II: Economía Agropecuaria, Minería y Energía, Actividades Industriales y Artesanales.

<http://www.nzdl.org/gsd/mod?e=d-00000-00---off-0envl--00-0---0-10-0---0---0direct-10---4-----0-1l--11-en-50---20-about---00-0-1-00-0--4---0-0-11-10-0utfZz-8-00&cl=CL2.11&d=HASH9bb031552b0155082aaffa.4.13&gt=1> (última fecha de consulta el 11 de junio de 2016).

[2] Vercellotti, JR and Clarke, MA (1997). Color removal - chemical treatment. Proc Sug Ind Technol 56: pp 272-281.

[3] Mane, JD, Phadnis, SP and Jadhav, SJ (1992). Effects of hydrogen peroxide on cane juice constituents. Int Sug J 94: pp 322-324.

[4] Davis, SB, Moodley, M, Singh, I and Adendorff, MW (1998). The use of ozone for colour removal at the Malelane refinery. Proc S Afr Sug Technol Ass 72: pp 255-260.

[5] Gomez, M, Perez, R and Ramos, R (1980). Method of sugar refining with ozone. Proc Int Soc Sug Cane Technol 17, (3): pp 2066-2071.

[6] Riffer, R (1980). A study of chemical additives for use in sugar refining. Proc Cane Sug Refining Res pp 84-95.

[7] The Chemistry of colour removal: a processing perspective.

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.381.8628&rep=rep1&type=pdf> (última fecha de consulta el 11 de junio de 2016).

[8] Bardwell, DJ, Croker, JR and Paton, NH (1985). Recent applications of colour fractionation in CSR refineries. Proc Sug Ind Technol 44: pp 32- 52.

[9] Cane Sugar Refining with Ion Exchange Resins.

[http://www.purolite.com/customized/uploads/purolite\\_sugar\\_cane%20111909%20final\\_js.pdf](http://www.purolite.com/customized/uploads/purolite_sugar_cane%20111909%20final_js.pdf) (última fecha de consulta el 11 de junio de 2016).

[10] Bento L.S.M. (1997) "Ion exchange resins for sugar liquor decolorization" Proc. of S.I.T. Conf.

[11] Fries W., Walker R.W., 1980, The use of two bed (acrylic and styrenic) strong base ion exchange resin for the decolorization of cane sugar liquors, Proc. Tec. Session Cane Sugar Ref. Res., pp. 171-181.

[12] Delaney H.R., 1980, Experiences in decolorization alternatives. CSR experience with ion exchange resin decolorization, Proc. Tec. Session on Cane Sugar Ref. Res., pp. 207-211.

[13] Ion Exchange Resins for Cane Sugar Decolorization.

[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_092d/0901b8038092dedd.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-03556.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_092d/0901b8038092dedd.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-03556.pdf&fromPage=GetDoc) (última fecha de consulta el 11 de junio de 2016).

[14] Beet-Sugar Handbook.

<https://books.google.es/books?id=ssltAbEO4kkC&pg=PA834&lpg=PA834&dq=operation+variables+effect+sugar+decolorization&source=bl&ots=rjgxOl4kYp&sig=zO5kjin4eBLH88wPSEniTQ15k7bY&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjtrvaD98TMAhVE1RQKHf3SBfIQ6AEIVjAH#v=onepage&q&f=false> (última fecha de consulta el 11 de junio de 2016).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [15] Kravets Y.O., Eremenko V.N., Buzovetskaya G.V., 1985, Technological scheme and equipment of an ion-exchange station for decolorizing syrups of refined sugar manufacture, Sakh.Prom., (1), pp.22-26 gg (S.I.A., 1985, pp.133).
- [16] Latham A.B.M., 1989, Operational experience and performance of the resin decolourisation station at Thames Refinery, Proc. of S.I.T. Conf., pp. 74-94.
- [17] Walenianczsky E., 1982, Elimination of colouring matter from sugar solutions, Gaz.Cukr., 90, pp.201-205 (in I.S.J., 1984, pp.21) (S.I.A., 1983, pp.155).
- [18] Hindefelt N.G.H., Lilja K.A., 1986, Acrylic resin and styrenic resin for decolorization. A full scale comparison, Proc. of S.I.T. Conf., pp. 1-21.
- [19] Fries W., 1982, Cane sugar decolorization by ion exchange resins, Proc. of S.I.T. Conf., pp. 1-13.
- [20] Clarke M.A., Blanco R.S., Godshall M.A., Thanh B.T.T., 1985, Color components in sugar Refinery Processes, Proc. of S.I.T. Conf., pp.53-87.
- [21] Bento L.S.M., 1992, Organic and inorganic compounds influence on the sugar colourant-ion exchange resin interaction, Proc. of S.I.T. Conf., pp.201-220.
- [22] Bento L.S.M., 1996, Sugar colourants and ion exchange resins: Influence of calcium and sucrose in sugar colourants removal from ion exchange resins, Proc. of S.P.R.I. Conf., pp.121-136.
- [23] Bento L.S.M., 1990, Sugar liquors purification using anionic resins with regenerant recovery, Proc. Sugar Proc. Res. Conf., pp.99-115.
- [24] Hoell W., Siegfried E., 1987, Purification of sugar solutions by anion exchangers, Eur.Pat.Appl.EP308, 521 (C.A. Selects: Ion exchange, issue 16, 1989, 111:41721q).
- [25] Bento L.S.M. (1999) "Utilization of calcium chloride in an alkaline saccharate solution to regenerate ion exchange resins for cane sugar liquors decolourisation" Proc. of C.I.T.S. Conf.
- [26] Bento L.S.M., 1989, Sugar decolourization by ion exchange resins with regenerant recovery, Proc. of S.I.T. Conf., pp.176-200.
- [27] Bento L.S.M., 1992, Organic and inorganic compounds influence on the sugar colourant-ion exchange interaction, Proc. S.I.T. Conf., pp.32-52.
- [28] Handbook of Sugar Refining: A Manual for the Design and Operation of Sugar Refining Facilities.  
[https://books.google.es/books?id=LacV6eM2NXMC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.es/books?id=LacV6eM2NXMC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) (última fecha de consulta el 11 de junio de 2016)
- [29] Hubbard G.M., Dagleish G.B., 1996, Decolourisation of carbonated liquor using the ISEP principle of continuous ion exchange, Proc. of S.I.T. Conf., pp.32-42.
- [30] "Pros and Cons" of various decolorization processes for production of refined sugar.  
[http://www.esugartech.com/SlT\\_2010\\_1\\_pros\\_and\\_cons\\_of\\_decolorization\\_proces.pdf](http://www.esugartech.com/SlT_2010_1_pros_and_cons_of_decolorization_proces.pdf) (última fecha de consulta el 11 de junio de 2016).
- [31] Anon. (1994c). The determination of raw sugar solution colour - official. Method GS 1-7, ICUMSA methods book, ICUMSA Publications. Norwich.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [32] Bento, L.S.M. (1997). Ion exchange resins for sugar liquors decolourization. SIT 1997, Montreal (Canada).
- [33] Martins, S.I.F.S., Van Boekel, M.A.J.S. (2003). Melanoidins extinction coefficient in the glucose/glicine Maillard reaction. *Food Chem.* 83, pp 135-142.
- [34] Bento, L.S.M. (1999). Utilisation of calcium chloride in an alkaline calcium saccharate solution to regenerate ion exchange resins for cane sugar liquors decolourisation. CITS 21st General Assembly, Antwerp.
- [35] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2001.
- [36] Glueckauf, E. & Coates, J.J. (1947). Theory of Chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *J. Che. Soc.:* 1315.
- [37] Rice, R.G. (1982). Approximate solutions for batch, packed tube, and radial flow adsorbers – Comparison with experiments, *Chem. Eng. Sci.* 37: pp 83-97.
- [38] Carberry, J.J. & Wendel, A computer model of the fixed bed catalytic reactor: the adiabatic and quasi-adiabatic cases, M. (1963) *AIChE J.*, 9(132): pp 129-133.
- [39] Wilson, E.J. & Geankopolis, C.J. (1966). Liquid mass transfer at very low Reynolds number in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5(1): pp 9-14.
- [40] Polson, A. (1950). Some aspects of diffusion in solution and a definition of a colloidal particle, *J. Phys. Colloid Chem.*, 54: pp 649-652.



# **ANEXO I. SIMBOLOGÍA Y NOMENCLATURA**



## ANEXO 1. SIMBOLOGÍA Y NOMENCLATURA

BV	<i>Bed Volumes</i> , Volúmenes de lecho.
°Brix	Porcentaje de materia seca en una muestra (%).
°Pol	Polarización.
MS	Porcentaje de materia seca en una muestra (%).
IU	Color de una muestra calculado según el método ICUMSA.
c	Concentración de equilibrio del elemento adsorbido/desorbido en la fase líquida (mmol/L).
q	Concentración del elemento adsorbido/desorbido en la fase sólida (mmol/g).
q <sub>0</sub>	Concentración inicial del elemento adsorbido en la fase sólida (durante la regeneración) (mmol/g).
q <sub>s</sub>	Constante de saturación del modelo de Langmuir.
k	Constante de equilibrio del modelo de Langmuir.
a,b	Parámetros de la isoterma de Langmuir.
K,n	Constantes empíricas del modelo de Freundlich.
α,β	Parámetros de la isoterma de Freundlich.
m,n	Parámetros de la isoterma lineal.
m <sub>licor</sub>	Masa de licor filtrado utilizado en los ensayos de adsorción (g).
m <sub>resina</sub>	Masa de resina utilizada en los ensayos de adsorción/desorción (g).
m <sub>regenerante</sub>	Masa de regenerante utilizado en los ensayos de desorción (g).
A <sub>0</sub>	Absorbancia inicial del licor filtrado/regenerante en los ensayos de adsorción/desorción (medida a 420 nm y pH 7).
A <sub>licor</sub>	Absorbancia del licor filtrado al alcanzarse el equilibrio en los ensayos de adsorción (licor decolorado) (medida a 420 nm y pH 7).
A <sub>regenerante</sub>	Absorbancia del regenerante al alcanzarse el equilibrio en los ensayos de desorción (medida a 420 nm y pH 7).
Q	Caudal que atraviesa la columna durante la adsorción (L/h).
A	Sección transversal de la columna (cm <sup>2</sup> ).
L	Longitud del lecho de la columna (m).
ε	Porosidad del lecho de la columna.
D	Difusividad axial durante el proceso de adsorción (m <sup>2</sup> /s).
u, u <sub>0</sub>	Velocidad superficial en la columna (m/h).
u <sub>i</sub>	Velocidad intersticial en la columna (m/h).
t <sub>b</sub>	Tiempo de ruptura (h).
t <sub>s</sub>	Tiempo de saturación (h).
t <sub>MTZ</sub>	Duración de la zona de transferencia de materia (h).
q <sub>b</sub>	Capacidad a ruptura (g <sub>soluta</sub> /g <sub>adsorbente</sub> ).

## ANEXO 1. SIMBOLOGÍA Y NOMENCLATURA

$q_s$	Capacidad a saturación ( $g_{\text{soluta}}/g_{\text{adsorbente}}$ ).
FLU	Fracción de lecho utilizado.
C	Concentración del elemento adsorbido en la fase líquida (mmol/L).
$C_0$	Concentración del elemento adsorbido en la corriente de alimentación a la columna (mmol/L).
$k_L$	Coefficiente de transferencia de materia (m/h).
a	Área específica de las partículas ( $m^{-1}$ ).
$k_c'$	Coefficiente de transferencia de materia (m/h).
$k'$	Coefficiente de transferencia de materia ( $h^{-1}$ ).
$C^*$	Concentración del elemento adsorbido en la película de líquido que rodea a las partículas sólidas (mmol/L).
Re	Número de Reynolds.
$d_p$	Diámetro de las partículas sólidas utilizadas (mm).
$\rho$	Densidad de la corriente líquida en adsorción ( $kg/m^3$ ).
$\rho_b$	Densidad del adsorbente (g/L).
$\mu$	Viscosidad de la corriente líquida en adsorción ( $kg\cdot m/s$ ).
Sc	Número de Schmidt.
$D_{AB}$	Difusividad de los colorantes ( $m^2/s$ ).
$J_D$	Número adimensional de transferencia de materia.
M, $M_A$	Masa molecular del elemento adsorbido (Da).

# **ANEXO II. MEDIDAS EXPERIMENTALES**



# **ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN**



ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

**CICLO 1**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 9.39 y paramos a las 16.55.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 9.31 y paramos a las 13.44.

*Muestras puntuales decoloración:*

MUESTRA	BV	t (min)	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color ICUMSA
ALIMENTACION			7,38	58	6,98	57,8	1,273749	0,664	901,90
MUESTRA 1	3,9	76,0	9,24	57,5	7	57,5	1,272009	0,057	77,93
MUESTRA 2	7,0	136,0	8,37	57,8	7	57,3	1,270851	0,094	129,09
MUESTRA 3	10,1	196,0	8		6,73	57,4	1,27143	0,104	142,50
MUESTRA 4	13,2	256,0	7,56	59,2	7	59,1	1,281328	0,125	165,07
MUESTRA 5	16,3	316,0	7,16	58,9	7,16	58,9	1,280157	0,146	193,63
MUESTRA 6	22,5	436,0	7,23	60,4	7,07	60,3	1,28838	0,135	173,77
MUESTRA 7	26,6	514,0	8,04	58,6	7,04	58,4	1,277238	0,095	127,36
MUESTRA 8	29,7	574,0	7,69	60,9	6,95	61	1,29252	0,098	124,30
MUESTRA 9	32,8	634,0	7,61	61,2	6,77	61	1,29252	0,135	171,22
MUESTRA 10	35,6	689,0	7,13	62,9	7,13	62,9	1,30386	0,173	210,94

*Muestras acumulados decoloración:*

Acumulados de decoloración día 1

MUESTRA	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color ICUMSA
MUESTRA 1	8,17	59,4	4,06	58,3	1,276656	0,06	80,61
MUESTRA 2	8,17	59,4	6,9	58,6	1,278405	0,106	141,49
MUESTRA 3	8,17	59,4	8,89	58,6	1,278405	0,223	297,67
Media						0,13	173,26

Acumulados de decoloración día 2

MUESTRA	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color ICUMSA
MUESTRA 1	7,19	61,5	4	61	1,29252	0,099	125,56
MUESTRA 2	7,19	61,5	7,19	61,5	1,29549	0,169	212,12
MUESTRA 3	7,19	61,5	9,07	61,5	1,29549	0,332	416,71
Media						0,20	251,46

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

Regeneración

Comenzamos a las 10.25 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
REG			13	15,5	6,9	13,5	1,052768	5,2	36587,85	161000
1	8	0,4	5,28	0,1		0,1	0,998588	0	0,00	31
2	16	0,7	4,45	0,1		0,1	0,998588	0	0,00	48
3	22	1,0	6,17	0,1		0,1	0,998588	0	0,00	112
4	31	1,4	7,71	1	6,96	1,5	1,004011	1,037	68857,15	3810
5	40	1,8	10,06	5,5	6,92	5,5	1,019804	14,4	256733,83	22200

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 11.16 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
1	68	3,1	13,04	13	7,3	12,5	1,048544	7,4	56459,24	78700
2	96	4,3	12,89	8,5	7,23	8,5	1,031945	2,03	23143,05	103000

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 12.22 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
1	130	5,9	11,43	0,1	7,1	0,1	0,998588	0	0	3500
2	165	7,4	9,84	0,1		0,1	0,998588	0	0	133,1

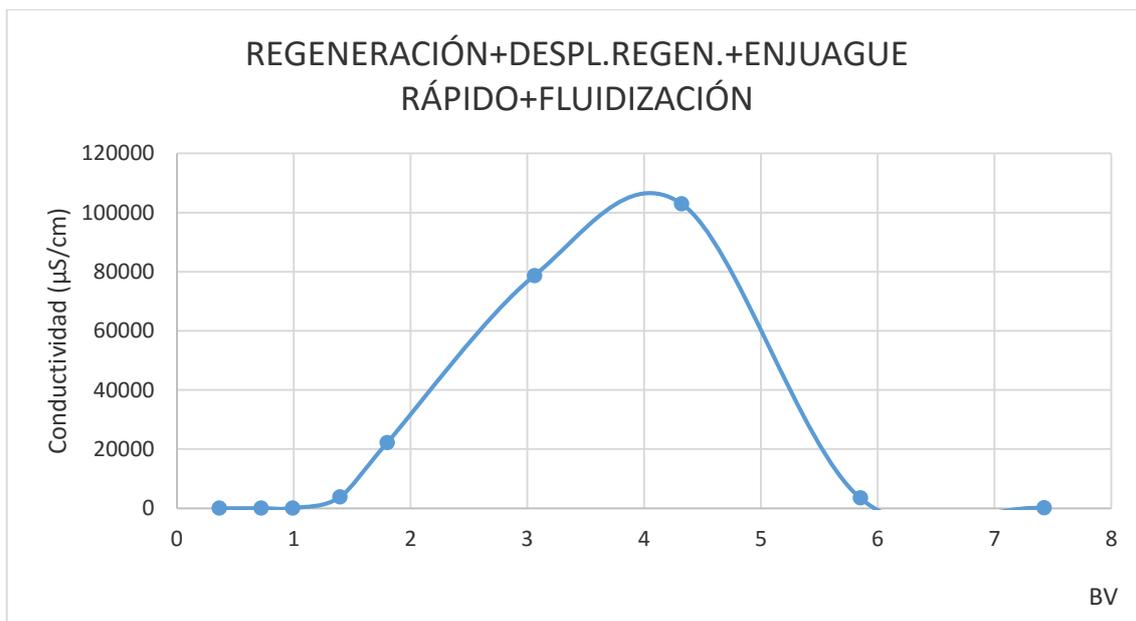
*Fluidización*

Comenzamos a las 13.31 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
1	180	8,3	6,8	0,1	0,1	0,998588	0	0	54,2

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

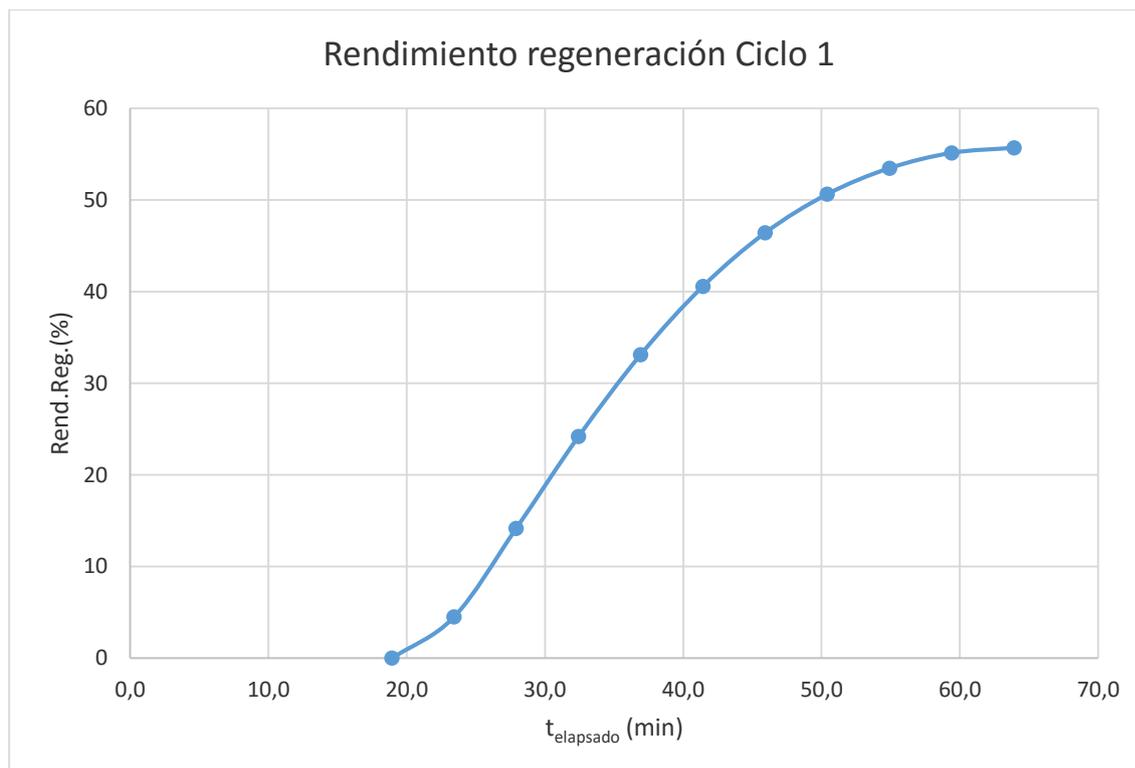
*Conductividad en el proceso de regeneración*



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>CICLO 1</b>	
<b>telapsado(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
18,9	0,00
23,4	4,50
27,9	14,17
32,4	24,17
36,9	33,12
41,4	40,57
45,9	46,40
50,4	50,63
54,9	53,46
59,4	55,13
63,9	55,69

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN



## CICLO 2

### Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 10.15 y paramos a las 16.15.

*Muestras puntuales decoloración:*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
ALIM			6,98	62	6,98	62	1,29847	0,831	1032,23
1	180	9,3		62,5	7,3	62,5	1,30146	0,208	255,71
2	360	18,6		62	6,9	62	1,29847	0,16	198,75

*Características acumulado día 1:*

MUESTRA	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ACUMULADO (DÍA 1)	8,1	62	7,3	62	1,29847	0,12	149,06

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

Regeneración

Comenzamos a las 8.50 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
REG			12,86	16,9	7,09	15,6	1,061738	7,45	44979,47
1	20	0,9	6,82	0,2	6,82	0,2	0,998974	0,023	11511,81
2	40	1,8		6,2	6,93	6,1	1,022211	12,96	207842,62
3	50	2,3	12,32	9,3	7,16	9,3	1,035227	14,72	152893,59
4	60	2,7		11,4	6,85	11,1	1,04268	9,82	84847,19
5	80	3,6		14,9	6,93	14,6	1,057877	8,86	57364,83
6	90	4,1	12,77	15,7	7	15,5	1,061308	8,71	52947,45

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 10.29 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
1	118	5,3	16,4	6,94	16	1,063462	8,3	48779,36
2	146	6,6	3,9	7,16	4,6	1,016211	0,592	12664,26

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 11.32 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
1	180	8,1	0,4	6,8	0,8	1,001293	0,068	8489,02
2	215	9,7	0,1	7,5	0,1	0,998588	0,08	80113,12

*Fluidización*

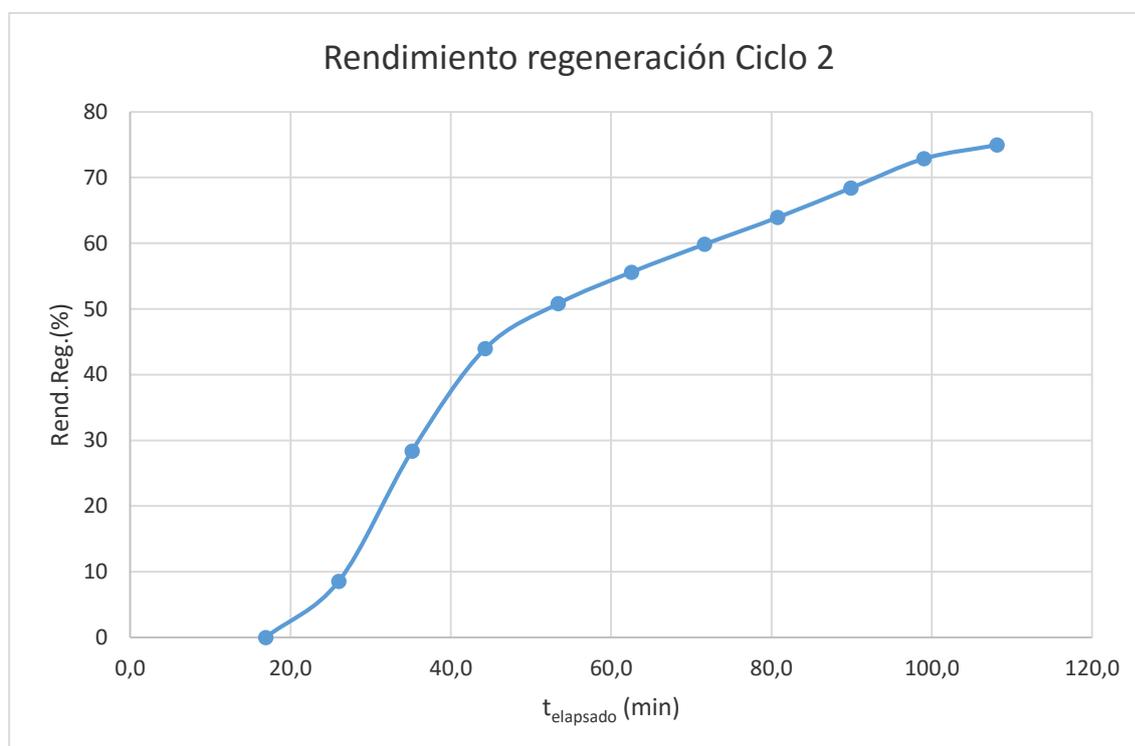
Comenzamos a las 12.49 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	Brix <sub>inicial</sub> (%)	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
1	230	10,5	0	0,1	0,998588	0	0

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

*Rendimiento en el proceso de regeneración*

CICLO 2	
telapsado(min)	Rend. Regeneración (%)
16,9	0,00
26,0	8,56
35,2	28,38
44,3	43,96
53,4	50,83
62,5	55,61
71,7	59,85
80,8	63,94
89,9	68,41
99,0	72,89
108,2	74,97



ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

**CICLO 3**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 10.30 y paramos a las 16.30.

*Muestras puntuales decoloración:*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIM			7,16	62	7,16	62	1,29847	0,907	1126,64
1	75	3,9	9,2	60,7	6,67	59	1,280742	0,077	101,90
2	195	10,1	8,5	61	7,1	60,5	1,28956	0,126	161,50
3	360	18,6	7,05	61	7,05	60,5	1,28956	0,155	198,67
4	495	25,6	6,73	60,4	6,73	60,4	1,28897	0,15	192,67

*Características acumulado día 1:*

MUESTRA	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ACUMULADO (DÍA 1)	61	6,81	61	1,29252	0,145	183,91

Regeneración

Comenzamos a las 9.15 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
REG			13,02	16,5	7,01	15,1	1,05959	6,74	42125,50
1	16	0,7		0,1		0,1	0,998588	0	0,00
2	31	1,4	8,32	1,9	7,14	2	1,005961	1,37	68094,09
3	40	1,8		5,8	6,9	6	1,021809	12,4	202255,67
4	50	2,3	12,7	9,3	6,65	9,1	1,034405	13,6	144479,72
5	60	2,7		11,9	6,72	11,8	1,045605	10,2	82670,49
6	70	3,2		13,9	6,8	13	1,050652	8,34	61060,99
7	90	4,1		15,5	6,95	14,6	1,05745	7,84	50781,25
8	105	4,7		15,8	6,9	15,5	1,061308	7,82	47537,20

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 11.10 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
1	11.38	133	6,0		16,3	6,96	13,9	1,054466	6,46	44074,27
2	12.06	161	7,2	12,4	3,3	6,87	3,8	1,013037	0,435	11300,05

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 12.13 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
1	12.47	195	8,8		0,1	6,77	0,1	0,998588	0,058	58082,01
2	13.22	230	10,4	10,34	0,1		0,1	0,998588	0,072	72101,81

*Fluidización*

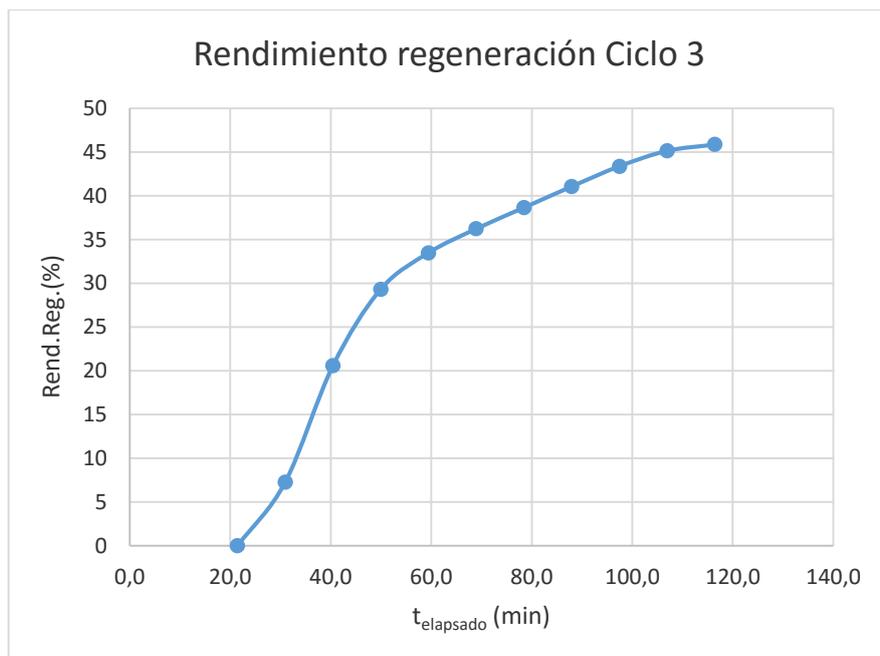
Comenzamos a las 13.32 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
1	13.47	245	11,2	9,87	0,1	0,1	0,998588	0	0

*Rendimiento en el proceso de regeneración*

CICLO 3	
t <sub>elapsado</sub> (min)	Rend. Regeneración (%)
21,4	0,00
30,9	7,26
40,4	20,58
49,9	29,32
59,4	33,48
68,9	36,22
78,4	38,64
87,9	41,06
97,4	43,37
106,9	45,14
116,4	45,86

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN



**CICLO 4**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 9.11 y paramos a las 14.11.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 9.30 y paramos a las 16.00.

*Muestras puntuales decoloración:*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIM			7,7	63	7,04	63	1,30446	0,788	958,86
1	75	3,9	9,23	63	6,9	63	1,30446	0,102	124,12
2	120	6,2	8,07	62,5	7,2	62	1,29847	0,118	146,57
3	300	15,5	7,2	61	7,05	61	1,29252	0,347	440,11
4	375	19,4	7,26	60,5	7,1	60,5	1,28956	0,151	193,54
5	615	31,8	6,77	61,5	7,07	61,5	1,29549	0,191	239,73
6	690	35,7	6,86	61,5	6,9	61,5	1,29549	0,196	246,01

*Muestras acumulados decoloración:*

Acumulados de decoloración día 1

MUESTRA	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	7,79	61	7	61	1,29252	0,237	300,59

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

Acumulados de decoloración día 2

MUESTRA	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	7,01	61	6,9	61	1,29252	0,181	229,57

Regeneración

Comenzamos a las 9.30 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
REG			12,84	13	6,9	13	1,050652	6,52	47735,93	117000
1	8	0,4	7,04	0,5	7,04	0,5	1,000132	0	0,00	250
2	16	0,7	6,99	0	6,99	0,1	0,998588	0	0,00	84
3	22	1,0	7,11	0	7,11	0,1	0,998588	0	0,00	133
4	31	1,4	7,92	1	6,97	1	1,002068	0,58	57880,30	4000
5	40	1,8	8,64	3,5	7,08	3,5	1,011851	5,15	145419,49	19000
6	50	2,3	11,66	6	7,05	5,5	1,019804	14,44	257446,97	46000
7	60	2,7	12,53	7,5	6,92	7,5	1,027869	13,5	175119,59	49000
8	70	3,2	12,7	8,5	6,96	9	1,033994	9,6	103159,85	58900
9	90	4,1	12,8	10	7,07	10	1,038114	7,38	71090,46	60000
10	110	5,0	12,8	11	7,06	11	1,042264	6,54	57043,65	60200

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 11.28 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
1	138	6,2	12,83	11,5	7,2	11,5	1,04435	5,6	46627,71	70500
2	166	7,5	12,68	8	7,2	8	1,029904	1,9	23060,40	53000

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 12.33 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
1	200	9,0	11,4	0,5	11	1	1,002068	0,111	11077,09	3750
2	235	10,6	10	0		0,1	0,998588	0	0	1021

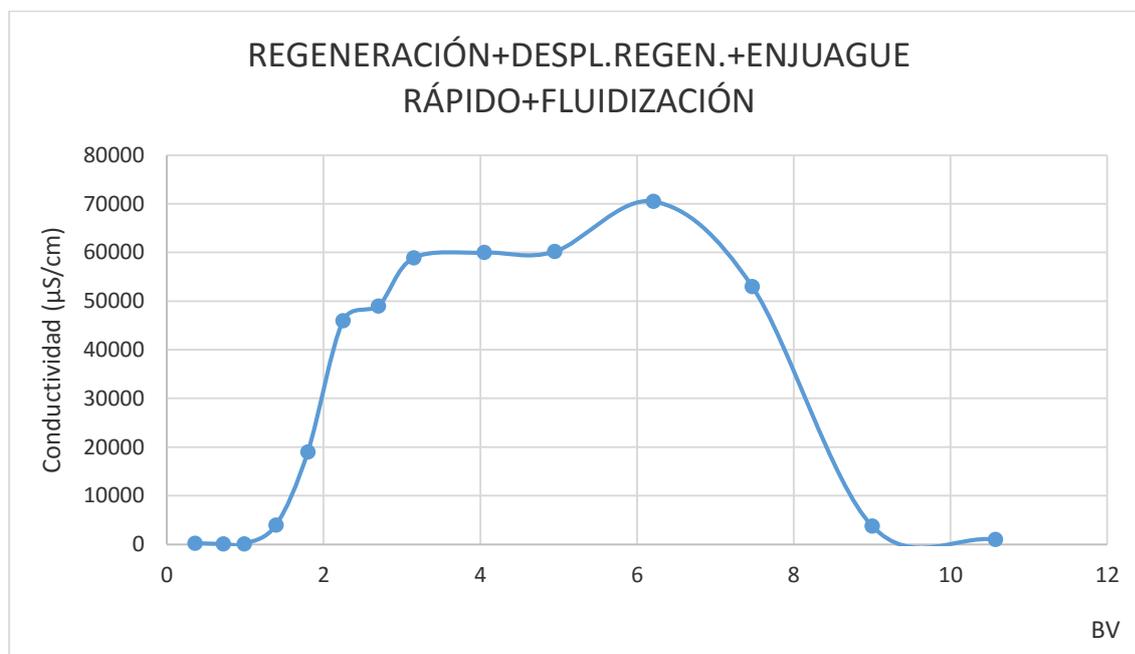
ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

*Fluidización*

Comenzamos a las 13.46 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU	Cond (μS/cm)
1	250	11,4	9,3	0		0,1	0,998588	0	0	279

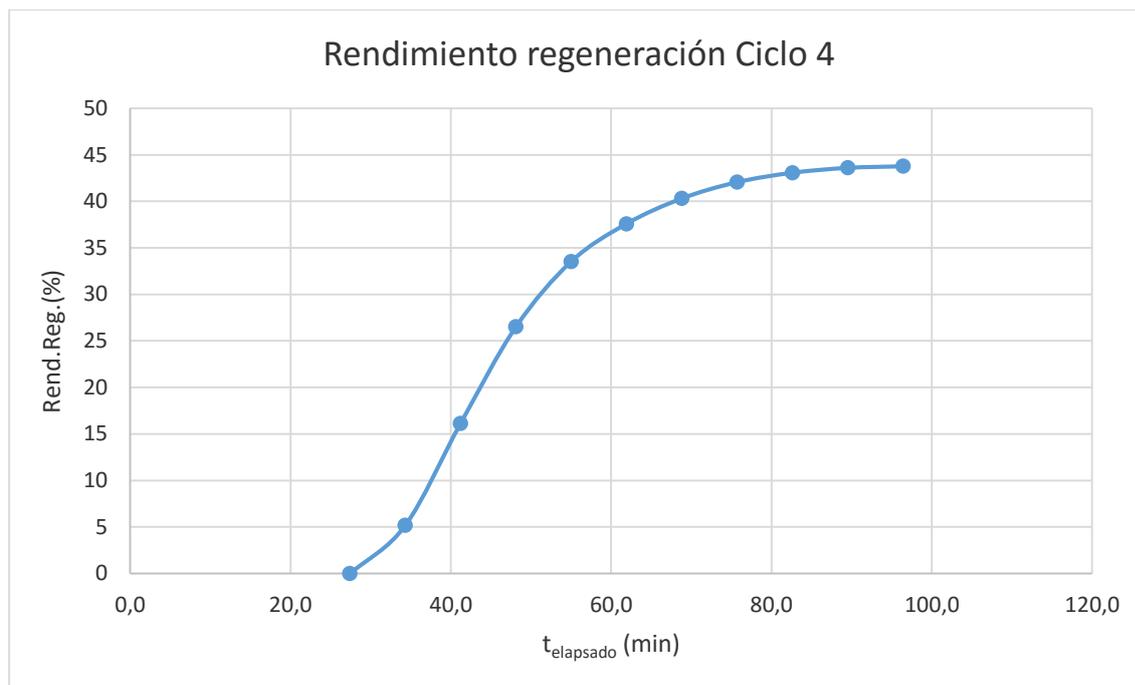
*Conductividad en el proceso de regeneración*



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

CICLO 4	
telapsado(min)	Rend. Regeneración (%)
27,4	0,00
34,3	5,18
41,2	16,14
48,1	26,51
55,0	33,54
61,9	37,59
68,8	40,31
75,7	42,06
82,6	43,07
89,5	43,60
96,4	43,77

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN



**CICLO 5**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 9.18 y paramos a las 16.18.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 9.30 y paramos a las 16.30.

*Muestras puntuales decoloración:*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIM			7,3	61,9	7,13	61,8	1,29728	0,792	987,88
1	75	3,9	9,46	58,6	7,2	56,5	1,266236	0,104	145,37
2	222	11,5	7,53	59,3	6,96	59,4	1,283086	0,121	158,76
3	420	21,7	7,32	59,2	6,99	59,7	1,284848	0,133	173,39
4	495	25,6		60	6,94	59,7	1,284848	0,119	155,14
5	630	32,6	7,17	60,7	7	60,8	1,29134	0,161	205,06
6	840	43,4	7,13	61,6	7,13	60,9	1,29193	0,174	221,15

*Muestras acumulados decoloración:*

Acumulados de decoloración día 1

MUESTRA	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	7,45	59,8	6,91	59,7	1,284848	0,141	183,82

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

Acumulados de decoloración día 2

MUESTRA	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	7,27	61,1	6,75	60,9	1,29193	0,152	193,19

Regeneración

Comenzamos a las 9.10 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
REG			13,01	15,1	7,25	14,2	1,055743	5,96	39755,73
1	16	0,7	5,33	0,2		0,2	0,998974	0	0,00
2	31	1,4	7,4	0,9	6,85	0,9	1,001681	0,605	67109,41
3	40	1,8	9,03	4,6	7,2	4,4	1,015416	7,1	158913,82
4	50	2,3	12,14	7,7	6,96	7,5	1,027869	23	298351,90
5	60	2,7	12,76	9,9	7	8,8	1,033174	17,4	191378,48
6	70	3,2	12,81	11,8	7,06	11,8	1,045605	12,96	105040,15
7	90	4,1	12,83	13,5	7,09	10,7	1,041016	7	62842,99
8	120	5,4	12,87	14,5	7,06	13,3	1,051921	6,8	48604,24
9	150	6,8	12,98	14,7	7,02	14,7	1,057877	6,64	42698,79

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 11.50 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Abs	Color IU
1	178	8,0	12,96	14,9	7,11	14,1	1,055317	6,29	42271,59
2	206	9,3		6,2		6,2	1,022614	1,32	20819,51

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 12.57 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>inicial</sub>	Brix <sub>inicial</sub> (%)	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
1	240	10,8		0,4	0,4	0,999746	0,104	26006,61
2	275	12,4		0,1	0,1	0,998588	0	0,00

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

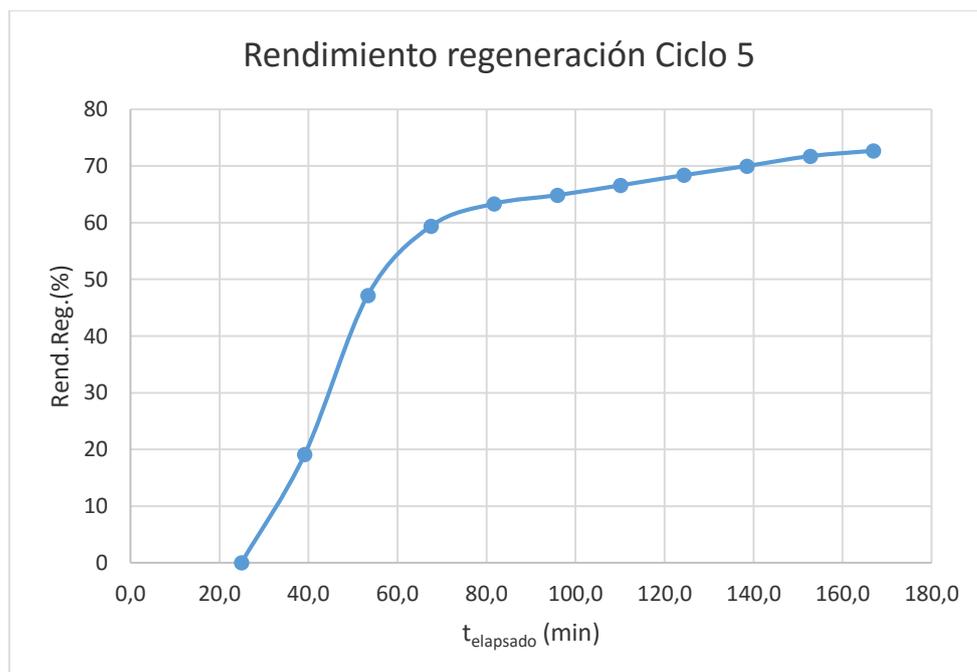
*Fluidización*

Comenzamos a las 14.15 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>inicial</sub> (%)	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
1	14.30	290	13,2	0,1	0,1	0,998588	0	0

*Rendimiento en el proceso de regeneración*

CICLO 5	
t <sub>elapsado</sub> (min)	Rend. Regeneración (%)
24,9	0,00
39,1	19,08
53,3	47,16
67,5	59,38
81,7	63,32
95,9	64,83
110,1	66,56
124,3	68,35
138,5	69,97
152,7	71,71
166,9	72,66



## CICLO 6

### Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 10.15 y paramos a las 17.15.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 10.00 y paramos a las 15.00.

*Características alimentación:*

MUESTRA	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION	59	7	65,5	1,3196	0,857	991,51

*Características acumulado día 1*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ACUMULADO (DÍA 1)	7,12	56,5	1,266236	0,074	103,44

### Regeneración

Comenzamos a las 9.30 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REG			7,03	16	1,063462	5,9	34674,49
1	16	0,7		0,1	998,588	0	0,00
2	31	1,4	7,02	2,6	1,00831	1,9	72474,66
3	40	1,8	6,95	6,8	1,025033	21,2	304150,90
4	50	2,3	7,06	10	1,038114	22,8	219629,06
5	60	2,7	6,94	12,9	1,05023	15	110717,72
6	70	3,2	7,07	14,2	1,055743	10,8	72040,58
7	90	4,1	7,03	15,7	1,062168	7,6	45574,38
8	120	5,4	6,92	16,1	1,063893	7,72	45070,61

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 12.07 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	12.35	148	6,7	7,09	10,4	1,03977	1,86	17200,55
MUESTRA 2	13.03	176	7,9	7,14	1	1,002068	0,127	12673,79

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 13.09 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>inicial</sub> (%)	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	13.43	210	9,5		7,04	0,1	998,588	0,033	33,05
MUESTRA 2	14.18	245	11,0	0		0,1	998,588	0	0,00

*Fluidización*

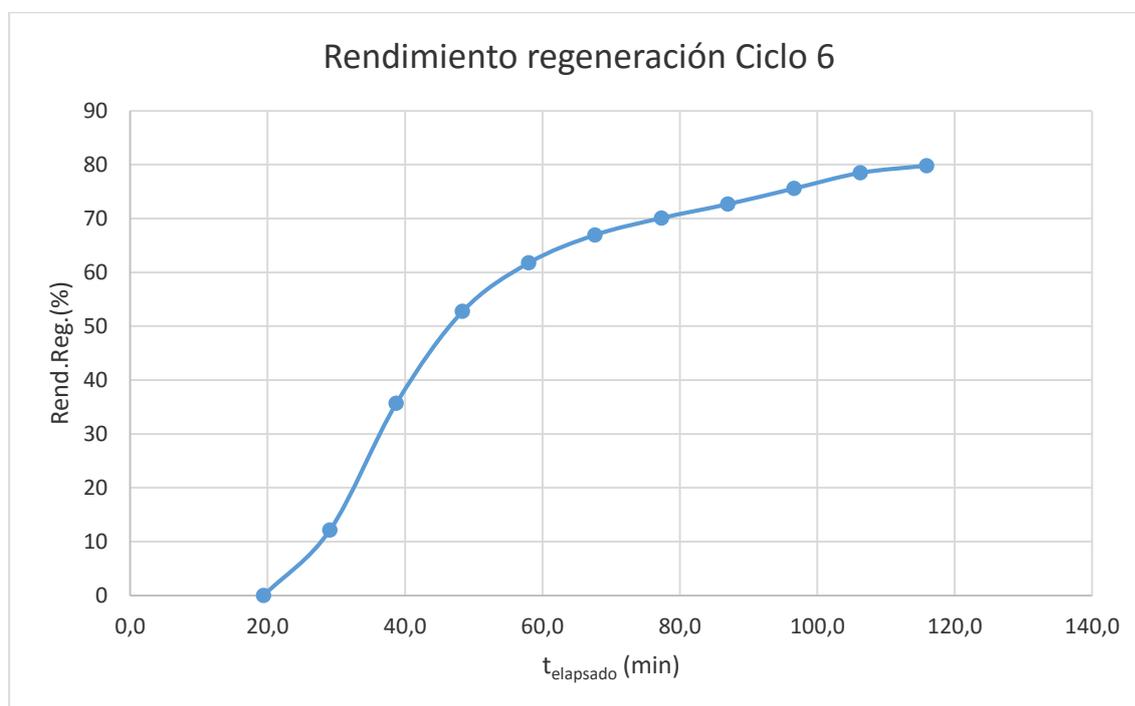
Comenzamos a las 14.20 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>inicial</sub> (%)	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	14.35	260	11,9	0	0,1	998,588	0	0

ANEXO II.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE COLOR EN EL TIEMPO DE REGENERACIÓN

*Rendimiento en el proceso de regeneración*

CICLO 6	
$t_{\text{elapsado}}(\text{min})$	Rend. Regeneración (%)
19,4	0,00
29,1	12,16
38,7	35,65
48,4	52,73
58,0	61,76
67,7	66,94
77,3	70,08
87,0	72,65
96,6	75,56
106,3	78,47
115,9	79,81





# **ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES**



### Ciclo REG\_40\_PNF9% (REFERENCIA)

#### Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 10.00 y paramos a las 14.21.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 9.00 y paramos a las 14.45.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIM (día 1)	10.00			6,88	56,5	1,266236	0,682	953,28
ALIM (día 1)	12.45	165	8,5	6,93	59,5	1,283673	0,765	1001,59
ALIM (día 2)	9.00	261	13,5	7,12	60	1,28661	0,773	1001,34
ALIM (día 2)	11.40	421	21,8		56,5	1,266236	0,765	1069,30

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
10.00 (día 1)	6,95	58,5	1,277821	0,098	131,10
12.45 (día 1)	7,12	59,5	1,283673	0,137	179,37
9.00 (día 2)	7,16	60	1,28661	0,138	178,76
11.40 (día 2)	7,1	60,5	1,28956	0,153	196,11

#### Regeneración

Comenzamos a las 9.00 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE				7,09	16,5	1,065624	6,37	36228,60
MUESTRA 1	9.05	5	0,2	7,02	30,4	1,128943	0,047	136,95
MUESTRA 2	9.10	10	0,5	7,15	33,6	1,144439	0,07	182,04
MUESTRA 3	9.15	15	0,7	6,88	34,3	1,147877	0,443	1125,16
MUESTRA 4	9.20	20	0,9	7,07	25	1,103589	8,45	30627,34
MUESTRA 5	9.25	25	1,1	7,12	20,3	1,08231	27,7	126075,90
MUESTRA 6	9.30	30	1,4	7,17	17,5	1,069971	27,4	146332,40
MUESTRA 7	9.35	35	1,6	7,16	17,9	1,071718	17,8	92786,85
MUESTRA 8	9.40	40	1,8	7,19	16,4	1,065191	12,25	70123,69

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.55 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.00	45	2,0	6,86	17,6	1,070407	9,82	52125,46
MUESTRA 2	10.15	60	2,7	7,17	15	1,059161	5,16	32478,54
MUESTRA 3	10.25	70	3,2	6,97	7,2	1,026652	0,63	8522,85
MUESTRA 4	10.50	95	4,3	7,58	1,1	1,002456	0,124	11245,11

*Enjuague rápido*

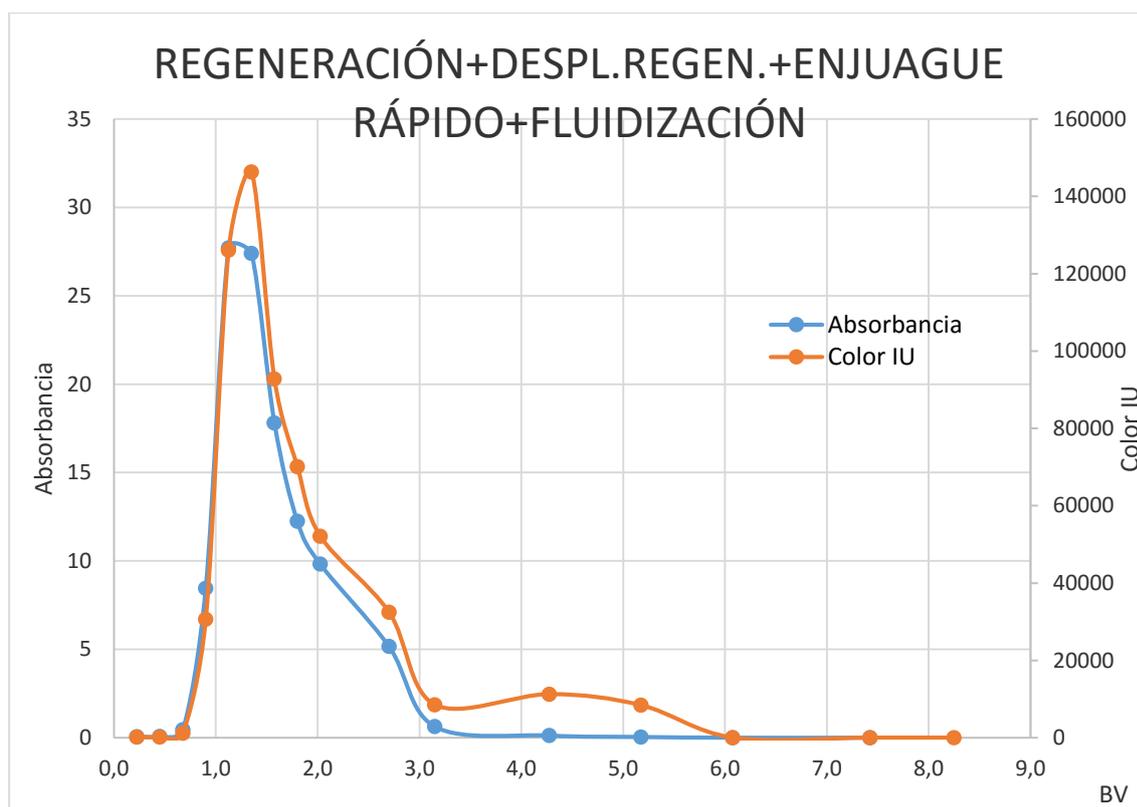
Comenzamos a las 10.55 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.15	115	5,2	7,22	0,5	1,000132	0,042	8398,891346
MUESTRA 2	11.35	135	6,1		0,4	0,999746	0	0
MUESTRA 3	12.05	165	7,4		0,3	0,9936	0	0

*Fluidización*

Comenzamos a las 12.11 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	12.26	180	8,3	0,1	0,998588	0	0



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>Ciclo REG_40_PNF9%</b>	
<b>t(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
19,0	0,00
22,7	5,78
26,5	20,89
30,2	39,29
33,9	54,20
37,6	63,51
41,4	69,13
45,1	72,76
48,8	75,22
52,5	76,67
56,3	77,16

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

**Ciclo REG\_50\_PNF9% (50 min de regeneración)**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 9.00 y paramos a las 15.00.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 9.30 y paramos a las 14.15.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	9.00				59,5	1,283673	0,765	1001,59
ALIMENTACION (día 1)	10.55	115	5,9	7,21	57,5	1,272009	0,722	987,14
ALIMENTACIÓN (día 2)	9.30	360	18,6		57,5	1,272009	0,722	987,14

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
9.00 (día 1)	7,24	63,5	1,30747	0,128	154,17
10.55 (día 1)	6,79	59,5	1,283673	0,134	175,44
9.30 (día 2)		59,5	1,283673	0,134	175,44

Regeneración

Comenzamos a las 9.10 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE					16,5	1,065624	6,37	36228,60
MUESTRA 1	9.20	10	0,5	7,53	25,6	1,106358	0,076	268,34
MUESTRA 2	9.30	20	0,9	6,92	16,8	1,066924	22,3	124411,95
MUESTRA 3	9.35	25	1,1	6,9	16,8	1,066924	38,65	215628,78
MUESTRA 4	9.40	30	1,4	7,08	17,3	1,069099	25,1	135709,33
MUESTRA 5	9.45	35	1,6	7,02	16,9	1,067359	15,05	83433,27
MUESTRA 6	9.50	40	1,8	7,14	17	1,067793	11,25	61975,00
MUESTRA 7	10.01	51	2,3	6,97	17,2	1,068663	8,1	44067,23

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 10.15 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.20	56	2,5	7,1	17,1	1,068228	7,71	42207,95
MUESTRA 2	10.35	71	3,2	6,95			3,78	
MUESTRA 3	10.45	81	3,6	7,07	5,6	1,020204	0,56	9801,96
MUESTRA 4	11.10	106	4,8	6,84	1,6	1,004401	0,115	7156,01

*Enjuague rápido*

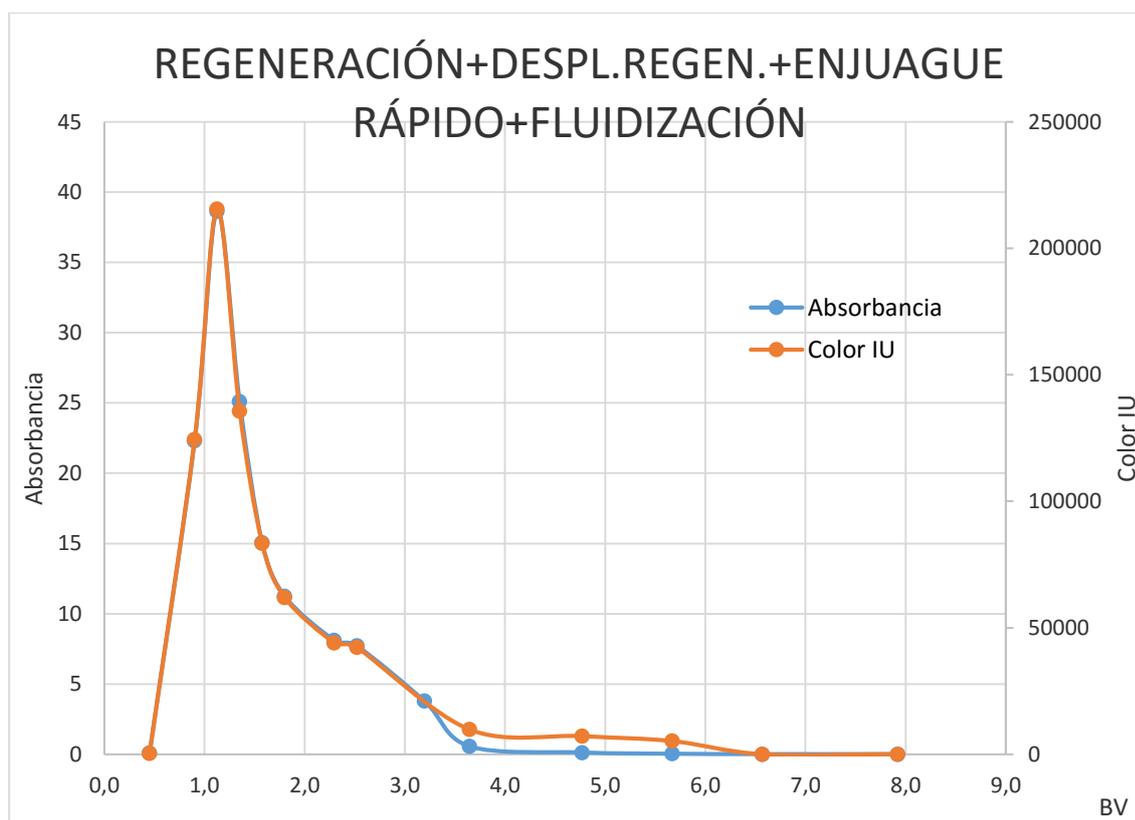
Comenzamos a las 11.17 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.37	126	5,7	6,59	0,5	1,000132	0,026	5199,31
MUESTRA 2	11.57	146	6,6		0,3	0,99936	0	0,00
MUESTRA 3	12.27	176	7,9		0,2	0,998974	0	0,00

*Fluidización*

Comenzamos a las 12.35 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	12.50	191	8,7	0,1	0,998588	0	0



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>Ciclo REG_50_PNF9%</b>	
<b>t(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
13,0	0,00
17,9	5,90
22,7	26,00
27,6	54,93
32,4	76,94
37,3	87,66
42,1	93,36
47,0	97,10
51,8	99,48
56,7	100,98
61,5	101,60

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

**Ciclo REG\_50\_PNF9% (Repetición)**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.30 y paramos a las 14.30.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.22 y paramos a las 13.03.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	8,30				57,5	1,272009	0,711	972,10
ALIMENTACION (día 1)	10,30	120	6,2	7,14	58,5	1,277821	0,741	991,27
ALIMENTACIÓN (día 2)	8,22	360	18,6		58,5	1,277821	0,741	991,27

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
8.30 (día 1)	6,79	61,5	1,29549	0,106	1330,444261
10.30 (día 1)	7,07			0,143	
8.22 (día 2)				0,143	

Regeneración

Comenzamos a las 8.10 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE					16,5	1,065624	6,37	36228,60
MUESTRA 1	8,20	10	0,5	6,82	24,3	1,100374	0,055	205,69
MUESTRA 2	8,30	20	0,9	7,1	18,7	1,075228	8,47	42125,13
MUESTRA 3	8,35	25	1,1	6,9	17,4	1,069535	27,375	147099,05
MUESTRA 4	8,40	30	1,4	7,12	16,5	1,065624	28,95	164649,58
MUESTRA 5	8,45	35	1,6	7,13	16,9	1,067359	21,8	120853,51
MUESTRA 6	8,50	40	1,8	7,06	16,7	1,06649	15,1	84782,01
MUESTRA 7	8,55	45	2,0	6,98	16,9	1,067359	11,65	64584,56
MUESTRA 8	9,01	51	2,3	7,02	17,4	1,069535	10,375	55749,87

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.10 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9,15	56	2,5	7,12	17	1,067793	8,725	48065,06
MUESTRA 2	9,30	71	3,2	6,9	15,7	1,062168	5,48	32861,52
MUESTRA 3	9,40	81	3,6	6,87	6,1	1,022211	0,719	11530,78
MUESTRA 4	10,05	106	4,8	6,88	0,8	1,001293	0,109	13607,41

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 10.10 del día 3 del ciclo.

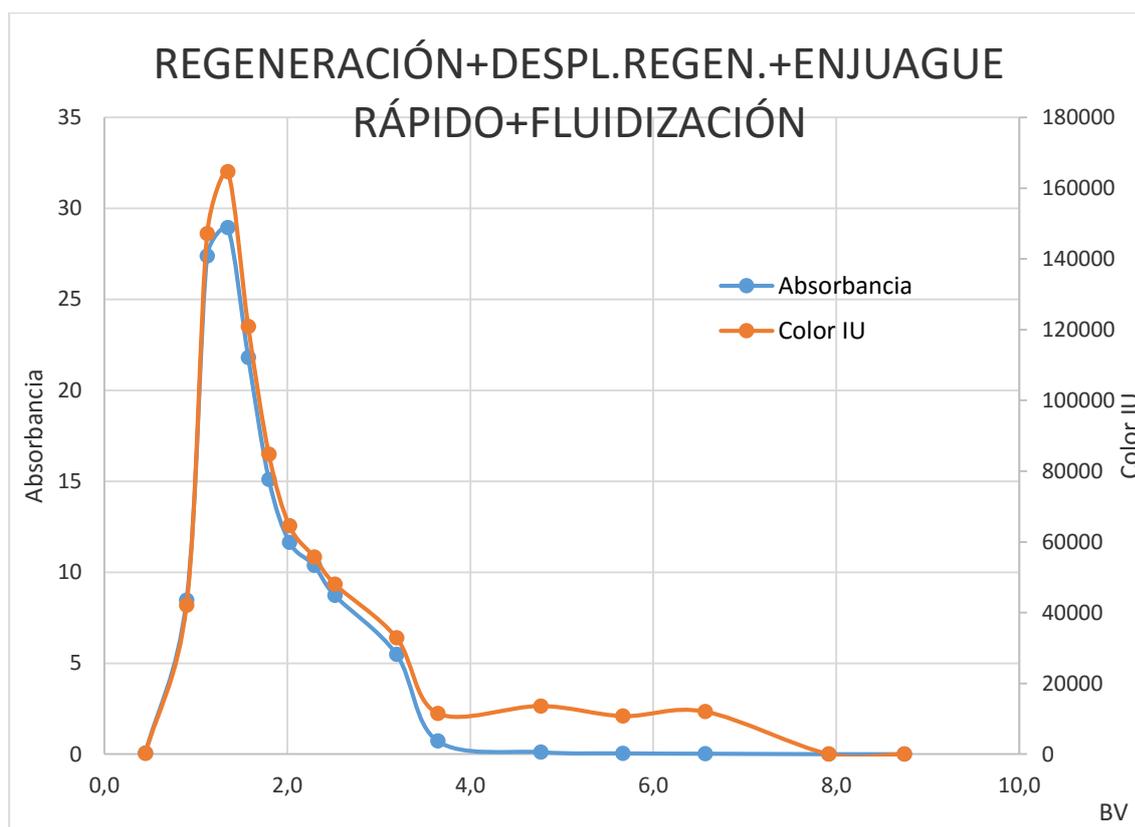
MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10,30	126	5,7	6,75	0,4	0,999746	0,043	10752,73
MUESTRA 2	10,50	146	6,6	6,65	0,2	0,998974	0,024	12012,32
MUESTRA 3	11,20	176	7,9		0,2	0,998974	0	0,00

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.27 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11,42	191	8,7	0,1	0,998588	0	0

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>Ciclo REG_50_PNF9% (Repetición)</b>	
<b>t(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
18,5	0,00
23,4	8,35
28,3	29,08
33,2	51,63
38,1	67,89
43	77,47
47,9	83,46
52,8	87,80
57,7	90,73
62,6	92,39
67,5	92,96

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

**Ciclo REG\_40\_PNF3%+PNF9%**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 14.20.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 13.10.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	8.20				58,5	1,277821	0,741	991,27
ALIMENTACION (día 1)	11.20	180	9,3	7,14	56,5	1,266236	0,737	1030,16
ALIMENTACION (día 2)	8.20	360	18,6		58,5	1,277821	0,741	991,27
ALIMENTACION (día 2)	9.35	435	22,5		56,5	1,266236	0,737	1030,16

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
8.20 (día 1)	7,36	62,5	1,30146	0,159	195,47
11.20 (día 1)	6,96	59	1,280742	0,14	185,27
8.20 (día 2)		62,5	1,30146	0,159	195,47
9.35 (día 2)		59	1,280742	0,14	185,27

Regeneración

Comenzamos a las 8.30 del día 3 del ciclo con el PNF 1/3 y empezamos a pasar PNF a las 8.50.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE (PNF)				7,04	11,9	1,046024	3,72	29885,07
REGENERANTE (PNF 1/3)				6,93	4,3	1,015019	0,917	21010,03
MUESTRA 1	8.35	5	0,2	7,37	21,1	1,085881	0,044	192,04
MUESTRA 2	8.43	13	0,6	6,99	22,6	1,092633	0,113	457,61
MUESTRA 3	8.52	15	0,7	6,88	14,7	1,057877	0,797	5125,14
MUESTRA 4	9.02	25	1,1	7,14	8,3	1,031128	3,23	37740,87
MUESTRA 5	9.10	33	1,5	7,14	7,5	1,027869	10,45	135555,54
MUESTRA 6	9.17	40	1,8	6,92	10,3	1,039356	20,625	192660,38

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.25 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.26	41	1,8	7,05	11,3	1,043514	17,325	146925,28
MUESTRA 2	9.36	51	2,3	6,81	12,1	1,046862	9,2	72629,49
MUESTRA 3	9.45	60	2,7	7,03	10,8	1,041431	4,78	42498,50
MUESTRA 4	9.55	70	3,2	6,97	4,6	1,016211	0,608	13006,54
MUESTRA 5	10.20	95	4,3	7,33	0,7	1,000906	0,125	17840,98

*Enjuague rápido*

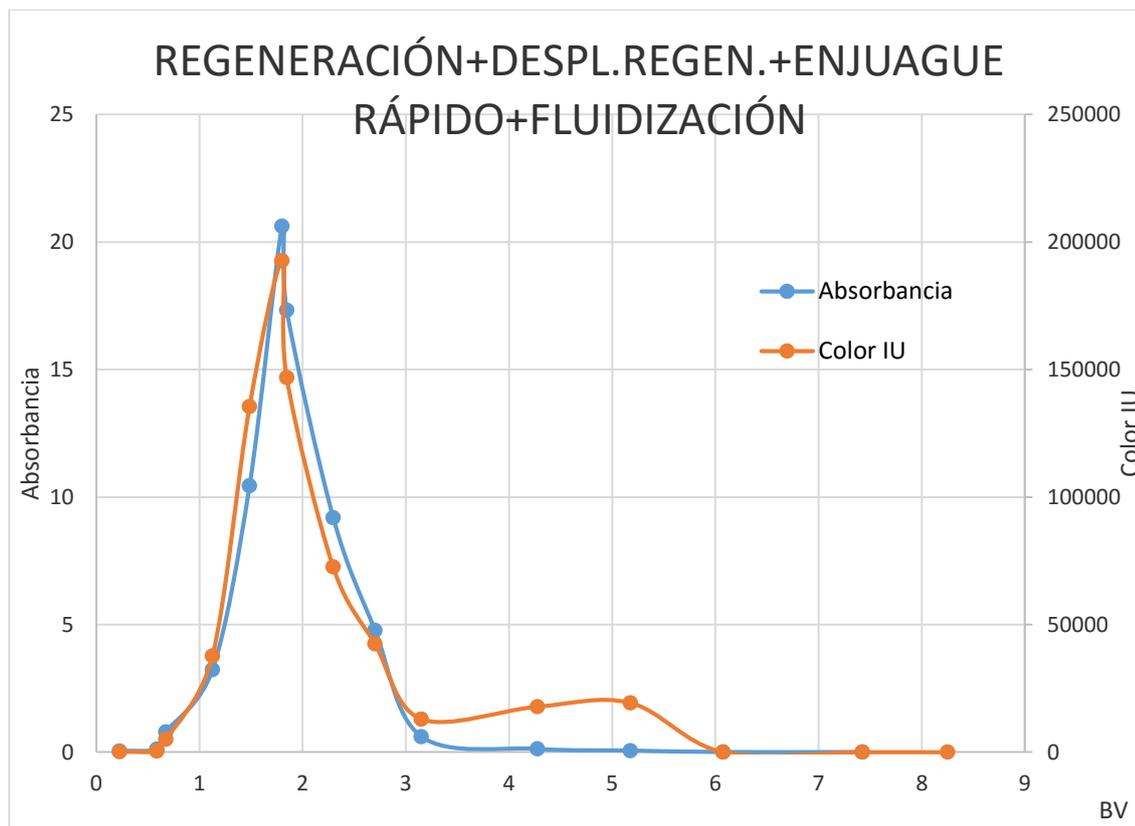
Comenzamos a las 10.25 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.45	115	5,2	7,03	0,3	0,99936	0,058	19345,71
MUESTRA 2	11.05	135	6,1		0,2	0,998974	0	0,00
MUESTRA 3	11.35	165	7,4		0,3	0,99936	0	0,00

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.42 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.57	180	8,3	0,1	0,998588	0	0



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>Ciclo REG_40_PNF3%+PNF9%</b>	
<b>t(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
25,8	0,00
30,1	1,75
34,5	7,76
38,8	19,59
43,2	32,85
47,5	42,43
51,9	48,68
56,2	51,87
60,6	53,20
64,9	53,92
69,3	54,15

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

**Ciclo REG\_40\_PNF9%+PNF3%**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.10 y paramos a las 14.10.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 12.16.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	8.10				56,5	1,266236	0,713	996,61
ALIMENTACION (día 1)	9.25	75	3,9	7,09	58	1,27491	0,765	1034,56
ALIMENTACIÓN (día 2)	8.20	360	18,6		58	1,27491	0,765	1034,56

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
8.10 (día 1)		57	1,269118	0,125	172,80
9.25 (día 1)	7,09	58	1,27491	0,111	150,11
8.20 (día 2)		58	1,27491	0,111	150,11

Regeneración

Comenzamos a las 8.15 del día 3 del ciclo con PNF y empezamos a pasar PNF 1/3 a las 8.52.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE (PNF)				7,06	8,6	1,032355	6,65	74902,12
REGENERANTE (PNF 1/3)					6,1	1,022211	1,87	29989,64
MUESTRA 1	8.25	10	0,5	6,84	23,2	1,095354	0,042	165,27
MUESTRA 2	8.35	20	0,9	7,13	17,9	1,071718	1,68	8757,41
MUESTRA 3	8.42	27	1,2	7,13	12,5	1,048544	10,05	76677,76
MUESTRA 4	8.55	30	1,4	6,93	10	1,038114	15	144492,80
MUESTRA 5	9.00	35	1,6	6,93	9,8	1,037288	11,45	112636,74
MUESTRA 6	9.05	40	1,8	6,91	9,7	1,036875	10,225	101663,53

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.15 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.16	41	1,8	7,07	9,6	1,036463	7,4	74371,52
MUESTRA 2	9.25	50	2,3	6,95	8,2	1,03072	3,54	41884,05
MUESTRA 3	9.35	60	2,7	7,07	6,6	1,024226	1,83	27071,44
MUESTRA 4	9.45	70	3,2	6,85	3,4	1,011457	0,327	9508,71
MUESTRA 5	9.55	80	3,6	7,04	1,6	1,004401	0,082	5102,54
MUESTRA 6	10.10	95	4,3	6,72	0,7	1,000906	0,05	7136,39

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 10.15 del día 3 del ciclo.

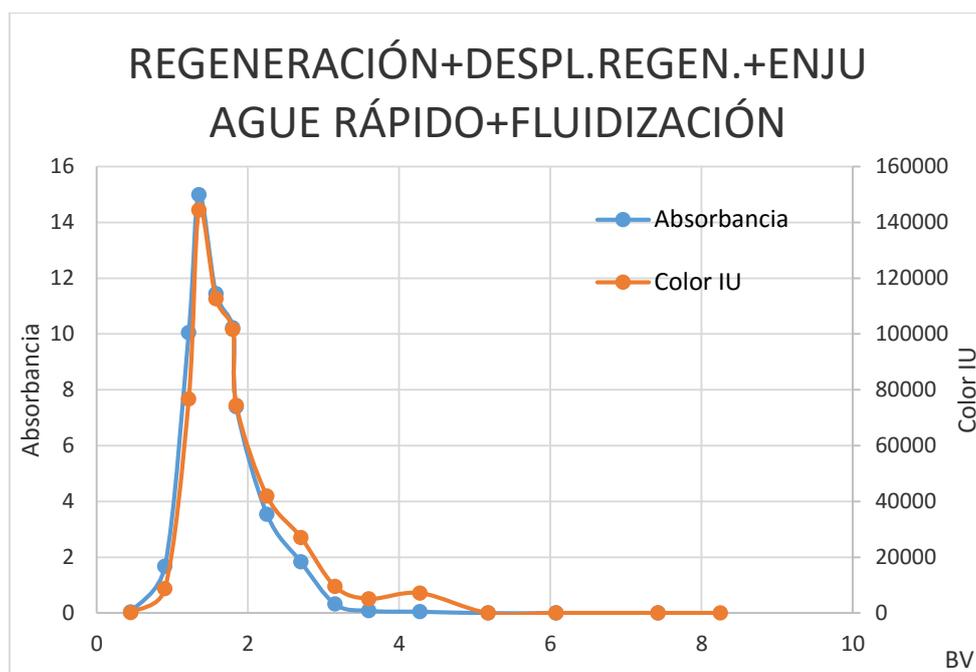
MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.35	115	5,2	0,4	0,999746	0	0
MUESTRA 2	10.55	135	6,1	0,4	0,999746	0	0
MUESTRA 3	11.25	165	7,4	0,3	0,99936	0	0

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.32 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.47	180	8,3	0,1	0,998588	0	0

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

Ciclo REG_40_PNF9%+PNF3%	
t(min)	Rend. Regeneración (%)
24,3	0,00
24,5	0,01
24,8	0,04
25,1	0,09
25,4	0,16
25,6	0,26
25,9	0,90
26,2	0,50
26,5	0,66
26,7	1,86
27,0	1,05
30,3	8,89
33,6	17,64
36,8	24,88
40,1	31,27
43,4	35,90
46,7	38,50
49,9	40,14
53,2	41,08
56,5	41,58
59,8	41,74

**Ciclo REG\_40\_PNF9%+PNF3% (Repetición 1)**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.30 y paramos a las 14.30.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.30 y paramos a las 13.38.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	8.30				58	1,27491	0,765	1034,56
ALIMENTACION (día 1)	11.30	180	9,3	6,93	58	1,27491	0,693	937,19
ALIMENTACIÓN (día 2)	8.30	360	18,6		58	1,27491	0,693	937,19

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
8.30 (día 1)		58	1,27491	0,111	150,11
11.30 (día 1)	6,97	57	1,269118	0,146	201,83
8.30 (día 2)		57	1,269118	0,146	201,83

Regeneración

Comenzamos a las 8.20 del día 3 del ciclo con PNF y empezamos a pasar PNF 1/3 a las 8.55.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE (PNF)				7,01	14,8	1,058305	4,47	28538,75
REGENERANTE (PNF 1/3)				6,88	5,5	1,019804	1,17	20859,62
MUESTRA 1	8.30	10	0,5	6,98	29,7	1,125601	0,097	290,16
MUESTRA 2	8.35	15	0,7	7	27,6	1,115674	0,467	1516,60
MUESTRA 3	8.40	20	0,9	6,99	19,8	1,080088	10,77	50360,66
MUESTRA 4	8.47	27	1,2	6,94	16,9	1,067359	40,55	224798,62
MUESTRA 5	8.58	30	1,4	6,89	15,1	1,05959	20,5	128126,53
MUESTRA 6	9.03	35	1,6	7,01	15,9	1,06303	16,25	96141,46
MUESTRA 7	9.08	40	1,8	7,09	15	1,059161	12,175	76632,98

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.20 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.21	41	1,8	6,91	14,1	1,055317	6,925	46539,07
MUESTRA 2	9.30	50	2,3	7,09	9,7	1,036875	3,3	32810,72
MUESTRA 3	9.40	60	2,7	7,32	6,5	1,023822	1,05	15777,98
MUESTRA 4	9.50	70	3,2	6,96	2,6	1,00831	0,246	9383,56
MUESTRA 5	10.00	80	3,6	6,96	1,2	1,002845	0,126	10470,21
MUESTRA 6	10.15	95	4,3	7,02	0,8	1,001293	0,047	5867,41

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 10.20 del día 3 del ciclo.

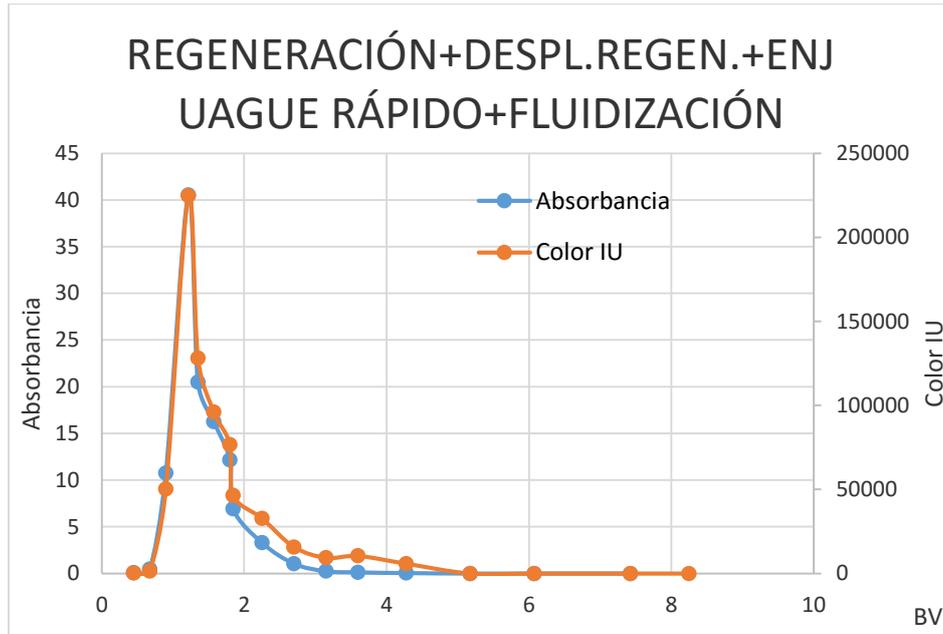
MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.40	115	5,2	0,5	1,000132	0	0
MUESTRA 2	11.00	135	6,1	0,5	1,000132	0	0
MUESTRA 3	11.30	165	7,4	0,3	0,99936	0	0

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.38 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.53	180	8,3	0,1	0,998588	0	0

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES



Rendimiento en el proceso de regeneración

Ciclo REG_40_PNF9%+PNF3% (Repetición 1)	
t(min)	Rend. Regeneración (%)
17,5	0,00
18,5	0,18
19,4	0,83
20,4	2,10
21,3	4,09
22,3	6,90
23,2	15,61
24,2	15,11
25,1	20,58
26,1	35,69
27,0	34,22
30,2	55,34
33,5	67,98
36,7	78,82
39,9	87,83
43,1	93,46
46,4	96,28
49,6	98,27
52,8	99,57
56,0	100,28
59,3	100,51

**Ciclo REG\_40\_PNF9%+PNF3% (Repetición 2)**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.30 y paramos a las 14.30.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 15.00.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Absorbancia
ALIMENTACION (día 1)	8.30				0,658
ALIMENTACION (día 1)	11.30	180	9,3	7,09	0,606
ALIMENTACIÓN (día 2)	8.20	360	18,6		0,606

*Características muestras acumulados de decoloración:*

HORA	pH <sub>ajustado</sub>	Absorbancia
8.30 (día 1)		0,141
11.30 (día 1)	7,13	0,165
8.20 (día 2)		0,165

Regeneración

Comenzamos a las 8.20 del día 3 del ciclo con PNF y empezamos a pasar PNF 1/3 a las 8.55.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE (PNF)				7,01	14,8	1,058305	4,47	28538,75
REGENERANTE (PNF 1/3)				6,88	5,5	1,019804	1,17	20859,62
MUESTRA 1	8.30	10	0,5	6,95	16,1	1,063893	0,036	210,17
MUESTRA 2	8.35	15	0,7	6,86	17,8	1,071281	0,045	235,99
MUESTRA 3	8.40	20	0,9	6,98	17	1,067793	3,06	16857,20
MUESTRA 4	8.47	27	1,2	6,99	15	1,059161	26,75	168372,26
MUESTRA 5	8.58	30	1,4	7,16	14,5	1,057022	22,05	143865,47
MUESTRA 6	9.03	35	1,6	6,83	14,9	1,058733	18,175	115213,06
MUESTRA 7	9.08	40	1,8	6,83	14,8	1,058305	15,525	99119,49

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.20 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.21	41	1,8	6,84	14,8	1,058305	13,2	84275,51
MUESTRA 2	9.30	50	2,3	6,88	10,8	1,041431	3,8	33785,42
MUESTRA 3	9.40	60	2,7	7,13	7,4	1,027463	1,59	20912,18
MUESTRA 4	9.50	70	3,2	6,91	3,4	1,011457	0,38	11049,87
MUESTRA 5	10.00	80	3,6	6,85	1,2	1,002845	0,176	14625,06
MUESTRA 6	10.15	95	4,3	6,94	0,6	1,000519	0,079	13159,84

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 10.20 del día 3 del ciclo.

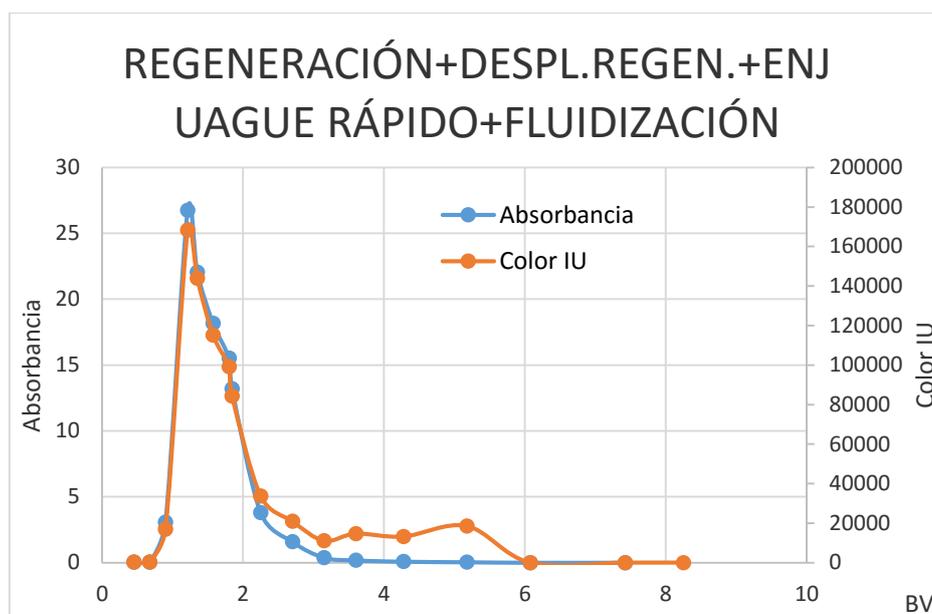
MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.40	115	5,2	7,27	0,2	0,998974	0,037	18519,00
MUESTRA 2	11.00	135	6,1		0,2	0,998974	0	0,00
MUESTRA 3	11.30	165	7,4		0,1	0,998588	0	0,00

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.38 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.53	180	8,3	0,1	0,998588	0	0

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES



Rendimiento en el proceso de regeneración

Ciclo REG_40_PNF9%+PNF3% (Repetición 2)	
t(min)	Rend. Regeneración (%)
20,6	0,00
21,2	0,15
21,9	0,60
22,5	1,40
23,1	2,54
23,8	4,05
24,4	8,73
25,1	8,21
25,7	10,85
26,4	18,48
27,0	17,23
30,6	37,45
34,1	54,16
37,7	68,81
41,2	80,90
44,8	89,42
48,3	94,47
51,9	97,01
55,4	98,27
59,0	98,97
62,5	99,23

**Ciclo REG\_40\_PNF9% (ASCENDENTE)**

Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 14.20.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.15 y paramos a las 14.28.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	8.20				58	1,27491	0,693	937,19
ALIMENTACION (día 1)	11.20	180	9,3	6,85			0,658	
ALIMENTACIÓN (día 2)	8.15	360	18,6				0,658	

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
8.20 (día 1)		57	1,269118	0,146	201,83
11.20 (día 1)	6,87			0,141	
8.15 (día 2)				0,141	

Regeneración

Comenzamos a las 8.20 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE					14,8	1,058305	4,47	28538,75
MUESTRA 1	8.55	35	1,6	6,8	12,9	1,05023	0,176	1299,09
MUESTRA 2	9.00	40	1,8	7,04	12,4	1,048123	0,25	1923,56

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.10 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.15	45	2,0	6,88	11,6	1,044768	0,608	5016,79
MUESTRA 2	9.20	50	2,3	7,09	11,9	1,046024	5,475	43984,08
MUESTRA 3	9.25	55	2,5	7,1	13,8	1,054041	21,75	149528,05
MUESTRA 4	9.30	60	2,7	6,86	14,5	1,057022	23,15	151042,43
MUESTRA 5	9.35	65	2,9	7,18	14,4	1,056596	19,15	125862,78
MUESTRA 6	9.45	75	3,4	7,1	12,3	1,047702	12,375	96028,98
MUESTRA 7	9.50	80	3,6	6,84	11,3	1,043514	8,325	70600,46
MUESTRA 8	10.00	90	4,1	7,17	8,7	1,032764	6,46	71897,23
MUESTRA 9	10.05	95	4,3	6,91	7,4	1,027463	4,62	60763,68

*Enjuague rápido*

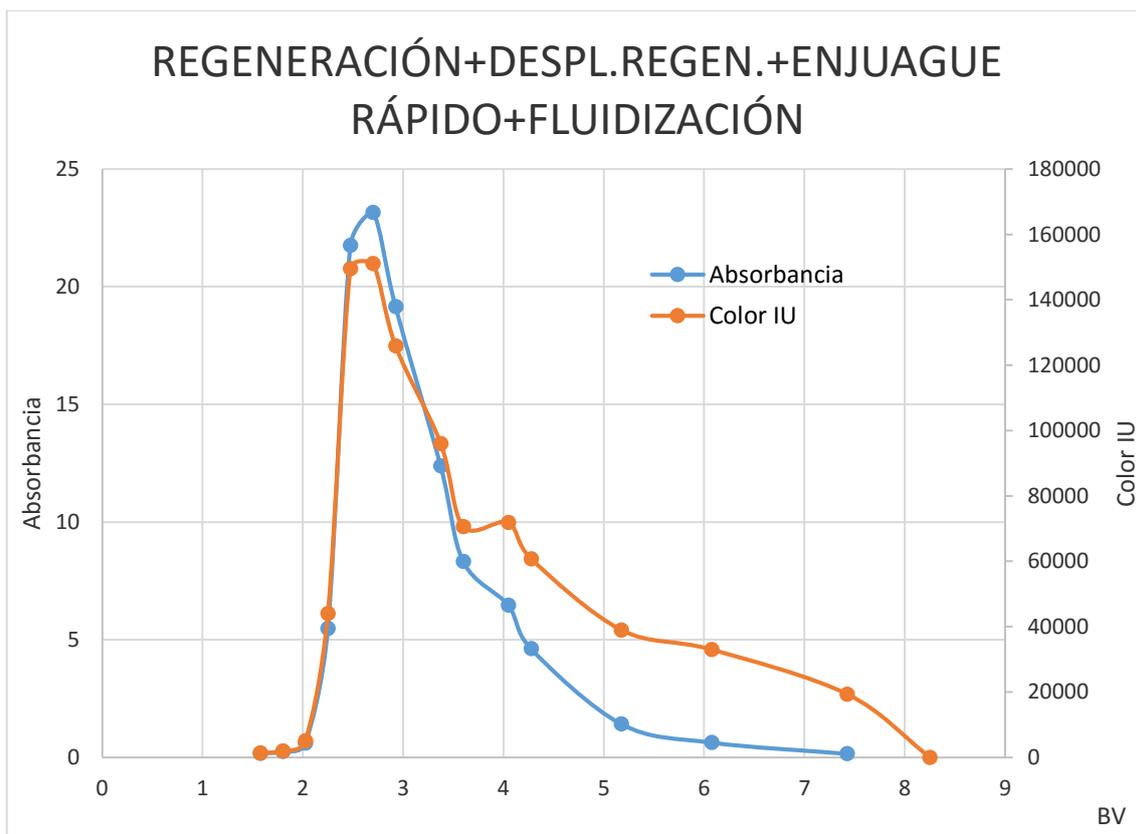
Comenzamos a las 10.10 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.30	115	5,2	6,9	3,6	1,012246	1,42	38967,25
MUESTRA 2	10.50	135	6,1	6,91	1,9	1,00557	0,63	32974,23
MUESTRA 3	11.20	165	7,4	6,95	0,8	1,001293	0,155	19349,98

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.30 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.45	180	8,3	0,1	0,998588	0	0



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>Ciclo REG_40_PNF9% (ASCENDENTE)</b>	
<b>t(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
49,5	0,00
54,1	7,93
58,8	25,53
63,4	43,55
68,0	58,47
72,6	70,01
77,3	78,01
81,9	82,78
86,5	85,86
91,1	88,02
95,8	88,84

### Ciclo REG\_40\_SACARATO

#### Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 14.20.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 15.00.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Absorbancia
ALIMENTACION (día 1)	8.20				0,606
ALIMENTACION (día 1)	10.20	120	6,2	7,04	0,626
ALIMENTACIÓN (día 2)	8.20	360	18,6		0,626
ALIMENTACIÓN (día 2)	11.35	555	28,7	7,08	0,627

*Características muestras acumulados de decoloración:*

HORA	pH <sub>ajustado</sub>	Absorbancia
8.20 (día 1)		0,165
10.20 (día 1)	7,12	0,154
8.20 (día 2)		0,154
11.35 (día 2)		0,184

#### Regeneración

Comenzamos a las 8.20 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE				6,98			0	0
MUESTRA 1	8.30	10	0,5	7,06	21,9	1,089473	0,065	272,43
MUESTRA 2	8.35	15	0,7	7,16	22,2	1,090826	0,124	512,05
MUESTRA 3	8.40	20	0,9	6,95	16,6	1,066057	0,673	3803,00
MUESTRA 4	8.45	25	1,1	6,97	15	1,059161	1,68	10574,41
MUESTRA 5	8.50	30	1,4	6,89	15,3	1,060448	4,45	27427,06
MUESTRA 6	8.55	35	1,6	7,06	16,3	1,064758	8,35	48111,40
MUESTRA 7	9.00	40	1,8	7,1	16,7	1,06649	9,9	55585,55

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.15 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.20	45	2,0	7,07	16,8	1,066924	11,275	62903,35
MUESTRA 2	9.35	60	2,7	6,99	14,3	1,056169	5,4	35753,97
MUESTRA 3	9.45	70	3,2	6,95	6,5	1,023822	1,38	20736,78
MUESTRA 4	10.10	95	4,3	7,2	1,3	1,003233	0,155	11884,65

*Enjuague rápido*

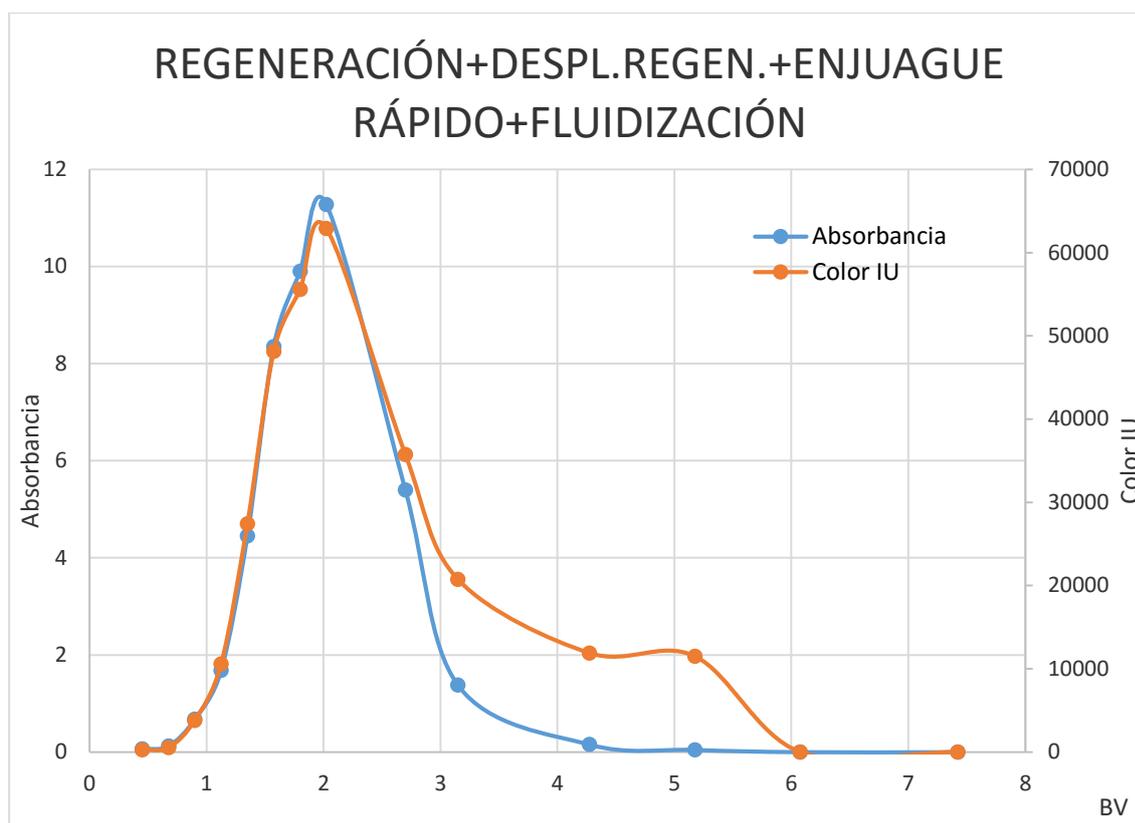
Comenzamos a las 10.15 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.35	115	5,2	6,86	0,4	0,999746	0,046	11502,92174
MUESTRA 2	10.55	135	6,1		0,2	0,998974	0	0
MUESTRA 3	11.25	165	7,4		0,1	0,998588	0	0

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.32 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.47	180	8,3	0,1	0,998588	0	0



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

Ciclo REG_40_SACARATO	
t(min)	Rend. Regeneración (%)
0	0,00
18	0,89
36	21,42
54	58,68
72	78,76
90	81,89
108	82,67
126	82,80
144	82,83
162	82,83
180	82,83

### Ciclo desplazamiento a pH 2 (DES\_Agua\_pH2)

#### Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.30 y paramos a las 14.30.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 9.00 y paramos a las 14.15.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	8.30				57,5	1,272009	0,722	987,14
ALIMENTACION (día 1)	11.30	180	9,3	7,1	57,5	1,272009	0,711	972,10
ALIMENTACIÓN (día 2)	9.00	360	18,6		57,5	1,272009	0,711	972,10

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
8.30 (día 1)	6,97	61,5	1,29252	0,12	150,96
11.30 (día 1)	7,19			0,157	
9.00 (día 2)				0,157	

#### Regeneración

Comenzamos a las 8.45 del día 3 del ciclo.

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE					16,5	1,065624	6,37	36228,60
MUESTRA 1	8.55	10	0,5	7,6	20	1,080976	0,059	272,90
MUESTRA 2	9.05	20	0,9	7,08	19,3	1,077874	2,01	9662,08
MUESTRA 3	9.10	25	1,1	6,9	16,7	1,06649	21,175	118891,32
MUESTRA 4	9.15	30	1,4	7,06	15,6	1,061738	27,6	166635,34
MUESTRA 5	9.20	35	1,6	7,12	16,1	1,063893	23,7	138364,45
MUESTRA 6	9.25	40	1,8	7,07	16,5	1,065624	19,25	109482,02

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.35 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.40	45	2,0	7,07	17,3	1,069099	12,575	67989,83
MUESTRA 2	9.55	60	2,7	7,06	16,7	1,06649	8,975	50391,95
MUESTRA 3	10.05	70	3,2	7,01	8,5	1,031945	1,31	14934,68

*Enjuague rápido*

Comenzamos a las 10.55 del día 3 del ciclo.

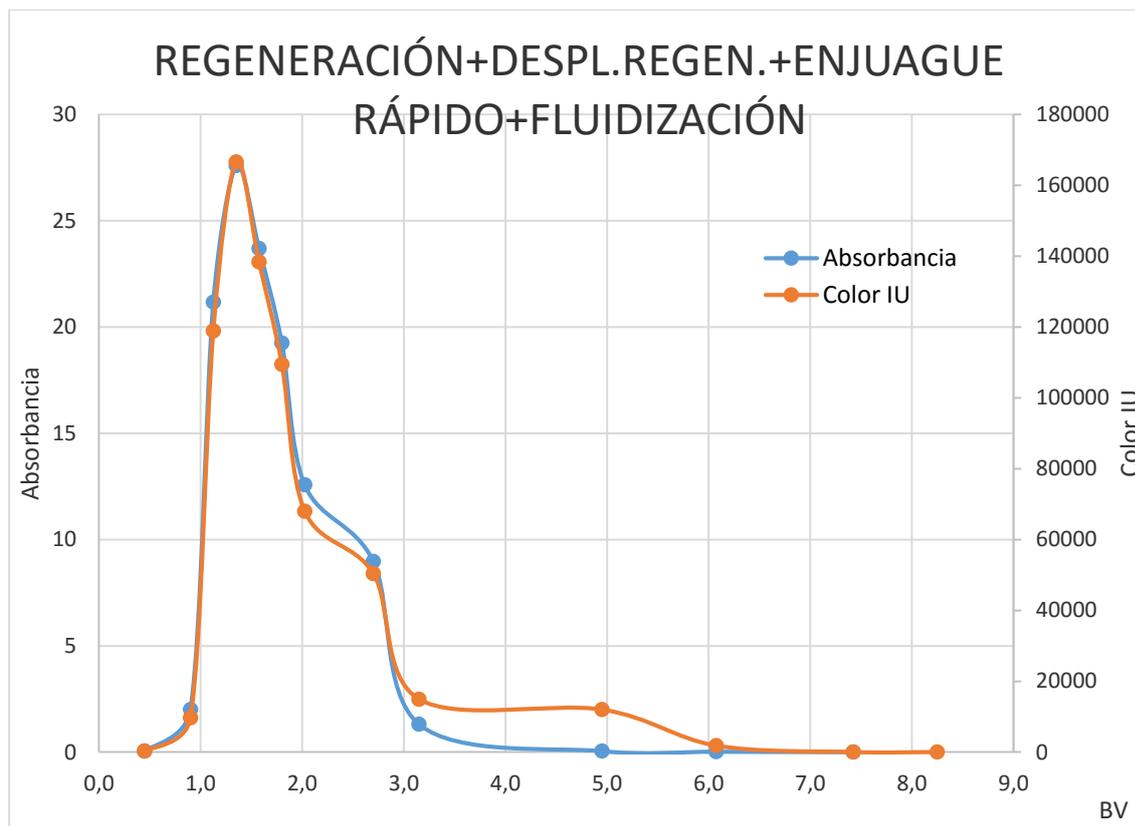
MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	11.10	110	5,0	6,78	0,4	0,999746	0,048	12003,05
MUESTRA 2	11.35	135	6,1	6,83	1,1	1,002456	0,02	1813,73
MUESTRA 3	12.05	165	7,4		0,3	0,99936	0	0,00

*Fluidización*

Comenzamos a las 12.15 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	12.30	180	8,3	0,1	0,998588	0	0

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>Ciclo desplazamiento a pH 2 (DES_Agua_pH2)</b>	
<b>t(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
21,5	0,00
25,6	7,39
29,7	24,55
33,8	42,91
37,9	58,43
42	69,63
46,1	76,57
50,2	81,44
54,3	85,57
58,4	88,96
62,5	90,44

### Ciclo desplazamiento con NaCl a pH 2 (DES\_NaCl\_pH2)

#### Decoloración

El primer día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 14.20.

El segundo día de decoloración comenzamos a las 8.20 y paramos a las 13.13.

*Características alimentaciones utilizadas:*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
ALIMENTACION (día 1)	8.20				56,5	1,266236	0,737	1030,16
ALIMENTACION (día 1)	13.20	300	15,5	7,21	56,5	1,266236	0,713	996,61
ALIMENTACIÓN (día 2)	8.20	360	18,6		56,5	1,266236	0,713	996,61

*Características muestras acumulados de decoloración:*

MUESTRA	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
8.20 (día 1)	7,07	61,5	1,29549	0,147	184,51
13.20 (día 1)		57	1,269118	0,125	172,80
8.20 (día 2)	6,85	57	1,269118	0,125	172,80

#### Regeneración

Comenzamos a las 8.25 del día 3 del ciclo

*Muestras puntuales regeneración*

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
REGENERANTE				7,04	11,9	1,046024	3,72	29885,07
MUESTRA 1	8.35	10	0,5	6,7	14,2	1,055743	0,037	246,81
MUESTRA 2	8.40	15	0,7	7,3	12,6	1,048965	0,695	5258,40
MUESTRA 3	8.45	20	0,9	7,08	10,9	1,041847	6,5	57237,80
MUESTRA 4	8.50	25	1,1	7,12	12,3	1,047702	21,5	166838,23
MUESTRA 5	8.55	30	1,4	7,04	11,5	1,04435	25,5	212322,62
MUESTRA 6	9.00	35	1,6	6,9	12,4	1,048123	19,25	148114,23
MUESTRA 7	9.05	40	1,8	7,11	11,9	1,046024	11,25	90378,25

ANEXO II.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN EN LA EFICACIA DE LIBERACIÓN DE COLORANTES

*Desplazamiento regenerante*

Comenzamos a las 9.15 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	9.20	45	2,0	7,03	11,8	1,045605	8,125	65852,72
MUESTRA 2	9.36	61	2,7	7,01	8,9	1,033584	2,21	24024,62
MUESTRA 3	9.45	70	3,2	6,97	6	1,021809	0,852	13896,92
MUESTRA 4	10.10	95	4,3	6,81	4	1,013829	0,316	7792,24

*Enjuague rápido*

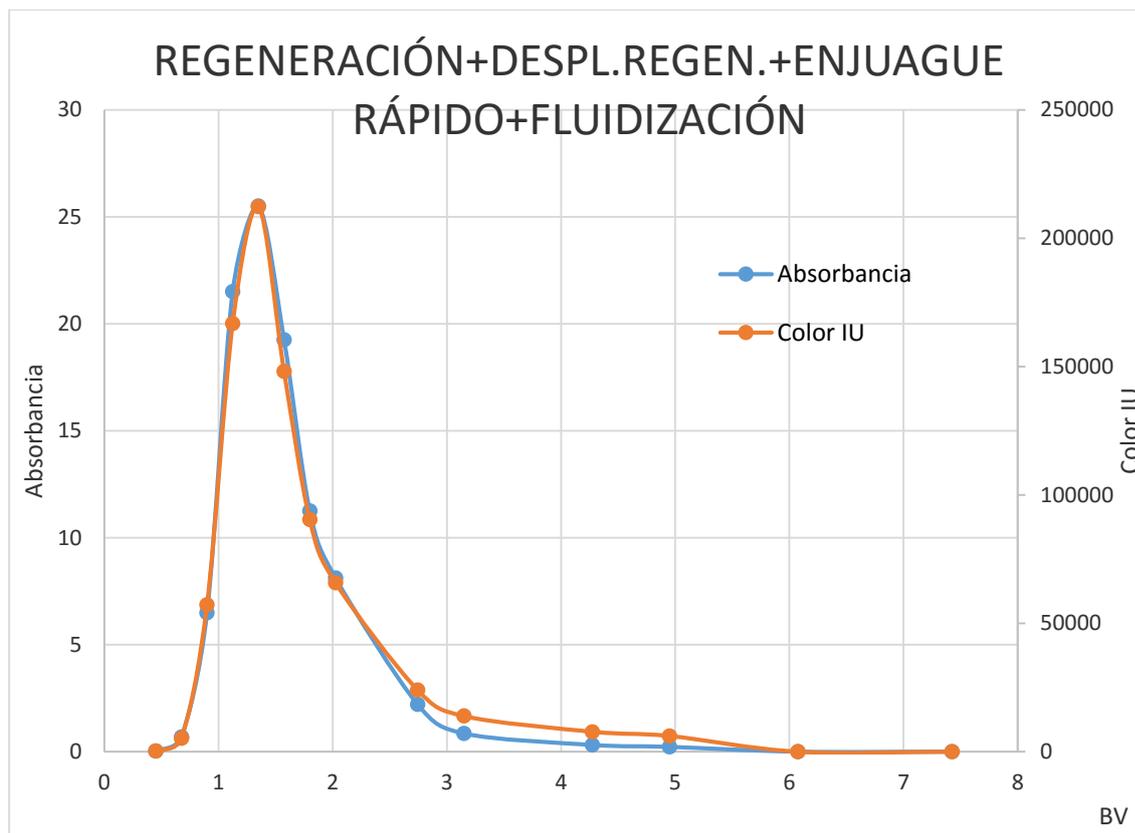
Comenzamos a las 10.20 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	pH <sub>ajustado</sub>	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	10.35	110	5,0	7,06	3,6	1,012246	0,224	6146,95
MUESTRA 2	11.00	135	6,1		0,4	0,999746	0	0,00
MUESTRA 3	11.30	165	7,4		0,1	0,998588	0	0,00

*Fluidización*

Comenzamos a las 11.45 del día 3 del ciclo.

MUESTRA	HORA	t (min)	BV	Brix <sub>ajustado</sub> (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Absorbancia	Color IU
MUESTRA 1	12.00	180	8,3	0,1	0,998588	0	0



*Rendimiento en el proceso de regeneración*

<b>Ciclo desplazamiento con NaCl a pH 2 (DES_NaCl_pH2)</b>	
<b>t(min)</b>	<b>Rend. Regeneración (%)</b>
18,3	0,00
22,1	3,82
25,9	15,85
29,7	33,44
33,6	50,47
37,4	63,10
41,2	70,83
45,0	75,46
48,9	78,56
52,7	80,38
56,5	80,97



# **ANEXO III. CÓDIGOS DESARROLLADOS EN MATLAB**



**CÓDIGO DESARROLLADO EN MATLAB PARA RESOLVER EL MODELO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN**

```

function modeladslin
global ui epsilon k a b cent pho
ui=3.79;
epsilon=0.26;
k=290.81;
a =1505.66;
b=-169.06;
cent=0.6;
pho=1060;

m = 0;
r=50;
s=50;
L=0.3183;
z = linspace(0,L,r);
t = linspace(0,1000,s);

sol = pdepe(m,@modelopde,@modeloic,@modelobc,z,t);
u1 = sol(:,:,1);
u2 = sol(:,:,2);

figure
surf(z,t,u1)
title('C(z,t)')
xlabel('Distance z(m)')
ylabel('Time t(h)')
zlabel('c(mmol/L)')

figure
surf(z,t,u2)
title('C*(z,t)')
xlabel('Distance z(m)')
ylabel('Time t(h)')

```

```
zlabel('c(mmol/L)')

csalida=u1(:,r);
figure
plot(t,csalida)
title('csalida(t)')
xlabel('Time t(h)')
ylabel('csalida(mmol/L)')

cfinal=u1(s,:);
figure
plot(z,cfinal)
title('cfinal(z)')
xlabel('Distance z(m)')
ylabel('c(mmol/L)')

ceqfinal=u2(s,:);
figure
plot(z,ceqfinal)
title('c*final(z)')
xlabel('Distance z(m)')
ylabel('c*(mmol/L)')

q=(a*u2+b)/pho;

qfinal=q(s,:);
figure
plot(z,qfinal)
title('qfinal(z)')
xlabel('Distance z(m)')
ylabel('q(mmol/g)')

return
end
```

```
function [c,f,s] = modelopde(x,t,u,DuDx)
```

```
global ui epsilon k a
```

```
c = [1;(1-epsilon)/epsilon];
```

```
f = [0;0];
```

```
aux1=(-(u(1)+u(2))*k)-ui*DuDx(1);
```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k*(1/a);
```

```
s =[aux1;aux2];
```

```
return
```

```
end
```

```
function u0 = modeloic(x)
```

```
u0 = [0;0];
```

```
return
```

```
end
```

```
function [pl,ql,pr,qr] = modelobc(xl,ul,xr,ur,t)
```

```
global cent
```

```
pl = [ul(1)-cent;ul(2)-cent];
```

```
ql = [0; 0];
```

```
pr = [0;0];
```

```
qr = [1;1];
```

```
return
```

```
end
```

### **CÓDIGO DESARROLLADO EN MATLAB PARA ESTUDIAR LA INFLUENCIA DE VARIACIONES DEL CAUDAL EN LA CURVA DE RUPTURA DE ADSORCIÓN**

```
function adslin
```

```
global ui ui2 ui3 epsilon k k2 k3 a b cent
```

```
ui=1.82;
```

```
ui2=3.79;
```

```
ui3=7.28;
```

```
epsilon=0.26;
```

```

k=227.82;
k2=290.81;
k3=361.64;
a = 1505.66;
b=-169.06;
cent=0.6;

m = 0;
r=50;
s=50;
L=0.3183;
z = linspace(0,L,r);
t = linspace(0,1000,s);

sol1 = pdepe(m,@modelopde,@modeloic,@modelobc,z,t);
u1 = sol1(:,:,1);
u2 = sol1(:,:,2);

sol2 = pdepe(m,@modelopde2,@modeloic,@modelobc,z,t);
u3 = sol2(:,:,1);
u4 = sol2(:,:,2);

sol3 = pdepe(m,@modelopde3,@modeloic,@modelobc,z,t);
u5 = sol3(:,:,1);
u6 = sol3(:,:,2);

csalida=u1(:,r);
csalida2=u3(:,r);
csalida3=u5(:,r);
figure
plot(t,csalida,'-',t,csalida2,'-',t,csalida3)
title('csalida(t)')
xlabel('Time t(h)')
ylabel('csalida(mmol/L)')
legend('ui=1.82','ui=3.79','ui=7.28')

```

```
return
```

```
end
```

```
function [c,f,s] = modelopde(x,t,u,DuDx)
```

```
global ui epsilon k a
```

```
c = [1;(1-epsilon)/epsilon];
```

```
f = [0;0];
```

```
aux1=(-(u(1)+u(2))*k)-ui*DuDx(1);
```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k*(1/a);
```

```
s =[aux1;aux2];
```

```
return
```

```
end
```

```
function [c,f,s] = modelopde2(x,t,u,DuDx)
```

```
global ui2 epsilon k2 a
```

```
c = [1;(1-epsilon)/epsilon];
```

```
f = [0;0];
```

```
aux1=(-(u(1)+u(2))*k2)-ui2*DuDx(1);
```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k2*(1/a);
```

```
s =[aux1;aux2];
```

```
return
```

```
end
```

```
function [c,f,s] = modelopde3(x,t,u,DuDx)
```

```
global ui3 epsilon k3 a
```

```
c = [1;(1-epsilon)/epsilon];
```

```
f = [0;0];
```

```
aux1=(-(u(1)+u(2))*k3)-ui3*DuDx(1);
```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k3*(1/a);
```

```
s =[aux1;aux2];
```

```
return
```

```
end
```

```
function u0 = modeloic(x)
```

```
u0 = [0;0];
```

```
return
```

```
end
```

```
function [pl,ql,pr,qr] = modelobc(xl,ul,xr,ur,t)
```

```
global cent
```

```
pl = [ul(1)-cent;ul(2)-cent];
```

```
ql = [0; 0];
```

```
pr = [0;0];
```

```
qr = [1;1];
```

```
return
```

```
end
```

### **CÓDIGO DESARROLLADO EN MATLAB PARA ESTUDIAR LA INFLUENCIA DE VARIACIONES DE LA LONGITUD DEL LECHO EN LA CURVA DE RUPTURA DE ADSORCIÓN**

```
function adslinlenght
```

```
global ui epsilon k a b cent
```

```
ui=3.79;
```

```
epsilon=0.26;
```

```
k=290.81;
```

```
a = 1505.66;
```

```
b=-169.06;
```

```
cent=0.6;
```

```
m = 0;
```

```
r=50;
```

```
s=50;
```

```
L1=0.25;
```

```
L2=0.3183;
```

```
L3=0.5;
```

```

z1 = linspace(0,L1,r);
z2 = linspace(0,L2,r);
z3 = linspace(0,L3,r);
t = linspace(0,1000,s);

sol = pdepe(m,@modelopde,@modeloic,@modelobc,z1,t);
u1 = sol(:,:,1);
u2 = sol(:,:,2);

sol2 = pdepe(m,@modelopde,@modeloic,@modelobc,z2,t);
u3 = sol2(:,:,1);
u4 = sol2(:,:,2);

sol3 = pdepe(m,@modelopde,@modeloic,@modelobc,z3,t);
u5 = sol3(:,:,1);
u6 = sol3(:,:,2);

csalida=u1(:,r);
csalida2=u3(:,r);
csalida3=u5(:,r);
figure
plot(t,csalida,'-',t,csalida2,'-',t,csalida3)
title('csalida(t)')
xlabel('Time t(h)')
ylabel('csalida(mmol/L)')
legend('L=0.25','L=0.3183','L=0.5')

return
end

function [c,f,s] = modelopde(x,t,u,DuDx)
global ui epsilon k a
c = [1;(1-epsilon)/epsilon];
f = [0;0];
aux1=((-u(1)+u(2))*k)-ui*DuDx(1);

```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k*(1/a);
s =[aux1;aux2];
```

```
return
end
```

```
function u0 = modeloic(x)
u0 = [0;0];
```

```
return
end
```

```
function [pl,ql,pr,qr] = modelobc(xl,ul,xr,ur,t)
```

```
global cent
pl = [ul(1)-cent;ul(2)-cent];
ql = [0; 0];
pr = [0;0];
qr = [1;1];
```

```
return
end
```

### **CÓDIGO DESARROLLADO EN MATLAB PARA ESTUDIAR LA INFLUENCIA DE VARIACIONES DE LA POROSIDAD DEL LECHO EN LA CURVA DE RUPTURA DE ADSORCIÓN**

```
function adslinesilon
global ui ui2 ui3 epsilon epsilon2 epsilon3 k k2 k3 a b cent
ui=4.97;
ui2=3.79;
ui3=3.31;
epsilon=0.2;
epsilon2=0.26;
epsilon3=0.3;
k=500.06;
k2=290.81;
k3=222.25;
```

```

a = 1505.66;
b=-169.06;
cent=0.6;

m = 0;
r=50;
s=50;
L=0.3183;
z = linspace(0,L,r);
t = linspace(0,1000,s);

sol = pdepe(m,@modelopde,@modeloic,@modelobc,z,t);
u1 = sol(:,:,1);
u2 = sol(:,:,2);

sol2 = pdepe(m,@modelopde2,@modeloic,@modelobc,z,t);
u3 = sol2(:,:,1);
u4 = sol2(:,:,2);

sol3 = pdepe(m,@modelopde3,@modeloic,@modelobc,z,t);
u5 = sol3(:,:,1);
u6 = sol3(:,:,2);

csalida=u1(:,r);
csalida2=u3(:,r);
csalida3=u5(:,r);
figure
plot(t,csalida,'-',t,csalida2,'-',t,csalida3)
title('csalida(t)')
xlabel('Time t(h)')
ylabel('csalida(mmol/L)')
legend('epsilon=0.2','epsilon=0.26','epsilon=0.3')

return
end

```

```
function [c,f,s] = modelopde(x,t,u,DuDx)
```

```
global ui epsilon k a
```

```
c = [1;(1-epsilon)/epsilon];
```

```
f = [0;0];
```

```
aux1=(-(u(1)+u(2))*k)-ui*DuDx(1);
```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k*(1/a);
```

```
s =[aux1;aux2];
```

```
return
```

```
end
```

```
function [c,f,s] = modelopde2(x,t,u,DuDx)
```

```
global ui2 epsilon2 k2 a
```

```
c = [1;(1-epsilon2)/epsilon2];
```

```
f = [0;0];
```

```
aux1=(-(u(1)+u(2))*k2)-ui2*DuDx(1);
```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k2*(1/a);
```

```
s =[aux1;aux2];
```

```
return
```

```
end
```

```
function [c,f,s] = modelopde3(x,t,u,DuDx)
```

```
global ui3 epsilon3 k3 a
```

```
c = [1;(1-epsilon3)/epsilon3];
```

```
f = [0;0];
```

```
aux1=(-(u(1)+u(2))*k3)-ui3*DuDx(1);
```

```
aux2=(u(1)-u(2))*k3*(1/a);
```

```
s =[aux1;aux2];
```

```
return
```

```
end
```

```
function u0 = modeloic(x)
```

```
u0 = [0;0];
```

```
return
```

```
end
```

```
function [pl,ql,pr,qr] = modelobc(xl,ul,xr,ur,t)
```

```
global cent
```

```
pl = [ul(1)-cent;ul(2)-cent];
```

```
ql = [0; 0];
```

```
pr = [0;0];
```

```
qr = [1;1];
```

```
return
```

```
end
```