

PRIMERA REUNIÓN DE EXPERTOS EN **TECNOLOGÍAS DE FLUIDOS COMPRIMIDOS**

MADRID

**del 12 al 14 de Noviembre de 2003
(NOVOTEL. Campo de las Naciones)**

Volumen II

Organiza:



www.icmab.es/flucomp

Con el soporte de:



primera reunión de expertos en
tecnologías de

FLUIDOS COMPRESIMIDOS

Madrid del 12 al 14 de noviembre 2003

COMUNICACIONES ORALES

FLUCOMP 2003

COMUNICACIONES ORALES

ADVANCES IN CRITICAL FLUID-BASED TECHNOLOGY. NEW AND REVITALIZED APPLICATIONS	
Jerry W. King.....	1
APLICACIONES DE LA EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS A LA QUÍMICA AMBIENTAL	
Josep Maria Bayona	2
UTILIZACIÓN DE FLUIDOS COMPRIMIDOS EN LA UNIVERSIDAD DE BURGOS	
Sagrario Beltrán	3
SÍNTESIS Y PROCESADO DE POLÍMEROS EN MEDIOS SUPERCRÍTICOS	
Julio San Román.....	4
DETERMINACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y DE TRANSPORTE CON FLUIDOS SUPERCRITICOS	
Julio L.Bueno de las Heras	5
PROPIEDADES, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE LOS AEROGEL	
Anna Roig	6
LA INVESTIGACIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EN LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID	
Guillermo Reglero	7
APLICACIONES DE LOS FLUIDOS SUPERCRITICOS DESARROLLADAS POR EL GRUPO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA.	
A. Berna.	8
MODELADO MOLECULAR APLICADO A LAS PROPIEDADES DE EQUILIBRIO Y TRANSPORTE DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	
Lourdes F. Vega	9
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: PROCESOS BASADOS EN UNA TECNOLOGÍA LIMPIA	
E. García-Verdugo	10
APLICACIÓN DEL CO-SC EN: VALORIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS AGROALIMENTARIOS Y APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES.	
Garay.I	11
PROCESOS DE INTERÉS INDUSTRIAL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS	
Gabriel Ovejero Escudero.....	12
TRATAMIENTO DE ENVASES DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS	
Dolors Salvatierra.	13
GRUPO DE TERMODINAMICA APLICADA Y SUPERFICIES (GATHERS)	
J. S. Urieta	14
ÁREAS DE INTERÉS INDUSTRIAL EN LA I+D DE PROCESOS CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	
Martínez, J.L.	15
PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS EN MEDIOS DE CO SUPERCRÍTICO	
Concepción Domingo.....	16
GRUPO 'ANÁLISIS Y DISEÑO DE PROCESOS CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS'	
Enrique José Martínez de la Ossa Fernández	17
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: APLICACIONES EN CATÁLISIS Y MICROELECTRÓNICA	
Albertina Cabañas	18
PROCESOS BIOCATALÍTICOS EN SISTEMAS BIFÁSICOS LÍQUIDO IÓNICO/DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICOS	
J.L.Iborra	19



LABORATORIO DE ALTA PRESION-ALTA TEMPERATURA CM-ICMAB (MATGAS) Joaquim Torres i Sanglas	20
INVESTIGACIÓN DEL GRUPO PROCESOS DE INGENIERÍA A ALTA PRESIÓN. UNIVERSIDAD DE VALLADOLID María José Cocero.....	21
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS DE AINIA, CENTRO TECNOLÓGICO J. García-Reverter.	22
GRUPO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA I. Gracia.....	23
EXTRACCIÓN Y FRACCIONAMIENTO CON FLUIDOS SUB- Y SUPERCRÍTICOS DE COMPUESTOS CON PROPIEDADES FUNCIONALES DE INTERÉS ALIMENTARIO Elena Ibañez	24
UNA REFLEXIÓN SOBRE LA IMPORTANCIA DE LAS CONEXIONES EN LOS SISTEMAS DE FLUIDOS COMPRIMIDOS Jordi Villanueva Prades	25
SIMULACIÓN POR ORDENADOR DE FLUIDOS MOLECULARES Luis G. MacDowell	26
QUINCE AÑOS DE INVESTIGACION EN FLUIDOS SUPERCRITICOS F.Recasens.....	27
RECUPERACIÓN DE ACEITES USADOS MEDIANTE EXTRACCIÓN SUB Y SUPERCRÍTICA J. Rincón	28
REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS EN DIÓXIDO DE CARBONO EN ESTADO SUPERCRÍTICO. Francisco J. Montilla.	29
PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y DE TRANSPORTE DE REFRIGERANTES, LUBRICANTES Y SUS MEZCLAS EN AMPLIOS RANGOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA J. Fernández	30
APLICACIÓN DEL AGUA Y OTROS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EN EL CAMPO DE LA ADSORCIÓN Y DEL CARBÓN ACTIVADO Salvador F.....	31
OBTENCIÓN Y PROCESADO DE MATERIALES MOLECULARES EN DISOLUCIONES EXPANDIDAS CON CO N. Ventosa	32
PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DEL AGUA LÍQUIDA Y DEL HIELO I EN ALTAS PRESIONES Pedro Sanz	33



ADVANCES IN CRITICAL FLUID-BASED TECHNOLOGY. NEW AND REVITALIZED APPLICATIONS

Jerry W. King

Supercritical Fluid Facility, Los Alamos National Laboratory, Chemistry Division, C-ACT Group, P.O. Box 1663, Mail Stop E-537, Los Alamos, NM 87545, USA, Tel: (505)-667-7673, Fax: (505)-6676561, E-Mail: kingjw@lanl.gov

Critical fluid technology, embracing the use of compressed fluids such as carbon dioxide, water, and organic solvents (as modifiers or reactants) in their sub- and/or super-critical phases, has seen extensive research and application over the past thirty years. The outcome of this effort has been over fifty industrial processing plants as well as a plethora of products - largely focused in the natural products and food areas. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) became a key vector in the green and sustainable technology platforms of the early 1990s and continues to find new niches, as will be documented in this plenary lecture.

Current trends in critical fluid technology reflect both new and previously studied applications. No better example of this is the continued use of SC-CO₂ for the extraction and fractionation of naturally-derived matrices, the source of many nutraceutical or herbal ingredients for the functional-health food market. This has resulted in the development of commercial products by applying previously studied SFE methods. This application of new-old methodology has resulted in extracts/products such as saw tooth palmetto berry, lutein esters, propolis, chamomile, DHA-enriched extracts, and black currant or evening primrose oils, to name a few. The addition of sub-critical water processing, coupled with SC-CO₂, provides an all "green" sequential processing scheme, as will be illustrated with the fractionation of flavanoids from grapes or berries and the medicinal ingredients in St. John's Wort. Subcritical water can also be used as a reaction medium, analytical reagent, and for the fractionation of citrus/essential oils. These areas of application suggest that an expanded role for critical fluids is possible by coupling extraction-fractionation-reaction processing, as was uniquely demonstrated in Spain several years ago.

Application of the various particle formation processes conducted in the presence of critical fluid media, such as: CPF, SAS, DELOS, RESS, PGSS, and GAS, can be used to produce particles of small and uniform distribution, having unique morphologies, that facilitate rapid dissolution or sustained release of many drugs, explosives, as well as food ingredients. The mass transport properties of liquid/ SC-CO₂ are finding increased use for accelerating chemical reactions, curing cements, and to remove photoresists from silicon wafers used in the microelectronics industry. These applications will be cited along with research at Los Alamos on the use compressed CO₂ for cleaning fabrics, metal or plastic parts, and in assisting milling and fabrication operations applications. In concluding, a prospectus will be offered on the potential role that environmentally-benign compressed fluids can play in sustainable technology for developing countries and/or underdeveloped regions, including several examples worldwide.



APLICACIONES DE LA EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS A LA QUÍMICA AMBIENTAL

Josep Maria Bayona

Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (IIQAB-CSIC)

C/ Jordi Girona, 1. 08034-Barcelona

En esta presentación se expondrán las líneas de investigación desarrolladas por el grupo durante los últimos 10 años, así como algunos de los resultados más relevantes. La presentación se centrará en el desarrollo metodológico y la aplicación de las metodologías desarrolladas para la determinación de contaminantes orgánicos y organometálicos en diversas matrices ambientales (agua, suelos, sedimentos y biota), así como su validación.

Además se presentará un estudio realizado en colaboración con el departamento de Tecnología de Tensioactivos del IIQAB, en el que se evalúa la factibilidad de la extracción de la lanolina a partir de lana cruda con dióxido de carbono supercrítico a escala analítica como alternativa al método de lavado convencional. La versalidad de los equipos analíticos utilizados permiten seleccionar el modificador y optimizar las condiciones extractivas de una forma rápida y efectiva, paso previo a la experimentación en planta piloto.

UTILIZACIÓN DE FLUIDOS COMPRIMIDOS EN LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

Sagrario Beltrán, Orlando Ganado, Eva María Vaquero y Ruth Murga

*Area de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Burgos. Plaza Misael Bañuelos s/n.
09001 Burgos.*

En la UBU se comenzó a trabajar con fluidos comprimidos en 1997. El primer proyecto que se desarrolló consistió en el estudio de las posibilidades de extraer los compuestos fenólicos contenidos en la semilla de uva con dióxido de carbono comprimido. Este estudio se realizó con un equipo de extracción analítico. Los resultados mostraron que, sin adición de cosolventes, solo algunos fenoles sencillos eran susceptibles de ser extraídos con dióxido de carbono comprimido ya que la mayor parte de los fenoles complejos presentan solubilidades muy bajas en este disolvente haciendo necesaria la utilización de cosolventes para obtener rendimientos apropiados.¹ Dentro de este mismo proyecto se determinó experimentalmente la solubilidad de algunos de estos compuestos fenólicos con un equipo dinámico analítico.^{2,3} Por último se estudió la posibilidad de coextraer los compuestos fenólicos de interés con el aceite de semilla de uva.

Con el fin de poder realizar estudios en planta piloto y obtener resultados susceptibles de ser extrapolados a escala industrial se procedió a la construcción de una planta piloto con un extractor de 2 L y especificaciones máximas 650 bar y 200 °C. Esta planta ha permitido al grupo de investigación que trabaja con fluidos comprimidos en la UBU abordar estudios en colaboración con algunas empresas como DaimlerChrysler para la limpieza de piezas metálicas o Campofrío Alimentación S. A. sobre desengrasado de piel de cerdo para la obtención de proteína no desnaturalizada, proyecto que se encuentra en desarrollo en la actualidad.

1. R. Murga, R. Ruiz, S. Beltrán y J. L. Cabezas. Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 8, 3408-3412.
2. R. Murga, M.T. Sanz, S. Beltrán, y J.L. Cabezas. Solubility of some phenolic compounds contained in grape seeds, in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, **2002**, 23, 113-121
3. R. Murga, M.T. Sanz, S. Beltrán, y J.L. Cabezas. Solubility of three hydroxycinnamic acids in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, **2003**, 27, 239-245.

SÍNTESIS Y PROCESADO DE POLÍMEROS EN MEDIOS SUPERCRÍTICOS

Julio San Román¹, Alejandra Fanovich², Julio Fraile², Carlos Elvira¹, Concepción Domingo²

¹*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid*

²*Instituto Ciencia de Materiales de Barcelona, CSIC, Campus de la UAB, 08193 Bellaterra*

Una de las ramas más importantes en el desarrollo de la tecnología supercrítica está dirigida hacia el procesado de polímeros. Estos procesos se verán simplificados en gran medida si la precipitación de los polímeros se realiza en el mismo medio, dando lugar así a un proceso integrado. Los fluidos supercríticos son medios con un gran potencial para su utilización como vías de síntesis de polímeros, debido a su gran capacidad para homogeneizar mezclas de reacción, sus óptimas propiedades de transferencia de masa, la alta difusividad y la facilidad en el control de la separación final de los productos. El aumento de la viscosidad de las disoluciones que se forman a medida que transcurre la reacción de precipitación es el obstáculo mayor para la preparación de polímeros con alto peso molecular. El efecto plasticizante del CO₂ permite obtener polímeros con altos pesos moleculares.

La mayoría de polímeros son insolubles en CO₂ supercrítico, aunque los monómeros constituyentes muestren una gran solubilidad en este fluido. En nuestro grupo de trabajo estamos estudiando principalmente los procesos de polimerización en dispersión en medios de CO₂ comprimido. En esta reacción, a la mezcla homogénea inicial de CO₂, monómero e iniciador, se le ha de añadir un tensioactivo para evitar la coagulación o aglomeración de las partículas insolubles de polímero que se van formando. A parte de algunas siliconas y fluoropolímeros, no se han descrito otros tensioactivos efectivos en medios de CO₂ supercrítico. El principal objetivo de esta línea de trabajo es el desarrollo de tensioactivos baratos y biocompatibles basados en carbón, hidrógeno y oxígeno combinando grupos que impartan solubilidad en CO₂, tales como el carbonilo. Debido a la baja constante dieléctrica del CO₂ supercrítico, los tensioactivos diseñados están basados en estabilización estérica mas que en electrostática. La adsorción de CO₂ dentro de los polímeros en formación produce el hinchamiento del material y, de esta forma, el CO₂ se convierte en un agente porogénico. Esta propiedad se está analizando con el propósito de avanzar en el campo de la ingeniería de tejidos y en el diseño de membranas porosas biocompatibles.

DETERMINACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y DE TRANSPORTE CON FLUIDOS SUPERCRITICOS

Julio L. Bueno de las Heras, Ignacio Medina Castaño, Cosuelo Pizarro García, Octavio Suárez Iglesias

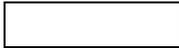
Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Oviedo

Manteniendo objetivos de una línea de investigación clásica, actualmente nos ocupamos en la consecución de los objetivos de un proyecto financiado por el plan Nacional de Investigación, concernientes a la determinación de condiciones de equilibrio de solubilidad y variabilidad de la difusividad molecular de solutos de interés en el seno de fluidos supercríticos.

La técnica utilizada es la cromatografía con fluidos a altas presiones, CO₂ en la práctica totalidad de nuestros experimentos, habiendo utilizado versiones someramente modificadas de equipos comerciales, encontrándose operativo actualmente un cromatógrafo Hewlett Packard G1205A con detector de UV (MWD). En la experimentación dirigida a la determinación de solubilidades el cromatógrafo se utiliza primordialmente en su función detectora basada en tiempos de residencia, mientras que en la determinación de difusividades se utiliza la técnica de análisis del ensanchamiento del pico (CPBT de Taylor y Aris). Los estudios de solubilidades se encuentran en fase inicial, habiéndose ensayado hasta el momento diversos productos farmacéuticos, correlacionándose satisfactoriamente los datos de acuerdo con el modelo de Chrastil.

Los estudios de difusividades conciernen principalmente a completar una correlación generalizada propuesta por nuestro grupo en anteriores trabajos mediante la extensión de la correlación a la región de líquidos, inicialmente sólo apuntada, utilizando datos de autodifusividades en un amplio intervalo de coordenadas reducidas de los que algunas sustancias son compuestos polares con asociación, que presentan problemas añadidos. Abandonando la línea inicial de correlación se ha optado por utilizar como referencia de ajuste polinomios cúbicos truncados, limitando la generalización a dieciséis constantes presumiblemente universales, utilizando parámetros auxiliares para la discrepancia del PEC La correlación propuesta – aún sin etiquetar – se ha contrastado con cuatro ecuaciones recientemente aparecidas y no utilizadas anteriormente por nosotros, cuales son las de Ruckenstein y Liu, Liu, TLSM, DCO y ZLZWS, de diferente versatilidad y fortuna predictiva. Si bien nuestras desviaciones (en torno al 15-18 %) no puede decirse que sean las óptimas que esperamos en ulteriores ajustes, si se encuentran mucho más en el buen camino que la de los otros modelos, para los que dicha desviación supera el 40%.

Se ha trabajado también en la línea de correlación basada en *criterios morfológicos* iniciada muy rudimentaria hace unos años. El trabajo realizado en esta línea ofrece posibilidades estimulantes al disponer de un programa de cálculo de estructuras moleculares que sustituyen muy ventajosamente a las estimaciones geométricas llevadas a cabo manualmente, y cierran la perspectiva hacia técnicas de análisis de imagen claramente superadas por estos protocolos gráficos.



PROPIEDADES, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE LOS AEROGELÉS

*Mònica Benito, Lluís Casas, Martí Gich, Elies Molins, Magda Moner-Girona, Elisenda Rodríguez, Anna Roig**

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMAB-CSIC, Campus de la UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona)

** roig@icmab.es, www.icmab.es/dciqes/lcdrx/lcdrx_eng/lineas_archivos/linea_e_main.htm*

Los aerogeles fueron inventados por Kistler hace unos setenta años y se definen como aquellos geles que han sido secados en condiciones de temperatura y presión por encima del punto crítico del líquido que ocupa los poros del gel; siguiendo este procedimiento se consigue que el gel experimente una reducción mínima de volumen durante el proceso de secado. El sólido resultante es un material ultra ligero, con un alto grado de porosidad abierta (hasta un 98% de su volumen es aire) y un tamaño de poro de unos 100 nm. El material puede funcionalizarse haciéndolo útil para aplicaciones tan diversas como: catálisis heterogénea, materiales con baja constante dieléctrica, aislantes térmicos, captura de micro-meteoritos o sensores biomoleculares.

En la contribución se presentará en detalle el proceso sol-gel para la obtención de geles de sílice, las diversas alternativas de secado en condiciones supercríticas y las técnicas de caracterización más útiles para el estudio de estos materiales. También se expondrán diversos ejemplos de funcionalización de los aerogeles de sílice, ya sea modificando químicamente la superficie de los poros o sintetizando aerogeles nanocompuestos con propiedades magnéticas. Finalmente se detallará el proceso de obtención de micropartículas y capas delgadas de aerogel de sílice.

Agradecimientos. Esta investigación ha sido financiada por Carbuos Metálicos S.A. y el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2000-2016).

LA INVESTIGACIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EN LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Guillermo Reglero

Área de Tecnología de Alimentos. Universidad Autónoma de Madrid.

El grupo de Tecnología de Alimentos de la UAM trabaja desde hace varios años en distintas líneas de investigación relacionadas con el empleo de fluidos comprimidos, entre ellas se pueden destacar como prioritarias:

- Diseño y optimización de procesos de extracción de ingredientes alimentarios y de alimentos funcionales con fluidos supercríticos y/o subcríticos. El objetivo de esta línea de investigación es la obtención de ingredientes alimentarios a partir de fuentes naturales (aceite de oliva, plantas aromáticas, microalgas, etc.) y de residuos de la industria agroalimentaria (orujo de oliva, bagazo de manzana, etc.)
- Fraccionamiento y purificación de compuestos con actividad biológica o funcional mediante cromatografía supercrítica preparativa (prepSFC). Esta línea de investigación se dirige fundamentalmente hacia la purificación y el aislamiento de compuestos o grupos de compuestos con propiedades funcionales interesantes desde el punto de vista de su empleo en la elaboración de alimentos funcionales. Los trabajos que hemos desarrollado hasta el momento confirman a la posibilidad de obtener productos de gran pureza y con una elevada recuperación como, por ejemplo, escualeno de aceite de oliva lampante.

Para llevar a cabo estas investigaciones, el grupo cuenta con tres plantas piloto: una de extracción de sólidos, otra de extracción de líquidos (con columna en contracorriente) totalmente automatizadas y una tercera de cromatografía supercrítica preparativa.

**APLICACIONES DE LOS FLUIDOS SUPERCRTICOS
DESARROLLADAS POR EL GRUPO DE TECNOLOGÍA DE
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA.**

A. Berna, A. Cháfer y J. B. Montón.

Departamento de Ingeniería Química. Dr. Moliner, 50. 46100 Burjassot.

e-mail: Angel.Berna@uv.es

El trabajo de investigación realizado en el campo de los fluidos supercríticos se ha centrado principalmente en la aplicación de los mismos al aprovechamiento de subproductos de la industria alimentaria. Hasta el momento se han realizado estudios de solubilidad, modelización y simulación del proceso de extracción (EFSC), centrados en dos subproductos de gran importancia en la Comunidad Valenciana: la piel de naranja y el hollejo de la uva.

En cuanto a la piel de la naranja, se ha medido la solubilidad de los sistemas binarios y ternario compuestos por el limoneno, linalol (ambos componentes clave del aceite esencial de la piel de la naranja) y el CO₂; se ha realizado la modelización correspondiente, utilizando ecuaciones de estado y modelos de contribución de grupos; y por último se desarrolló la simulación del proceso de deterpenación del aceite esencial de la piel de la naranja con CO₂ supercrítico haciendo uso de los datos experimentales del equilibrio obtenidos anteriormente.

El estudio realizado sobre el hollejo de la uva, comprende la determinación de las solubilidades de los sistemas polifenol – etanol – CO₂. Los polifenoles estudiados fueron el resveratrol, catequina, epicatequina y quercetina. Estos compuestos son los principales responsables de la actividad anticancerígena observada en la uva y el vino. Por otro lado, el etanol actúa en estos sistemas como cosolvente, ya que la solubilidad de los polifenoles en CO₂ es muy baja. Asimismo, el estudio realizado para los sistemas polifenoles – etanol – CO₂, se aplicó a la extracción de resveratrol en el hollejo de diferentes variedades de uva.

Se ha colaborado de forma continua con otros grupos de investigación que trabajan asimismo con fluidos supercríticos. Por una parte, con el grupo de investigación en fluidos supercríticos del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia en la medida de solubilidades y extracción del hollejo. Con el Grupo de Tecnología de los Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia y el Departamento de Procesos del Instituto Tecnológico Agroalimentario (AINIA) se ha participado en proyectos de investigación en colaboración sobre EFSC (modelización, cambio de escala, aplicación de ultrasonidos, etc).



MODELADO MOLECULAR APLICADO A LAS PROPIEDADES DE EQUILIBRIO Y TRANSPORTE DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Lourdes F. Vega

*Molecular Simulation Group. Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Campus de la UAB, 08193 Bellaterra*

En esta presentación se expondrán brevemente las líneas de investigación en curso del grupo de Simulación Molecular del ICMAB-CSIC, cuyo interés se centra en la aplicación del modelado molecular a sistemas de interés industrial. La metodología seguida son tanto teorías basadas en la mecánica estadística, como simulación molecular. El grupo trabaja en dos líneas prioritarias, el desarrollo de ecuaciones de estado de alto poder predictivo, y el diseño y modelado de materiales para aplicaciones específicas. La ventaja de usar técnicas basadas en la mecánica estadística es que los parámetros de los modelos son pocos, con sentido físico (tamaño y forma de la molécula, energía de interacción, etc), lo que les confiere un alto poder predictivo.

De interés particular para esta reunión es el desarrollo y aplicación de una ecuación de estado con base molecular, aplicada a fluidos complejos, incluyendo la región crítica y de altas presiones. Se trata de la ecuación soft-SAFT, en la que hemos venido trabajando en los últimos años. Se esbozará la potencialidad de la ecuación así sus aplicaciones en el campo de mezclas de fluidos supercríticos. Así mismo se hablará del papel de la simulación molecular para el cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte de fluidos supercríticos.

FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: PROCESOS BASADOS EN UNA TECNOLOGÍA LIMPIA

E. García-Verdugo, M. Poliakoff

School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD, ENGLAND,

Universidad Jaume I, Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Castellón, España.

E-mail: egverdugo@nottingham.ac.uk; egverdugo@mail.uji.es

El objetivo principal de nuestro proyecto es crear los conocimientos y las tecnologías necesarias para desarrollar nuevos procesos productivos basados en reacciones orgánicas respetuosos con el medioambiente. Entendiendo como tales aquellos procesos que implican:

- minimización y valorización de vertidos y residuos en origen (sustitución de sustancia tóxicas, p. ej.: solventes),
- elevada eficiencia química (alta selectividad y rendimientos, procesos catalíticos).
- viabilidad económica (diseño del proceso: ahorro y recuperación de energía, diseño de reactores, reciclaje y recuperación de sustratos y catalizadores, etc.)

Se propone el empleo de fluidos supercríticos (FSC) como una tecnología limpia para llevar a cabo diferentes procesos químicos basados en orgánicas. Y en particular, el uso de etanol supercrítico (scEtOH). Las propiedades del scEtOH como solvente pueden modularse fácilmente con la P y T. Creemos que estas propiedades modulables ofrecen posibilidades únicas para incrementar y mejorar la selectividad, la velocidad de la reacción y facilitar la separación de los productos por simple ajuste de la P y la T exhibiendo un gran potencial como solvente limpio para diferentes síntesis orgánicas.

En esta comunicación oral se presentarán los trabajos llevados a cabo por el ponente en la Universidad de Nottingham y las líneas maestras del programa de investigación a desarrollar en grupo de investigación del Profesor Santiago V. Luis en la *Universitat Jaume I - Unidad Asociada de Materiales Orgánicos Avanzados (CSIC)*.

APLICACIÓN DEL CO₂-SC EN: VALORIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS AGROALIMENTARIOS Y APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES.

Berganza.J., Brettes. P., Salas. O., Susaeta. I., Garay.I

GAIKER. Parque Tecnológico, Edif. 202. 48170 Zamudio (Bizkaia) España

Desde hace varios años la preocupación por el medio ambiente va en aumento y obliga a muchas industrias a reorganizar sus sistemas de producción. Un problema importante con el que se encuentran muchas de las industrias es el de los disolventes, ya que se manejan altos volúmenes de éstos con su consecuente riesgo ambiental y el elevado coste económico de su posterior gestión como residuo. Como alternativa a la utilización de disolventes se presenta la tecnología de fluidos supercríticos de bajo impacto ambiental, tecnología que GAIKER ofrece principalmente como solución aplicada a la problemática de los residuos.

Las actividades de GAIKER con CO₂ supercrítico se han centrado básicamente en aplicaciones extractivas en el campo de la valorización de subproductos agroalimentarios y en el de aplicaciones medioambientales (descontaminación de residuos tóxicos por medio de la extracción con CO₂ supercrítico, limpieza industrial y reciclado de plásticos y residuos).

En el campo de valorización de residuos agroalimentarios GAIKER ha trabajado en la extracción de sustancias de aplicación en la industria de productos nutraceúticos, industria alimentaria y/o farmeceútica:

1. Extracción de lípidos de residuo de pescado, ácidos grasos poliinsaturados de la serie ω 3.
2. Obtención de antioxidantes naturales con estructura flavonoide de semillas de uva.
3. Extracción de licopeno a partir de residuos de tomate.
4. Obtención de sustancias activas a partir de subproductos de la caña de azúcar.

Dentro de las aplicaciones ambientales se destaca:

1. Separación de PCBs de diferentes matrices residuales: aceite, madera, cartón y suelos.
2. Limpieza de piezas de precisión: eliminación de aceites y grasas.
3. Extracción de aditivos halogenados retardantes de llama y clasificación por densidades de termoplásticos previo a su reciclado.
4. Regeneración y/o reactivación de catalizadores con el fin de aumentar su vida útil.
5. Extracción de lípidos internos de la lana de oveja de aplicación en el sector cosmético o dermofarmacéutico

Otra aplicación interesante de los fluidos supercríticos es la de ser medio de reacción para la síntesis de distintos compuestos, donde GAIKER ha empezado a trabajar en la síntesis de hidrocarburos a partir de gas de síntesis y en breve dará comienzo un proyecto para la obtención de biodiesel.

PROCESOS DE INTERÉS INDUSTRIAL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

José Luis Sotelo Sancho, Gabriel Ovejero Escudero, M^a Ángeles Uguina Zamorano, M^a Dolores Romero Díaz, Araceli Rodríguez Rodríguez, Lourdes Calvo Garrido y Juan García Rodríguez

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid

Procesos catalíticos en condiciones supercríticas: Se estudian reacciones de transalquilación de hidrocarburos aromáticos de interés industrial en presencia de catalizadores ácidos en condiciones supercríticas, tanto utilizando dióxido de carbono como diluyente para conseguir temperaturas críticas inferiores, como en ausencia de él. Las reacciones se llevan a cabo en reactores discontinuos y continuos, estudiándose la actividad catalítica, la evolución de ésta con el tiempo y la regeneración de los catalizadores. Asimismo se comparan con las mismas reacciones en fase líquida que son base de procesos actuales.

Procesos enzimáticos en CO₂ supercrítico: Tiene como objetivo la utilización de CO₂ supercrítico como medio de reacción en procesos enzimáticos para la obtención de materias primas de las industrias farmacéutica, alimentaria, y de química fina. En la actualidad se realiza la síntesis de ésteres de bajo peso molecular, aromas responsables del sabor en productos de la industria alimentaria. También se pretende estudiar la separación fraccionada de los productos de reacción utilizando modelos termodinámicos que permitan predecir el comportamiento de las mezclas en las condiciones de reacción.

Procesos de oxidación de aguas residuales industriales: Se estudian los procesos de oxidación, a elevada presión y temperatura, de aguas residuales industriales que contengan compuestos refractarios o difíciles de degradar por otros procesos convencionales. En concreto se estudian las condiciones de operación y las ecuaciones cinéticas de degradación de ciertas moléculas modelo y de aguas residuales industriales en condiciones de oxidación húmeda y de agua supercrítica. También se están desarrollando procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, en los que se estudian y sintetizan diversos materiales catalíticos así como las condiciones de operación más favorables.

Procesos de esterilización: Se ha iniciado el estudio de la esterilización de diferentes microorganismos contaminantes de alimentos mediante tratamiento con CO₂ supercrítico, analizando el grado de inactivación e investigando el mecanismo por el cual se produce la esterilización.

TRATAMIENTO DE ENVASES DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS

Dolors Salvatierra y Francesc Giralt.

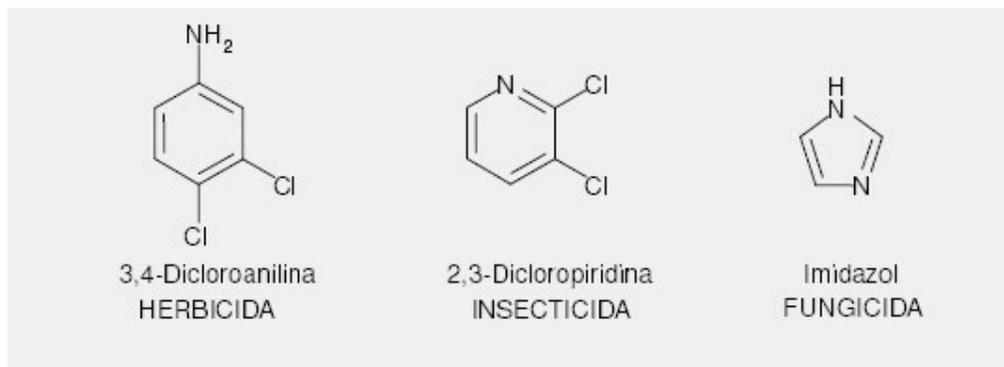
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.

La reacción de oxidación en agua supercrítica (SCWO) está siendo considerada como una técnica alternativa de gran interés para el tratamiento de aguas residuales. Nuestra línea de investigación se basa en el estudio de las reacciones de hidrólisis y de oxidación de diferentes productos modelo de compuestos que pueden encontrarse en aguas residuales.

Como ejemplo de aplicación de la tecnología de SCWO, estudiaremos el tratamiento de aguas residuales procedentes de la destrucción de envases de productos fitosanitarios. Para ello se realizará el estudio completo de las reacciones de hidrólisis y oxidación de tres familias de compuestos representativas de herbicidas, insecticidas y fungicidas.

El objetivo general del proyecto es la mejora del tratamiento de envases de productos fitosanitarios. Para ello proponemos un sistema global para el tratamiento de estos envases estudiando en primer lugar el lavado de los envases, de manera que sea posible su reciclaje y, en segundo lugar el proceso de tratamiento de las aguas de lavado mediante la oxidación en agua en condiciones supercríticas, de tal forma que se eliminen completamente los restos de productos.

Además de presentar el esquema general del tratamiento global que se propone, se muestran los resultados de los estudios de hidrólisis y oxidación de las tres moléculas modelo con las que se ha trabajado: 3,4-dicloroanilina como modelo de herbicida, 2,3-dicloropiridina como insecticida y imidazol como representante de fungicidas.



GRUPO DE TERMODINAMICA APLICADA Y SUPERFICIES (GATHERS)

J. Burillo¹, M. Dominguez², E. Langa², A. M. Mainar², J.I. Pardo², J. Santafé², M.I. Teruel², J. S. Urieta²

¹Servicio de Investigación Agroalimentaria (SIA-DGA). Zaragoza, España.

²Grupo de Termodinámica Aplicada y Superficies (GATHERS). Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Universidad de Zaragoza. Facultad de Ciencias. Pedro Cerbuna, 12. 50009-Zaragoza. España.

El Grupo de Termodinámica Aplicada y Superficies (GATHERS) es un grupo de investigación constituido por miembros de la Universidad de Zaragoza y de la Diputación General de Aragón que desarrolla fundamentalmente su actividad investigadora dentro del ámbito de la Química Física aplicada a la Ingeniería. Ha sido reconocido y es financiado por la Diputación General de Aragón como Grupo Consolidado de Investigación Aplicada. También es miembro del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Participa en la Asociación Nacional de Química Sostenible (Green Chemistry) y en el programa de doctorado de calidad de la misma denominación.

Partiendo de una dilatada experiencia en el campo de la Termodinámica (estudios de equilibrios líquido-vapor a altas presiones, solubilidades de gases en líquidos, propiedades termofísicas de mezclas líquidas, etc.), la actividad del grupo ha derivado hacia las aplicaciones de los fluidos supercríticos en dos campos.

El primero de ellos se centra en matrices vegetales. Así, se está trabajando en la determinación de las condiciones óptimas (presión, temperatura, caudal y tamaño de partícula) para la extracción de aceites esenciales de plantas aromáticas usando CO₂ supercrítico. Esta investigación se va a continuar examinando el efecto de la adición de modificadores para mejora de los procesos de extracción. Asimismo se han iniciado estudios para la obtención de sustancias de interés a partir de residuos vegetales.

El segundo se dedica al tratamiento de materiales y en él se ha planteado el estudio del secado de hidrogeles con el fin de obtener materiales porosos utilizables como catalizadores así como investigaciones sobre la separación de especies químicas modelo alojadas en matrices porosas, usando CO₂ supercrítico en ambos casos.

Para ello, se dispone de una planta piloto para extracción con fluidos supercríticos y se está construyendo un aparato para medida de solubilidades de gases a altas presiones (Proyecto PPQ2002-04143-CO2-01).



ÁREAS DE INTERÉS INDUSTRIAL EN LA I+D DE PROCESOS CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Martínez, J.L.¹, Gestoso, J.²

¹ *Thar Technologies Inc., Pittsburgh-USA*

² *PISA-Productos de Instrumentación. S.A, Madrid*

La tecnología en fluidos supercríticos ha experimentado un notable interés industrial en la última década. Esto se ha debido a diversos factores tales como, desarrollo de procesos con un directo impacto tecnológico, una mayor divulgación, un mayor conocimiento de esta tecnología por parte de la gerencia industrial, así como a una creciente tendencia al uso de "tecnologías limpias".

En los ´80 y a mediados de los ´90 la investigación y desarrollo en fluidos supercríticos se centró principalmente en la extracción y fraccionamiento de productos de naturaleza sólida y líquida. Sin embargo, en la última década se han desarrollado nuevos conceptos, algunos de los cuales se encuentran a nivel comercial. Ejemplos de éstos incluyen formación de partículas, cromatografía supercrítica preparativa, impregnación, recubrimientos, reacciones, esterilización e inactivación de virus.

El objetivo de esta presentación por parte de PISA como representante de Thar Technologies, Inc. en España, es dar a conocer desde una perspectiva industrial, la I+D que se está desarrollando actualmente en Thar, en el área de fluidos supercríticos. Existen tres áreas prioritarias: extracción y fraccionamiento de compuestos nutracéuticos, formación de partículas y microrefrigeración. Se mostrarán ejemplos concretos en cada una de estas áreas así como en sus diferentes fases de desarrollo.



PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS EN MEDIOS DE CO₂ SUPERCRÍTICO

Concepción Domingo¹, Eva Loste¹, Alejandra Fanovich¹, Julio Fraile¹, Julio San Román²

¹*Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, CSIC, Campus de la UAB, 08193 Bellaterra*

²*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid*

Con el desarrollo de la nanotecnología, la tendencia actual se dirige hacia la preparación de materiales multifuncionales con tamaño y/o estructura en la escala nanométrica. La preparación de sistemas compuestos, orgánicos o híbridos, nanoestructurados, utilizando tecnología supercrítica, es uno de los objetivos actuales de nuestro grupo de trabajo. El CO₂ supercrítico es un disolvente de baja tensión superficial y fundamentalmente inerte lo que lo convierte en un medio no agresivo adecuado para manipular materiales con tamaño de partícula muy pequeño.

En nuestros laboratorios se está trabajando con los siguientes materiales compuestos:

- Orgánicos: formados por una fase orgánica y una fase polimérica o por dos fases poliméricas inmiscibles.
- Híbridos: formados por una fase inorgánica y una polimérica

Las estructuras preparadas son:

- Nanopartículas inorgánicas o poliméricas dispersadas en una matriz polimérica. El efecto plasticizante del CO₂ supercrítico sobre muchos polímeros permite disminuir la viscosidad de la suspensión facilitando la dispersión.
- Partículas inorgánicas recubiertas por una fase orgánica. La formación de monocapas de silano sobre partículas nanométricas en medios de CO₂ comprimido tiene grandes ventajas con respecto al proceso convencional. La baja tensión superficial de las disoluciones supercríticas permite el mojado de geometrías complicadas y facilita el acceso al interior de los poros de los agregados.
- Materiales orgánicos dispersados a nivel molecular en una fase polimérica (donde la porosidad es generada *in-situ* por el CO₂ comprimido) o inorgánica microporosa (zeolitas y aluminosilicatos). Los materiales obtenidos tienen aplicabilidad en el campo de la liberación controlada (fármacos, fertilizantes, etc.)

GRUPO 'ANÁLISIS Y DISEÑO DE PROCESOS CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS'

Enrique José Martínez de la Ossa Fernández

Universidad de Cádiz

Miembros del Grupo:

- Enrique José Martínez de la Ossa Fernández, Responsable de Grupo, Catedrático de Universidad
- Miguel Rodríguez Rodríguez, Titular de Universidad
- Juan López Bernal, Titular de Universidad
- Clara M^a Pereyra López, Titular de Universidad
- Andrés Molero Gómez, Titular de Universidad
- Inmaculada Santiago Fernández, Titular de Escuela
- Casimiro Mantell Serrano, Prof. Dr.
- Juan Ramón Portela, Prof. Dr.
- M^a Dolores Gordillo Romero, Prof. Dra.
- Jezabel Sánchez Oneto, Prof.
- M^a Dolores Macías Sánchez, becaria

Las principales líneas de investigación en las que trabaja el Grupo son:

- Equilibrio de fases con fluidos supercríticos.
- Procesos de extracción con fluidos supercríticos.
- Ingeniería de la reacción en fluidos supercríticos

Con respecto a la línea de equilibrio de fases, las actividades realizadas hasta el momento han sido: la determinación de datos de equilibrio de fases de sistemas líquido-FSC y sólido-FSC binarios y ternarios y el desarrollo y aplicación de modelos termodinámicos para la predicción del comportamiento de dichos sistemas.

Con respecto a la segunda línea, se han realizado estudios de factibilidad de procesos para la obtención de ácido acético y etanol a partir de sus caldos de fermentación y para la obtención de productos lácteos con bajo contenido en colesterol y se han optimizado los procesos de extracción de aceites vegetales de semillas de uva, germen de trigo, soja y borraja y procesos de extracción de aditivos alimenticios de origen natural, como son aromas y colorantes-

En lo que se refiere a la tercera línea, se ha llevado a cabo la depuración de diferentes residuos: fenol, ácidos grasos, etc., se han realizado estudios de procesos de oxidación y la optimación mediante promotores radicalarios.

FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: APLICACIONES EN CATÁLISIS Y MICROELECTRÓNICA

Albertina Cabañas, * *Martyn Poliakoff*†, *James J. Watkins*‡, *Concepción Pando** y *Juan Antonio R. Renuncio**

* *Grupo de Fluidos Supercríticos y Equilibrio de Fases, Departamento de Química-Física I, Universidad Complutense, 28040 Madrid, ESPAÑA*

† *School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, U.K.*

‡ *Chemical Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst 01003, USA*

Las posibilidades de procesar con fluidos supercríticos (SCFs) han despertado la imaginación de grupos de investigación y desarrollo en todo el mundo. Mas allá del interés académico, muchos de estos procesos tienen directa utilidad industrial. En esta comunicación presentamos aplicaciones de SCFs en dos áreas distintas: catálisis y microelectrónica. El trabajo que se presenta se llevó a cabo de manera independiente en la Universidad de Nottingham (U.K.) y la Universidad de Massachusetts (USA).

En el campo de la catálisis hemos utilizado agua supercrítica (scH_2O) como medio de reacción para sintetizar catalizadores de tres vías $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y varias ferritas metálicas MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) con tamaños de partículas en el nanómetro. La técnica de síntesis hidrotermal en reactor de flujo permite producir grandes cantidades de material en muy poco tiempo. Los materiales producidos con esta nueva técnica benigna para el medioambiente presentan mejores propiedades que los producidos por métodos convencionales.

La industria microelectrónica también ha encontrado ventajas en utilizar SCFs para procesos de limpieza, deposición de metales y grabado de patrones en la fabricación de circuitos integrados. Nosotros hemos publicado recientemente una nueva técnica de deposición de metales por reacción química en fase fluida que puede ser utilizada para depositar películas metálicas en superficies planas y con patrones grabados. Por reducción de distintos compuestos organometálicos en SCFs, hemos logrado depositar películas metálicas de excepcional pureza en superficies con estructuras grabadas de dimensiones tan pequeñas como $100 \text{ nm} \times 1 \text{ }\mu\text{m}$.

El grupo de *Fluidos Supercríticos y Equilibrio de Fases* de la Universidad Complutense pretende iniciar una línea de investigación enfocada a la fabricación o procesado de materiales con SCFs utilizando o adaptando algunas de las técnicas anteriormente mencionadas.

PROCESOS BIOCATALÍTICOS EN SISTEMAS BIFÁSICOS LÍQUIDO IÓNICO/DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICOS

*J.L.Iborra**, *P.Lozano**, *T.deDiego**, *A.Manjón**, *M.Rubio⁺*, *G.Villora⁺*, *D.Gómez⁺*, *J.Quesada⁺*

**Dep. de Bioquímica y Biología Molecular B e Inmunología. ⁺Departamento de Ingeniería Química.*

Facultad de Química. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo. 30100- Murcia

Los fluidos supercríticos (FSCs) y los líquidos iónicos (LIs) se presentan como una alternativa a los disolventes orgánicos para desarrollar procesos tecnológicamente limpios desde el punto de vista medioambiental. Los LIs son sales orgánicas en estado líquido a temperatura ambiente y con presión de vapor prácticamente nula, que pueden ser diseñados con diferentes propiedades fisicoquímicas (polaridad, miscibilidad con agua, viscosidad, etc.), en función del tipo de ión empleado. Estos medios líquidos han mostrado una excepcional habilidad para estabilizar las enzimas en condiciones anhidras (hasta 2.300 veces), lo que les sitúa en una posición privilegiada dentro de los medios no convencionales, permitiendo expresar altos niveles de actividad sintética y enantioselectividad (1-3). Los FSCs se han mostrado muy eficaces en los fenómenos de transferencia de materia (i.e. extracción), aunque la actividad y estabilidad mostrada por las enzimas en dichos medios suele ser limitada (i.e. dióxido de carbono supercrítico, scCO₂). Una propiedad inherente a ambos disolventes neotéricos es su inmiscibilidad: los LIs son totalmente inmiscibles con el scCO₂, mientras que el scCO₂ es totalmente soluble en los LIs. Este hecho permite el diseño de reactores bifásico continuos, que presentan a las enzimas retenidas en la fase de LI, y que utilizan CO₂ supercrítico como sistema de transporte de sustratos y productos

En este contexto la línea de investigación que desarrolla nuestro grupo tiene como finalidad el diseño de nuevos procesos de Química Fina, dentro del ámbito de la Química Verde, basados en la aplicación de las propiedades catalíticas de las enzimas para obtener productos de alto valor añadido, utilizando disolventes neotéricos como medios de reacción/separación.

En la actualidad, el desarrollo de estos sistemas biocatalíticos en LI/scCO₂ ha permitido la obtención de los siguientes resultados en procesos continuos:

- Síntesis continua de butirato de butilo por transesterificación entre butirato de vinilo y 1-butanol catalizada por lipasa B de *Candida antarctica*, con periodos continuos de operación de más de 100 h, con una selectividad próxima al 100 % y sin pérdida aparente de actividad a 40 °C y 100 bar (4). Este proceso también se ha llevado a cabo en un reactor de membrana cerámica en scCO₂ (80 bar, 50 °C), con una actividad de la enzima muy superior al mostrado en solventes orgánicos (5).

- Resolución cinética de *rac*-1-feniletanol por transesterificación con propionato de vinilo, catalizada por lipasa B de *Candida antarctica*, con una selectividad próxima al 100 %, ee>99,9% y con alta estabilidad operacional en continuo superior a 100 h a 50 °C, 150 bar. Este proceso también se ha podido verificar en condiciones muy extremas (i.e. 150 °C, 100 bar), obteniéndose un tiempo de vida media superior a 10 h de operación continua (6).

(1) Lozano, P., de Diego, T., Guegan, J.P., Vaultier, M., Iborra, J.L. *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, 75, 563-569.

(2) Lozano, P., de Diego, T., Carrié, D., Vaultier, M., Iborra, J.L. *Biotechnol. Lett.* **2001**, 23, 1529-1533.

(3) Lozano, P., de Diego, T., Carrié, D., Vaultier, M., Iborra, J.L. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2003**, 21, 9-13.

(4) Lozano, P., de Diego, T., Carrié, D., Vaultier, M., Iborra, J.L. *Chem. Comm.* **2002**, 692-693.

(5) Lozano, P.; Villora, G., Gómez, D., Gayo, A.B., Sánchez-Conesa, J.A., Rubio, M., Iborra, J.L. *J. Supercrit. Fluids*, **2003**, (in press)

(6) Lozano, P., de Diego, T., Carrié, D., Vaultier, M., Iborra, J.L. *Biotechnol. Prog.* **2003**, 19, 380-382.

Este trabajo está parcialmente financiado por los proyectos CICYT (Ref.: PPQ2002-03549) y Fundación SENECA de la Región de Murcia (Ref.: PB/75/FS/02).



LABORATORIO DE ALTA PRESION-ALTA TEMPERATURA CM-ICMAB (MATGAS 2000, AIE)

Joaquim Torres i Sanglas¹, Raúl Solanas Torralba² y Javier Sánchez Molino¹

1 Carburos Metálicos SA. Departamento de Investigación Corporativa

2 Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Laboratorio de Fluidos Supercríticos

El Laboratorio de Alta Presión – Alta Temperatura fue creado en 1995 por Carburos Metálicos y el ICMAB, con el objetivo de promocionar, investigar y desarrollar nuevas aplicaciones de fluidos supercríticos y gases a presiones y temperaturas elevadas. El laboratorio forma parte de una política de colaboración que Carburos Metálicos y el ICMAB han estado desarrollando en los últimos años. Esta colaboración se ha hecho más intensa con la creación de MATGAS 2000 AIE, una agrupación de interés mutuo participada también por la UAB y que permitirá en breve ampliar y completar las instalaciones actuales.

El laboratorio está formado por una planta piloto capaz de trabajar hasta 500 bar- 400°C, compuesta por 4 reactores y con una configuración flexible para el desarrollo de distintos experimentos; un reactor de laboratorio con una presión máxima de trabajo de 230 bar a 450°C y un volumen de 300 ml y un analizador de fases de volumen variable entre 30-60 ml para trabajar hasta 300 bar (-40 a 100°C), el reactor dispone de una mirilla de 230 mm de longitud que permite la observación directa de las distintas fases en equilibrio a lo largo de todo el reactor. Estos tres equipos disponen de distintos servicios y accesorios como suministro de cosolventes, nitrógeno a alta presión, agitación, control y registro por ordenador... Hasta el presente se trabaja con CO₂, aunque todos los equipos están preparados con diversos fluidos mientras no sean corrosivos, inflamables o explosivos en las condiciones de trabajo.

En el laboratorio se desarrollan dos tipos de trabajo: proyectos de investigación de una duración mínima de 1 año y colaboraciones externas entre el laboratorio y grupos de investigación o empresas. Los proyectos más importantes (duración superior a 5 años) son la síntesis de aerogeles y micronización de sustancias por CO₂. Las colaboraciones externas se consideran como investigaciones acotadas en el tiempo con el objetivo de demostrar la viabilidad técnica de SCCO₂ en las aplicaciones propuestas por el cliente. Se han desarrollado más de 25 colaboraciones, mayoritariamente con empresas privadas de distintos sectores (40% alimentación, 20% farmacéutico y 20% textil).



INVESTIGACIÓN DEL GRUPO PROCESOS DE INGENIERÍA A ALTA PRESIÓN. UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

María José Cocero

*Departamento de Ingeniería Química. Prado de la Magdalena . Universidad de Valladolid.
47011 Valladolid. Mail: mjccocero@iq.uva.es www.iq.uva.es/hpp*

Personal permanente: María José Cocero , F Fdez-Polanco, T. Gamse, E. Alonso, S. Lucas, J. García-Serna.

Becarios. A.Gonzalo, F. Miguel, A. Martín, D. Bermejo, O. García, D. Rincón, S. Rodríguez, R. Piñero, I. Montequí.

El grupo inicia su investigación en procesos a alta presión en 1991 con el proceso de extracción con fluidos supercríticos. El objetivo era estudiar la transferencia de materia en matrices sólidas, equilibrio de fases, modelado y escalado de estos procesos. Para ello se diseñaron y construyeron instalaciones a escala de planta piloto donde formar al personal investigador en diseño y manejo de plantas a presión, y hacer estudios de viabilidad para el desarrollo de la tecnología.

Líneas de investigación en curso

Oxidación en agua supercrítica. En colaboración con el grupo de investigación "Ingeniería Ambiental" dirigido por el profesor F. Fdz- Polanco se inicia la línea de investigación . El objetivo era desarrollar un nuevo modelo de reactor para el proceso. En 1993 se construye una planta piloto con capacidad de tratamiento de 40 kg/h, utilizando aire como oxidante. El reactor adiabático opera a temperaturas de hasta 900°C y presiones de 25 Mpa. En esta planta se ha ido desarrollando el reactor y actualmente se ha realizado el cambio de escala a una planta demostración. Esta planta situada en las instalaciones de la empresa CETRANSA en Santovenia de Pisuerga, tiene una capacidad de tratamiento de 200kg/h y utiliza oxígeno como oxidante. Esta diseñada para operar a temperaturas de hasta 700 °C, y presiones de 25 Mpa. Con el fin de abordar los estudios de corrosión y deposición de sólidos en las etapas de reacción y calentamiento se han desarrollado dos plantas piloto. La primera desarrolla un modelo de reactor de pared transpirable, tiene una capacidad de tratamiento de 40 kg/h y opera en las condiciones de operación optimizadas en las otras plantas. La segunda estudia la hidrólisis y la precipitación de sólidos en agua supercrítica.

Con la incorporación de J. García- Serna al departamento de Ingeniería Química esta línea se ha ampliado con el estudio de otros reacciones en fluidos supercríticos. El objetivo es buscar alternativas a los procesos convencionales para desarrollar nuevos procesos con disolventes no tóxicos. Se dispone de una planta escala laboratorio y esta en construcción una planta piloto.

Obtención de nanopartículas. En 1995 se diversifica la línea de investigación de extracción con fluidos supercríticos hacia otros procesos de separación como es el proceso GAS, la utilización de un gas, generalmente dióxido de carbono, como antidisolvente. Se desarrolla una planta piloto para operación en batch. Tras superar el paréntesis en investigación que supuso la entrada de la titulación en Ingeniería Química, en 1998 se inician las aplicaciones y el desarrollo de una planta para operación en semicontinuo. Actualmente se están realizando dos tesis doctorales que estudian las variables de operación que inciden sobre el tamaño de las partículas obtenidas, el rendimiento y el escalado de este proceso. Se dispone de dos plantas piloto una operando en batch y otra en continuo.

Una segunda línea de investigación, dirigida por la profesora E. Alonso, esta desarrollando el proceso SPS (síntesis de partículas en fluidos supercríticos). Se ha estudiado la operación en batch y actualmente se estudia la operación en continuo.

Integración de procesos. Con la experiencia en el desarrollo de estos procesos, se inicia en 1997 el estudio de la integración de procesos que operan a presión. Se ha estudiado la integración de los procesos de extracción supercrítica-adsorción, extracción supercrítica-absorción aplicados a la concentración de aromas, entre otros. Actualmente la profesora Susana Lucas dirige esta línea de investigación con el desarrollo de nuevas aplicaciones en el campo de los productos naturales y de química fina.

Una tesis doctoral en curso de realización estudia la precipitación de partículas por proceso RESS y el recubrimiento para evitar su aglomeración. Se dispone de dos plantas piloto con recipientes a presión de 5 y 2 litros, y con flujos de operación de hasta 40kg/h.

Modelado de procesos. Paralelamente al desarrollo de estos procesos se ha ido estudiando el modelado que permitiera describir el comportamiento termodinámico, térmico, transferencia de materia, hidrodinámica etc. Se han desarrollado modelos para describir la transferencia de materia en los procesos de extracción supercrítica y adsorción, el escalado etc. En el proceso de oxidación en agua supercrítica se ha desarrollado el modelado matemático que permitió el estudio térmico del reactor y su escalado a planta demostración.



GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS DE AINIA, CENTRO TECNOLÓGICO

*S. Subirats, M. Blasco, J. García-Reverter, V. Capilla, M. Máñez, E. Casas, R. Melis.
ainia, centro tecnológico. Parque tecnológico de Valencia. C/Benjamín Franklin 5-11, 46980 Paterna
(Valencia). España. jgarcia@ainia.es*

Desde su creación en 1993, el Grupo de Investigación en Fluidos Supercríticos de **ainia** ha participado en cerca de cincuenta proyectos de investigación relacionados con la tecnología de Fluidos Supercríticos, una buena parte de ellos con empresas y otros, institucionales. La experiencia investigadora del grupo se centra en extracción supercrítica, pero se ha ampliado el campo de estudio de aplicaciones de FSC a cristalización supercrítica, diseño de partículas, fraccionamiento de líquidos, reacción supercrítica, etc. En la actualidad se está profundizando, por ejemplo, en la extracción de componentes nutracéuticos, obtención de aromas, obtención de extractos vegetales de alta pureza, aprovechamiento y valorización de subproductos, eliminación de disolventes, etc.

Entre las actividades, por un lado, se estudian experimentalmente aplicaciones con fluidos supercríticos para estimar la viabilidad técnico económica de procesos concretos. Los experimentos se llevan a cabo empleando las tres plantas disponibles y en colaboración con otros grupos de investigación. Por otro lado, también se realiza el diseño de equipos especiales para aplicaciones con fluidos supercríticos y/o a alta presión. En concreto, se ha diseñado y construido una planta de extracción supercrítica de 20L de capacidad total, que pertenece al grupo, y un reactor para el estudio de reacciones en condiciones de operación supercríticas o severas (de hasta 550 bar y hasta 80 °C). De forma complementaria, se realizan actividades como la participación en congresos (en 2003, en el Congreso de la ISASF en Versalles, y en el ECCE4 en Granada), desarrollo y obtención de patentes, trabajos de investigación y tesis doctorales. En cuanto a patentes se pueden resaltar las siguientes ("Procedimiento para extraer productos naturales", "Obtención de derivados sólidos de Curcumina", "Procedimiento de separación o extracción con fluidos supercríticos asistidos por ultrasonidos de alta intensidad", "Aplicación de CO₂ a presión para la desinfección y desinsectación de matrices alimentarias"). Otro aspecto de gran importancia para nuestro grupo son los contactos que se mantienen con otros grupos de investigación, tanto a nivel nacional como internacional. Cabe señalar como foro de contactos la red temática de Fluidos Supercríticos "DASFAP" (FAIR 98-3464), coordinada por el grupo de **ainia**, que ha integrado entidades tanto públicas como privadas procedentes de 17 países.



GRUPO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA

A. de Lucas¹, J. Rincón², M. T. García¹, V. Ancillo², A. Carnicer¹ e I. Gracia¹

¹ *Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Castilla-La Mancha. Facultad de Ciencias Químicas. Avda. Camilo José Cela nº 10. 13004 Ciudad Real.*

² *Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Castilla-La Mancha. Facultad de Ciencias del Medio Ambiente. Avda. Carlos III s/n. 45071 Toledo.*

Email: Ignacio.Gracia@uclm.es

El Grupo de Fluidos Supercríticos de la Universidad de Castilla-La Mancha comenzó sus primeras investigaciones en Ciudad Real en 1993, incorporándose más recientemente a las mismas la Facultad de Ciencias del Medio Ambiente de Toledo. Las líneas de trabajo desarrolladas han estudiado la extracción de productos naturales (orujo, jara, hojas de olivo, salvado de arroz, rones de caña), la eliminación de contaminantes organoclorados de carbón activo y la regeneración de aceites minerales y vegetales usados.

Se ha recibido financiación por parte de entidades de carácter regional, nacional y Europeo. La experiencia adquirida ha permitido realizar, en colaboración con empresas privadas, el montaje de diversas unidades de extracción supercrítica a escala laboratorio y planta piloto. Durante este periodo se ha realizado una tesis doctoral y se ha publicado un libro, una decena de artículos y una veintena de comunicaciones a congresos, encontrándose en la actualidad tres tesis doctorales en fase de realización.

EXTRACCIÓN Y FRACCIONAMIENTO CON FLUIDOS SUB- Y SUPERCRÍTICOS DE COMPUESTOS CON PROPIEDADES FUNCIONALES DE INTERÉS ALIMENTARIO

Elena Ibañez

Instituto de Fermentaciones Industriales, CSIC (España). elena@ifi.csic.es

El objetivo de las investigaciones llevadas a cabo por nuestro grupo en el Instituto de Fermentaciones Industriales, y en relación a la tecnología de fluidos supercríticos, es contribuir al desarrollo de procesos medioambientalmente limpios de producción de ingredientes alimentarios con propiedades funcionales partiendo de materias primas de origen natural como plantas aromáticas, subproductos de la industria de obtención del aceite de oliva o de sidra, microalgas, etc.). Para ello trabajamos en el diseño de condiciones operativas de procesos de extracción con fluidos sub- y supercríticos para la obtención de estos ingredientes funcionales (con propiedades antioxidantes, antimicrobianas, etc.).

Los procesos que estudiamos se pueden resumir en los siguientes:

- a) La extracción acelerada con agua en condiciones subcríticas empleando un equipo de Extracción Acelerada con Disolventes (ASE)
- b) La extracción mediante CO₂ supercrítico (SFE) con fraccionamiento en cascada o secuencial
- c) La separación por cromatografía supercrítica analítica como etapa previa a la separación a escala preparativa (Prep-SFC)

Los estudios que desarrollamos se dirigen, por una parte, hacia la evaluación de los parámetros que rigen la extracción de los compuestos de interés (con propiedades funcionales) de materias primas de origen natural y de subproductos de la industria agroalimentaria y, por otra, al estudio de las condiciones de separación más favorables que permitan el aislamiento, mediante cromatografía supercrítica, de los compuestos responsables de la citada actividad.



UNA REFLEXIÓN SOBRE LA IMPORTANCIA DE LAS CONEXIONES EN LOS SISTEMAS DE FLUIDOS COMPRIMIDOS

*Jordi Villanueva Prades, Director Comercial; Juan Albiach Fillol, Técnico
Comercial*

Válvulas y Conexiones Ibérica, S.L.

Así como una cadena siempre se rompe por su eslabón más débil, la fiabilidad de un sistema de conducción de fluidos vendrá condicionada por el punto más débil de la instalación. Los racores son elementos mecánicos de sujeción y unión de tubos. Y mientras que a otros componentes de una instalación se les concede un contenido tecnológico, los racores son muchas veces vistos como material fungible, con poca tecnología incorporada.

Y sin embargo, un fallo en una conexión de un sistema de fluidos puede tener serias consecuencias, desde el caso extremo de un accidente por escape del tubo del interior del racor, a la simple pero cuantiosa pérdida económica por el fluido que se escapa en las fugas del sistema.

¿Por qué fallan los racores? Hay muchos tipos distintos de racores en el mercado, y no todos funcionan de igual manera, ni con la misma eficacia. Un racor de calidad, fabricado con un estricto control de tolerancias y unos adecuados tratamientos de los materiales, debe suponer una garantía de estanquidad. Sin embargo, los racores fallan.

La mayor parte de veces se debe a una instalación incorrecta. En primer lugar, porque muy pocas veces la persona que monta un racor ha recibido una formación adecuada. Pero sobretodo, porque una correcta instalación es una cadena de muchos eslabones: ¿usamos el tubo de material y dureza apropiados?; ¿manejamos el tubo con la debida precaución para preservar las superficies de cierre?; ¿preparamos el tubo adecuadamente antes de montar el racor?; ¿conocemos y seguimos las instrucciones de montaje que recomienda el fabricante?; ¿disponemos de un método que nos permita comprobar el correcto apriete del racor antes de presurizar el sistema?; ¿usamos el diseño apropiado de racor para nuestra aplicación?

Sólo una adecuada consideración de todos y cada uno de los “eslabones” que integran una correcta instalación nos garantizará un sistema de fluidos eficiente, seguro y sin problemas.

SIMULACIÓN POR ORDENADOR DE FLUIDOS MOLECULARES

Luis G. MacDowell, Carl McBride, Carlos Menduiña, Eduardo Sanz y Carlos Vega

Dpto. de Química Física, Facultad de Químicas, Universidad Complutense, Madrid

En el Grupo de Fluidos Moleculares de la Universidad Complutense de Madrid desarrollamos y empleamos diferentes técnicas de simulación y cálculo numérico aplicadas al campo de la termodinámica y termodinámica estadística. Entre estas técnicas, programadas por nosotros mismos, caben destacar el cálculo de coeficientes del virial de sustancias reales (B_2 , B_3 y B_4) y la simulación por ordenador mediante el método de Monte Carlo, donde hemos desarrollado códigos para el cálculo de propiedades en los colectivos NpT y gran canónico. Así mismo, disponemos de técnicas que permiten determinar el equilibrio de fases, tales como la simulación por el método de Gibbs; o las técnicas de Gibbs-Duhem y del cristal de Einstein.

En nuestra charla presentaremos resultados recientes del cálculo de coeficientes del virial de moléculas sencillas de interés industrial, tanto con dipolo, como con cuadrupolo, y mostraremos cómo podemos emplear dichos coeficientes para predecir las propiedades críticas con gran precisión. Igualmente presentaremos resultados de un código muy general que permite simular alcanos lineales, así como cualquiera de los correspondientes isómeros ramificados, utilizando la moderna técnica de configurational bias. Comprobaremos que la termodinámica estadística cuenta ya con ecuaciones de estado suficientemente precisas como para predecir la presión de modelos de alcanos con interacciones repulsivas sin necesidad de emplear ningún parámetro ajustable.

A parte de las técnicas de simulación, en el Grupo de Fluidos Moleculares también trabajamos con herramientas teóricas, y particularmente, desarrollamos ecuaciones de estado determinadas rigurosamente a partir de los principios de la termodinámica estadística. En la presentación mostraremos algunos de los resultados obtenidos en nuestro estudio de la llamada ecuación de Wertheim, TPT1 o SAFT y sus distintas variantes.

QUINCE AÑOS DE INVESTIGACION EN FLUIDOS SUPERCRITICOS

F. Recasens

Departamento Ingeniería Química, ETSEIB, UPC, Diagonal 647. 08028 Barcelona

La investigación técnica en fluidos supercríticos surgió en nuestro departamento como una línea colateral a la cinética de reacciones catalíticas heterogéneas en verano de 1988, con motivo de un proyecto conjunto con la Universidad de California, (Davis). Debido a que tanto en los modelos cinéticos como en la desorción con fluido supercrítico, las velocidades intrínsecas del proceso pueden expresarse mediante leyes cinéticas parecidas (ecuaciones de velocidad de Langmuir o Freundlich). Además, en la extracción de sólidos la cinética está afectada por procesos difusionales intrapartícula, extrapartícula e intralecho (dispersión de masa y calor), bien estudiados en transferencia de masa en reactores multifásicos.

Las primeras realizaciones de esta idea a la extracción de sólidos se aplicaron a la regeneración de lechos de carbón activado (Proyecto PB 90-0603, 1990-93). Tan y Liou realizaron experimentos de regeneración de carbón cargado con acetato de etilo cuya interpretación, mediante la teoría catalítica, fue propuesta más tarde por nosotros. Complementamos estos modelos con una teoría termodinámica de la adsorción retrógrada con efectos endotérmicos cerca del punto crítico.

En un proyecto posterior, realizado conjuntamente con el CID-CSIC (CICYT AMB95-0042-C02-02, 1995-98) se aplicaron estas ideas al tratamiento de matrices sólidas porosas de interés medioambiental. Se estudió la limpieza de piezas sinterizadas de la empresa AMES, SA para llenado de autolubricación y en otro ámbito se estudió la desorción de dioxinas de cenizas de incineradora urbana (ETSEIB, PFC de Ana Cogollo y Pere Gabarra) en estrecho contacto con el Departamento de Química Ambiental del CSIC. En esta línea colaboramos en otro proyecto (FEDER 2FD97-0509-C02-02) sobre extracción de fracciones de lanolina con CO₂ supercrítico, también en colaboración con CID-CSIC. Nuestro cometido en el proyecto fue la elaboración de la ingeniería de proceso preliminar, materializada en los PFC de Susana Sáiz y Joan Sans, así como en una patente de invención conjunta CSIC-UPC.

Posteriormente se ha trabajado en la hidrogenación en solvente supercrítico, y en la regeneración de catalizadores coquizados, en los proyectos de la CICYT QUI98-0482-C02-01 en colaboración con la URV (Grupo de Catálisis), y en estos momentos, en un nuevo proyecto de esta serie CICYT I+D AGL2003-05861/ALI, para desarrollo éste de un proceso de hidrogenación sobre paladio en fase vapor empleando fluidos supercríticos especiales (diversos alcanos) a fin de lograr una mayor velocidad y selectividad para la eliminación de isómero *trans*-C18:1, que no es deseable desde un punto de vista de la salud. Estos últimos desarrollos tienen la característica de hacer un reciclado total del fluido, representando procesos esencialmente "verdes" en comparación con las hidrogenaciones convencionales.

RECUPERACIÓN DE ACEITES USADOS MEDIANTE EXTRACCIÓN SUB Y SUPERCRÍTICA

J. Rincón¹, P. Cañizares², M. T. García¹, L. Rodríguez¹, V. Ancillo¹ y M. Pérez²

¹Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias del Medio Ambiente. UCLM.

²Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. UCLM.

Los aceites usados son un residuo peligroso cuyo vertido puede provocar la contaminación directa de agua y tierra, así como contaminación atmosférica en el caso de proceder a su combustión incontrolada. Sin embargo, estos problemas pueden aminorarse si se tratan adecuadamente y recuperan los recursos útiles que todavía contienen.

Existen varias tecnologías que pueden utilizarse con este fin, como por ejemplo, la filtración, absorción, destilación, extracción convencional y extracción supercrítica, si bien, comparada con las primeras, la última presenta importantes ventajas relacionadas tanto con las características del proceso como con la calidad del producto obtenido.

En nuestro grupo de trabajo nos hemos planteado la posibilidad de recuperar, de los aceites de fritura y de los aceites lubricantes usados (mediante extracción sub y supercrítica con los disolventes adecuados), aquellos componentes que todavía no se han degradado como consecuencia del uso, los triglicéridos en el primer caso y las bases lubricantes en el segundo. En ambos casos el problema es parecido. Se tiene una mezcla de componentes de distinta polaridad y peso molecular de la que se quiere separar alguno o algunos en concreto.

Los resultados obtenidos hasta este momento permiten ser optimistas respecto a las posibilidades que ofrece la extracción supercrítica a la hora de recuperar los aceites residuales antes mencionados.

**REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS EN
DIÓXIDO DE CARBONO EN ESTADO SUPERCRÍTICO.**

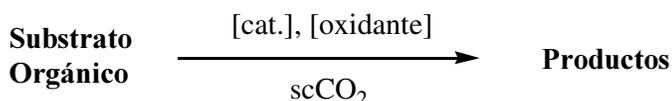
Francisco J. Montilla, Antonio Pastor, Agustín Galindo.

Dpto. Química Inorgánica. Fac. Química. Universidad de Sevilla.

e-mail: montilla@us.es

El interés por el dióxido de carbono en estado supercrítico (scCO₂) como medio de reacción alternativo a los disolventes orgánicos ha crecido de manera considerable en los últimos años [1], siendo la catálisis homogénea una de las áreas que mayor interés ha generado. El scCO₂ presenta unas propiedades que lo hacen idóneo para este tipo de procesos: es inerte, barato, fácilmente accesible, presenta unas constantes críticas moderadas (T_c = 31.06°C, P_c = 73.825 bar) y ofrece la posibilidad de una fácil separación de reactivos, catalizador y productos tras la reacción, simplemente por descompresión. A pesar de estas ventajas, las aplicaciones en catálisis homogénea aún son muy limitadas debido fundamentalmente a la baja solubilidad que la mayoría de catalizadores metálicos presentan en este medio.

En esta comunicación se describen nuevas estrategias para la solubilización de complejos organometálicos en scCO₂ y algunas aplicaciones en catálisis homogénea. En particular, con la utilización de grupos trimetilsililo (TMS) se ha conseguido un incremento de la solubilidad de ciertos ligandos y sus correspondientes complejos metálicos y ha permitido desarrollar nuevos sistemas catalíticos para diferentes procesos químicos de alto interés (p.e., oxidación de sustratos orgánicos).



AGRADECIMIENTOS por la financiación a través de diferentes proyectos. a la CE (contrato nº HPMF-CT-2002-01609) y al MCYT (proyecto nº BQU2001-3715 y Programa “Ramón y Cajal”)

[1] a) *Chemical synthesis using supercritical fluids* Jessop, P.C.; Leitner, W. Wiley-VCH, 1999; b) *Supercritical Fluids, Chemical Reviews*, 1999, 2.

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y DE TRANSPORTE DE REFRIGERANTES, LUBRICANTES Y SUS MEZCLAS EN AMPLIOS RANGOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

J. Fernández¹, J. García^{1,2}, E.R. López¹, M.J.P. Comuñas¹, L. Lugo¹, A.S. Pensado¹

¹Laboratorio de Propiedades Termofísicas, Dpto de Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, E-mail: fajferna@usc.es

²Dpto. de Física Aplicada, Facultade de Ciencias, Universidad de Vigo, E-36200 Vigo, España.

En los últimos años el grupo de Propiedades Termofísicas del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela, ha enfocado su investigación hacia la búsqueda y caracterización de nuevos pares refrigerante-lubricante para el desarrollo de sistemas de refrigeración por compresión. Para ello hemos determinado experimentalmente, correlacionado y modelizado propiedades termofísicas de fluidos puros y mezclas (refrigerantes tipo hidrofluorocarbono (HFC), fluoroyodocarbono (FIC), CO₂ y lubricantes tipo polioléster (POE), polialquilenglicol (PAG), carbonato y alquilbenceno (AB)) en amplios rangos de temperatura y presión.

Las principales técnicas experimentales que hemos usado son: la densimetría de oscilación mecánica (célula Anton Paar DMA 512) para la medida de densidades de fluidos puros y mezclas desde 260 a 420 K y hasta 700 bares, la viscosimetría de bola rodante (Ruska 1602-830) para la medida de viscosidades de líquidos hasta 700 bares y desde 290 a 420 K, y un equipo de medida de solubilidades de gases en líquidos a altas presiones y desde 233.15 hasta 423.15 K. Desde el punto de vista teórico, para la modelización de las propiedades termodinámicas hemos trabajado con diferentes ecuaciones de estado tales como: Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Sako-Wu-Prausnitz, Patel-Teja, Dohrn-Prausnitz, Lee-Kesler, Nishiumi-Saito, SAFT y algunas de sus modificaciones así como modelos de contribución de grupos como DISQUAC, UNIFAC ó Nitta-Chao. En cuanto a las propiedades de transporte hemos utilizado el modelo del volumen libre, el modelo de auto-referencia, el GC-UNIMOD el modelo de esferas duras y la teoría de fricción.

Algunos de los resultados obtenidos en el marco de esta línea de investigación pueden encontrarse en la página web:

<http://aiff.usc.es/~faget/termofisicas/main.htm>

Agradecimientos: Agradecemos las subvenciones otorgadas por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, PPQ2001-3022 y PPQ2002-03262 y a la S.X.I.D. de la Xunta de Galicia por la subvención de las infraestructuras.

APLICACIÓN DEL AGUA Y OTROS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EN EL CAMPO DE LA ADSORCIÓN Y DEL CARBÓN ACTIVADO

Salvador F., Sánchez-Montero M.J., Cubero R., Herrero M., Martín M.J.

Departamento de Química Física. Facultad de Química. Universidad de Salamanca

El Grupo de “*Fluidos Supercríticos y Carbón Activado*” del Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca, inició sus investigaciones en el año 1990 con una serie de estudios sobre la utilidad del agua a alta presión y temperatura en la extracción y desorción de sustancias retenidas por diferentes materiales. Desde entonces su investigación es muy aplicada, centrándose en el uso de los fluidos supercríticos en los campos de la adsorción, el carbón activado y el medio ambiente.

Entre las líneas de investigación desarrolladas destacan:

Desorción a Temperatura Programada en fase líquida y supercrítica.

- Regeneración con agua supercrítica de carbones activados agotados.
- Preparación de materiales carbonosos adsorbentes con agua y CO₂ supercríticos.
- Degradación de compuestos orgánicos por gasificación en agua supercrítica.
- Oxidación de contaminantes orgánicos en agua supercrítica.

A lo largo de su trayectoria el Grupo ha desarrollado numerosos proyectos de investigación, de ámbito regional, nacional y europeo, destacando entre sus logros tres patentes internacionales, una de ellas en explotación. El Grupo dispone de un amplio laboratorio equipado con diferentes reactores en los que es posible estudiar una gran variedad de procesos con fluidos supercríticos hasta temperaturas de 800 °C y presiones de 600 atm.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Junta de Castilla y León (proyecto SA 110/01) por la financiación recibida.

OBTENCIÓN Y PROCESADO DE MATERIALES MOLECULARES EN DISOLUCIONES EXPANDIDAS CON CO₂

*N. Ventosa, S. Sala, M. Muntó, M. Gimeno, J. Veciana**

*Laboratori de Materials Orgànics. Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus de la UAB. E-08193 Bellaterra (Espanya)*

La investigación que desarrollamos en el área de los fluidos comprimidos dentro del *Laboratori de Materials Orgànics* del Institut de Ciència de Materials de Barcelona del CSIC tiene como objetivo principal la obtención y el procesado de materiales moleculares en fluidos comprimidos, en estado líquido o supercrítico.

Actualmente nuestro trabajo está centrado en dos líneas de investigación principales:

1. Obtención de sólidos con tamaño de partícula micro- y nanoscópico.

La obtención de sólidos finamente divididos es de gran interés tecnológico debido a su amplio abanico de posibles aplicaciones en diversos sectores industriales (farmacéutico, química de las especialidades, procesado de polímeros y biopolímeros, catalizadores, microelectrónica, pigmentos y colorantes, cosmética, etc.). Por otro lado la obtención de nano-partículas orgánicas supone un reto de elevado interés científico debido a las propiedades intermedias que presumiblemente presentarán entre las de las moléculas individuales y las de las sustancias químicas a nivel macroscópico.

Nuestro objetivo dentro de esta línea de investigación es el desarrollo de nuevos procesos en CO₂ puro o en disolventes expandidos con CO₂ que permitan la obtención de sólidos particulados, de dimensiones micro- y nanoscópicas, de materiales moleculares orgánicos con propiedades de interés (farmacológicas, ópticas, eléctricas, biológicas, magnéticas, etc.). Siguiendo esta línea, en nuestro laboratorio hemos desarrollado un nuevo método de cristalización, el proceso DELOS[®] [1], mediante el cual ha sido posible obtener micro- y nanopartículas de diferentes compuestos y materiales orgánicos (fármacos, ácidos grasos, colorantes, polímeros, surfactantes) utilizando disolventes expandidos con CO₂.

2. Estudio nivel de los fenómenos de solvatación en fluidos comprimidos.

El conocimiento del comportamiento de solubilidad de los diferentes compuestos que intervienen en un proceso en disolución (reacción, cristalización, extracción, etc.) es de vital importancia para poder entender, diseñar y controlar dicho proceso.

Nuestro objetivo dentro de esta línea de investigación es estudiar la influencia de los parámetros de operación (naturaleza de fluido comprimido, composición, presión, temperatura, naturaleza del soluto, etc.) en la solubilización de materiales moleculares orgánicos en fluidos comprimidos. Por otro lado, y en estrecha colaboración con el grupo del Dr. Marcel Besnard del LPCM de Bordeaux (Francia), estamos trabajando en el estudio, a nivel microscópico y mediante técnicas espectroscópicas, de los fenómenos de solvatación que ocurren en disoluciones con fluidos comprimidos, para poder entender y controlar las propiedades macroscópicas de dichos sistemas como la solubilidad. [2]

[1] (a) N. Ventosa, J. Veciana, C. Rovira, S. Sala, PCT01963012.8 Sociedad Española de Carburos Metálicos S.A. 2000; (b) N. Ventosa, S. Sala, J. Torres, J. Llibre, J. Veciana, *Crystal Growth & Design* **2001**, *1*, 299-303; (c) N. Ventosa, S. Sala, J. Veciana, *J. Supercritical Fluids* **2003**, *26*, 33-45.

[2] S. Sala, T. Tassaig, N. Ventosa, Y. Danten, M. Besnard, J. Veciana, *ChemPhysChem* (accepted for publication, 2003)

PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DEL AGUA LÍQUIDA Y DEL HIELO I EN ALTAS PRESIONES

P.D. Sanz, L. Otero, A. Molina-García, B. Guignon y M. Lis

Instituto del Frio, CSIC (España)

psanz@if.csic.es

Es fácil constatar que la vida en nuestro planeta depende de las propiedades “anómalas” del agua (<http://www.sbu.ac.uk/water/explan.html>). El agua es el componente mayoritario de los alimentos y de los productos de origen biológico. Más aún, en los equipos actualmente en uso para el tratamiento de los alimentos, la presión se transmite a las muestras a través de un fluido, generalmente el agua. Las altas presiones se utilizan principalmente en la industria alimentaria como tecnología alternativa/complementaria a los tratamientos térmicos para prolongar la conservación de los alimentos o para cambiar sus propiedades físicas (gelificaciones, texturizaciones,...). Los autores de esta comunicación desarrollan su tarea investigadora dentro de las aplicaciones tecnológicas basadas en los fenómenos que tienen lugar en el campo de las altas presiones y las bajas temperaturas.

Entre las peculiaridades del diagrama de fases del agua, una de las más destacables es, sin duda, la pendiente negativa de la curva de fusión entre el hielo I y el agua líquida. La aplicación de presión conduce a una disminución de la temperatura de fusión hasta las coordenadas $P = 209.9$ MPa y $T = -21.995^{\circ}\text{C}$, punto triple donde se encuentran el agua líquida y los hielos I y III. Para presiones mayores, se observa la típica pendiente positiva en la curva de fusión para los hielos III, V, VI y VII.

Se conocen hasta 12 formas diferentes de hielo pero, todas ellas, excepto el hielo I, existen sólo a presiones superiores a la atmosférica. Así mismo, todas, excepto el hielo I, tienen un comportamiento “regular” en su cambio de volumen: es decir, sus densidades son mayores que las del agua líquida. En este sentido, los autores de esta presentación han llevado a cabo una revisión acerca de algunas propiedades termodinámicas del agua líquida, agua líquida subenfriada y del hielo I (www.if.csic.es/programas/ifiform.htm).

Estas propiedades son el volumen específico, el calor específico a presión constante, el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad isotérmica. De ese estudio se concluye que el dominio de las bajas temperaturas está poco explorado. Y si eso es así para el caso del agua, lo es en verdaderamente para el caso de los modelos de alimentos y de los alimentos.

El grupo que presenta esta comunicación está poniendo a punto técnicas experimentales para la determinación de alguna de esas propiedades de interés en el campo de la Tecnología de los Alimentos.