

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO PARA LA
SEPARACIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO PRODUCIDO A PARTIR DE BIOMASA**

YURANY CAMACHO ARDILA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO PARA LA
SEPARACIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO PRODUCIDO A PARTIR DE BIOMASA**

YURANY CAMACHO ARDILA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Directora:

MARIA REGINA WOLF MACIEL

Ph.D Ingeniera Química

Lector:

JORGE ENRIQUE PULIDO FLOREZ

M. Sc Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

DEDICATORIA

A mi familia por estar conmigo siempre, por brindarme el amor más lindo y puro. Pues son ustedes mi razón más importante para seguir adelante con mis sueños, con mis ganas de crecer; este trabajo es por ustedes y para ustedes. Gracias por crecer en mí.

A mis padres Gustavo y Alicia, quienes gozan con mis triunfos y me enseñan a levantarme en mis derrotas. Pues gracias a su apoyo, amor y ternura de siempre me daban fortaleza y me incentivaban a llevar a buen término esta etapa de mi vida.

A mis hermanas Mildor y Yolima, por tanto amor entregado, por sus palabras sus consejos, por su confianza, por ser sobretodo mis amigas y entenderme y guiarme en cada momento de mi vida.

A César, por estar conmigo en todos estos años de crecimiento personal e intelectual, por brindarme tu apoyo y tu ánimo de siempre, por estar conmigo en los buenos y malos momentos. Sin ti esto no hubiera sido lo mismo.

A mi sobrinita Laura Fernanda, mi muñeca, porque las ganas de conocerte acariciarte y darte mi amor hacían que trabajara con más ánimo y cariño para poder tener un trabajo concluido a feliz término.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la oportunidad, sabiduría e iluminación para poder concluir una de las etapas más importantes de mi vida.

A mis padres Gustavo y Alicia y a mis hermanas Milder y Yolima, por el apoyo, amor, cariño, confianza e incentivos en todos los momentos de mi vida.

A la Profa. Dra María Regina Wolf Maciel y al Prof. Dr. Rubens Maciel Filho por la oportunidad de crecimiento intelectual. Por su entusiasmo, alegría, optimismo, confianza y conocimientos compartidos.

A la Dr. Glaucia María Ferreira Pinto por sus conocimientos, sugerencias y explicaciones proporcionadas para el cumplimiento de los objetivos planteados para este trabajo.

A los Profesores Jorge Enrique Pulido y Álvaro Ramírez García por su ayuda y absoluta confianza.

Al Ingeniero Químico M.Sc Alex Barreto Machado quien guió y orientó mi trabajo; su soporte analítico, personal, discusiones y colaboraciones demostradas fueron determinantes para obtener resultados buenos en la realización de este trabajo.

A todos los colegas del laboratorio LDPS/LOPCA por su ayuda, amistad y alegría brindada día a día durante mi permanencia en la UNICAMP en Brasil.

A mi “Alma Mater” Universidad Industrial de Santander, pues gracias a toda su enseñanza, en lo académico, científico y personal tuve la oportunidad de acceder a una de las más interesantes experiencias académicas.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ÁCIDO ACRÍLICO.....	3
1.1 Ruta Biotecnológica para la producción de Ácido Acrílico	3
1.2 Extracción del Ácido Acrílico.....	4
1.2.1 Énfasis en la selección del solvente para la Extracción Líquido-Líquido.	5
1.3. Efecto Salting-in y Salting-Out	7
1.4 Modelos Termodinámicos Disponibles para Representar Datos de Equilibrio Líquido-Líquido.....	8
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	9
2.1 Formación del Equilibrio.....	10
2.1.1 Determinación de los Puntos de Mezcla	10
2.1.2 Formación de los sistemas Ternarios y Cuaternarios	10
2.2 Análisis de las Fases Acuosas y Orgánicas	12
2.2.1 Análisis del Ácido Acrílico	122
2.2.2 Análisis de Agua	14
2.2.3 Análisis de Cloruros	15
2.2.4 Análisis del Solvente	16
2.3 Cálculo y Validación de los Parámetros Binarios.....	16

3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	17
3.1	Reconocimiento del HPLC	17
3.2	Estudio del Equilibrio de Extracción Líquido - Líquido para la Separación de Ácido Acrílico Producido a Partir de Biomasa	17
3.2.1	Sistema Ternario.....	17
3.2.1.1	Coeficiente de distribución y selectividad.....	21
3.2.1.2	Cálculo y validación de los parámetros obtenidos	23
3.2.2	Sistema Cuaternario	26
3.2.2.1	Cálculos de parámetros encontrados por NRTL Electrolítico.....	30
	CONCLUSIONES	32
	BIBLIOGRAFIA.....	34
	ANEXOS	36

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Clasificación del Efecto Salting-out en Función de la Concentración de Sal en el Punto de Mezcla.....	8
Tabla 2. Parámetros de interacción binarios del modelo UNIQUAC, para los sistemas agua (1), ácido acrílico (2), diisopropil éter (3), isopropil acetato (4), 4-metil-2-pentanona (5), 2-etil-1-hexanol (6).....	25
Tabla 3. Parámetros de interacción binarios del modelo NRTL, para los sistemas agua (1), ácido acrílico (2), diisopropil éter (3), isopropil acetato (4), 4-metil-2-pentanona (5), 2-etil-1-hexanol (6).....	25
Tabla 4. Parámetros de interacción binarios del modelo NRTL Electrolítico, para los sistemas agua (1), ácido acrílico (2), diisopropil éter (3), isopropil acetato (4), MgCl ₂ 5% (5), CaCl ₂ 7.5 % (6).	30
Tabla C.1 Reactivos Utilizados en los experimentos	42
Tabla C.2 Equipos Utilizados en los experimentos	43
Tabla G.1 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido - líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) a 25° C.....	54
Tabla G.2 Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) a 25° C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.....	55

Tabla G.3	Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) a 25° C.....	56
Tabla G.4	Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) a 25° C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.....	57
Tabla G.5	Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 4-metil-2-pentanona (x_3) a 25° C.....	58
Tabla G.6	Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 4-metil-2-pentanona (x_3) a 25° C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.....	59
Tabla G.7	Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 2-etil-hexanol (x_3) a 25° C.....	60
Tabla G.8	Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido - líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 2 – etil – 1 - hexanol (x_3) a 25° C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.....	61
Tabla G.9	Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + MgCl ₂ 5 % (x_4) a 25° C.....	62
Tabla G.10	Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + MgCl ₂ 5 % (x_4) a 25° C.	63

Tabla G.11	Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + MgCl_2 5 % (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrolytico.	64
Tabla G.12	Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + CaCl_2 7.5 % (x_4) a 25°C. ...	64
Tabla G.13	Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + CaCl_2 7.5 % (x_4) a 25°C.....	65
Tabla G.14	Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + CaCl_2 7.5 % (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrolytico.	65
Tabla G.15	Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + MgCl_2 5 % (x_4) a 25°C.	66
Tabla G.16	Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + MgCl_2 5 % (x_4) a 25°C.	66
Tabla G.17	Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + MgCl_2 5 % (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrolytico.	67
Tabla G.18	Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + CaCl_2 7.5 % (x_4) a 25°C.....	68

Tabla G.19	Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + CaCl ₂ 7.5 % (x_4) a 25°C.....	68
Tabla G.20	Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido - líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + CaCl ₂ 7.5 % (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrolítico.....	69
Tabla G.21	Desvíos rms obtenidos para los ajustes de los modelos NRTL y UNIQUAC	70
Tabla G.22	Desvíos rms obtenidos para el ajuste del modelo NRTL Electrolítico.	70
Tabla G.23	Datos de Coeficiente de Distribución del Ácido Acrílico (2) entre los solventes de Análisis y agua. Diisopropil éter (3), Isopropil Acetato (4), 4-Metil-2-Pentanona (5), 2-Etil-1-Hexanol (6).	71
Tabla G.24	Datos de Selectividad para los sistemas en estudio. Diisopropil éter (3), Isopropil Acetato (4), 4-Metil-2-Pentanona (5), 2-Etil-1-Hexanol (6).....	71

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Metodología del Proyecto.	9
Figura 2. Esquema del sistema de equilibrio líquido-líquido Agua + Ácido Acrílico + Solvente a 25°C.....	11
Figura 3. Foto en detalle de las fases en equilibrio. Celdas de equilibrio pertenecientes al LDPS/FEQ/UNICAMP.	12
Figura 4. Cromatógrafo (HPLC) usado para determinar el porcentaje de ácido acrílico. LDPS/FEQ/UNICAMP.....	13
Figura 5. Karl Fischer usado en la determinación de las cantidades de agua. LEF/FEQ/UNICAMP	15
Figura 6. Equilibrio líquido-líquido Agua+Ácido Acrílico+Diisopropil Éter	17
Figura 7. Equilibrio líquido-líquido Agua + Ácido Acrílico + Isopropil Acetato.....	18
Figura 8. Equilibrio líquido-líquido Agua + Ácido Acrílico + 4-Metil-2-Pentanona	18
Figura 9. Equilibrio líquido-líquido Agua+Ácido Acrílico+2-Etil-1-Hexanol ...	19
Figura 10. Comparación Región Heterogénea Agua + Ácido Acrílico + Solventes a 25 °C.....	20
Figura 11. Distribución del Ácido Acrílico entre los solventes de Análisis y agua.....	21

Figura 12.	Selectividad: (a) Relación con la masa de agua en la fase acuosa. (b) Diagrama de selectividad típico $X_R = \frac{x_2^R}{x_1^R + x_2^R}$ en relación a $X_E = \frac{x_2^E}{x_1^E + x_2^E}$	22
Figura 13.	Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Ácido Acrílico + Agua + Diisopropil Éter a 25 °C	23
Figura 14.	Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Ácido Acrílico + Agua + Isopropil Acetato a 25 °C.....	23
Figura 15.	Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Ácido Acrílico + Agua + 4-Metil-2-Pentanona a 25 °C.....	24
Figura 16.	Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Acido Acrílico + Agua + 2-Etil-1-Hexanol a 25 °C.	24
Figura 17.	Equilíbrio líquido-líquido Agua + Ácido Acrílico + Diisopropil Éter + CaCl ₂ 7.5 %.	26
Figura 18.	Equilíbrio líquido-líquido Agua + Ácido Acrílico + Isopropil Acetato + CaCl ₂ 7.5 %.....	27
Figura 19.	Equilíbrio líquido-líquido Agua + Ácido Acrílico + Diisopropil Éter + MgCl ₂ 5 %.....	27
Figura 20.	Equilíbrio líquido-líquido Agua + Ácido Acrílico + Isopropil Acetato + MgCl ₂ 5 %.....	27
Figura 21.	Comparación sistemas en Equilibrio líquido-líquido Agua + Acido Acrílico + Isopropil Acetato + sal.....	28
Figura 22.	Comparación sistemas en Equilíbrio líquido-líquido Agua + Acido acrílico + Diisopropil Eter + sal.	29

Figura 23.	Comparación entre los datos experimentales y calculados del sistema Agua + Acido acrílico + Diisopropil Éter + Sal. (a). 5% MgCl ₂ . (b). 7.5 % CaCl ₂	31
Figura 24.	Comparación entre los datos experimentales y calculados del sistema Agua + Ácido Acrílico + Isopropil Acetato + sal. (a). 5% Mgcl ₂ . (b) 7.5% CaCl ₂	31
Figura. A.1	Posibles rutas de fermentación a partir de carbohidratos para Ácido Acrílico.....	37
Figura C.1	Celdas de Equilibrio: vista Lateral, vista superior y corte Longitudinal de la celda, dimensiones en mm. LDPS/FEQ/UNICAMP.....	44
Figura C.2	Esquema de instrumentación del HPLC. LDPS/FEQ/UNICAMP	46
Figura D.1	Curva ternaria con los puntos de mezcla, generada por el simulador Aspen Plus usando el modelo Termodinámico UNIQUAC.....	49
Figura E.1	Análisis del tiempo de reposo versus Coeficiente de distribución.....	50
Figura E.2	Validación de la metodología de trabajo.	51
Figura F.1	Curva de Calibración del HPLC	52
Figura F.2	Resultados generados por el software Millenium 3.20, análisis de ácido acrílico. LDPS/FEQ/UNICAMP	53

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. ESTRATEGIAS PARA OBTENER ALTAS CONCENTRACIONES DE ÁCIDO ACRÍLICO POR MÉTODOS BIOTECNOLÓGICOS.....	36
ANEXO B. MODELOS BASADOS EN EL CONCEPTO DE COMPOSICIÓN LOCAL	38
B.1 NRTL	38
B.2 UNQUAC	39
B.3 NRTL Electrolítico.....	40
ANEXO C. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LOS EXPERIMENTOS	42
C.1 Reactivos.....	42
C.2 Materiales.....	43
C.3 Equipos	43
C.3.1 Celdas de Equilibrio.....	44
C.3.2 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)	45
C.3.3 Titulación Potenciométrica de Karl Fischer	46
ANEXO D. DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS DE MEZCLA	49
ANEXO E. TIEMPO DE REPOSO	50
ANEXO F. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL HPLC	52

ANEXO G.	DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA EL SISTEMA TERNARIO Y CUATERNARIO	54
G.1	SISTEMA TERNARIO	54
G.2	SISTEMA CUATERNARIO	62
G.3	Desvíos rms	69
G. 4	Datos de Coeficiente de Distribución	71
G. 5	Datos de Selectividad.....	71

LISTA DE SIMBOLOS

A_{ij}	Parámetros de interacción binarios entre los componentes i y j
B_{ij}	Parámetros de interacción binarios entre los componentes i y j
K_i	Coefficiente de distribución del componente i en masa
G^E	Energía Libre de Gibbs total excedente
M	Número de componente
N	Número de líneas de unión
X_E	Fracción másica libre de solvente en el extracto
X_R	Fracción másica libre de solvente en el refinado
x_i^E	Fracción másica del componente i en el extracto
x_i^R	Fracción másica del componente i en el refinado
R	Constante de Gases Ideales
T	Temperatura
β	Selectividad
α_{ij}	Factor de no aleatoriedad entre las especies i y j
γ_i	Coefficiente de Actividad
Δx	Desvió medio porcentual
1,2	Agua y Ácido Acrílico
I, II	Fases líquidas en equilibrio

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

UNIQUAC	Modelo termodinámico Universal Quasi Chemical
NRTL	Modelo termodinámico Non-Random Two-Liquid
ELL	Equilibrio Líquido-Líquido
UNICAMP	Universidad Estatal de Campinas
LDPS	Laboratorio de desarrollo de procesos de separación
LEF	Laboratorio de equilibrio de fases
LOPCA	Laboratorio de optimización y control avanzado
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
OSHA	Occupational Safety & Health Administration
HPLC	High Performance Liquid Chromatography

RESUMEN

Título: ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA LA SEPARACIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO PRODUCIDO A PARTIR DE BIOMASA*

Autor: Yurany Camacho Ardila[†]

Palabras Claves: *Ácido Acrílico, Biomasa, Equilibrio Líquido-Líquido, Extracción, Aspen Plus.*

DESCRIPCION:

La obtención de ácido acrílico a través de recursos renovables de la biomasa tiene que ser complementada por un proceso de separación igualmente limpio, como es el caso de la extracción líquido-líquido. Esta puede ser favorecida por la utilización de un solvente que presente alta selectividad y rendimiento. Para el análisis de estos solventes es indispensable entender el ELL formado con las mezclas para poder proceder a la purificación y permitir la construcción de plantas virtuales y la realización de simulaciones computacionales.

Con el objetivo de estudiar y obtener diagramas de fases de equilibrio líquido-líquido (ELL) usando diferentes solventes y sales, para verificar su influencia en la solubilidad del sistema y analizar el efecto en el rendimiento de la extracción del ácido acrílico producido a partir de biomasa; el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de Separación (LDPS) de la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP/Brasil) estableció una metodología para determinar datos de ELL para sistemas ternarios del tipo ácido acrílico + agua y los siguientes solventes: diisopropil éter, isopropil acetato, 4-metil-2-pentanona y 2-etil-1-hexanol; además del levantamiento de datos de ELL de los sistemas cuaternarios: ácido acrílico + agua + diisopropil éter + sal y ácido acrílico + agua + isopropil acetato + sal usando como sales $MgCl_2$ y $CaCl_2$ de concentraciones de 5 % y 7.5%, respectivamente.

Los experimentos fueron realizados en celdas de equilibrio, manteniendo el sistema a 25^o C y presión atmosférica. El ácido Acrílico fue cuantificado por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAF), el agua por titulación potenciométrica de Karl Fischer, las sales por gravimetría y el solvente por diferencia del balance de masa.

Los resultados encontrados permitieron construir curvas de solubilidad, selectividad y coeficiente de distribución así como estimar parámetros de interacción molecular para los modelos UNIQAC, NRTL y NRTL Electrolítico, por medio del SOFTWARE ASPEN PLUS.

* Trabajo de Grado

[†] Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Ph. D María Regina Wolf Maciel.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE EQUILIBRIUM OF LIQUID-LIQUID EXTRACTION FOR THE SEPARATION OF ACRYLIC ACID PRODUCED FROM BIOMASS*

AUTHOR: Yurany Camacho Ardila[†]

KEY WORDS: Acrylic Acid, Biomass, Liquid – Liquid equilibrium, Extraction, Aspen Plus.

DESCRIPTION:

The obtaining of acrylic acid through renewable resources from biomass has to be complemented by a similar clean separation process such as liquid – liquid extraction. It may be benefited by using a solvent that shows high selectivity and performance. For the analysis of these solvents is important to understand LLE formed by the mixing to be able to proceed the purification and to allow the construction of virtual plants and conducting computer simulations.

Aiming at studying and obtaining diagrams of liquid – liquid equilibrium stages (LLE) by using several solvents and salts in order to check its influence on the system's solubility and to analyze the effect on the performance on the acid acrylic extraction produced from biomass; the laboratory of process of separation (LDPS) of the State University of Campinas (UNICAMP / Brasil) established a methodology for determining LLE data for type acrylic acid + water ternary systems and the following solvents: diisopropyl ether, isopropyl acetate, 4-methyl-2-pentanone and 2-ethyl-1-hexanol; in addition to the rising of LLE data from the quaternary systems: acrylic acid + water + diisopropyl ether + salt and acrylic acid + water + isopropyl acetate + salt by using $MgCl_2$ and $CaCl_2$ as salts at 5% and 6% concentrations, respectively.

The experiments were performed in equilibrium cells, maintaining the system at $25^{\circ}C$ and atmospheric pressure. The acrylic acid was quantified High Performance Liquid Chromatography (HPLC), the water by Karl Fischer titration, the salts by gravimetric and the solvent by the balance mass difference.

The findings allowed for constructing solubility curves, selectivity distribution coefficient as well as estimating the molecular interacting parameters for the UNIQUAC, NRTL and NRTL electrolytic models by using ASPEN PLUS SOFTWARE.

* Degree Work

[†] Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director Ph.D Maria Regina Wolf Maciel.

INTRODUCCIÓN

El interés que existe por la producción de ácido acrílico a partir de biomasa y la necesidad de estudiar un proceso de separación para la purificación del ácido acrílico de su caldo de fermentación, hace de la extracción líquido-líquido una alternativa de las más viables para este tipo de sistemas altamente diluidos cuando se trabaja con solventes apropiados. Para el análisis de estos solventes es indispensable entender el equilibrio líquido-líquido formado con las mezclas para poder proceder a la purificación y así permitir la construcción de plantas virtuales y la realización de simulaciones computacionales.

Siendo así, este proyecto tiene como finalidad el estudio y obtención de diagramas de fases de equilibrio líquido-líquido (ELL) usando diferentes solventes y sales, estas últimas utilizadas para verificar la influencia en la solubilidad en el sistema y para analizar el efecto en el rendimiento de la extracción del ácido acrílico a partir de biomasa. Esto permite la obtención de información necesaria de datos experimentales de equilibrio líquido-líquido para realización de estudios de simulación requeridos en el proceso integrado de extracción líquido-líquido para la separación y purificación del ácido acrílico.

Por este motivo el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de Separación (LDPS) de la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP/Brasil) estableció una metodología para determinar datos de ELL para sistemas ternarios del tipo ácido acrílico + agua y los siguientes solventes: diisopropil éter, isopropil acetato, 4- metil- 2-pentanona y 2-etil-1-hexanol; además del levantamiento de datos de ELL de los sistemas cuaternarios: ácido acrílico + agua + diisopropil éter + sal y ácido acrílico + agua + isopropil acetato + sal usando como sales $MgCl_2$ y $CaCl_2$ de concentraciones de 5 % y 7.5%, respectivamente.

Los experimentos fueron realizados en celdas de equilibrio, manteniendo la temperatura del sistema a 25⁰ C y presión atmosférica. El ácido acrílico fue cuantificado por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAF), el agua por titulación potenciométrica de Karl Fischer, las sales por gravimetría y el solvente por diferencia del balance de masa.

Los resultados encontrados fueron satisfactorios, permitiendo construir curvas de solubilidad, análisis de selectividad y coeficiente de distribución así como estimar nuevos parámetros de interacción molecular para los modelos UNIQUAC, NRTL y NRTL Electrolítico, por medio del SOFTWARE ASPEN PLUS 2006.

Este trabajo de grado fue dividido en 4 secciones, relacionando los siguientes aspectos: Introducción, revisión bibliográfica de los temas más relevantes para el buen entendimiento del contexto de la tesis, metodología utilizada, presentación y discusión de los resultados del sistema ternario y cuaternario obtenidos; y en el post-texto, las conclusiones y las referencias bibliográficas.

1. ÁCIDO ACRÍLICO

El ácido acrílico conocido también como ácido propénico, es el producto de interés de este trabajo. El ácido acrílico es un líquido incoloro que desprende un olor irritante a la temperatura y presión normal (25°C y 1 atm), su punto de fusión es 13° C y el de ebullición 141° C, es miscible con agua y en la mayor parte de los solventes orgánicos. Polimeriza fácilmente, en la presencia de oxígeno. Su temperatura crítica es igual a 341,85 ° C, su presión crítica es de 5660 KPa.

El ácido acrílico se utiliza como materia prima en la producción de ésteres acrílicos y como monómeros para ácidos y sales poliacrílicos. Numerosas son sus aplicaciones como en el recubrimiento de superficies, textiles, adhesivos, tratamiento de papel, cueros, fibras, detergentes y materiales superabsorbentes (**Albar**, 1999). En años recientes, 100% del ácido acrílico es producido vía oxidación del propileno (**Danner et al.**, 1998).

1.1 Ruta Biotecnológica para la producción de Ácido Acrílico

Los materiales renovables tales como azúcares son fuentes alternativas de carbonos atractivos para la producción de los productos químicos, especialmente considerando el poder de los modernos métodos biotecnológicos.

Las opciones industriales relevantes para la conversión de biomasa en ácido acrílico y acrilatos serán importantes para la utilización eficiente de fuentes renovables y para la reducción de la dependencia del petróleo (**Straathof et al.**, 2005).

La conversión para ácido acrílico a partir de recursos naturales renovables es solamente viable cuando los sustratos usados son baratos y fácilmente disponibles. A partir del punto de vista económico, la producción biotecnológica de ácido acrílico es basada en la conversión de ácido láctico (**Danner et al., 1998**).

Una de las rutas de formación de ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) es siguiendo el camino de deshidratación del ácido láctico ($\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$). La enzima responsable por esta conversión es el Lactoil-CoA dehidratasa, la cual es purificada a partir del microorganismo *Clostridium propionicum*. Cuando este microorganismo usa ácido láctico como fuente de energía, los productos del metabolismo son ácido acrílico, ácido propiónico y ácido acético, siendo que la conversión de ácido acrílico es baja. Este camino de la deshidratación tiende a producir mayor cantidad de ácido propiónico y, para inhibir la formación de este, sería posible usar un agente bloqueador como el ácido 3-Butinóico para inhibir ciertas reacciones o actividades enzimáticas (**Akedo et al., 1983**).

El ácido acrílico, normalmente, no es el producto final del metabolismo del proceso enzimático. Sin embargo se pueden seguir unas estrategias para obtener altas concentraciones de ácido acrílico (**Danner et al., 1998**). Estas se observan y describen con detalle en el Anexo A.

1.2 Extracción del Ácido Acrílico

La recuperación de ácidos orgánicos presentes en soluciones acuosas resultantes de procesos de fermentación es el más importante paso de la purificación (**Jansen, 1994**). En el caso de la producción de ácido acrílico, si la destilación fuera usada, la energía consumida en la purificación sería elevada debido a ser

soluciones muy diluidas, además de eso el ácido acrílico es térmicamente inestable. Por tanto la extracción líquido-líquido aparece como un proceso adecuado para la recuperación de este ácido orgánico. (**Arce et al.**, 1995).

Varios estudios vienen siendo realizados buscándose la obtención de nuevas rutas capaces de recuperar el ácido acrílico, a partir de su caldo de fermentación. En este trabajo, se optó por estudiar el proceso de extracción líquido-líquido debido a que se trata de sistemas diluidos. El desarrollo de este proceso de separación puede ser favorecido por la utilización de un solvente que presente alta selectividad y rendimiento, además de que podrían obtenerse mejorías con la optimización del proceso. Las ventajas de la extracción líquido-líquido están en que ésta no afecta la estabilidad térmica de los bioproductos, presenta una baja demanda de energía y es eficiente para separación de mezclas diluidas.

La extracción líquido-líquido separa componentes en solución a través de la distribución de sus componentes entre dos fases líquidas inmiscibles. Escoger el solvente apropiado es un factor que ayuda en el costo del proceso de extracción líquido-líquido.

1.2.1 Énfasis en la selección del solvente para la Extracción Líquido-Líquido.

La selección de un solvente extractor para la extracción líquido-líquido tiene que ser aceptada por una serie de criterios, tales como estabilidad, viscosidad, volatilidad, selectividad, coeficiente de distribución, solubilidad, constante dieléctrica, toxicidad, capacidad corrosiva y costo. Como son muchas las exigencias, la selección es hecha priorizando una o dos propiedades que mejor satisfagan el interés. Además de esto el solvente debe poseer propiedades como densidad, viscosidad, tensión superficial, presión de vapor y reactividad química, adecuados al proceso (**Perry and Green**, 1984).

La extracción líquido-líquido es uno de los métodos analíticos más importantes de separación y pre-concentración (**Harrison and Roquero, 2004**). La extracción líquido-líquido es realizada a través de tres operaciones fundamentales:

- 1) La fase acuosa y la fase orgánica, siendo miscibles deben ser dispersas en volúmenes definidos.
- 2) Las fases deben entrar en contacto de la forma más eficiente posible, para que pueda haber la extracción de todo o de la mayoría del soluto.
- 3) Las fases deben ser físicamente separables para detección adecuada del soluto.

Los datos experimentales en la separación del soluto entre las fases líquidas son normalmente relatados en términos de un coeficiente de distribución K: (**Perry and Green, 1984**). Definido como la razón de la concentración del soluto en las dos fases:

$$K_i = \frac{x_i^E}{x_i^R} \quad (\text{Ec. 1})$$

Valores iguales o menores que la unidad para el coeficiente de distribución no son deseables, porque así se tendría una mayor cantidad del soluto en la fase acuosa. Por tanto, cuanto mayor es el valor del coeficiente de distribución mejor es la separación del soluto para la fase orgánica y menor la cantidad de solvente utilizado. (**Perry and Green, 1984**).

El valor de K es uno de los principales parámetros utilizados para establecer la razón mínima de solvente/alimentación que debe ser manipulada en un proceso de extracción. El coeficiente de distribución para el soluto debe, preferiblemente, ser grande de modo que una baja razón solvente/alimentación pueda ser utilizada,

y un número pequeño de platos sea suficiente para obtener la separación deseada.

La eficiencia de la extracción del soluto (por ejemplo el ácido acrílico) por el solvente es dada por la selectividad (β). Siendo definida como:

$$\beta_{E,R} = \frac{(x_2^E / x_1^E)}{(x_2^R / x_1^R)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Cuando la selectividad es mayor que 1, esto significa que la extracción es posible. Esta cantidad no es constante en toda la región de dos fases y depende de la inclinación de las líneas de unión y de la posición de la curva binodal (**De Fré and Verhoeve**, 1976).

1.3. Efecto Salting-in y Salting-Out

Los efectos salting-in y salting-out son caracterizados, respectivamente por el aumento y por la disminución de la solubilidad de los componentes no-electrolíticos en el solvente, mediante la adición de una o más sales al sistema. Los cambios ocurridos en el potencial de solubilización del solvente están directamente relacionados con la alteración de la actividad del mismo. La sal afecta la actividad de los componentes del sistema por medio de la formación de asociaciones complejas. Cuantitativamente, los efectos provocados por la adición de sales, en un sistema líquido, pueden ser evidenciados por la variación en el coeficiente de distribución del soluto entre ambas fases en equilibrio o por la alteración en la selectividad de los solventes presentes en el sistema (**Pinto**, 2003).

La atracción preferencial del campo electrostático del ion salino será por el componente más polar del sistema, respetando, así la teoría química que dice que semejante se disuelve en semejante.

El efecto salting-out fue clasificado en dos rangos de concentraciones de sal en el punto de mezcla. La Tabla 1 presenta los resultados.

<i>Rango de Concentración de Sal en Punto de Mezcla (m/m)</i>	<i>Eficiencia del Efecto Salting-out en el siguiente orden</i>	<i>Decrece</i>
<i>0,0000 a 0,0800</i>	<i>Na₂SO₄>NaCl>CaCl₂>LiCl>KCl>MgCl₂>KC₂H₃O₂>C₄H₆O₄Mg>KI</i>	
<i>0,0800 a 0,2500</i>	<i>LiCl> CaCl₂> KC₂H₃O₂> NaCl > Na₂SO₄> KCl>C₄H₆O₄Mg> MgCl₂>KI</i>	

Tabla 1. Clasificación del Efecto Salting-out en Función de la Concentración de Sal en el Punto de Mezcla. (Pinto, 2003).

1.4 Modelos Termodinámicos Disponibles para Representar Datos de Equilibrio Líquido-Líquido

El desarrollo de cualquier proceso de extracción líquido-líquido y el proyecto del correspondiente diseño, requieren del conocimiento de los datos de equilibrio de fases. Todas las medidas experimentales de estos datos de equilibrio pueden ser utilizadas para estimar nuevos parámetros de interacción que comprenden varios métodos de cálculo de propiedades termodinámicas que son indispensables en los estudios de simulación de procesos (Pinto, 2003).

Para estimar el coeficiente de actividad en el equilibrio líquido-líquido, es necesario escoger una expresión analítica termodinámicamente consistente, la cual relaciona el coeficiente de actividad a la fracción molar. Los modelos son seleccionados basados en la región y en el alcance de aplicación con relación a los iones y solventes presentes en el sistema. En este trabajo se optó por validar los modelos de composición local, el modelo NRTL electrolítico para el sistema cuaternario y los modelos UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) y NRTL (Non-Random Two-Liquid) tradicionales para el sistema ternario (Sandler, 1993). En el Anexo B se hace una descripción de cada uno de estos modelos de composición local.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

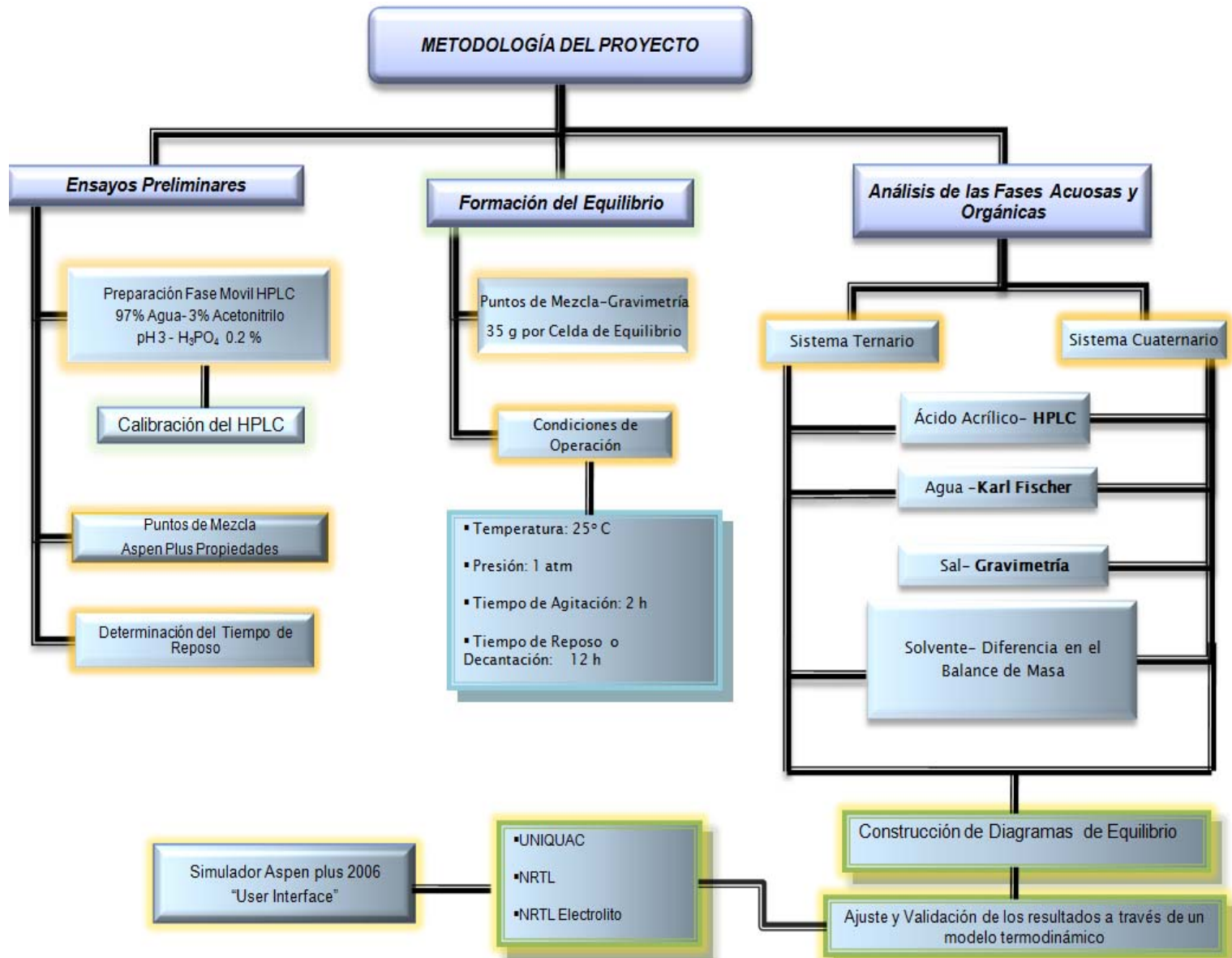


Figura 1. Metodología del Proyecto

En el Anexo C se hace una descripción detallada de cada uno de los materiales, equipos y reactivos utilizados para desarrollar la metodología experimental.

2.1 Formación del Equilibrio

2.1.1 Determinación de los puntos de Mezcla

Para el desarrollo de los experimentos, inicialmente, fue realizado un estudio en el software Aspen Plus “*Properties User Interface*” con la intención de verificar la región de formación de dos fases, es decir, la curva de extracción generada a través del banco de datos del propio simulador. Con esto fue posible obtener una idea de cómo se comportaría la curva ternaria del sistema para que se pueda hacer la adquisición de los puntos de mezcla y así la medición experimental de los mismos. Este procedimiento permite una optimización en el tiempo y en el gasto de los reactivos.

Fueron seleccionados los modelos termodinámicos UNIQUAC, NRTL para el cálculo de los coeficientes de actividad para la construcción de las curvas. Los puntos de mezcla fueron seleccionados aleatoriamente en diferentes lugares dentro de la curva de extracción. Una representación de este proceso se muestra en el Anexo D.

2.1.2 Formación de los Sistemas Ternarios y Cuaternarios

El sistema ternario y cuaternario fue formado en celdas de equilibrio. La mezcla adicionada al sistema ocupaba todo el volumen de la misma para evitar la formación de vapores y consecuentemente un equilibrio líquido-líquido-vapor indeseable.

Para una mayor precisión en la preparación de las celdas de equilibrio, las cantidades de los componentes fueron pesadas (método gravimétrico), porque este permite eliminar más errores experimentales a diferencia del método volumétrico. Además de esto fue importante que la interfase quedara localizada aproximadamente en el centro de la celda para no perturbar el sistema en equilibrio en la extracción de las muestras. Todos los componentes fueron pesados directamente en la celda para evitar la pérdida de los mismos.

En cuanto este proceso fue concluido, la celda fue inmediatamente cerrada y conectada a un baño termostático, manteniendo la temperatura constante en 25°C.

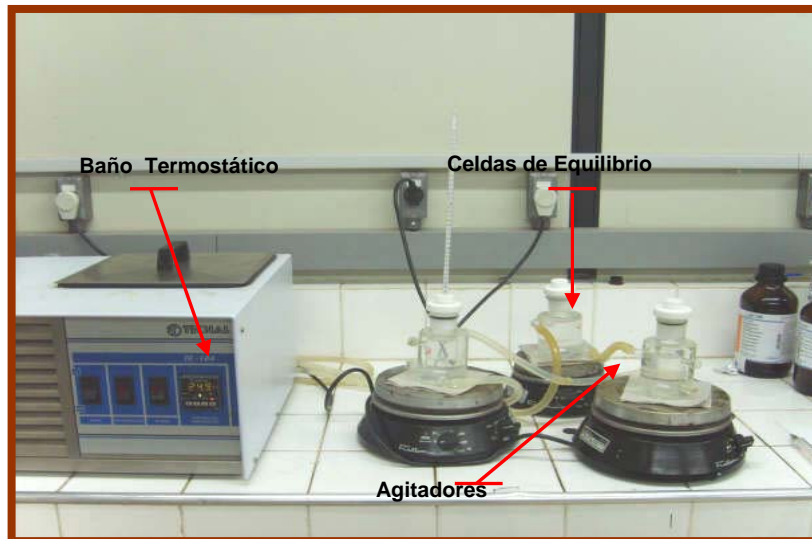


Figura 2. Esquema del sistema de equilibrio líquido-líquido
Agua +Ácido Acrílico +Solvente a 25°C

Con el objetivo de promover el contacto entre las fases, la mezcla de cada celda fue agitada vigorosamente con el agitador magnético por un período de 2 horas; tiempo para poner en contacto las dos fases líquidas y lograr la transferencia de masa. El tiempo de decantación necesario para la separación de las fases y el establecimiento del equilibrio fue de 12 horas. La determinación de este tiempo de reposo se evidencia en el Anexo E.

Llegando al equilibrio, con las dos fases limpias y transparentes y con la interfase bien definida, fueron retiradas de 8-10 ml de muestras de cada fase utilizando jeringas de 10 ml. Las muestras de la fase superior fueron retiradas primero en relación a las muestras de la fase inferior, facilitando así la recolección de las mismas.

2.2 Análisis de las Fases Acuosa y Orgánica

Las fases acuosa y orgánica fueron recolectadas a través de jeringas y guardadas en frascos de vidrio con dos tapas, una de presión y otra de rosca. En seguida fueron llevadas para análisis.

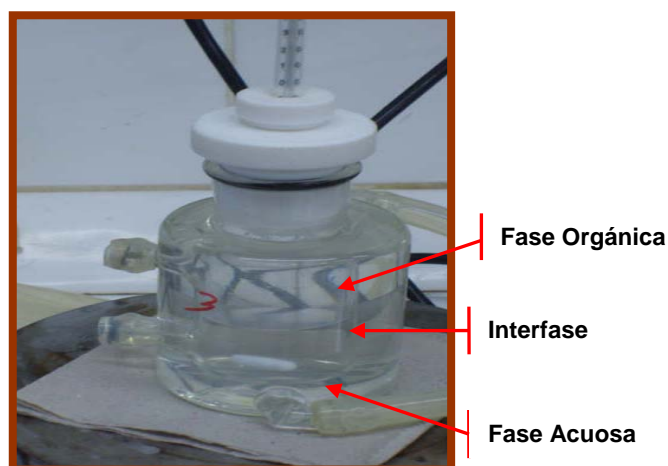


Figura 3. Foto en detalle de las fases en equilibrio. Celdas de equilibrio pertenecientes al LDPS/FEQ/UNICAMP.

2.2.1 Análisis del Ácido Acrílico

La metodología usada para el análisis del ácido acrílico vía Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) fue adaptada del método descrito por la OSHA (*U.S Department of Labor Occupational Safety & Health Administration*). Inicialmente, fue realizado un estudio espectrofotométrico, en la región de ultravioleta, para definir la mejor longitud de onda a ser utilizada (longitud de onda de máxima

absorción del ácido acrílico, y por tanto mejor sensibilidad), siendo determinado que la mejor longitud de onda para este analito es de 210nm. Después de esto, se hicieron algunas fases móviles en proporciones diferentes para verificar como se comportaría la resolución entre picos cromatográficos interferentes y el pico del ácido acrílico. Se seleccionó una fase móvil de 97 % de agua y 3 % de Acetonitrilo, ajustando a un pH de 3 con ácido fosfórico al 0,2 % p/p.

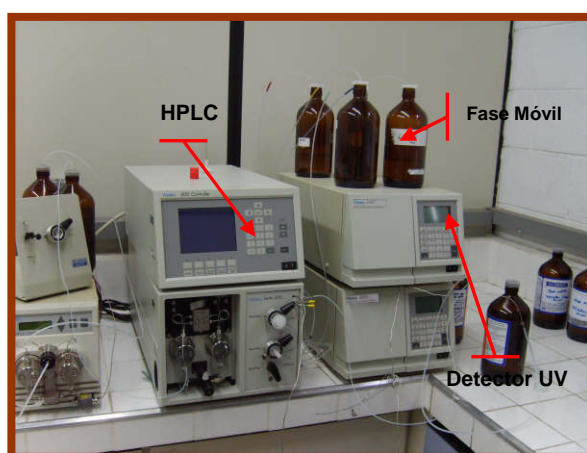


Figura 4. Cromatógrafo (HPLC) usado para determinar el porcentaje de ácido acrílico. LDPS/FEQ/UNICAMP

Para la construcción de la curva de calibración fue hecha una solución patrón diluida en metanol y luego diluciones de pequeñas alícuotas de esta solución en agua ultrapurificada (grado HPLC). Con esto, concentraciones conocidas del analito fueron preparadas para ser analizadas y, permitir así elaborar la curva de calibración. Para determinar la concentración, varios estándares del ácido acrílico fueron hechos con los mismos solventes (metanol y agua) en las concentraciones de 0.0100, 0.0200, 0.0500, 0.1000, 0.2000 y 0.2500 mg/ml.

La cantidad de cada componente entonces fue determinada por la comparación de los cromatogramas de la muestra y de las soluciones estándar.

Las curvas analíticas fueron repetidas periódicamente y también analizadas previamente a la inyección de las muestras. Para esto, las alícuotas de las soluciones patrón ($C=0,2000\text{mg mL}^{-1}$ y $C= 0,1000\text{mg mL}^{-1}$) fueron inyectadas como muestras y cuantificadas para verificar si la curva estaba respondiendo de forma adecuada, es decir para determinar si la cuantificación estaba permitiendo la obtención de un pequeño desvío entre la concentración teórica y la concentración observada. Si esto no fuera verificado otra curva de calibración debería ser construida.

Después del desarrollo del método y la validación del mismo, determinación de precisión, exactitud y curva de calibración, se realizó la inyección para el análisis de los puntos experimentales y hacer así la cuantificación del ácido acrílico. Estas inyecciones eran de soluciones en las cuales fueron pesados 1 g de cada fase, se llevaron a 25 ml aforando con metanol, y posteriormente fue tomada una alícuota de 1 ml de esta solución para llevar a 100 ml aforando con agua grado HPLC. En el caso de las fases acuosas con presencia de sal, se tomó una alícuota de 10 ml para que no se presentaran problemas en la columna del cromatógrafo.

Se verificó que las líneas bases de los cromatogramas se comportaran de manera estable y el pico generado por el ácido acrílico se encontrara bien definido. Cada muestra fue analizada 3 veces y las medias de las respuestas fueron utilizadas en los cálculos posteriores.

Con esto la metodología para el análisis del ácido acrílico fue desarrollada y los análisis de los puntos experimentales fueron ejecutados con éxito.

2.2.2 Análisis de agua

El contenido de agua de las fases orgánicas y acuosas fue realizado por la titulación potenciométrica de Karl Fischer, donde se pesó una cantidad de masa de la muestra original recolectada inicialmente de la celda de equilibrio. Antes de

efectuar los análisis se realizó una calibración del equipo. Esta fue realizada con agua desionizada y forma parte de los cálculos en el factor de corrección de la solución de Karl Fischer.

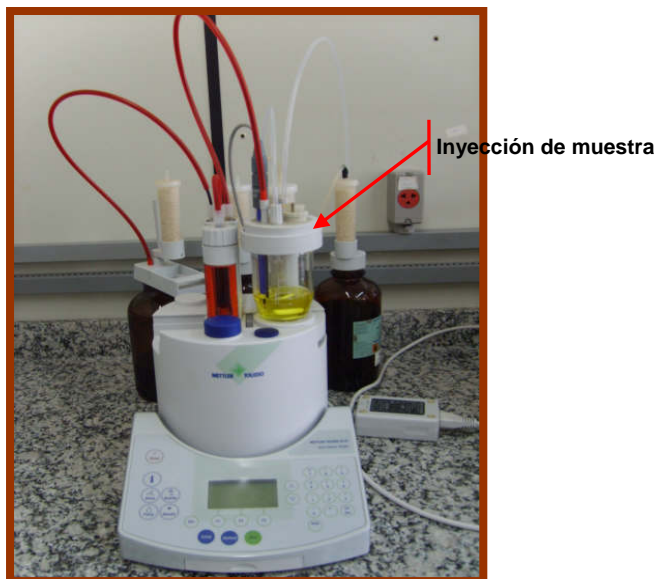


Figura 5. Karl Fischer usado en la determinación de las cantidades de agua.
LEF/FEQ/UNICAMP

Las muestras fueron analizadas en el mínimo de 3 veces y la media de las determinaciones fue utilizada en los cálculos posteriores.

2.2.3 Análisis de los Cloruros

En el caso de los sistemas cuaternarios los análisis de las sales presentes en las fases acuosas y orgánicas fueron realizados por gravimetría. El análisis gravimétrico tiene como objetivo cuantificar la fracción másica de sal existente en cada una de las fases. De cada una de las fases es retirado 1 g de solución. La masa inicial de la solución se obtiene por la diferencia entre el peso del recipiente vacío y, del mismo, después de tener recibida la muestra. La parte de los compuestos presentes en la solución se evaporan en un horno quedando restando

la sal en el recipiente inicial. Con el conocimiento del peso inicial del recipiente se puede determinar la masa de sal al final de la evaporación.

2.2.4 Análisis del Solvente

Tanto en los sistemas ternarios como en los cuaternarios el análisis del solvente fue obtenido por diferencia de la respuesta de cada fase, completándose así el balance de masa. Vale resaltar que el error es acumulativo. De ese modo, es necesario tener cuidado con los procedimientos de pesaje, análisis y cálculo para que no ocurra un error elevado en la determinación de los mismos.

2.3 Cálculo y Validación de los Parámetros Binarios

Para realizar la regresión de los parámetros termodinámicos se hizo uso de Aspen Plus 2006 “*Properties User Interface*”, pues este cuenta con la posibilidad de exhibición gráfica y análisis de los modelos; regresión de datos y ajuste de los parámetros así como comparación de diversos modelos. La simulación fue hecha usando la función objetivo de *maximum-likelihood* y el algoritmo de *Britt-Luecke*, considerando un número máximo de iteraciones igual a 50 y tamaño de paso de 0,1.

Fueron considerados los modelos NRTL Y UNIQUAC para el sistema ternario y NRTL Electrolítico para el sistema cuaternario.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Reconocimiento del HPLC

Se realizó la curva de la calibración del cromatógrafo HPLC para poder cuantificar correctamente la cantidad de ácido acrílico presente en cada una de las muestras. Los resultados se presentan en el Anexo F.

3.2 Estudio del Equilibrio de Extracción Líquido-Líquido para la Separación de Ácido Acrílico Producido a Partir de Biomasa.

3.2.1 Sistema Ternario

De las Figuras 6 a 9 se representan los equilibrios formados con cada uno de los solventes estudiados, y el comportamiento de las líneas de unión.

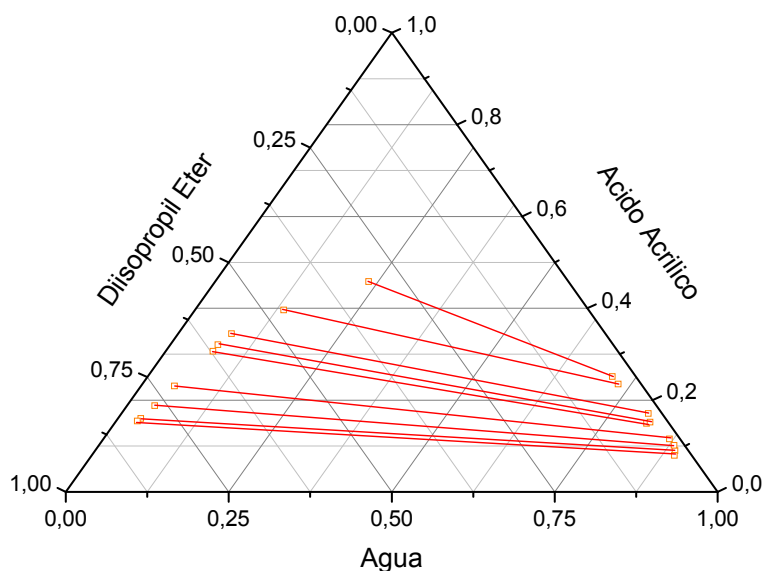


Figura 6. Equilibrio líquido-líquido Agua+Ácido Acrílico+Diisopropil Éter

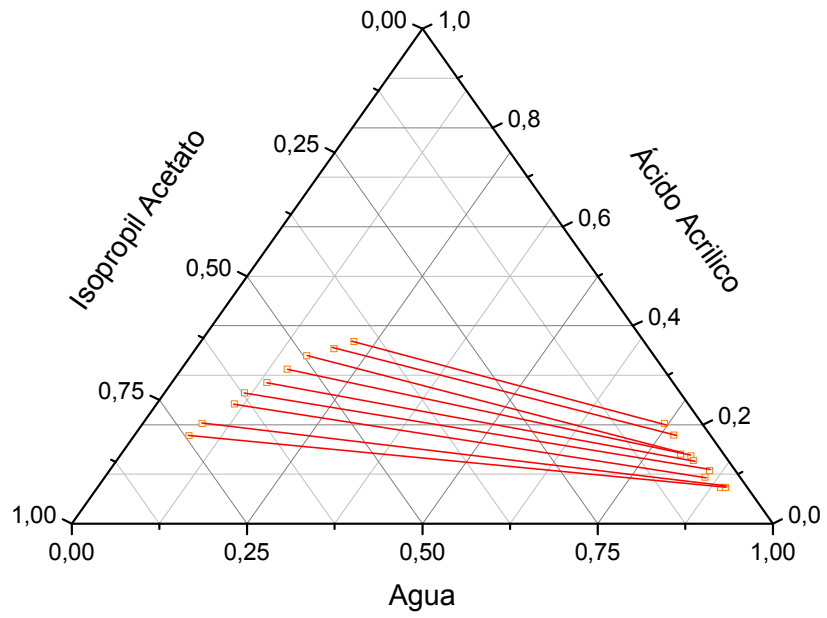


Figura 7. Equilibrio líquido-líquido Agua+Ácido Acrílico+Isopropil Acetato

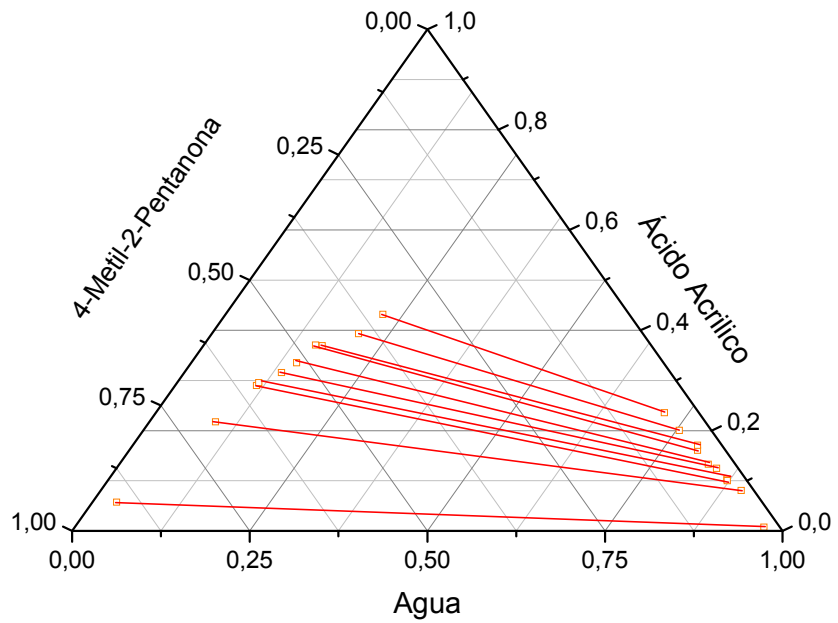


Figura 8. Equilibrio líquido-líquido Agua+Ácido Acrílico+4-Metil-2-Pentanona

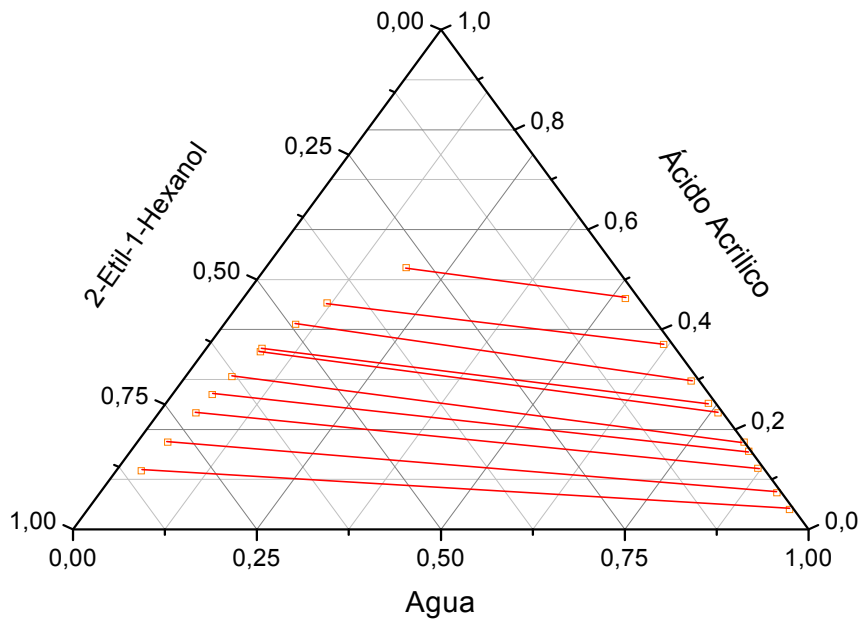


Figura 9. Equilíbrio líquido-líquido Água+Ácido acrílico+2-Etil-1-Hexanol

Las anteriores Figuras 6 a 9, presentan el comportamiento del ácido acrílico, agua y los solventes trabajados y las líneas de unión por las cuales pasó cada uno de los puntos de mezcla tomados; esto validando la metodología ya que es necesario para completar el balance de masa. Estas muestran resultados favorables, se puede obtener una buena extracción de ácido acrílico y bajos valores de este en la fase rica en agua así como bajos valores de solventes. Los datos experimentales con los cuales se construyeron las Figuras 6 a 9 se encuentran en el Anexo G.

Para un análisis más detallado de la región heterogénea se construyó la Figura 10 donde se reúnen todos los solventes para comparaciones.

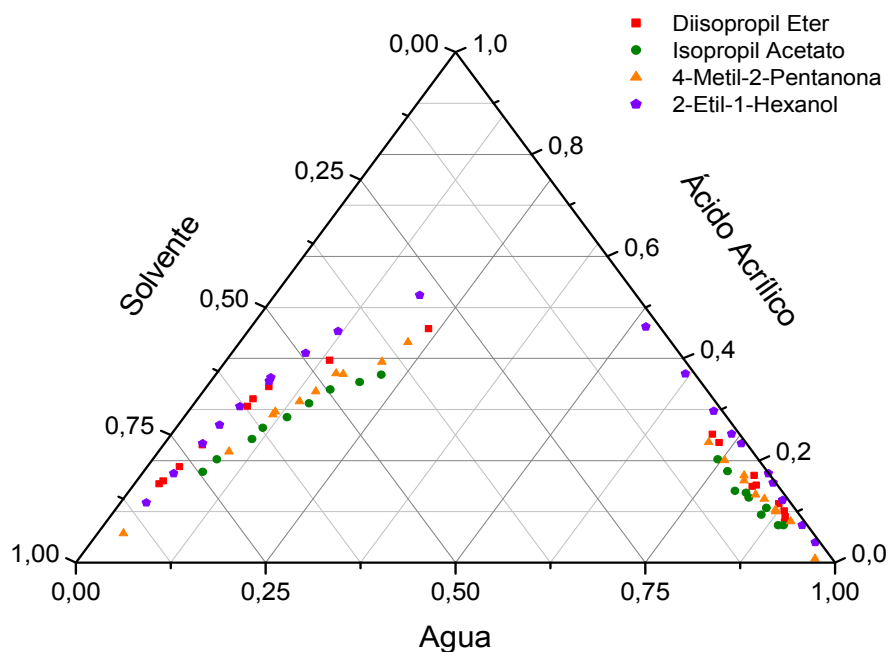


Figura 10. Comparación Región Heterogénea Agua + Ácido Acrílico + Solventes a 25 °C

A través de la Figura 10, se observa que el mejor solvente verificado en la práctica para la extracción del ácido acrílico es el 2-etil-1-hexanol, seguido de los solventes diisopropil éter, 4-metil-2-pentanona e isopropil acetato. Los solventes 2-etil-1-hexanol y diisopropil éter presentaron buena semejanza de los perfiles en la región orgánica, comenzando a diferenciarse a partir de el punto $x_1=0,08$, $x_2=0,35$ e $x_3=0,57$, aproximadamente. A partir de este punto, el solvente 2-etil-1-hexanol tiende a aumentar la región de extracción, cumpliendo visualmente una tendencia de extracción máxima de ácido acrílico cerca de 0,57 en fracción másica. Para la región acuosa, el solvente 2-etil-1-hexanol se muestra mejor que el solvente diisopropil éter, pues el perfil se aproxima más a los pares binarios agua – ácido acrílico, indicando mejor región de extracción. De manera global, todos los solventes presentaron perfiles de extracción coherentes dentro del proceso de extracción líquido-líquido, indicando que todos los experimentos fueron realizados de forma satisfactoria.

3.2.1.1 Coeficiente de distribución y selectividad

Los cálculos de coeficiente de distribución y selectividad fueron realizados conforme se muestra en las Ecuaciones 1 y 2. Estos están representados por las Figuras 11 y 12 respectivamente.

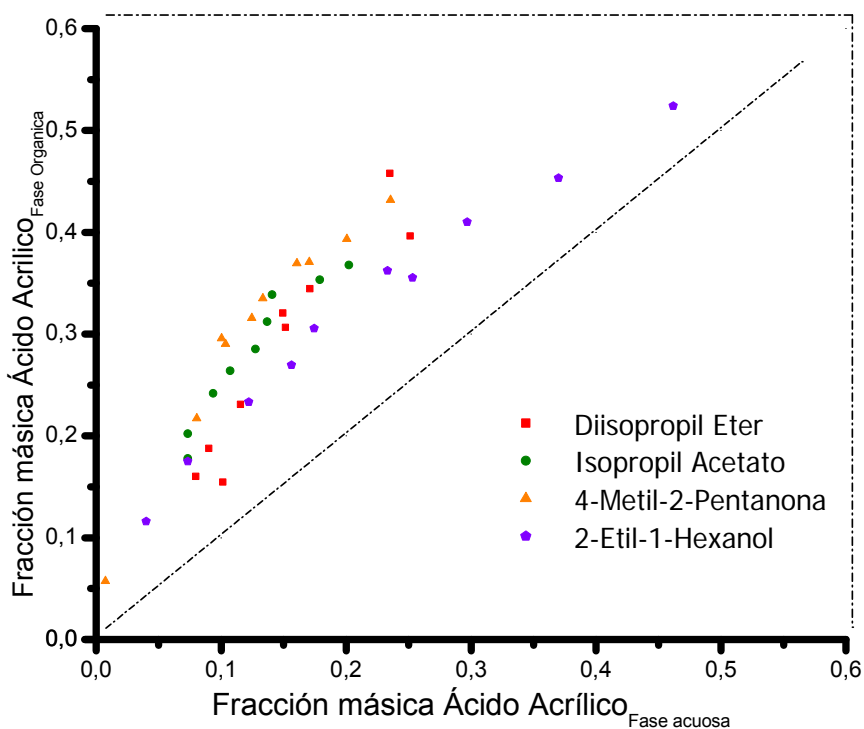


Figura 11. Distribución del Ácido Acrílico entre los solventes de Análisis y Agua.

A través de la Figura 11 se observa que los solventes poseen una adecuada característica de extracción, pues el ácido acrílico está distribuido mayoritariamente en la fase orgánica; esto es, los puntos se concentran en la región superior (rica en solvente), confirmando la mayor distribución del soluto en el solvente extractor en relación al agua.

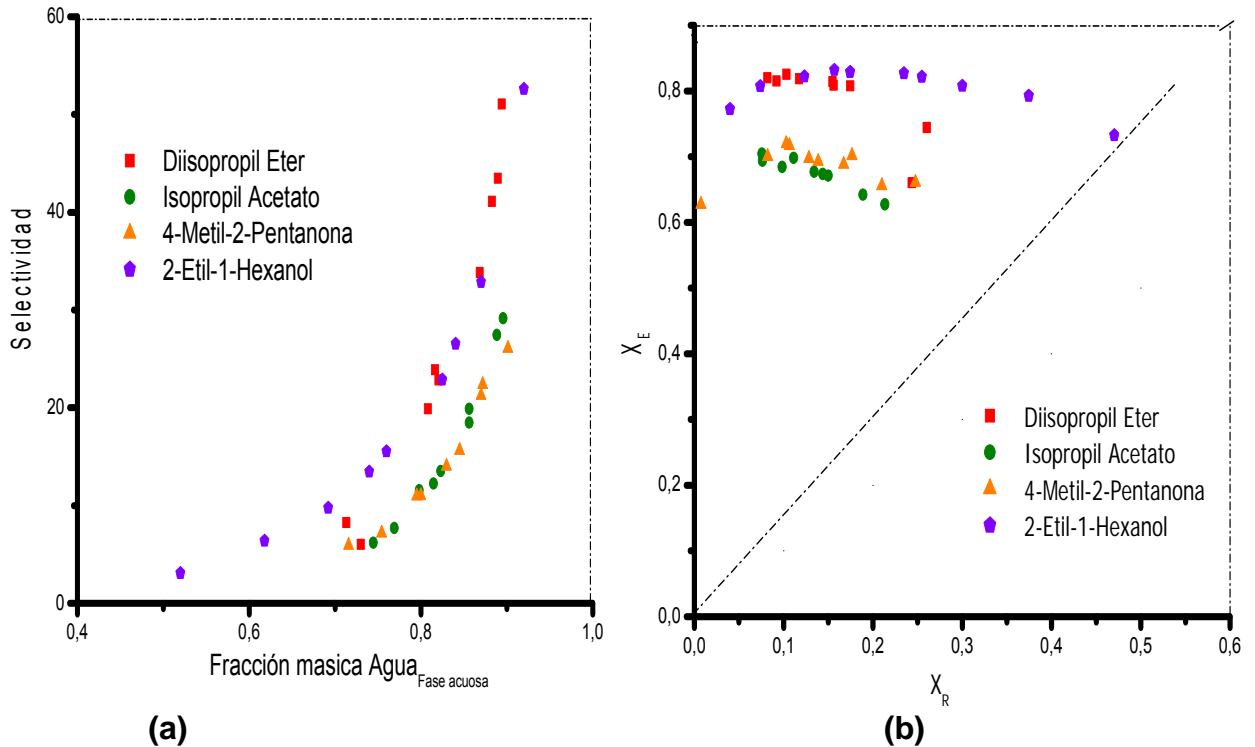


Figura 12. Selectividad: **(a)** Relación con la masa de agua en la fase acuosa.

(b) Diagrama de selectividad típico $X_R = \frac{x_2^R}{x_1^R + x_2^R}$ en relación a

$$X_E = \frac{x_2^E}{x_1^E + x_2^E}.$$

Analizando la Figura 12 (a) se observa que los solventes utilizados presentaron buena selectividad y que la misma aumenta conforme la cantidad de agua en la fase acuosa aumenta. En la Figura 12 (b) alta selectividad del solvente 2-etil-1-hexanol se observa en relación a los otros solventes trabajados, sin embargo los demás también se muestran como solventes potenciales para la extracción del ácido acrílico pues la proporción entre el ácido acrílico y el agua es mayor en el extracto que en el refinado entendiéndose esto como solventes selectivos. Estas respuestas de los solventes aportan para el diseño en la parte de minimización del número de platos y tasas de reflujo requeridas en un proceso práctico de extracción.

3.2.1.2 Cálculo y Validación de los parámetros obtenidos

Los ajustes encontrados para los modelos UNIQUAC y NRTL con los datos experimentales obtenidos para cada uno de los sistemas analizados se puede observar en las Figuras 13 a 16. Los respectivos desvíos (rms) de cada modelo termodinámico se muestran en el Anexo G Tabla G. 21.

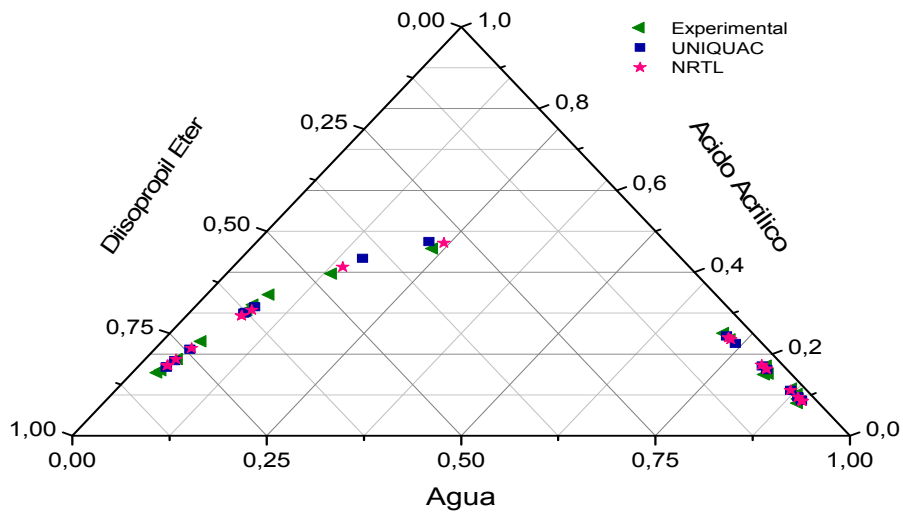


Figura 13. Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Ácido Acrílico + Agua + Diisopropil Éter a 25 °C

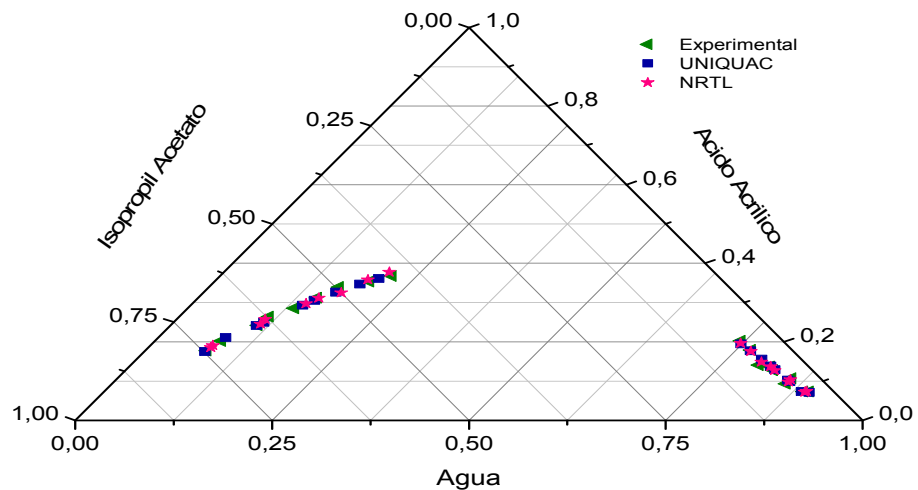


Figura 14. Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Ácido Acrílico + Agua + Isopropil Acetato a 25 °C

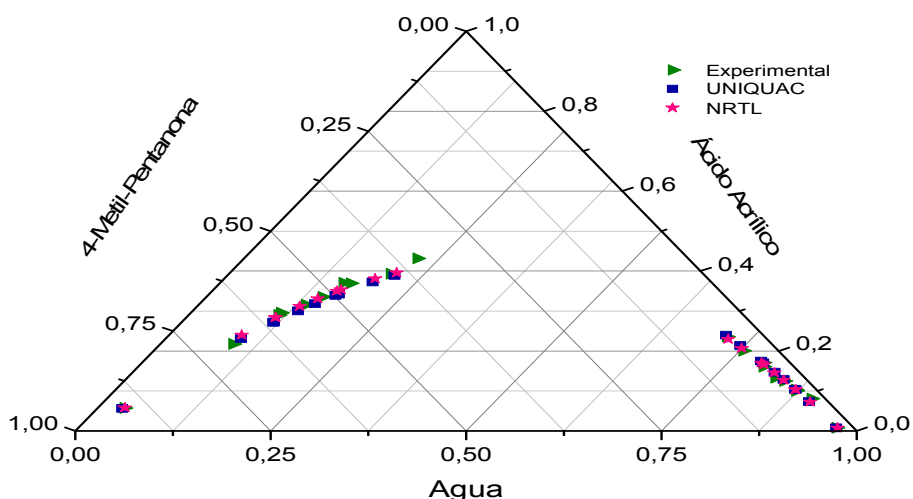


Figura 15. Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Ácido Acrílico + Agua + 4-Metil-2-Pentanona a 25 °C

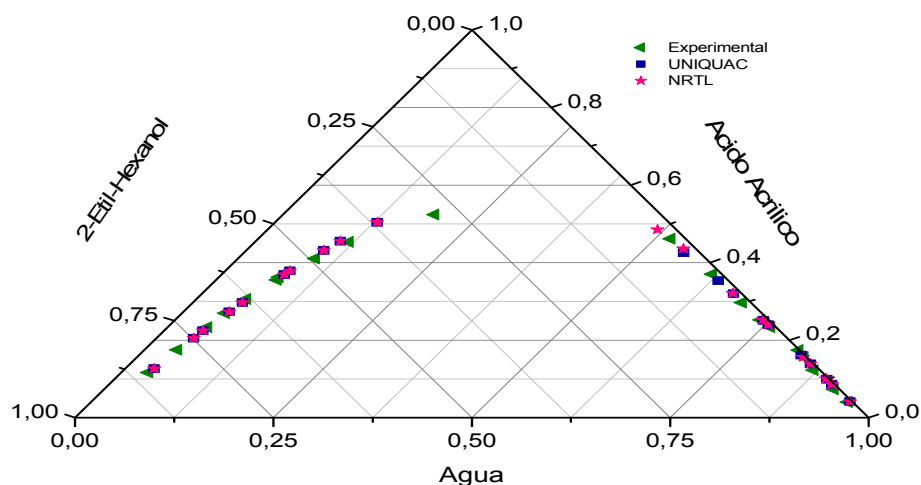


Figura 16. Comparación entre los datos experimentales y calculados para el sistema Ácido Acrílico + Agua + 2-Etil-1-Hexanol a 25 °C.

Se percibe en los sistemas ternarios, que ambos modelos se adecuaron para hacer las regresiones de los puntos experimentales presentando perfiles semejantes a los obtenidos experimentalmente. Esto comprueba que los modelos termodinámicos UNIQAC y NRTL pueden representar de forma concisa y satisfactoria las regresiones de los datos experimentales utilizando el simulador Aspen Plus, considerado una herramienta robusta y de gran importancia para simulaciones de procesos y regresiones de datos experimentales.

A través de los modelos UNIQUAC y NRTL fueron generadas también la adquisición de los parámetros binarios. Las Tablas 2 y 3 presentan los parámetros de interacción binarios generados por medio de Aspen plus 2006 y obtenidos en cada uno de los ajustes realizados para el modelo NRTL y UNIQUAC.

Par Binario	1/2	1/3	2/3	1/4	2/4	1/5	2/5	1/6	2/6
A_{ij}	0,1205	-10,4920	0,0000	-7,5766	0,0000	-17,2877	0,0000	0,0000	0,0000
A_{ji}	0,0000	-0,3218	0,0000	5,8636	0,0000	-134,0453	0,0000	0,0000	0,0000
B_{ij}	-78,9900	263,3550	-951,4400	2165,1942	402,6600	1089,8435	-300,3400	-54,1015	298,56
B_{ji}	104,2400	-497,1593	248,1900	-2150,0088	-719,0300	5680,1948	386,9600	-874,7028	-298,32

Tabla 2. Parámetros de interacción binarios del modelo UNIQUAC, para los sistemas agua (1), ácido acrílico (2), diisopropil éter (3), isopropil acetato (4), 4-metil-2-pentanona (5), 2-etil-1-hexanol (6) (A_{ij} y A_{ji} =cal/gmol; B_{ij} y B_{ji} =cal/gmol).

Par Binario	1/2	1/3	2/3	1/4	2/4	1/5	2/5	1/6	2/6
A_{ij}	-4,4262	8,0209	0,0000	26,9000	0,0000	1,2587	0,0000	0,0000	0,0000
A_{ji}	0,0000	0,0350	0,0000	-1,42340	0,0000	282,1266	0,0000	0,0000	0,0000
B_{ij}	2060,3114	-883,2885	641,5263	-6596,4341	11210,4003	-712,5577	2070,883	1893,3563	1480,3504
B_{ji}	-750,7983	328,7315	-336,7749	618,5185	-1770,979	-2773,6154	-549,8624	595,1222	-50,5788
α_{ij}	0,3000	0,2000	0,3000	0,2000	0,1707	0,2000	0,3000	0,3000	0,3000

Tabla 3. Parámetros de interacción binarios del modelo NRTL, para los sistemas agua(1), ácido acrílico (2), diisopropil éter (3), isopropil acetato (4), 4-metil-2-pentanona (5), 2-etil-1-hexanol (6) (A_{ij} y A_{ji} =cal/gmol; B_{ij} y B_{ji} =cal/gmol).

3.2.2 Sistema Cuaternario

Las Figuras 17 a 20 reportan los resultados encontrados experimentalmente para el sistema agua + ácido acrílico + solvente + sal. Estos diagramas fueron contruidos en base libre de sal. Este procedimiento resulta ser práctico en el medio académico y de investigación, pues para representar un sistema cuaternario real es necesario que el mismo contenga cuatro ejes, lo que se torna muy difícil para la visualización de los datos y la interpretación de los resultados. La representación de los resultados del sistema cuaternario a través de gráficos ternarios se muestra adecuada (Veera et al., 2001). Por esta razón fue necesario hacer una corrección de todos los valores para representar los sistemas en base libre de sal. Los datos completos encontrados vía experimental se muestran en el Anexo G.

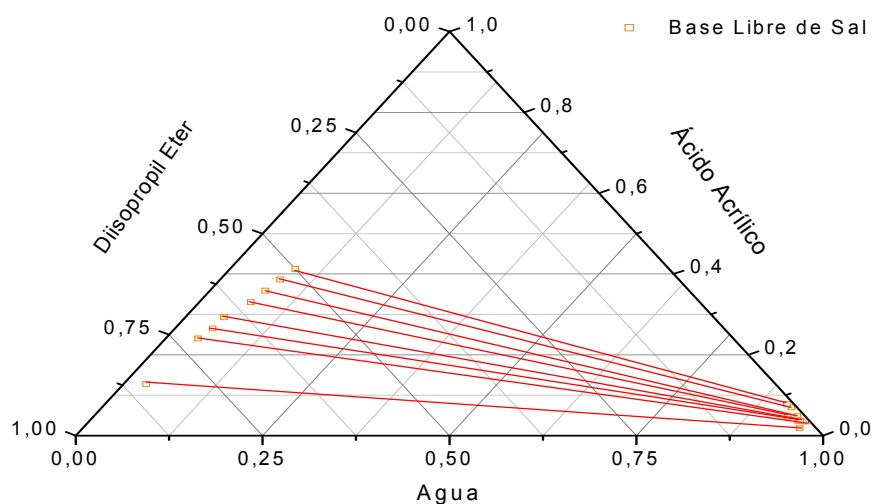


Figura 17. Equilibrio líquido-líquido Agua+Ácido acrílico+Diisopropil Éter+ CaCl₂ 7.5 %.

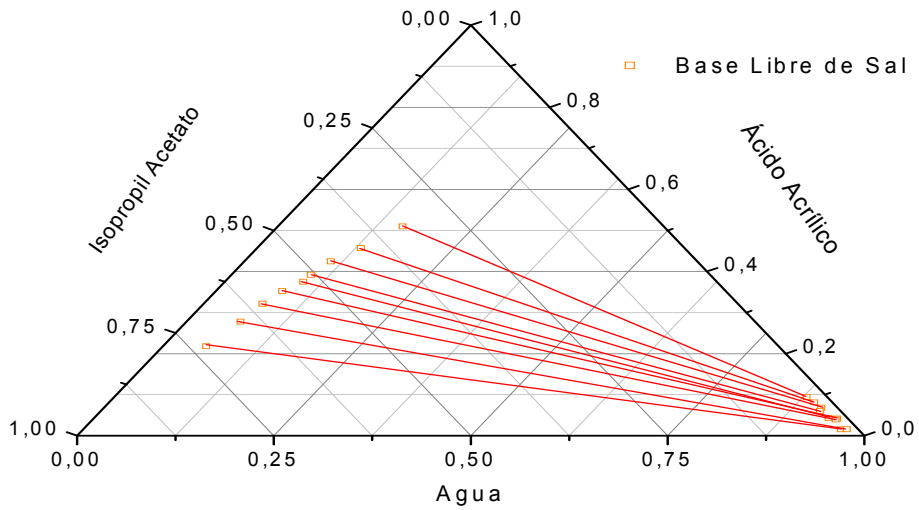


Figura 18. Equilíbrio líquido-líquido Água+Ácido acrílico+Isopropil Acetato + CaCl_2 7.5 %.

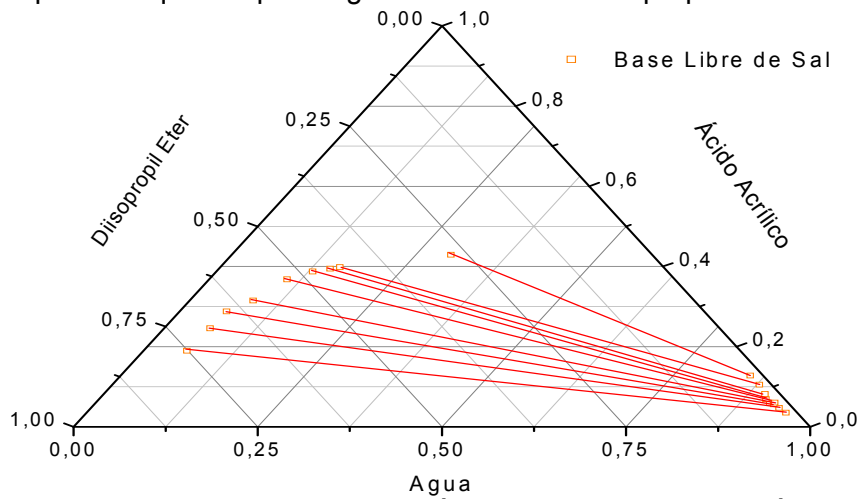


Figura 19. Equilíbrio líquido-líquido Água+Ácido acrílico+Diisopropil Éter + MgCl_2 5 %.

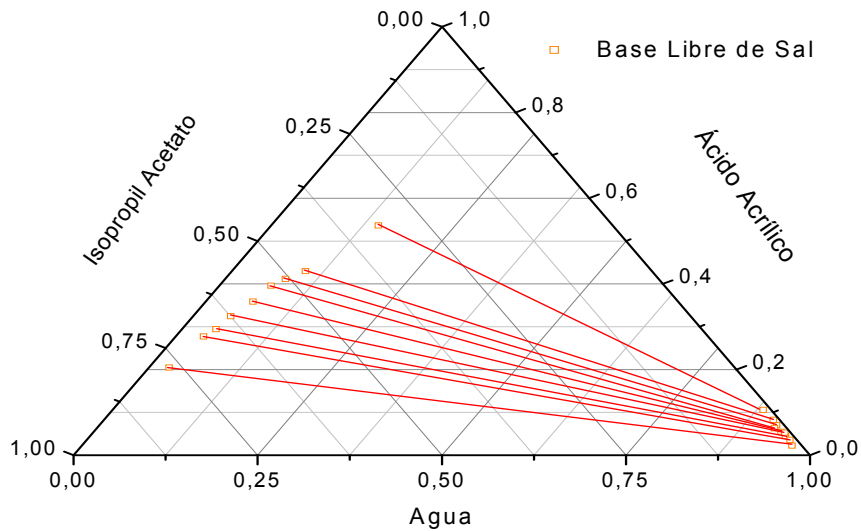


Figura 20. Equilíbrio líquido-líquido Água+Ácido acrílico + Isopropil Acetato + MgCl_2 5 %.

Los solventes incluidos en el proyecto para realizar esta comparación en el sistema cuaternario fueron el diisopropil éter y el isopropil acetato, dos de los cuales ya se había realizado la parte experimental con el sistema ácido acrílico + agua + solvente. Cabe resaltar que estos se tomaron no por ser los mejores o solventes con menos capacidad de extracción en discusión, sino para ver cuál de las sales actúa mejor conforme al sistema ternario original que se tiene y cuál de estas dos sales (CaCl_2 y MgCl_2) cumplen más el efecto salting-out, y permitir tomar la que de mayores cantidades de ácido acrílico en la fase rica en solvente y poder ser utilizada en posteriores trabajos.

Por esta razón y basados en los sistemas de equilibrios mostrados en las Figuras 17-20 se realizó una comparación de los equilibrios con electrolitos y sin ellos para los solventes seleccionados como son diisopropil éter e isopropil acetato. En las Figuras 21 y 22 se puede evidenciar esto.

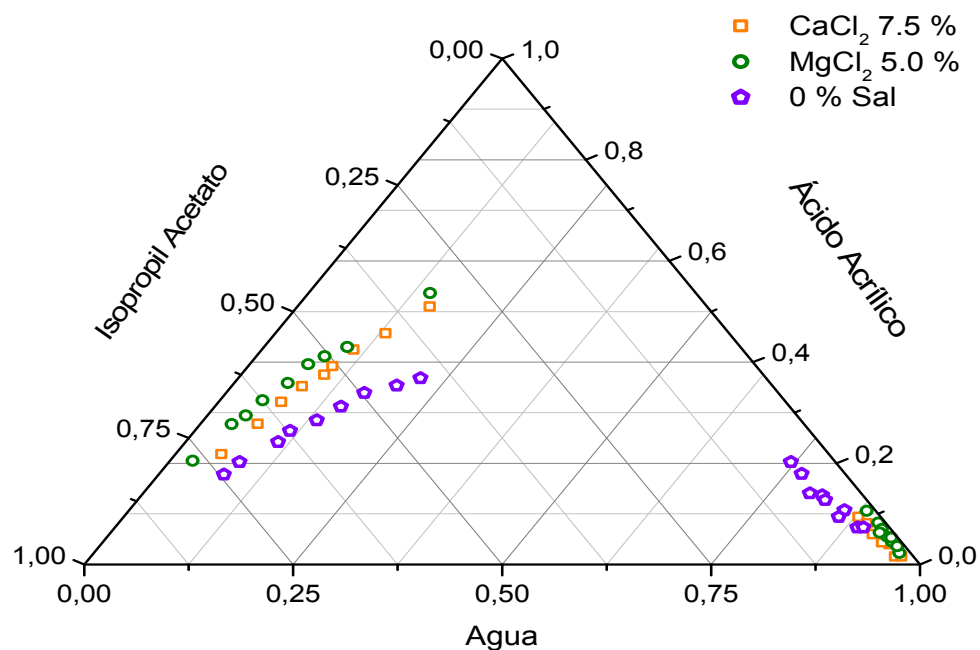


Figura 21. Comparación sistemas en Equilibrio Líquido-Líquido Agua +Acido Acrílico + Isopropil Acetato + Sal.

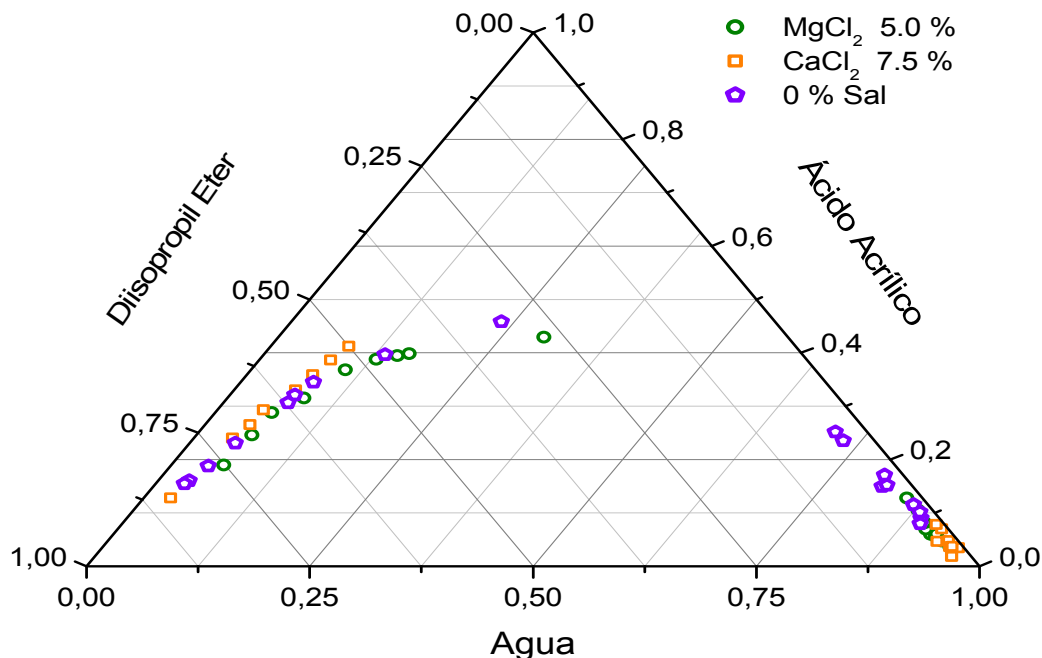


Figura 22. Comparación sistemas en Equilibrio líquido-líquido Agua + Acido acrílico + Diisopropil Éter + Sal.

Como se puede ver por las Figuras 21 y 22 los perfiles de la región orgánica y acuosa presentaron un buen comportamiento para los dos solventes y sales usados en diferentes concentraciones. La comparación entre los sistemas para el diisopropil éter y el isopropil acetato muestran que no hubo cambios significativos para los perfiles en las regiones de extracción de las curvas para los cuatro sistemas en estudio con la adición de sal. Siendo que para la Figura 21 al adicionar la sal sí se incrementa la región de dos fases en el sistema, solo que las dos sales trabajadas a diferentes concentraciones muestran los mismos perfiles, caso similar se presentó en la Figura 22, sin embargo la adición de estas sales no incrementó la región de dos fases. Una posible causa de este acontecer puede estar relacionada con la fuerza iónica de las sales, pues ambas son cloruros, haciendo que el efecto *salting - out* generado después de la adición del MgCl₂ y CaCl₂ en el sistema fuera similar.

3.2.2.1 Cálculos de parámetros encontrados por NRTL Electrolito.

Par Binario	1/2	1/3	2/3	1/4	2/4	1/5	2/5	1/6	2/6
A_{ij}	0,0000	8,0209	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	26,9	0,0000	0,0000
A_{ji}	0,0000	0,0350	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-1,4234	0,0000	0,0000
B_{ij}	870,43	938,2899	641,5263	-242,5121	-10000	5734,353	-1163,1317	-724,9354	1145,2254
B_{ji}	114,4817	306,56	-336,7749	-668,4527	530,28888	3362,956	1935,7799	361,3182	486,0534
α_{ij}	0,3000	0,2000	0,3000	0,2000	0,3	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000

Tabla 4. Parámetros de interacción binarios del modelo NRTL Electrolítico, para los sistemas agua(1), ácido acrílico (2), diisopropil eter (3), isopropil acetato (4), $MgCl_2$ 5% (5), $CaCl_2$ 7.5 % (6). (A_{ij} y A_{ji} =cal/gmol; B_{ij} y B_{ji} =cal/gmol).

La Tabla 4 representa los parámetros que fueron obtenidos utilizando el modelo termodinámico NRTL electrolítico que son necesarios para validar los datos de ELL encontrados en la parte experimental.

Las Figuras 23 a 24 representan los valores experimentales y calculados por el modelo termodinámico NRTL Electrolítico usado en este trabajo. Se verificó que el modelo puede representar de forma satisfactoria sistemas cuaternarios con sales, obteniendo valores estimados próximos a los datos experimentales y, consecuentemente perfiles acuosos y orgánicos semejantes a los experimentales. En el Anexo G, Tabla G.22 se presentan los desvíos obtenidos en cada uno de los sistemas cuaternarios.

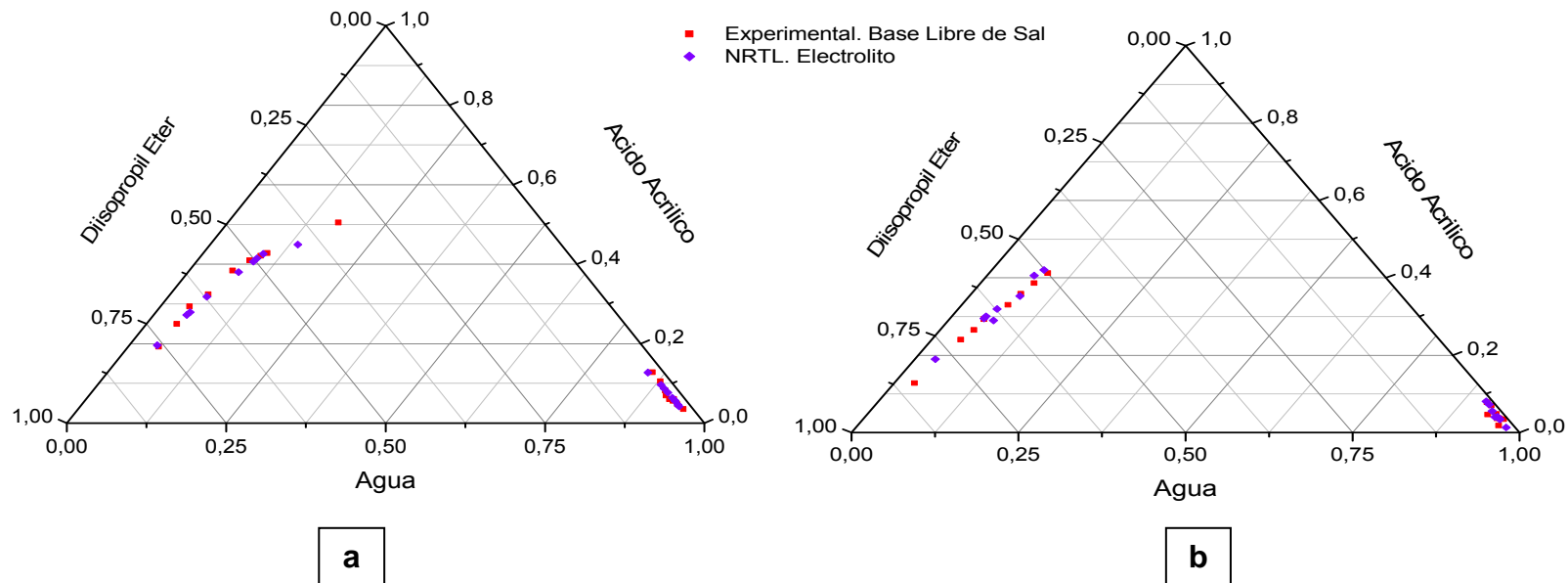


Figura 23. Comparación entre los datos experimentales y calculados del sistema Agua + Acido Acrílico + Diisopropil éter + sal. (a). 5% $MgCl_2$ (b). 7.5% $CaCl_2$.

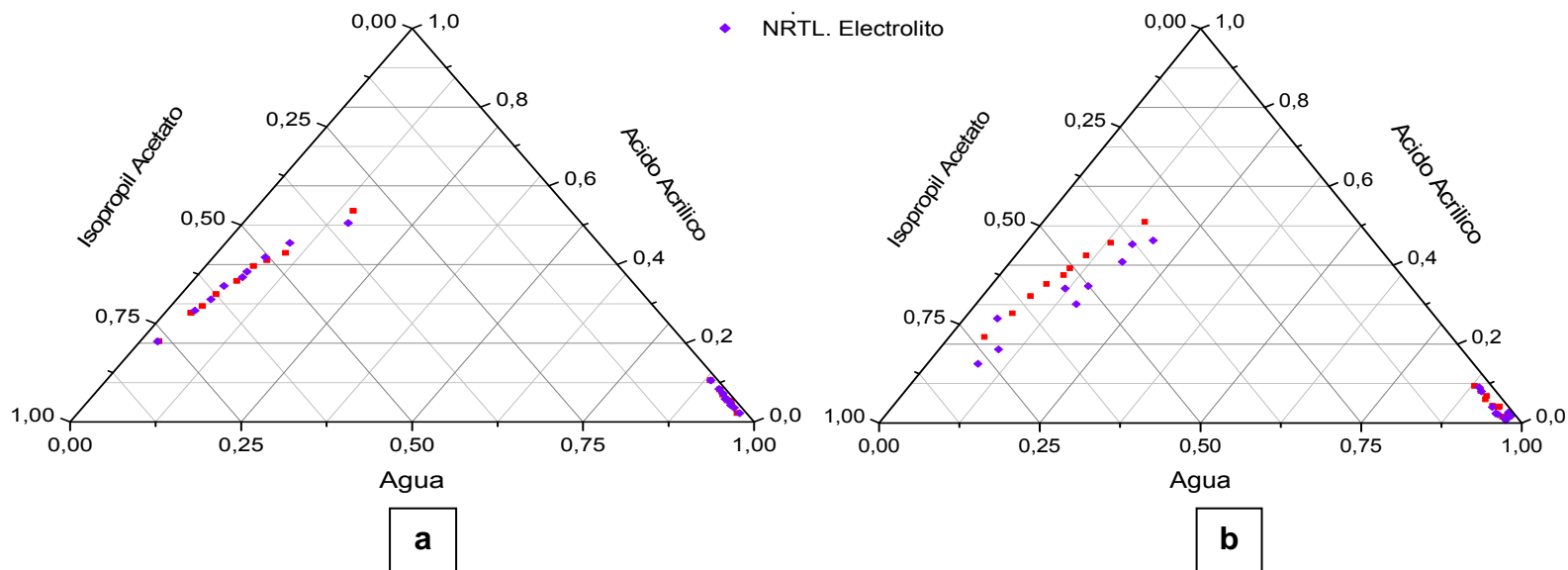


Figura. 24. Comparación entre los datos experimentales y calculados del sistema Agua + Ácido Acrílico + Isopropil Acetato + sal. (a). 5% $MgCl_2$ (b) 7.5% $CaCl_2$

CONCLUSIONES

- Se determinaron datos experimentales de equilibrio líquido-líquido para sistemas ternarios ácido acrílico + agua + solventes a 25°C y cuaternarios ácido acrílico + agua + solventes + sal a 25°C . Los análisis fueron hechos utilizando cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y titulación potenciométrica de Karl Fischer. La respuesta final de cada sistema estudiado se muestra gráficamente a través del diagrama ternario mostrando las líneas de unión.
- Para los sistemas ternarios, entre los solventes escogidos en el estudio del proceso de extracción líquido-líquido para la purificación del ácido acrílico, el que mostro una mayor región de extracción, es decir, mayor formación de un sistema bifásico con más concentración de ácido para su extracción, fué el solvente 2-etil-1-hexanol seguido de los solventes diisopropil éter, 4-metil-2-pentanona e isopropil acetato.
- Para el solvente 2-etil-1-hexanol, la curva de solubilidad se aproximó de forma satisfactoria a los ejes de pares binarios agua + ácido acrílico y agua + solvente indicando, así un decrecimiento en la región de homogeneidad del sistema y consecuentemente, una mayor extracción por parte del solvente.

- Para los sistemas cuaternarios utilizando sales CaCl_2 y MgCl_2 no hubo cambios significativos referentes a las curvas de extracción entre los mismos, pues una posible explicación se debe a que las fuerzas iónicas de las sales son semejantes, proporcionando pequeños efectos *salting-out* en los sistemas.
- En comparación con los sistemas ternarios y cuaternarios se percibe claramente que el efecto de adición de sal proporciona un incremento en la región de extracción, comprobando así la eficacia de introducir electrolitos al proceso de extracción líquido-líquido.
- En relación a las regresiones de los datos experimentales utilizando los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL para el sistema ternario y NRTL Electrolito para el sistema cuaternario, se mostraron adecuados para representar los datos experimentales mostrando diferencias pequeñas que no interfieren en la construcción de las curvas de extracción calculadas y comparadas con las experimentales.

BIBLIOGRAFIA

AKEDO M, COONEY C, SINSKEY A. Biological formation of acrylic acid by *Clostridium propionicum*. Massachusetts Institute of Technology., v.1, p.791-794, 1983.

ALBAR., Introducción a la Química Orgánica, 1999.
www.telecable.es/personales/albatros1/quimic/industrial/acroleina.htm.

ARCE A, BLANCO A, SOUZA P, VIDAL I. Liquid-liquid equilibria of the ternary mixtures water + propanoic acid + methyl ethyl ketone and water + propanoic acid + methyl propyl ketone. En: Journal of Chemical and Engineering Data., v.40, p.225-229, 1995.

DANNER H, URMOS M., GARTNER M., BRAUN R. Biotechnological production of acrylic acid from biomass. En: Journal Biochemistry and Biotechnology., v.70, p. 887-894, 1998.

DE FRÈ, R. and VERHOEYE, L. Phase equilibria in systems composed of an aliphatic and an aromatic hydrocarbon and sulfolano. En: Journal Chemical and Biotechnology ., v.26, p.469-487, 1976.

Enginnering Suite Aspen Plus Version 2006.1, Aspen Technology Inc., 2006.

HARRISON, C and ROQUERO, P. Liquid-Liquid Equilibria of the System Water/Phosphoric Acid/Diisopropyl Ether at (273.15, 283.15, and 293.15) K. En: Journal of Chemical and Engineering Data., v 49, p.218-220, 2004.

JANSEN P.J., Ph. D. *Thesis*, Technical University Delft, The Netherlands, 1994.

PERRY, R. and GREEN, D. Perrys Chemical Engineering Handbook, Sixth Edition, 1984.

PINTO, R. T. P. Extração Salina para Concentração de Ácido Cítrico: Dados De Equilíbrio e Simulação do Processo. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)-Brasil, 2003.

SANDLER, S.I. Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. New York: M. Dekker, 1993.

STRAATHOF J.J, SIE S., FRANCO T.T., LUUK A. M. Feasibility of acrylic acid production by fermentation. En: Journal Microbiol Biotechnol., v 67, p. 727-734, 2005.

STRAGEVITCH, L. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas no Electrolíticos. Tese Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)-Brasil, 1997.

TREYBAL, R.E. Liquid Extraction. New York: Mc. Graw-Hill, 1951.

VEERA M, ABBURI K, DABIR V. Liquid-Liquid Equilibria of the Benzene + Water + Acetic Acid Ternary System and Solubility of Benzene in Water: Effect of Calcium Chloride. En: Journal of Chemical and Engineering Data., v 46, p.1172-1175, 2001.

ANEXOS

ANEXO A. ESTRATEGIAS PARA OBTENER ALTAS CONCENTRACIONES DE ACIDO ACRILICO POR METODOS BIOTECNOLOGICOS

El ácido acrílico, normalmente, no es el producto final del metabolismo en el proceso enzimático. Sin embargo, las siguientes estrategias pueden ser seguidas para obtener altas concentraciones de ácido acrílico (**Danner et al.**, 1998):

a) La producción biotecnológica vía fermentación del ácido láctico a partir de la biomasa, concentración del producto, purificación y, finalmente, conversión química de ácido láctico a ácido acrílico. Caminos 1 y 5 Figura A.1.

b) Conversión vía fermentación convencional, de sustratos complejos para ácido láctico por medio de *Lactobacilli*, *Bacilli* o *Streptokokki*. Conversión de ácido láctico para ácido acrílico por reducción directa modificada, vía fermentación con *Clostridium propionicum* (camino 1, 3 y 6 de la figura A.1). Este microorganismo tiene demostrada la conversión de 3 moles de ácido láctico para 1 mol de acetato y 2 moles de propionato, vía Acryloyl-CoA por reducción directa. Normalmente, los acrilatos son producidos solamente después de bloquear el camino de la reducción directa (formación de propionatos); en este caso, la formación de ácido acrílico nunca excede a 1% (**Akedo et al.**, 1983).

c) Otro método sería siguiendo la estrategia “b”, con la adición de un gen de Lactoyl-CoA dehidratasa dentro de la bacteria del ácido láctico o dentro de el microorganismo (camino 1 y 4 de la Figura A.1).

d) Conversión directa de los sustratos complejos para ácido propiónico, con cultivo de *Lactobacilli* y *Propionibacterium shermanii* y conversión de propianato a acrilato con *Clostridium propionicum*. En esta ruta, los rangos de conversión de propianato para ácido acrílico puede estar por encima de 18,5% (caminos 2 y 6 de la Figura A.1) (**Akedo et al.**, 1983).

e) Reducción de L-Alanina para lactato, vía formación de piruvatos, o de la fermentación de lactato para ácido acrílico con *Clostridium propionicum*, vía reducción directa bloqueando a dehidrogenasa e introduciendo a hidrogenasa para evitar a formación de agentes como, por ejemplo, el Ferredoxin. En este caso, el microorganismo conduciría principalmente a la formación de ácido acrílico (Figura A.1).

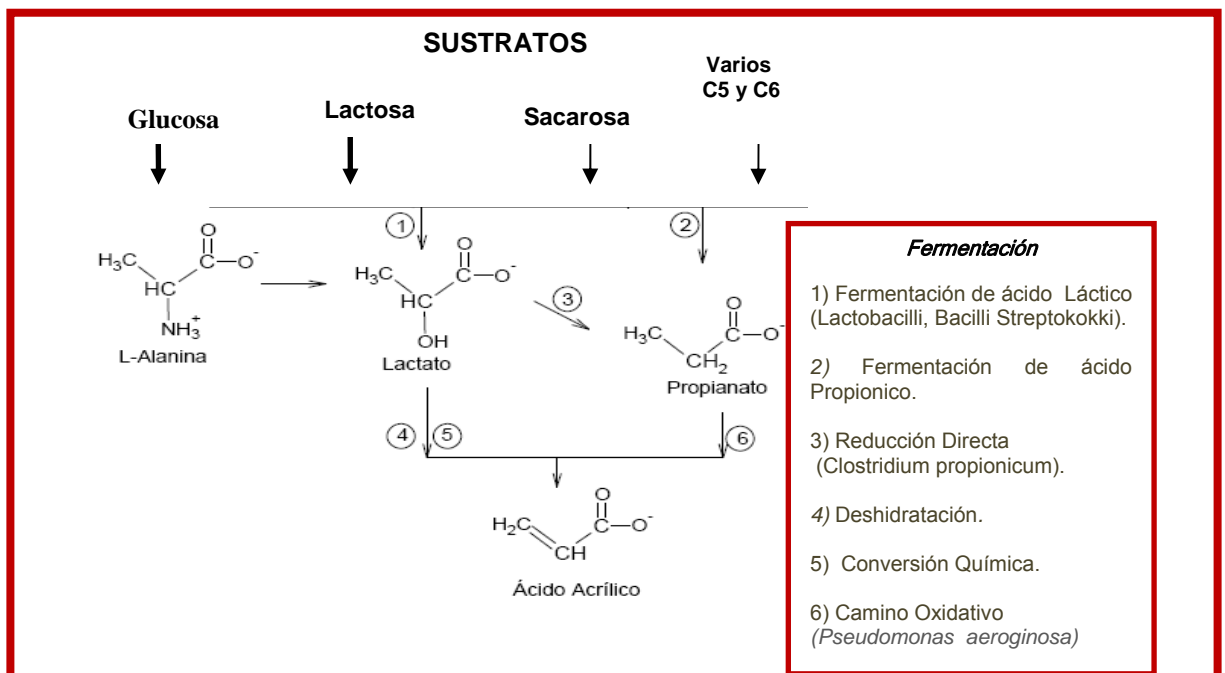


Figura. A.1 Posibles rutas de fermentación a partir de carbohidratos para Ácido Acrílico. (**Danner et al.**, 1998).

ANEXO B. MODELOS BASADOS EN EL CONCEPTO DE COMPOSICION LOCAL

B.1 NRTL

El modelo termodinámico molecular NRTL está basado en el concepto de composición local, aplicable a sistemas de miscibilidad parcial. Las ecuaciones del modelo NRTL para el coeficiente de actividad son:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{Ec. B1})$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (\text{Ec. B2})$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{Ec. B3})$$

Este modelo presenta cinco parámetros ajustables para cada par binario (A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} , α_{ij}). Los parámetros A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} están relacionados a la energía característica de la interacción entre las moléculas del tipo i y j. El parámetro α_{ij} está relacionado con la no-aleatoriedad de la mezcla. Esto quiere decir que los componentes en la mezcla no se distribuyen uniformemente siguiendo la teoría de la composición local (**Sandler**, 1993).

B.2 UNIQUAC

El modelo termodinámico UNIQUAC, además de estar basado en el concepto de composición local, se basa en la mecánica estadística. El UNIQUAC es matemáticamente más complejo que el NRTL, y posee tres ventajas:

- 1) Tiene solamente dos parámetros ajustables por binario;
- 2) Tiene una base teórica mejor, y los parámetros tienen una menor dependencia con la temperatura;
- 3) La concentración primaria variable es la fracción de área superficial; por eso, el UNIQUAC es aplicable para soluciones que contengan moléculas pequeñas o grandes, incluyendo polímeros.

La ecuación UNIQUAC para G^E consiste en dos partes: una parte combinatoria, que describe predominantemente las contribuciones entrópicas de los componentes, y una parte residual, que expresa las fuerzas intermoleculares que son responsables por la entalpía de mezcla. La parte combinatoria depende de la composición, del tamaño y forma de las moléculas, necesitando sólo de datos del componente puro. Sin embargo, la parte residual depende de las fuerzas intermoleculares, que requiere dos parámetros ajustables (**Sandler**, 1993).

La ecuación tiene la forma de:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{Combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{Residual}} \quad (\text{Ec. B4})$$

Para un sistema multicomponente, la ecuación UNIQUAC es la suma de las dos partes:

$$\frac{G_{Comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} \quad (\text{Ec. B5})$$

Donde las fracciones de segmento, Φ^* , y las fracciones de área, θ y θ' , están dadas por:

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = \sum_i q' x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{Ec. B6})$$

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{Ec. B7})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{Ec. B8})$$

Los parámetros r , q y q' son parámetros de la estructura molecular del componente puro, representando el volumen, el área de la superficie externa y el área de la superficie modificada, todos de la molécula respectivamente. El número de coordinación, z , es fijado como 10, y, para cualquier componente i , el coeficiente de actividad es dato por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (\text{Ec. B9})$$

B.3 NRTL Electrolítico

El modelo NRTL electrolítico (Electrolyte Non-Random Two Liquid Model) es un modelo versátil para el cálculo de coeficientes de actividad. Utilizando pares de parámetros binarios, el modelo puede representar sistemas electrolíticos acuosos,

bien como sistemas electrolíticos de mezcla de solventes en amplios rangos de concentraciones electrolíticas. Este modelo puede calcular coeficiente de actividad para especies iónicas y especies moleculares en sistemas electrolíticos acuosos y en mezcla. El modelo se reduce al modelo NRTL tradicional cuando las concentraciones del electrolito se tornan a cero (**Sandler**, 1993).

ANEXO C. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LOS EXPERIMENTOS

C.1 Reactivos

El agua utilizada en los experimentos fue destilada y ultrapurificada por el equipo Milli-Q. Los demás reactivos fueron usados sin ninguna purificación adicional.

Tabla C.1 Reactivos Utilizados en los experimentos

Reactivo	Marca	Formula Molecular
Diisopropil éter	Merck	$C_6H_{14}O$
Isopropil acetato	Merck	$C_5H_{10}O_2$
4-metil-2-pentanona	Merck	$C_6H_{12}O$
2-etil-1-hexanol	Merck	$C_8H_{18}O$
Ácido acrílico	Merck	$C_3H_4O_2$
Cloruro de Calcio	Merck	$CaCl_2$
Cloruro de magnesio	Merck	$MgCl_2$
Metanol anhidro		
Metanol HPLC	Merck	CH_4O
Acetonitrilo	Tedia	C_2H_3N
Karl Fischer (5mg/mL)	Merck	-----
Ácido fosfórico	Merck	H_3PO_4

C.2 Materiales

Los materiales utilizados para la determinación experimental del equilibrio líquido-líquido fueron, básicamente: celdas de equilibrio, jeringas, mangueras, termómetros, vasos de precipitado, pipetas volumétricas, balones volumétricos, cajas de Petri y probetas.

C.3 Equipos

Tabla. C.2 Equipos Utilizados en los experimentos

Equipo	Fabricante	Precisión
Baño Termostático digital	Quimis y Tecnal TE-184	$\pm 0,1$ °C
Agitador Magnético	Fisatom-Modelo 752A	
Termómetro -10/50+°C	Incoterm	$\pm 0,1$ °C
Celdas de Equilibrio Líquido-Líquido	FGG	
Titulador Karl Fischer	Methohm- Modelo Tritrino 701 KF	
Estufa de Secado y Esterilización	Fanem- Modelo 320-SE	
Balanza Analítica Electrónica	Gehaka-Modelo AG200	$\pm 0,0001g$
Cromatógrafo HPLC	Waters Delta 600	$\pm 0,01$ (% area)

C.3.1 Celdas de Equilibrio

La celdas de equilibrio líquido-líquido utilizada en este proyecto fue proyectada y desarrollada por Stragevitch (1997); el dibujo esquemático se encuentra en la **Figura C.1.**

La celda contiene colectores laterales, cuya función es la colecta de las fases acuosas y orgánicas a través de jeringas de vidrio, con capacidad de 10 ml; sin abrir la celda para no perturbar el equilibrio. En estos colectores se colocan tapas de goma que posibilitan la entrada de la jeringa, y no dejan que los líquidos salgan de dentro de la celda. Esta celda fue construida en vidrio, para permitir la visualización de las dos fases inmiscibles. La temperatura se mantiene constante a través del agua proveniente del baño termostático circulante por la camisa de la celda.

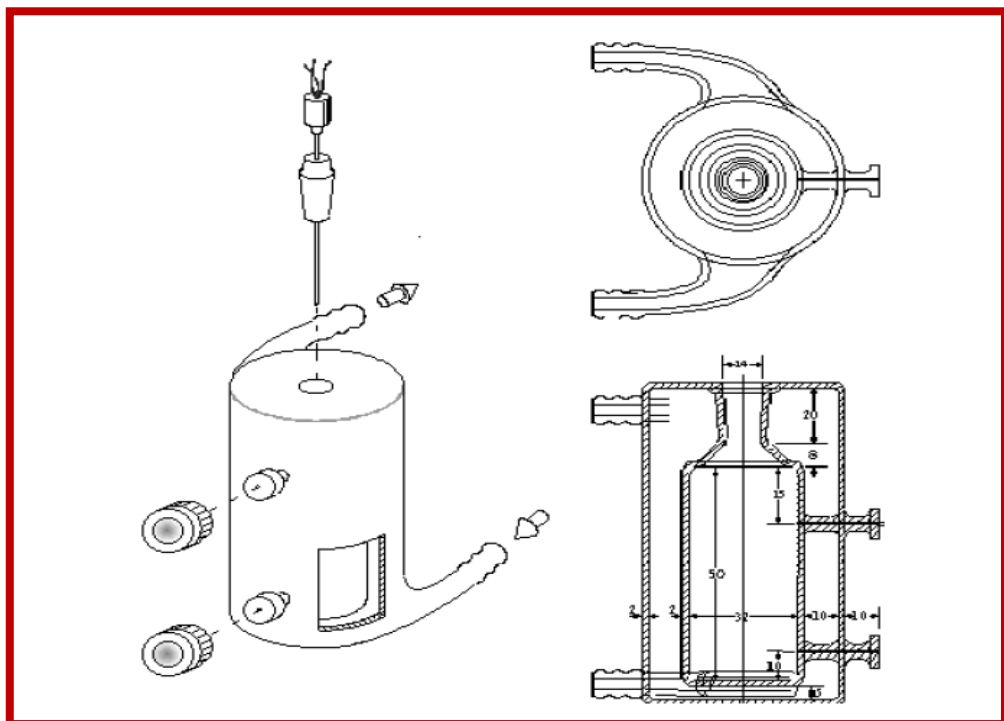


Figura C.1. Celdas de Equilibrio: vista Lateral, vista superior y corte Longitudinal de la celda dimensiones en mm. LDPS/FEQ/UNICAMP

C.3.2 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

La Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAE, o HPLC en inglés *High Performance Liquid Chromatography*), hoy en día tiene un uso bastante común debido a que promueve la adsorción de líquidos en partículas extremadamente pequeñas y uniformes para llevar a alta sensibilidad.

Para los análisis del soluto (ácido acrílico), presente tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, fue utilizado un cromatógrafo de marca Waters Delta 600 controller conectado a un detector ultravioleta de marca Waters 2487 Dual & Absorbance Detector. La columna utilizada durante los análisis fue una Nova-pak C-18 con las siguientes especificaciones: 3,9 x 150mm x 4 μ m, Part. No. Wat 086344.

Se torna eficiente este método de cuantificación del ácido acrílico ya que el HPLC es selectivo, requiere pequeñas cantidades de muestra y puede acomodarse a sustancias no volátiles, así como térmicamente inestables como es el caso del ácido acrílico. El HPLC utilizado está acoplado a un detector UV que le otorga una respuesta selectiva pues solo detecta los compuestos que absorbe en la longitud de onda que fue encontrada para el caso del ácido acrílico de 210nm. Es decir solo registra concentraciones en los picos para el ácido acrílico.

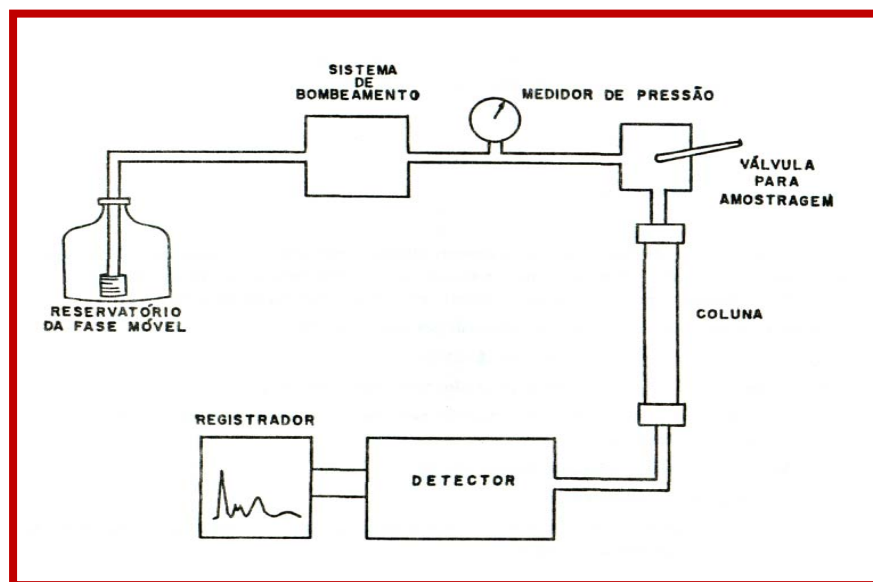


Figura C.2. Esquema de instrumentación del HPLC. LDPS/FEQ/UNICAMP

C.3.3 Titulación Potenciométrica de Karl Fischer

En 1935, Karl Fischer, con base en la reacción de Bunsen entre el yodo y el óxido de azufre, percibió que esta reacción podía ser modificada para usarse en la determinación de agua. El método introducido por Karl Fischer se considera extremadamente simple, conveniente y preciso, por determinar el agua en sus varias formas como adsorción, cristalización, oclusión, etc. El reactivo de Karl Fischer en su forma original está compuesto por yodo, óxido de azufre, piridina y metanol, siendo el yodo y el agua consumidos en la razón 1:1. Hoy los reactivos más modernos no contienen piridina debido a su alto grado de toxicidad (**Stragevitch**, 1997).

Existen varios tipos de reactivos de Karl Fischer, entonces es necesario saber los componentes y aproximadamente la cantidad de agua de la muestra para hacer una selección correcta. Independientemente del reactivo utilizado, es considerado muy desecante, luego el aparato usado para colocar y liberar el reactivo, así como

el frasco de titulación, fueron desarrollados con el objetivo de proteger tanto el reactivo como la muestra de un contacto mayor con el aire, siendo necesaria la utilización de un agitador magnético para mezclar el contenido del frasco durante la titulación (**Pinto**, 2003). En este trabajo, la determinación de agua se realiza por la titulación volumétrica, la cual posee una mayor sensibilidad y reproducibilidad en relación a la titulación colorimétrica, debido a la cantidad de agua prevista en las muestras.

La titulación volumétrica posee tres pasos importantes:

- 1) Liberación del reactivo titulante de Karl Fischer conteniendo yodo dentro del frasco de titulación a través de una bureta por presión;
- 2) Detección del punto final de la titulación usando un electrodo de platino;
- 3) Cálculo del punto final basado en el volumen consumido de reactivo de Karl Fischer.

La titulación puede ser influenciada por el pH, humedad del ambiente, compuestos con el carbono ligado a C=O, y compuestos orgánicos con azufre.

El aparato de Karl Fischer utilizado suministra directamente el porcentaje de agua de la muestra, siendo necesario suministrar la masa de muestra añadida en el frasco de titulación. Los cálculos realizados son:

$$A\% \frac{P}{p} = \frac{VF}{m * 10} \quad (\text{Ec. B1})$$

$$F = \frac{mg_{\text{agua}}}{ml_{KF}} \quad (\text{Ec. B2})$$

Donde:

V : ml de la solución de K.F. consumido en la titulación;

F : El factor de corrección de la solución de K.F; Este factor fue determinado por agua desionizada;

m : Masa en gramos de la muestra analizada;

mg_{agua} : Miligramos de agua;

ml_{KF} : Mililitros de solución de Karl Fischer.

ANEXO D. DETERMINACION DE LOS PUNTOS DE MEZCLA

Se hace referencia a una de las figuras generadas por el software Aspen Plus para facilitar la recolección de los puntos de mezcla para dar inicio a la parte experimental.

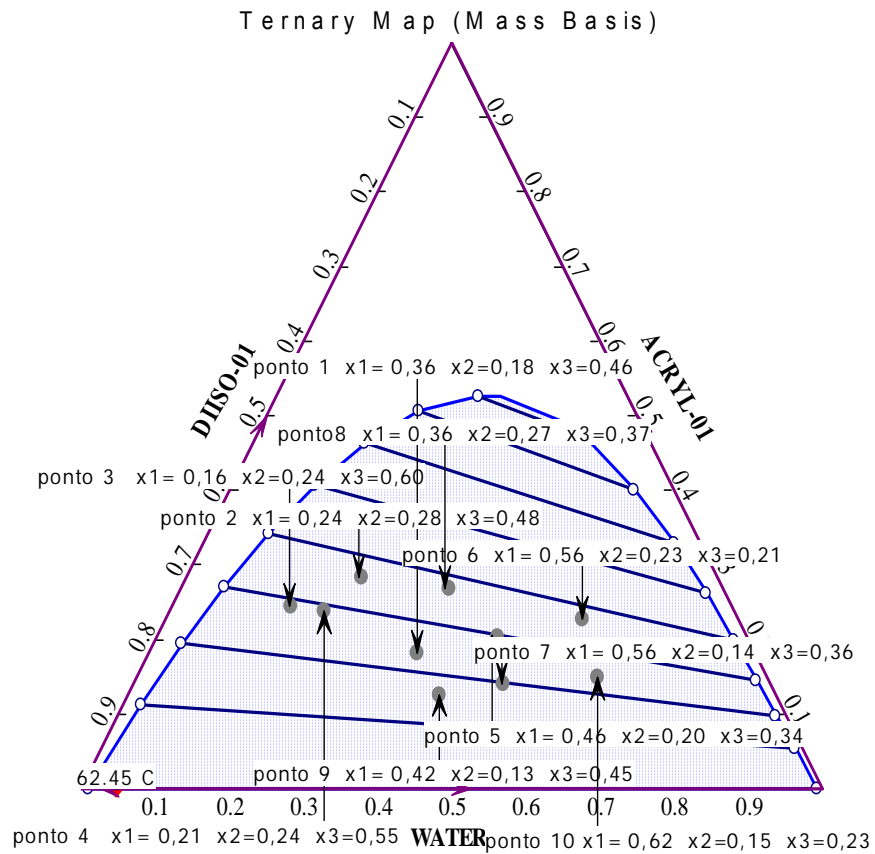


Figura D.1 Curva ternaria con los puntos de mezcla, generada por el simulador Aspen Plus usando el modelo Termodinámico UNIQUAC.

ANEXO E. TIEMPO DE REPOSO

Para lograr una transferencia de masa eficiente, se dejó en agitación cada una de las soluciones trabajadas por un tiempo de 2 horas esto permite un contacto íntimo entre las fases líquidas. Una de estas fases se dispersó en la otra en forma de gotas pequeñas por lo que éste es un tiempo de contacto suficiente para que se verifique la extracción. Las gotas pequeñas producen áreas interfaciales grandes y una extracción más rápida. Sin embargo se pueden presentar gotas muy pequeñas llevando a que el tiempo de reposo o sedimentación sea muy largo. Por este motivo se requiere conocer el tiempo mínimo de reposo en el cual la transferencia de masa culmina y se ha llegado al equilibrio. Basados en que el tiempo de agitación no es una variable significativa que altere experimentalmente el comportamiento del equilibrio y sí el tiempo de reposo es una variable que lo puede alterar (Pinto, 2003), se realizaron pruebas a unas mismas concentraciones de mezcla y variando los tiempos de reposo para ver la influencia en la extracción y las cantidades de ácido acrílico en la fase orgánica y en la fase acuosa. Los tiempos analizados son 5h, 8h, 10h, 12h, 15h y 18h y su comportamiento con el coeficiente de distribución.

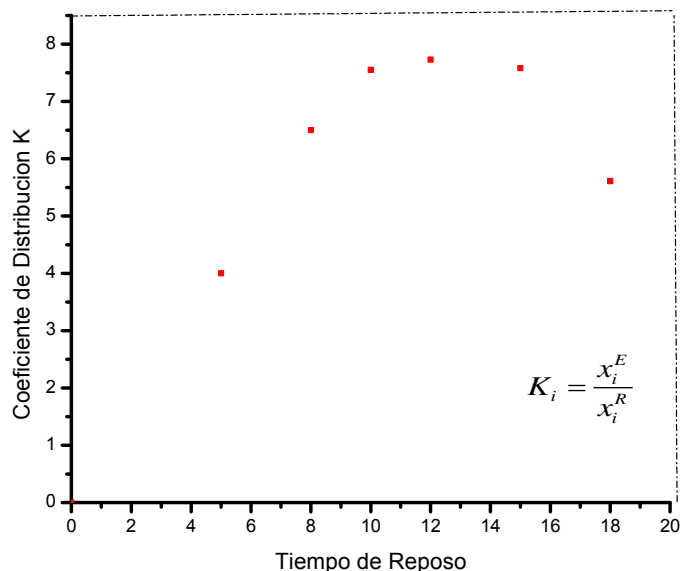


Figura E.1 Análisis del tiempo de reposo versus Coeficiente de distribución

Los resultados muestran que en un tiempo de 12 horas es ideal para que se haya llegado al equilibrio, observándose que si un tiempo superior a 18 horas fuese utilizado, una disminución de aproximadamente 30% en el coeficiente de distribución del ácido acrílico es obtenido. En la Figura E.2 se representa la buena metodología tomada para el análisis, donde el punto de mezcla se ve que pasa correctamente por la línea de unión cumpliendo esto correctamente con el balance de masa.

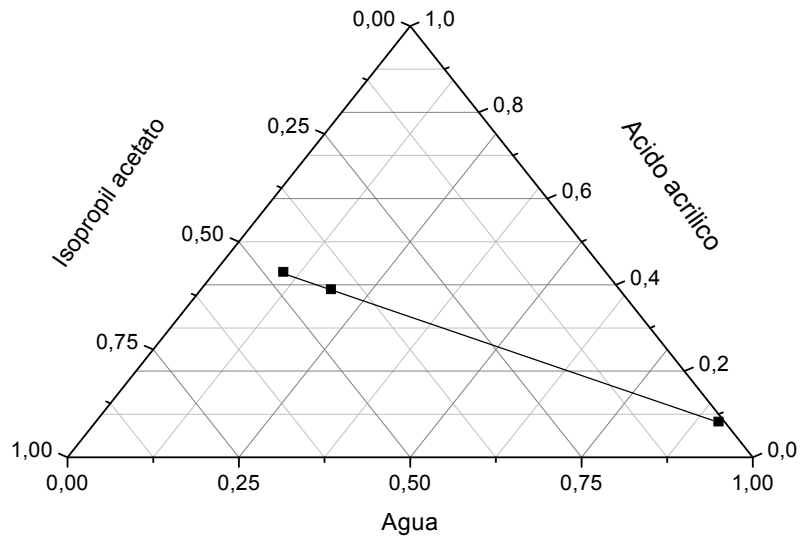
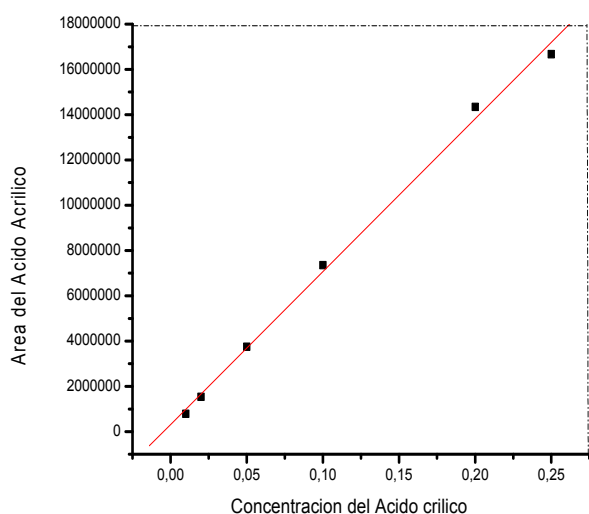


Figura E.2 Validación de la metodología de trabajo.

ANEXO F. CURVA DE CALIBRACION DEL HPLC

Con los resultados del análisis de las soluciones patrón se determinó la curva de calibración, así como la ecuación de la curva de calibración a través de una regresión lineal de modo que las concentraciones desconocidas puedan ser calculadas directamente en el intervalo definido por ella. La curva de calibración y su respectiva ecuación están representadas en la Figura F.1.

El programa *Millennium*³² instalado en el sistema cromatográfico es el que realiza el cálculo de la concentración del ácido acrílico a partir de las rectas de calibración obtenida con los patrones de concentración conocida. El tiempo de retención se especifica en el método de análisis considerando generalmente un margen de error del 10%. En la Figura F.2 se presenta un modelo de los resultados generados por el software Millenium 3.2 mostrando las condiciones en las cuales las inyecciones fueron realizadas y su respectivo cromatograma.



Linear Regression for Data1_B:			
Y = A + B1 * X			
Parameter	Value	Error	
A	319293,24255	259496,06281	
B1	6,74966E7	1,87032E6	
R-Square (COD)	SD	N	P
0,99694	415488	,47774	6 <0.0001

Figura F.1 Curva de Calibración del HPLC



Relatório da Amostra

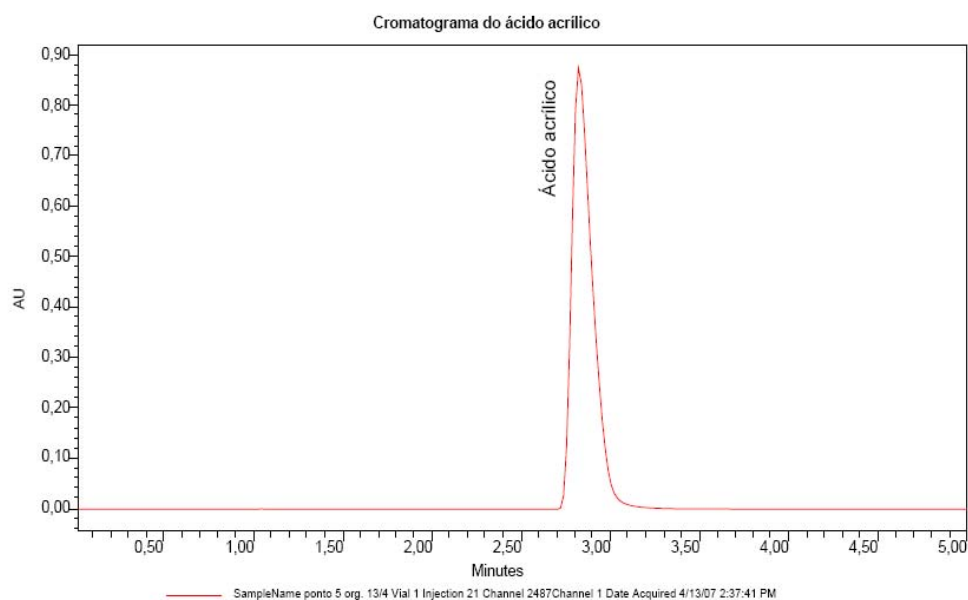
Reported by User: System

Project Name: Ácido Acrílico

of Results: 1

Informações da amostra

Sample Name:	ponto 5 org. 13/4	Acquired By:	System
Sample Type:	Unknown	Date Acquired:	4/13/07 2:37:41 PM
Vial:	1	Acq. Method Set:	ensaios 97_3 fase unica
Injection #:	21	Date Processed:	4/19/07 2:45:35 PM
Injection Volume:	20,00 ul	Processing Method:	acido acrilico 6
Run Time:	5,0 Minutes	Channel Name:	2487Channel 1
Sample Set Name:		Proc. Chnl. Descr.:	210



	nome da amostra	nome do pico	RT	Area	altura	fração mássica
1	ponto 5 org. 13/4	ácido acrílico	2,823	7061949	878909	0,2856

Figura F.2 Resultados gerados por el software Millenium 3.20, análisis de ácido acrílico. LDPS/FEQ/UNICAMP

ANEXO G. DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA EL SISTEMA TERNARIO Y CUATERNARIO

G.1 SISTEMA TERNARIO

Datos experimentales y calculados de los modelos NRTL y UNIQUAC, de los sistemas ternarios ácido acrílico + agua + diisopropil éter, ácido acrílico + agua + isopropil acetato, ácido acrílico + agua + 4-Metil-2-Pentanona, y ácido acrílico + agua + 2-Etil-Hexanol todos a 25° C.

Tabla G.1 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido de el sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) a 25° C.

Fase Acuosa			Punto de Mezcla			Fase Orgánica		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,8165	0,1495	0,0340	0,2403	0,2804	0,4793	0,0733	0,3206	0,6061
0,8686	0,1156	0,0158	0,4610	0,2014	0,3405	0,0513	0,2310	0,7177
0,8083	0,1710	0,0207	0,5600	0,2300	0,2100	0,082	0,3447	0,5733
0,8895	0,0901	0,0204	0,5000	0,1405	0,3592	0,0426	0,1876	0,7698
0,8205	0,1516	0,0279	0,3603	0,2700	0,3700	0,0726	0,3064	0,621
0,8941	0,0797	0,0262	0,4198	0,1309	0,4493	0,0352	0,1602	0,8046
0,8827	0,1015	0,0158	0,6199	0,1501	0,2300	0,0327	0,1545	0,8128
0,7300	0,2351	0,0349	0,3400	0,4006	0,2594	0,2358	0,4580	0,3062
0,7132	0,2512	0,0356	0,260	0,3700	0,3700	0,1362	0,3964	0,4674

Tabla G. 2 Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) a 25°C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.

Fase Acuosa					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,800304	0,802263	0,173023	0,170673	0,026673	0,027064
0,868752	0,868733	0,110544	0,110610	0,020704	0,020657
0,810824	0,811853	0,163623	0,162204	0,025554	0,025943
0,886457	0,885285	0,093997	0,095316	0,019546	0,019399
0,811439	0,812474	0,163021	0,161586	0,025541	0,02594
0,896596	0,894416	0,084467	0,086825	0,018937	0,018758
0,895450	0,894886	0,085629	0,086442	0,018921	0,018672
0,729113	0,719632	0,235408	0,243568	0,035479	0,036800
0,724172	0,740105	0,239796	0,225318	0,036033	0,034577
Fase Orgánica					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,076897	0,077186	0,307631	0,31508	0,615472	0,607734
0,046366	0,045677	0,213902	0,211288	0,739732	0,743035
0,071219	0,071662	0,293667	0,301342	0,635113	0,626996
0,040022	0,039930	0,187018	0,183738	0,772960	0,776333
0,071129	0,071076	0,293283	0,299338	0,635588	0,629585
0,036585	0,037011	0,170900	0,168145	0,792515	0,794844
0,036846	0,036883	0,172262	0,168007	0,790892	0,795110
0,242184	0,221551	0,471656	0,474613	0,286160	0,303836
0,141683	0,156719	0,412292	0,433623	0,446025	0,409658

Tabla G. 3 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) a 25° C.

Fase Acuosa			Punto de Mezcla			Fase Orgánica		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,7448	0,2022	0,0531	0,4255	0,3367	0,2378	0,2185	0,3679	0,4136
0,7981	0,1408	0,0611	0,4595	0,2513	0,2892	0,1659	0,3388	0,4953
0,8563	0,1072	0,0365	0,4963	0,1877	0,3160	0,1142	0,2639	0,6219
0,8146	0,1369	0,0485	0,2976	0,3082	0,3942	0,1514	0,312	0,5366
0,8561	0,0936	0,0503	0,2298	0,2304	0,5398	0,1112	0,2418	0,6470
0,8886	0,0733	0,0381	0,3193	0,1501	0,5306	0,0785	0,1778	0,7437
0,769	0,1791	0,0519	0,3400	0,3400	0,3200	0,1971	0,3533	0,4496
0,823	0,1276	0,0494	0,6000	0,1900	0,2100	0,1359	0,2851	0,5790
0,8956	0,0733	0,0311	0,4100	0,1500	0,4400	0,0848	0,2022	0,7130

Tabla G. 4 Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) a 25°C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.

Fase Acuosa					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,746997	0,748376	0,196502	0,194546	0,056501	0,057079
0,797291	0,794152	0,148314	0,155529	0,054394	0,050319
0,856445	0,853732	0,103797	0,102671	0,039758	0,043597
0,814972	0,814091	0,136566	0,138116	0,048462	0,047794
0,856687	0,858218	0,098083	0,098470	0,045230	0,043312
0,890634	0,885854	0,072177	0,073412	0,037189	0,040734
0,770063	0,769492	0,175948	0,176792	0,053989	0,053717
0,824983	0,824389	0,127108	0,128961	0,047909	0,046650
0,891994	0,896509	0,073783	0,071203	0,034223	0,032289
Fase Orgánica					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,210077	0,204975	0,377426	0,361433	0,412497	0,433592
0,175389	0,168234	0,324770	0,325854	0,499842	0,505913
0,112518	0,114903	0,257421	0,249852	0,630061	0,635246
0,153609	0,151436	0,311353	0,305360	0,535038	0,543204
0,113138	0,110078	0,244986	0,241042	0,641876	0,648880
0,079446	0,077262	0,185631	0,175272	0,734924	0,747466
0,192897	0,188308	0,358097	0,346874	0,449007	0,464819
0,144779	0,142383	0,297111	0,292969	0,558110	0,564649
0,079482	0,085980	0,190306	0,210650	0,730212	0,703370

Tabla G.5 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 4-metil-2-pentanona (x_3) a 25°C.

Fase Acuosa			Punto de Mezcla			Fase Orgánica		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,8298	0,1334	0,0377	0,2306	0,3203	0,4491	0,1487	0,3351	0,5162
0,8450	0,1245	0,0305	0,4899	0,2297	0,2804	0,1370	0,3156	0,5474
0,9014	0,0807	0,0179	0,2871	0,1978	0,5151	0,0931	0,2172	0,6897
0,7544	0,2005	0,0451	0,3901	0,3299	0,2800	0,2065	0,3932	0,4003
0,8700	0,1036	0,0264	0,3865	0,2176	0,3959	0,1147	0,2901	0,5952
0,8000	0,1606	0,0394	0,574	0,2378	0,1882	0,1674	0,3694	0,4632
0,8719	0,1002	0,0279	0,2105	0,2610	0,5285	0,1151	0,2958	0,5891
0,7950	0,1705	0,0345	0,4005	0,3105	0,2890	0,1575	0,3706	0,4719
0,7159	0,2357	0,0484	0,4013	0,3607	0,2380	0,2218	0,4318	0,3464
0,9700	0,0074	0,0226	0,2498	0,0510	0,6992	0,034	0,0572	0,9085

Tabla G. 6 Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 4-metil-2-pentanona (x_3) a 25°C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.

Fase Acuosa					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,821852	0,821542	0,145716	0,147144	0,032433	0,031314
0,842902	0,842463	0,127388	0,128437	0,029711	0,029100
0,904173	0,902577	0,072416	0,073252	0,023411	0,024171
0,749517	0,744238	0,206433	0,213850	0,044050	0,041912
0,869862	0,869607	0,103496	0,103778	0,026641	0,026615
0,793081	0,790620	0,170303	0,174313	0,036616	0,035067
0,870162	0,870308	0,103225	0,103132	0,026613	0,026560
0,798422	0,795220	0,165783	0,170316	0,035795	0,034465
0,720478	0,712961	0,229716	0,239579	0,049805	0,047461
0,971841	0,970047	0,007323	0,007574	0,020836	0,022379
Fase Orgánica					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,144778	0,147762	0,331014	0,318485	0,524208	0,533753
0,131401	0,135106	0,312006	0,299918	0,556594	0,564977
0,092912	0,096597	0,240030	0,230694	0,667058	0,672710
0,192915	0,194640	0,381332	0,372229	0,425753	0,433131
0,114520	0,118299	0,283990	0,272190	0,601490	0,609510
0,163457	0,166377	0,353571	0,342501	0,482973	0,491114
0,114344	0,117851	0,283674	0,271392	0,601982	0,610758
0,159929	0,163621	0,349630	0,339193	0,490441	0,497187
0,213436	0,214262	0,395971	0,388593	0,390593	0,397146
0,034508	0,032060	0,057785	0,056186	0,907707	0,911755

Tabla G. 7 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 2-etil-1-hexanol (x_3) a 25° C.

Fase Acuosa			Punto de Mezcla			Fase Orgánica		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,9543	0,0399	0,0058	0,4599	0,0797	0,4604	0,0342	0,1159	0,8409
0,9200	0,0733	0,0067	0,5902	0,1106	0,2992	0,0417	0,1748	0,7835
0,8404	0,1564	0,0032	0,7522	0,1614	0,0864	0,0546	0,2695	0,6759
0,8700	0,1223	0,0077	0,6662	0,1395	0,1943	0,0505	0,2332	0,7163
0,8250	0,1745	0,0005	0,3910	0,2294	0,3796	0,0632	0,3057	0,6311
0,7400	0,2531	0,0100	0,5478	0,2645	0,1877	0,0772	0,3554	0,5674
0,6920	0,2969	0,0111	0,5317	0,3105	0,1578	0,0978	0,4102	0,4920
0,6180	0,3701	0,0119	0,2500	0,4200	0,3300	0,1186	0,4534	0,4280
0,7600	0,2333	0,0067	0,5400	0,2500	0,2100	0,076	0,3623	0,5617
0,5200	0,4618	0,0182	0,3798	0,4680	0,1709	0,1913	0,5239	0,2848

Tabla G. 8 Datos Calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + 2-etil-1-hexanol (x_3) a 25°C. Modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.

Fase Acuosa					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,954721	0,955619	0,041202	0,041546	0,004077	0,002835
0,921552	0,910562	0,074272	0,0862	0,004176	0,003238
0,858851	0,857148	0,136883	0,138933	0,004266	0,003918
0,867178	0,834447	0,128342	0,161169	0,004480	0,004384
0,879572	0,897871	0,116845	0,098904	0,003584	0,003225
0,737566	0,742016	0,256424	0,251115	0,006010	0,006869
0,665640	0,670035	0,326411	0,319724	0,007949	0,010241
0,444951	0,633911	0,545809	0,353457	0,009239	0,012632
0,752673	0,754129	0,241604	0,239425	0,005722	0,006446
0,431311	0,554297	0,552013	0,425196	0,016676	0,020506
Fase Orgánica					
x_1		x_2		x_3	
x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$	x_{NRTL}	$x_{UNIQUAC}$
0,044235	0,036823	0,116321	0,126110	0,839444	0,837067
0,049357	0,047253	0,189225	0,204845	0,761418	0,747902
0,061236	0,058102	0,309746	0,273060	0,629019	0,668838
0,058773	0,062895	0,288991	0,296672	0,652237	0,640433
0,058942	0,049270	0,288599	0,224581	0,652459	0,726148
0,093814	0,081745	0,486649	0,378857	0,419538	0,539398
0,147388	0,097923	0,621971	0,431412	0,230642	0,470666
0,419421	0,106802	0,570167	0,455439	0,010413	0,437759
0,088043	0,079185	0,464788	0,369218	0,447169	0,551598
0,387993	0,129263	0,591083	0,503808	0,020924	0,366929

G.2 SISTEMA CUATERNARIO

Datos experimentales y calculados del modelo NRTL Electrolytico de los sistemas cuaternarios ácido acrílico + agua + diisopropil éter + MgCl_2 5%, ácido acrílico + agua + diisopropil éter + CaCl_2 7.5%, ácido acrílico + agua + isopropil acetato + MgCl_2 5% y ácido acrílico + agua + isopropil acetato + CaCl_2 7.5%.

Tabla G. 9 Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + MgCl_2 5 % (x_4) a 25°C.

x_1	x_2	x_3	x_4
0,3201	0,4046	0,2246	0,0507
0,2031	0,2718	0,4756	0,0495
0,5438	0,2104	0,1957	0,0501
0,2100	0,2394	0,4994	0,0512
0,4289	0,2416	0,2795	0,0500
0,5604	0,2297	0,1601	0,0498
0,4297	0,2104	0,3101	0,0500
0,3602	0,2702	0,3198	0,0498
0,4199	0,2193	0,3101	0,0507

Tabla G. 10 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + MgCl₂ 5 % (x_4) a 25°C.

Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,1733	0,5044	0,3210	0,0013	0,7296	0,1095	0,0149	0,1460
0,0935	0,4206	0,4850	0,0009	0,7432	0,0378	0,0146	0,2044
0,0600	0,3234	0,6149	0,0017	0,7576	0,0497	0,0204	0,1723
0,0817	0,4085	0,5074	0,0025	0,7212	0,0267	0,0117	0,2404
0,0459	0,2934	0,6600	0,0007	0,7823	0,0478	0,0179	0,1520
0,0481	0,1918	0,7585	0,0015	0,7908	0,0947	0,0146	0,0999
0,0999	0,4272	0,4708	0,0021	0,7706	0,0591	0,0214	0,1489
0,0682	0,3824	0,5463	0,0031	0,8006	0,0728	0,0185	0,1081
0,0475	0,2493	0,7009	0,0023	0,7624	0,0501	0,0148	0,1727

Tabla G. 11 Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + MgCl₂ 5% (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrolítico.

NRTL Electrolito							
Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,129535	0,422762	0,388284	0,059419	0,722771	0,108354	0,021418	0,147458
0,084459	0,385861	0,459622	0,070058	0,746159	0,036681	0,014474	0,202686
0,057296	0,30154	0,588677	0,052487	0,75989	0,052726	0,015198	0,172186
0,086956	0,388198	0,436344	0,088502	0,709771	0,031966	0,013982	0,244282
0,051515	0,266726	0,637675	0,044084	0,784185	0,047807	0,01531	0,152698
0,042663	0,190781	0,739755	0,026801	0,795983	0,086581	0,017804	0,099632
0,085101	0,386054	0,478865	0,04998	0,761918	0,074246	0,016661	0,147175
0,076939	0,366893	0,521847	0,034322	0,806033	0,068505	0,016691	0,108771
0,049640	0,258379	0,641927	0,050054	0,767203	0,045864	0,014967	0,171967

Tabla G. 12 Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + CaCl₂ 7.5 % (x_4) a 25°C.

x_1	x_2	x_3	x_4
0,3890	0,1787	0,3571	0,0752
0,2676	0,2783	0,3780	0,0761
0,1738	0,1208	0,6295	0,0759
0,2335	0,2412	0,4488	0,0765
0,4844	0,1999	0,2385	0,0772
0,4845	0,2299	0,2099	0,0757
0,4086	0,2598	0,2587	0,0729
0,4449	0,1304	0,3490	0,0757

Tabla G. 13 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + CaCl₂ 7.5 % (x_4) a 25°C.

Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,0519	0,2925	0,6539	0,0017	0,7982	0,0291	0,0052	0,1675
0,0802	0,3857	0,5326	0,0015	0,7312	0,0372	0,0082	0,2234
0,0302	0,1280	0,8409	0,0009	0,7187	0,0136	0,0165	0,2712
0,0691	0,3293	0,5993	0,0023	0,7102	0,0273	0,0112	0,2513
0,0742	0,3573	0,5654	0,0031	0,8170	0,0622	0,0063	0,1145
0,0874	0,4110	0,4989	0,0027	0,7931	0,0682	0,0079	0,1308
0,0435	0,2398	0,7157	0,0011	0,8377	0,0330	0,0104	0,1189
0,0507	0,2651	0,6835	0,0007	0,8450	0,0423	0,0222	0,0905

Tabla G. 14 Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + diisopropil éter (x_3) + CaCl₂ 7.5 % (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrolytico.

NRTL Electrolytico							
Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,0556	0,3072	0,5978	0,0394	0,8168	0,0356	0,0105	0,1371
0,0706	0,3295	0,5330	0,0668	0,7415	0,0439	0,0105	0,2041
0,0303	0,1882	0,7741	0,0075	0,9412	0,0126	0,0132	0,0330
0,0626	0,2678	0,5941	0,0755	0,7209	0,0309	0,0128	0,2353
0,0681	0,3925	0,5059	0,0335	0,8177	0,0646	0,0080	0,1097
0,0745	0,4026	0,4803	0,0427	0,7890	0,0702	0,0080	0,1328
0,0495	0,2854	0,6333	0,0318	0,8425	0,0299	0,0110	0,1166
0,0496	0,2919	0,6292	0,0294	0,8498	0,0314	0,0107	0,1081

Tabla G. 15 Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + MgCl₂ 5 % (x_4) a 25°C.

X1	X2	X3	X4
0,3699	0,3806	0,1997	0,0498
0,4999	0,1203	0,3299	0,0499
0,3308	0,2197	0,3997	0,0498
0,1801	0,3701	0,3996	0,0502
0,2689	0,2103	0,4708	0,0500
0,2896	0,2999	0,3604	0,0501
0,5502	0,1897	0,2099	0,0502
0,3283	0,1793	0,4428	0,0496
0,2147	0,3004	0,4352	0,0497

Tabla G. 16 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + MgCl₂ 5 % (x_4) a 25°C.

Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,1453	0,5356	0,3174	0,0017	0,7561	0,0906	0,0093	0,1440
0,0273	0,2048	0,7666	0,0013	0,8323	0,0196	0,0115	0,1366
0,0509	0,3239	0,6231	0,0021	0,8627	0,0505	0,0107	0,0761
0,0999	0,4292	0,4695	0,0014	0,8238	0,0749	0,0078	0,0935
0,0459	0,2937	0,6575	0,0029	0,7993	0,0378	0,0092	0,1537
0,0699	0,3955	0,5330	0,0016	0,8047	0,0456	0,0065	0,1432
0,0816	0,4105	0,5054	0,0025	0,8405	0,0637	0,0097	0,0861
0,0379	0,2770	0,6832	0,0019	0,8553	0,0324	0,0079	0,1044
0,0642	0,3581	0,5766	0,0011	0,7854	0,0540	0,0138	0,1468

Tabla G. 17 Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + MgCl_2 5 % (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrolítico.

NRTL Electrolítico							
Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,129535	0,422762	0,388284	0,059419	0,722771	0,108354	0,021418	0,147458
0,084459	0,385861	0,459622	0,070058	0,746159	0,036681	0,014474	0,202686
0,057296	0,30154	0,588677	0,052487	0,75989	0,052726	0,015198	0,172186
0,086956	0,388198	0,436344	0,088502	0,709771	0,031966	0,013982	0,244282
0,051515	0,266726	0,637675	0,044084	0,784185	0,047807	0,01531	0,152698
0,042663	0,190781	0,739755	0,026801	0,795983	0,086581	0,017804	0,099632
0,085101	0,386054	0,478865	0,04998	0,761918	0,074246	0,016661	0,147175
0,076939	0,366893	0,521847	0,034322	0,806033	0,068505	0,016691	0,108771
0,049640	0,258379	0,641927	0,050054	0,767203	0,045864	0,014967	0,171967

Tabla G. 18 Puntos de Mezcla en fracción másica utilizados en los experimentos del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + CaCl₂ 7.5 % (x_4) a 25°C.

x_1	x_2	x_3	x_4
0,3848	0,2004	0,3393	0,0755
0,2518	0,2803	0,3935	0,0744
0,295	0,151	0,4786	0,0754
0,3223	0,3583	0,2443	0,0751
0,5748	0,1894	0,1605	0,0753
0,3842	0,1661	0,3741	0,0756
0,2503	0,3294	0,3445	0,0758
0,4039	0,2802	0,2403	0,0756
0,4695	0,1786	0,2771	0,0748

Tabla G. 19 Datos experimentales en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + CaCl₂ 7.5 % (x_4) a 25°C.

Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,0750	0,3210	0,6025	0,0015	0,7109	0,0115	0,0163	0,2613
0,0994	0,3738	0,5238	0,0030	0,7258	0,0322	0,0105	0,2315
0,0550	0,2175	0,7256	0,0019	0,7794	0,0127	0,0114	0,1965
0,1585	0,5094	0,3309	0,0012	0,702	0,0526	0,0157	0,2297
0,1005	0,3916	0,5061	0,0018	0,7805	0,0831	0,0237	0,1127
0,0686	0,2777	0,6532	0,0005	0,7752	0,0328	0,0137	0,1783
0,1095	0,423	0,4628	0,0047	0,7061	0,0329	0,018	0,2430
0,1318	0,4556	0,4100	0,0026	0,7522	0,0682	0,0193	0,1603
0,0842	0,3515	0,5620	0,0023	0,7935	0,0520	0,0230	0,1315

Tabla G. 20 Datos calculados en fracción másica del equilibrio líquido-líquido del sistema: agua (x_1) + ácido acrílico (x_2) + isopropil acetato (x_3) + CaCl_2 7.5 % (x_4) a 25°C. Modelo termodinámico NRTL Electrofítico

NRTL Electrofítico							
Fase Orgánica				Fase Acuosa			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,0484	0,2484	0,6410	0,0621	0,6208	0,0044	0,0137	0,3611
0,1439	0,2772	0,4991	0,0798	0,7311	0,0169	0,0198	0,2322
0,0757	0,1439	0,7411	0,0393	0,7905	0,0096	0,0170	0,1828
0,1751	0,4149	0,3069	0,1031	0,6576	0,0586	0,0165	0,2673
0,0999	0,2013	0,6728	0,0260	0,4313	0,0117	0,0034	0,5536
0,1456	0,3328	0,4802	0,0414	0,7852	0,0198	0,0237	0,1713
0,1534	0,4152	0,3477	0,0836	0,7066	0,0305	0,0193	0,2437
0,1656	0,3883	0,3971	0,0489	0,7497	0,0766	0,0176	0,1561
0,1436	0,4122	0,4392	0,0050	0,5042	0,0092	0,0042	0,4825

G.3 Desvíos rms

Con los parámetros ajustados, comparaciones entre las composiciones calculadas y las experimentales de las dos fases involucradas en el sistema fueron hechas a través del desvío rms (root mean square), dado por:

$$\Delta x = 100 \left(\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} (x_{ij}^{I \text{ exp}} - x_{ij}^{I \text{ calc}})^2 + (x_{ij}^{II \text{ exp}} - x_{ij}^{II \text{ calc}})^2}{2MN} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. G1})$$

Tabla G. 21 Desvíos rms obtenidos para los ajustes de los modelos NRTL y UNIQUAC

Sistema	NRTL Δx (%)	UNIQUAC Δx (%)
Agua + ácido acrílico + diisopropil éter a 25°C.	1,519200	2,957850
Agua + ácido acrílico + isopropil acetato a 25°C.	2,748280	2,089670
Agua + ácido acrílico + 4-metil-2-pentanona a 25°C.	1,366180	1,420200
Agua + ácido acrílico + 2-etil-1-hexanol a 25°C.	4,961330	4,412111
Global (38 líneas de unión)	2,64875	2,71996

Como puede ser observado, los valores de los desvíos para el modelo NRTL y UNIQUAC son satisfactorios y pueden representar correctamente los datos encontrados vía experimental.

Tabla G. 22 Desvíos rms obtenidos para el ajuste del modelo NRTL Electrofítico.

Sistema	NRTL, Electrofítico Δx (%)
Agua + ácido acrílico + diisopropil éter + MgCl ₂ 5% a 25°C	2,8103
Agua + ácido acrílico + diisopropil éter + CaCl ₂ 7.5 % a 25°C	4,87316
Agua + ácido acrílico + isopropil acetato + MgCl ₂ 5% a 25°C	2,5464
Agua + ácido acrílico + isopropil acetato + CaCl ₂ 7.5% a 25°C	10,9034
Global (35 líneas de unión)	5,28332

G. 4 Datos de Coeficiente de Distribución

Tabla G. 23 Datos de Coeficiente de Distribución del Ácido Acrílico (2) entre los solventes de Análisis y Agua. Diisopropil éter (3), Isopropil Acetato (4), 4-Metil-2-Pentanona (5), 2-Etil-1-Hexanoles (6).

$K_{2,3}$	$K_{2,4}$	$K_{2,5}$	$K_{2,6}$
1,948107	1,819486	2,173607	1,552936
1,578025	1,972641	2,800193	1,225074
2,015789	2,40625	1,83199	1,404188
2,021108	2,279036	2,952096	1,134474
2,144482	2,234326	2,511994	1,751862
1,99827	2,461754	2,53494	1,723146
1,522167	2,574786	2,300125	1,906787
2,082131	2,425648	7,72973	2,38472
2,010038	2,758527	2,69145	2,904762

G. 5 Datos de Selectividad

Tabla G. 24 Datos de Selectividad para los sistemas en estudio. Diisopropil éter (3), Isopropil Acetato (4), 4-Metil-2-Pentanona (5), 2-Etil-1-Hexanol(6)

β_3	β_4	β_5	β_6
6,031036	6,202073	5,913082	6,383608
8,263199	7,696402	7,164415	9,775809
19,87028	11,57582	10,97154	13,45983
22,84186	12,26224	10,99223	15,52936
23,88771	13,53091	14,01784	22,86846
33,83425	18,45884	15,63521	26,52256
41,08921	19,88841	21,23948	32,84959
43,47548	27,45772	22,36257	52,61253
51,0561	29,13368	26,05878	81,05305