



# Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Facultad de Ingeniería Química

## “Aplicación de Sistemas Acuosa de Dos Fases en la Recuperación de Bioetanol”

Tesis para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta:  
Jorge Luis Sánchez Escobar

Asesor:  
Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

Morelia, Michoacán

Agosto, 2018

## Agradecimientos:

El amor, la dedicación y paciencia de mis padres fueron uno de los factores más importantes para el avance y desarrollo de mi trabajo tesis, ellos son el motivo por el cual puedo concluir con mis estudios, esta y por muchas otras razones quiero agradecer a mí querida madre Julieta Escobar y a mi grandioso padre Jorge Sánchez que gracias a que me inculcaron una ética y unos valores bastante pronunciados fui capaz de culminar una de las más hermosas etapas de mi vida, agradezco a Jorge Alfredo que se formó conmigo ya que tuve la suerte de tenerlo como hermano gemelo y amigo, incluyo a mi prima Annet que estuvo gran parte de la carrera viviendo con nosotros y la considero como un miembro muy importante de la familia

El desarrollo de este trabajo fue una ardua tarea, no podría haberse concluido sin la motivación de mis profesores de la carrera de Ingeniería Química gracias a ellos logre enfocarme y me embarque en la búsqueda y generación de conocimiento, de antemano agradezco por su erudición otorgada.

No podría estar más agradecido con el Doctor Agustín Jaime Castro Montoya que otorgo parte de su tiempo siendo mi asesor de tesis, siempre estuvo al tanto de mis avances en todo momento, quisiera agradecer a también a mi amigos, ellos estuvieron siempre conmigo en los malos y buenos momentos por eso agradezco a Guillermo, Osvaldo, Luis, Iliana, Juan, Anselmo, Arturo, Silvia, Edgar, Miguel, Aarón, Isaac, Perla, Laura, Dulce, Andrea, Mauricio, Thania, e Hirepan, amigos que me ayudaron a crecer como persona, siempre será un placer el haber coincidido en esta vida con ustedes, quisiera mencionar a algunas personas que conocí en el trayecto de mi investigación pero me apoyaron en todo momento como el Ing. José Omar que fue mi compañero y me apoyo en mi trabajo de tesis, a Kathia e Iris que en mis momentos de estrés me sacaron una sonrisa, también quiero agradecer a dos personas que ya no están que fueron una luz en mi vida que nunca va a poder ser apagada, mi gran amiga Mitzi y a mi primo Omar, así es como concluyo mis agradecimientos. MUCHAS GRACIAS A TODOS.

## Contenido

|   |    |
|---|----|
| <b>Índice de Figuras</b> .....                                  | 2  |
| <b>Índice de Tablas</b> .....                                   | 3  |
| <b>Resumen</b> .....  | 4  |
| <b>Capítulo 1. Introducción</b> .....                           | 6  |
| 1.1. Antecedentes .....   | 9  |
| 1.1.1. Sistemas Acuoso de Dos Fases (ATPS) .....                | 9  |
| 1.1.2 Antecedentes de la extracción Líquido-Líquido (ELL) ..... | 10 |
| 1.1.3. Producción de etanol .....                               | 10 |
| 1.2. Justificación .....  | 14 |
| 1.3. Hipótesis .....  | 15 |
| 1.4. Objetivos .....  | 15 |
| 1.4.1 Objetivo general .....                                    | 15 |
| 1.4.2 Objetivos particulares .....                              | 15 |
| <b>Capítulo 2. Marco teórico</b> .....                          | 17 |
| 2.1. Extracción ELL .....                                       | 17 |
| 2.2. Determinación de la curva de equilibrio .....              | 23 |
| 2.3. Sistema acuoso de dos fases (ATPS) .....                   | 24 |
| <b>Capítulo 3. Desarrollo del trabajo</b> .....                 | 30 |
| 3.1. Metodología .....  | 30 |
| 3.1.1. Proceso de Investigación .....                           | 30 |
| 3.1.2. Trabajo experimental .....                               | 30 |
| 3.1.3. Diseño del estudio .....                                 | 32 |
| 3.2. Equipos .....  | 33 |
| 3.2.1 Karl Fischer .....  | 33 |
| 3.2.2. Equipo de espectroscopia de absorción atómica .....      | 36 |
| 3.3. Materiales y Reactivos .....                               | 39 |
| 3.4. Desarrollo experimental e investigación .....              | 40 |
| <b>Capítulo 4 Resultados y Discusión</b> .....                  | 53 |
| 4.1. Observaciones .....  | 53 |
| 4.2. Datos obtenidos .....                                      | 61 |

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 4.4. Diagramas triangulares .....     | 62 |
| 4.3. Comparación de resultados: ..... | 67 |
| 4.5. Conclusiones .....               | 68 |
| <b>Bibliografía</b> .....             | 69 |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Fig. 1 Ruta para la síntesis del etanol .....   | 13 |
| Fig. 2 Proceso de extracción de una sola etapa.....   | 18 |
| Fig. 3 contacto de una sola etapa .....   | 19 |
| Fig. 4 Conexión en serie de etapas en flujo cruzado.....  | 20 |
| Fig. 5 Contacto a contra corriente de múltiples etapas .....  | 20 |
| Fig. 6 Diagrama triangular.....   | 21 |
| Fig. 7 Diagrama de la curva binodal.....  | 22 |
| Fig. 8 Diagrama del punto de mezcla.....  | 23 |
| Fig. 9 Diagrama de la curva de solubilidad .....  | 24 |
| Fig. 10 curva binodal del diagrama de fase.....   | 25 |
| Fig. 11 diagrama del trabajo experimental .....   | 31 |
| Fig. 12 Karl Fischer .....  | 35 |
| Fig. 13 Componentes de un fotómetro de Emisión de flama y de un<br>Espectrofotómetro de Absorción Atómica ..... | 36 |
| Fig. 14 Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la UMSNH.....   | 38 |
| Fig. 15 Diagrama ternario NAF/NaCl + Etanol + Agua a 25 <sup>a</sup> C (Stephen y Stephen,<br>1964).....        | 42 |
| Fig. 16 Matraces para las mezclas.....  | 49 |
| Fig. 17 Mezcla etanol-agua-sal .....  | 50 |
| Fig. 18 Mezcla en embudo de agua-alcohol-sal.....   | 50 |
| Fig. 19 Separación de nuestras muestras.....  | 51 |
| Fig. 20 Materiales para la separación .....   | 51 |
| Fig. 21 Mezcla Etanol-Agua-K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....  | 54 |
| Fig. 22 Mezcla Etanol-Agua-NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....   | 55 |
| Fig. 23 Mezcla Etanol-Agua-K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....   | 56 |
| Fig. 24 Mezcla Etanol-Agua-KF.....  | 57 |
| Fig. 25 Muestra dos de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....  | 58 |
| Fig. 26 Muestra tres de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 59 |
| Fig. 27 Mezcla de Agua-Etanol-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> con precipitación de la sal.....                  | 60 |
| Fig. 28 Mezclas de Agua-Etanol-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 60 |
| Fig. 29 Diagrama triangular de la mezcla A.....   | 63 |
| Fig. 30 Diagrama triangular de la mezcla B.....   | 64 |
| Fig. 31 Diagrama ternario de la mezcla C .....  | 65 |
| Fig. 32 Diagrama triangular de la mezcla D .....  | 66 |

## Índice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1 Datos de los reactivos .....   | 39 |
| Tabla 2 Código de colores.....   | 39 |
| Tabla 3 Datos de solubilidad, en gramos de sal por litro de agua a 25°C, de las sales estudiadas. (Stephen y Stephen, 1964)..... | 41 |
| Tabla 4 Datos del Grado de Separación reportados de las sales estudiadas .....   | 43 |
| Tabla 5 Datos reportados de butanol y etanol.....  | 44 |
| Tabla 6 datos reportados de NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....   | 45 |
| Tabla 7 Datos reportados de K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....  | 45 |
| Tabla 8 Datos reportados del K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....  | 46 |
| Tabla 9 Composiciones en peso de mezcla etanol-agua-K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....  | 46 |
| Tabla 10 Composición de la mezcla etanol-agua-NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....   | 47 |
| Tabla 11 Composiciones de la mezcla etanol-H <sub>2</sub> O-K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....                                 | 47 |
| Tabla 12 Composiciones de la mezcla etanol-H <sub>2</sub> O-KF .....   | 47 |
| Tabla 13 Composiciones de la mezcla etanol-H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                | 48 |
| Tabla 14 composición de la mezcla etanol-H <sub>2</sub> O-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....                                  | 48 |
| Tabla 15 Composiciones de la mezcla etanol-agua- K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....  | 48 |
| Tabla 16 fallos y aciertos en la experimentación.....  | 53 |
| Tabla 17 Datos de la curva binodal para la mezcla H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -ET .....                    | 61 |
| Tabla 18 Datos de la curva binodal para la mezcla ET-H <sub>2</sub> O-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....                      | 61 |
| Tabla 19 Datos de la curva binodal para ET-K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O .....                                | 61 |
| Tabla 20 Datos para la curva binodal para la mezcla ET-H <sub>2</sub> O-KF .....   | 62 |
| Tabla 21 Comparación de resultados de % de etanol y sal .....  | 67 |
| Tabla 22 Comparación de sal utilizada .....  | 67 |
| Tabla 23 Comparación de recuperación de etanol.....  | 67 |

## Resumen

### Aplicación de Sistemas Acuoso de Dos Fases en la Recuperación de Bioproductos

Se presenta un proyecto de investigación para realizar el estudio sobre las aplicaciones de los sistemas acuoso de dos fases (ATPS) para la recuperación de bioproductos como un método viable para la separación de la mezcla azeotrópica etanol-agua basado en la extracción líquido-líquido (ELL).

Al llevar a cabo el diseño de este tipo de procesos los datos de ELL son cruciales en el diseño de ATPS como una técnica de purificación. Los datos de ELL proporcionan información sobre el comportamiento de fase y las propiedades fisicoquímicas de ATPS, que son útiles para el estudio de la partición molecular entre las dos fases, por lo que en este proyecto se determinaron experimentalmente los diagramas de equilibrio para la mezcla agua-etanol con diversas sales inorgánicas.

Para realizar estas curvas de equilibrio para sistemas ternarios se cuenta con la herramienta de simulación Aspen Plus donde se reportarán los datos obtenidos en la experimentación.

Palabras clave: extracción, ATPS, sales, líquido, bioetanol

Dirigida por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya



## Capítulo 1. Introducción

En los años recientes los ingenieros químicos han buscado alternativas al uso de combustibles fósiles, tendiendo hacia los biocombustibles porque en actualmente existe una crisis energética debido a la disminución de las reservas de petróleo y carbón que sostienen a la sociedad. Esta crisis nos lleva a una preocupación de los recursos energéticos y cómo lograr nuevas fuentes de energía aunando que estas fuentes de energía no deben dañar o reducir el daño al medio ambiente.

Dado a su carácter los combustibles fósiles, como el petróleo y sus derivados emiten bióxido de carbono que ha estado almacenado en el subsuelo por millones de años, de tal manera que al quemarse se suma este bióxido que no estaba presente en el equilibrio afectándolo. Ante al reto de la reducción de los impactos ambientales se inició el desarrollo de nuevos procesos para la obtención de bioproductos en donde la biomasa se alista a atender estas necesidades energéticas ya que puede ser utilizado como aditivos para los combustibles.

Uno de los más importantes bioproductos es el **etanol** obtenido a partir de materias primas renovables o bioetanol. El bioetanol puede utilizarse como aditivo de gasolinas en condiciones anhidras, pero el proceso de purificación para este compuesto llega a ser bastante costoso y demandante en términos energéticos por lo que se necesitan investigar nuevas maneras de separación para poderlo usar como aditivo con una buena calidad y de forma más asequible económicamente.

Este bioproducto apunta a resultados satisfactorios debido a su alto contenido de energía y tiene un menor impacto ambiental en la relación a la gasolina ya que son menores las emisiones de gas invernadero que libera, sin embargo los procesos de purificación son bastante costosos, esto hace que los métodos tradicionales dejen de ser una opción viable debido al punto azeotrópico que se da en el 95.6% en peso de la mezcla etanol-agua, esto provoca altos requerimientos de energía para poder purificar el alcohol con los métodos tradicionales.

El uso y la elección de los procesos de separación son una parte importante de las operaciones unitarias en Ingeniería Química, es necesario muchas veces modificar la composición de soluciones y mezclas que no impliquen, necesariamente reacciones, es mucha la importancia de estas operaciones (Treybal, 1998). Esta es la razón por la cual se realiza este estudio ya que el método de separación que sea seleccionado afecta directamente la calidad y así el costo de los productos si la elección no es la correcta.

Se pretende implementar un proceso de separación que logre los resultados, a través del método de separación que reditúe la producción del bioproducto (etanol). Por ello, en este proyecto se desarrollará un método diferente de los tradicionales: la propuesta es una extracción líquido-líquido que tiene muchas ventajas que lo hacen atractivo:

- ✓ Instalación sencilla, por lo tanto, tiene un costo menor.
- ✓ la posibilidad de separar componentes sensibles al calor sin necesidad de realizar una destilación al vacío.
- ✓ La selectividad del disolvente para componentes de naturaleza química similar permite separaciones de grupos de componentes, imposibles de lograr basándose sólo en el punto de ebullición.
- ✓ La existencia del punto azeotrópico no afecta o interfiere en este proceso de separación.

El método propuesto consiste en realizar una separación de dos líquidos mediante la adición de una sal no orgánica. En teoría la transferencia de materia se logra debido al contacto directo entre la sal y los dos líquidos: a medida que se disuelve la sal en el líquido A en el cual es selectivo, este líquido se va separando del

líquido B siendo la sal insoluble en este y permitiendo que se formen dos fases. El utilizar este método conlleva todo un reto ya que para obtener el diseño del proceso de extracción, ajuste de datos y establecimiento de los modelos termodinámicos son necesarios datos fiables de equilibrio líquido-líquido de sistemas acuosos bifásicos (Wang, 2009).

Existen pocos datos reportados además es necesario tener datos con varias sales diferentes para ver cuán eficientes son en la formación de dos fases y cuales tienen mayor efecto salino en el agua para permitir una mejor separación. Las características más importantes que se deben de tomar en cuenta son las siguientes:

- I. La selectividad o efectividad que debe tener la sal para separar los componentes de una solución, generalmente la selectividad varía considerablemente con la concentración del soluto.
- II. El coeficiente de distribución es una relación en el equilibrio, no es necesario que el coeficiente sea mayor a uno, pero los valores mayores son más adecuados puesto que se requiere menor disolvente,
- III. Insolubilidad de la sal se refiere a que no sea soluble o que lo sea en muy pequeña cantidad en el líquido que se requiera dejar lo más puro posible.
- IV. Recuperación de la sal, este punto nos dice que es necesario que sea de fácil recuperación, para volverlo a utilizar.
- V. Reactividad química la sal debe ser estable e inerte químicamente frente a los componentes del sistema y también frente a los materiales de construcción.
- VI. Recordando que deben ser sales no tóxicas, no inflamables y de bajo costo.

Regularmente los procesos de extracción líquido-líquido se llevan a cabo por etapas para ser más eficientes, en cada etapa el refinado se pone sucesivamente en contacto con un disolvente fresco; puede ser continuo o por lotes, se obtiene un único refinado y los extractos se puede combinar para tener un extracto compuesto, también se pueden utilizar cantidades de solvente o en nuestro caso la sal inorgánica distintas en cada etapa también se ha llevado a diferentes temperaturas, pero teniendo en cuenta lo siguiente al aumentar la temperatura la sal es más soluble, pero eso no significa que esta propiedad afecte nuestra separación de forma positiva, hay muchos otros factores que influyen, finalmente citando a Treybal una vez más el cual nos dice que para una determinada concentración final del refinado, se utilizara tanto menor cantidad de disolvente cuanto mayor sea el número de etapas (Treybal, 1998), en esto es un punto de referencia la hora de diseñar el proceso.

## 1.1. Antecedentes

### 1.1.1. Sistemas Acuosos de Dos Fases (ATPS)

Los sistemas Acuosos de dos fases (ATPS) no son una técnica nueva, ya que fue descubierta accidentalmente a finales del siglo XIX al mezclar una solución acuosa de almidón con gelatina. Como se definió anteriormente un ATPS es un sistema bifásico líquido-líquido que se forman cuando dos componentes hidrofílicos se mezclan sobre cierto intervalo de concentraciones.

Las dos fases resultantes tienen características diferentes que permiten la separación de mezclas biológicas complejas. Su principal diferencia con otras técnicas al igual que la extracción líquido-líquido, ambas fases son acuosas, lo que hace ambiente acuoso. Muchos de los componentes hasta la fecha (polímeros, sales, alcoholes de bajo peso molecular, etc.) son baratos y pueden reciclarse reduciendo los costos globales de separación y purificación.

Además, pueden aplicarse en la integración e intensificación de procesos y ser escalados a nivel industrial.

### 1.1.2 Antecedentes de la extracción Líquido-Líquido (ELL)

Este tipo de extracción consiste en una separación de componentes de una solución en estado líquido por contacto de un tercer componente líquido comúnmente, pero puede ser utilizada una sal no orgánica disuelta.

Las sustancias forman dos fases en las cuales se logra un cierto grado de separación que se incrementa con el uso de contactos múltiples. Al compararse con otras operaciones de transferencia de masa, la extracción líquida sus costos relativos son importantes, es aconsejable utilizarlo cuando a temperaturas muy bajas existe una descomposición térmica y se tenga que utilizar una destilación al vacío. El estudio del ELL es de gran importancia para los procesos en la industria para la extracción fase líquida.

Es indispensable el tener datos experimentales confiables de los equilibrios de las fases de los compuestos que se van a utilizar. Algunos productos farmacéuticos solo se han logrado separarse usando este método, un ejemplo es la penicilina que se recupera del caldo de fermentación por extracción con un disolvente, tal como acetato de butilo, después de disminuir el pH para obtener un coeficiente de partición favorable. También se usa para recuperar ácido acético de disoluciones diluidas, la destilación sería posible en este caso, pero la etapa de extracción reduce considerablemente la cantidad de agua que es preciso destilar. (Warren L. McCabe, 1991)

### 1.1.3. Producción de etanol

El bioetanol es un producto químico sintetizado por biomasa que se logra a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los vegetales, tales como residuos lignocelulósicos o en los cultivos energéticos. Algunos ejemplos serían la caña de azúcar, cereales, remolacha, sorgo, o cualquier tipo de biomasa.

La biomasa es muy diversa, se puede extraer de la madera, pasto, desperdicios sólidos municipales, algas, desperdicio de animales, bagazo, plantas acuáticas etc. Está formada por celulosa, hemicelulosa, lignina, además de pequeñas cantidades de proteínas, pectina, azúcares, clorofila, ceras y ceniza; por eso, la complejidad para la producción del etanol depende de las características de la materia prima a utilizar; la materia prima se puede agrupar en dos clases.

a) Clase 1

Se caracteriza por contenido alto de azúcares, rico en almidones, los cuales se transforman por métodos convencionales en etanol, algunos ejemplos son el jugo de caña, almidones de maíz, sorgo dulce y algunos cultivos comestibles.

b) Clase 2

Contienen fibras, lignocelulósicas que consiguen ser transformadas, pero por una metodología avanzada, el bagazo de la caña, los esquilmos agrícolas son algunos ejemplos.

La mezcla de alcohol y gasolina es llamadaalconafta y es el uso principal que se le da al etanol producido por biomasa que es una mezcla con gasolina para usarlo como combustible en los motores de combustión interna reduciendo considerablemente las emisiones ambientales.

De acuerdo a (Demibras, 2010) esta idea de utilizar etanol como una mezcla del 10% surge debido a que el alcohol tiene 130 octanos y la gasolina corriente alrededor de 86 octanos, con lo cual se mejora la calidad de la mezcla.

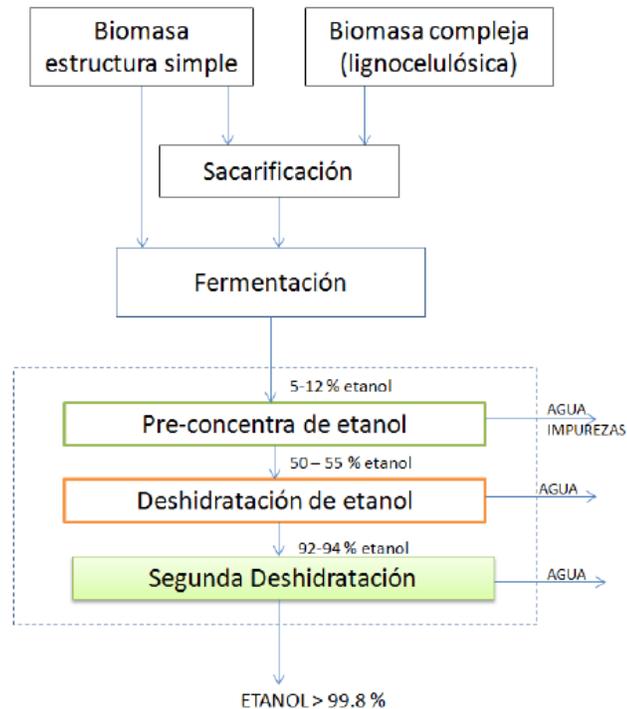
Brasil es el primer país en producir y usar biocombustibles en los vehículos, produce etanol a partir de la caña de azúcar. En este proceso se obtienen grandes cantidades de bagazo de caña de azúcar, el cual tiene muchas aplicaciones y usos. Cuando el bioproducto viene a partir de biomásas complejas, el principal residuo es la lignina sólida que puede ser aislado con pretratamiento de solventes o procesos oxidativos, tiene un alto valor energético y puede ser usada como biocombustible sólido.

Cabe mencionar que las impurezas o desperdicios que se genera con la elaboración de etanol obviamente obedece a la materia prima utilizada para su producción (Martínez, 2003), que no solo menciona algunos de los desperdicios, sino que también da una idea de que usos podrían tener estos residuos:

- Cuando se utiliza la molienda seca de granos de cereal para la obtención de almidón, los granos secos sirven de alimento de alta calidad para el ganado.
- Al utilizar el método de la molienda húmeda de los granos, junto con el etanol se obtiene aceite de maíz y gluten, utilizados como alimento para animales.
- Con el uso de la yuca se tienen residuos fibrosos de vinaza que se utiliza como alimento de animales o substrato en las fermentaciones en estado sólido, también sus cascaras y raíces con los residuos fibrosos se usan para la producción de hongos.
- Si se usa la biomasa lignocelulósica, la lignina es el principal residuo sólido, la cual tiene un valor energético alto y puede usarse como combustible sólido.

Existen dos rutas para la síntesis del etanol, pero la que nos interesa es la ruta biológica o la que es a partir de la biomasa, a continuación, se muestra un

diagrama en la Fig. 1 (Demibras, 2010) donde se da una breve explicación sobre cómo se produce:



*Fig. 1 Ruta para la síntesis del etanol*

El primer camino es vía síntesis donde se hidrata el etileno, la segunda vía es la biológica donde se realiza una fermentación. El etanol obtenido por biomasa es producido por la ruta biológica donde el proceso de producción del etanol es en gran parte similar para las dos clases de materias primas.

Previo a la clase dos se requiere una etapa inicial o de sacarificación para el rompimiento de los polímeros celulósicos hacia azúcares fermentables, usando la hidrólisis, esta etapa consiste en la ruptura de la celulosa y/o hemicelulosa en azúcares simples (glucosa y xilosa respectivamente) mediante la adición de moléculas de agua. Ya que se obtuvo el etanol en la fermentación, el porcentaje del bioproducto es bastante bajo, teniendo además del agua algún microorganismo productor de etanol como la levadura, se puede tener azúcares no fermentados, oligosacáridos por una sacarificación incompleta, granos de cereal, lignina, glicerol o ácido láctico que se produce por las bacterias en la

fermentación, así como trazas de ácido acético liberados en la hidrólisis,  $CO_2$  y sales disueltas, entre otras dependiendo de la materia prima a los cuales llamaremos impurezas.

La salida del fermentador tiene alrededor de un 80-90% en masa de agua y un 5-12% en masa de etanol. Como el etanol tiene una alta volatilidad y un punto de ebullición menor al del agua, en la primera operación unitaria que es la destilación convencional a una presión atmosférica para concentrar alrededor de 50-55% en masa, la segunda es una deshidratación del etanol a una composición cercana a la de la mezcla azeotrópica de etanol-agua (95%). Una vez obtenida esta destilación azeotrópica se somete a otra operación unitaria para obtener una concentración del 99.8%, que es precisamente el gran reto que se tiene en la producción del etanol.

## 1.2. Justificación

La crisis no solo nos lleva a una preocupación sobre los recursos energéticos sino también como lograr nuevas fuentes de energía pensando en que estas deben causar un menor impacto al medio ambiente, estas son las razones para pensar en la producción de bioproductos. La biomasa entra en estas necesidades energéticas ya que puede ser utilizado como combustible cuidando el no aumentar los gases de efecto invernadero.

A diferencia de los combustibles fosilizados como la gasolina que al quemarse libera el  $CO_2$ , que han tenido almacenado por muchos años el cual provoca un incremento de en los gases los gases de efecto invernadero y este  $CO_2$  crea un desequilibrio, pero al usar el  $CO_2$  que proviene de los derivados de la biomasa como biocombustible este sigue su ciclo de vida retornando el  $CO_2$  que pertenece al balance ambiental, aquí se me permite citar lo siguiente, se dice que el equilibrio ambiental se mantiene al emplear la misma cantidad de  $CO_2$  que la materia viva, biomasa, captura por medio de la fotosíntesis. (Demibras, 2010)

La producción de este biocombustible puede convertirse en un factor de contribución muy importante para el desarrollo económico del país ya que el método de purificación de bioproductos siendo redituable permitiría disminuir la dependencia del país a los combustibles fósiles, existe la posibilidad de competencia con las antiguas y nuevas formas de producción de energía. También se justifica por la necesidad de obtención de datos de ELL para el diseño y desarrollo del proceso de extracción de bioproductos, ajuste de datos y establecimiento de un modelo termodinámico.

### 1.3. Hipótesis

Se puede separar eficientemente el etanol del agua aprovechando el principio de equilibrio Líquido-Líquido mediante el uso de una sal inorgánica (selectiva con el agua).

### 1.4. Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo general

Determinar experimentalmente datos del equilibrio líquido-líquido para sistemas acuosos de dos fases de mezclas etanol-agua con sales inorgánicas.

#### 1.4.2 Objetivos particulares

- 1) Selección de la mejor sal inorgánica para la separación de la mezcla etanol-agua de acuerdo a su selectividad por el agua, su fácil recuperación.
- 2) Generar curvas de equilibrio líquido-líquido para los sistemas etanol-agua-sal para diferentes sales inorgánicas.



## Capítulo 2. Marco teórico

### 2.1. Extracción ELL

La naturaleza de los componentes y su estructura química influyen fuertemente en la extracción. En este tipo de sistemas el efecto de la presión sobre los equilibrios en fase líquida es relativamente insignificante, por esta razón se puede excluir la consideración de la fase vapor como no importante y así confinar la discusión a sistemas condensados y estudiar solo las variables de temperatura y concentración.

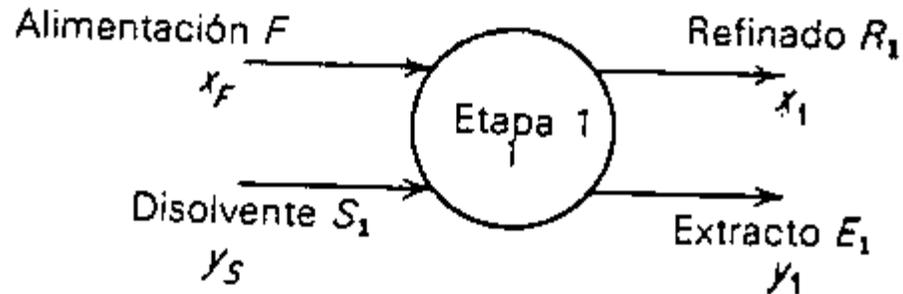
Existen varios sistemas ternarios para la extracción en fase líquida:

- I) Tipo 1: Formación de un par de líquidos parcialmente miscibles
- II) Tipo 2: Formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles
- III) Tipo 3: Formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles
- IV) Tipo 4: Formación de fases sólidas

La extracción Líquido-Líquido consiste en la separación de una mezcla líquida por el contacto de otro líquido inmiscible, por lo tanto, no supone cambio de estado físico. Los componentes de la mezcla original se distribuyen de forma desigual entre las dos fases líquidas formadas llegando a producir un cierto grado de separación, que puede aumentar esa diferencia por la combinación de múltiples etapas.

La solución a ser extraída es denominada como **alimentación** y el líquido con el que se pone en contacto se le llama **disolvente**. La fase rica en disolvente se denomina como la fase extracto y el líquido residual de donde se ha eliminado el

soluto se denomina refinado. En la Figura 2 se muestra el proceso de una extracción dada por una sola etapa.



*Fig. 2 Proceso de extracción de una sola etapa*

En la extracción de una sola etapa la alimentación y el solvente se mezclan totalmente para después separarse en dos fases de equilibrio dando los ya mencionados anteriormente el extracto (E ò L) y el refinado (R ò V). El proceso puede ser batch o continuo, pero en la mayoría de los casos es bastante complicado el obtener resultados con una sola etapa por lo que es viable el usar una serie de etapas únicas. En tal proceso, el refinado de cada etapa se convierte en el alimento para la etapa siguiente, donde se mezcla con más disolvente y se extrae más soluto.

En la Fig. 3 (Smith, 1963) se muestra un proceso continuo de una etapa con su correspondiente gráfica.

DESIGN OF EQUILIBRIUM STAGE PROCESSES

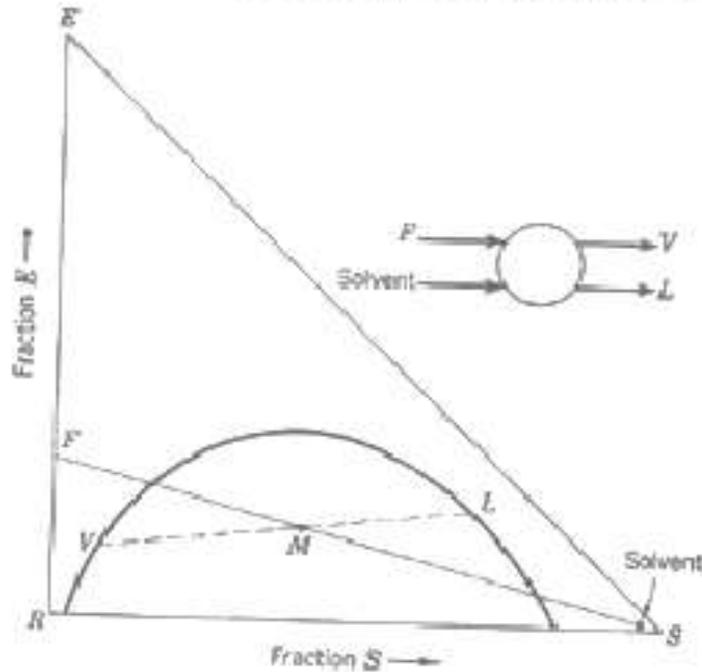


Fig. 3 contacto de una sola etapa

Como se muestra en la Figura anterior, el punto M existe en la línea que conecta a F y S, como se observa el balance de materia (Ec.1) requiere conocer el punto M porque también se conecta con la línea L (E) y V (R) (Ec.2). L y V representan el equilibrio de fases que están conectados por la línea de unión y por lo tanto, L y V deben estar sobre la línea de unión que pasa por M.

Balance de masa

$$F+S=V+L \text{ ---- (1)}$$

$$F+S=M=V+L \text{ ---- (2)}$$

En la Figura 4 (Smith, 1963) se muestran una conexión en serie de etapas en flujo cruzado, el principio descrito anteriormente es el mismo para esta Figura, pero al

terminar la primera etapa, V se vuelve la alimentación para la segunda etapa y así se logra una mayor separación.

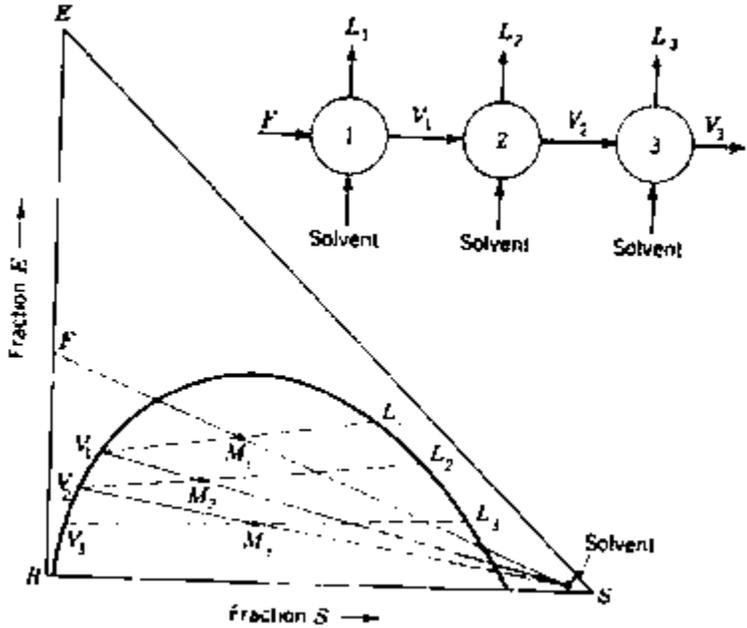


Fig. 4 Conexión en serie de etapas en flujo cruzado.

También existen el contacto a contra corriente de múltiples etapas (Figura 5) al construir la gráfica se puede utilizar para realizar la determinación del número requerido de etapas.

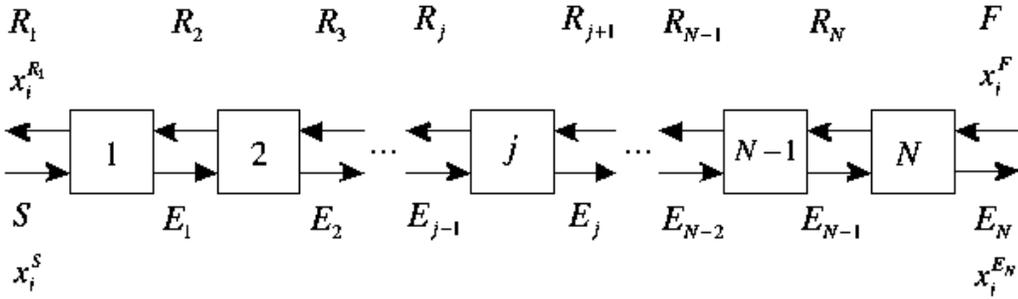
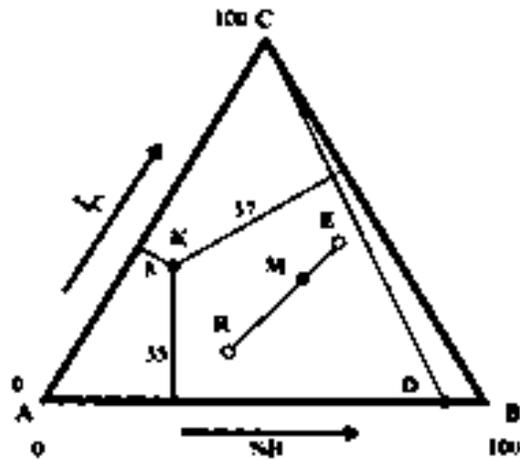


Fig. 5 Contacto a contra corriente de múltiples etapas

En el diseño de una operación de extracción Líquido-Líquido se considera que el refinado y el extracto se encuentran en un equilibrio en un sistema ternario con

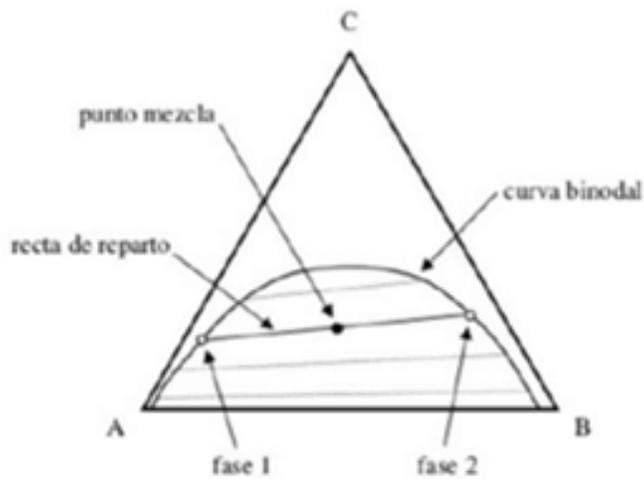
dos componentes inmiscibles o parcialmente inmiscibles entre si y una de las formas más habituales de recoger los datos de equilibrio en sistemas ternarios son los diagramas triangulares (ver Figura 6)



*Fig. 6 Diagrama triangular*

Este tipo de triángulos son ampliamente utilizados en la literatura científica para la representación gráfica de los datos de equilibrio. Además, dada la dificultad de expresar matemáticamente este tipo de equilibrio, son ampliamente utilizados para cálculos de diseño.

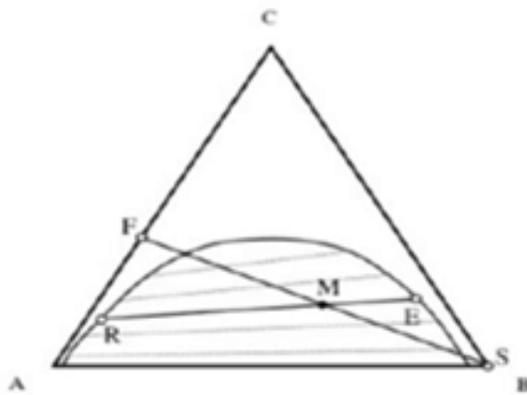
Las operaciones de extracción pueden calcularse sobre uno de estos diagramas, se tiene una corriente de alimentación F, constituida por dos líquidos C y A, y una corriente S de soluto B puro, al encontrarse la mezcla de estos tres componentes en equilibrio se obtiene un diagrama como en la Figura 7.



*Fig. 7 Diagrama de la curva binodal*

En el equipo de extracción F y S son mezcladas para obtener una mezcla bifásica. El punto de M de mezcla, es la suma de F y S, es decir, es una combinación lineal de ellas, por lo que se encontrara situado sobre la recta que une F y S. Para situar el punto M bastará con resolver el balance de materia y calcular las composiciones.

Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de las corrientes de refinado, R, y el extracto, E, obtenidas vendrá dado por los extremos de la recta de reparto que pasa por el punto de mezcla (Figura 8).



*Fig. 8 Diagrama del punto de mezcla*

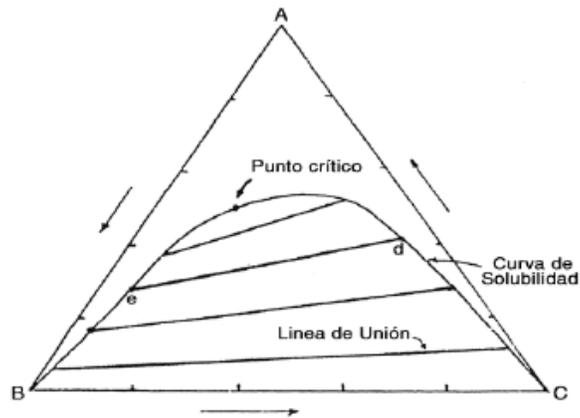
Para la selección de la sal esta debe ser selectivamente soluble con el agua y su densidad debe ser diferente al estar disuelto en el agua para facilitar la separación de las fases por gravedad y fácilmente separable del agua.

## 2.2. Determinación de la curva de equilibrio

La curva de solubilidad está formada por puntos en el extremo de las líneas de unión que representan las composiciones en el equilibrio en cada fase. Conforme se va subiendo por la curva, las concentraciones se acercan al punto crítico donde las composiciones de ambas fases llegan a ser iguales.

Las composiciones en el equilibrio se pueden encontrar realizando la separación de las fases de una mezcla agitada con composición conocida y analizando cada fase con un método que sea adecuado.

Para la determinación de las líneas de unión se necesitan dos puntos del diagrama que representen la composición de cada una de las dos fases en las cuales se separa la mezcla. La línea que une estos dos puntos deberá pasar por el punto de la composición inicial en el sistema, así como se muestra en la Figura 9.



*Fig. 9 Diagrama de la curva de solubilidad*

### 2.3. Sistema acuoso de dos fases (ATPS)

Un ATPS está diseñado por una curva binodal que separa el área de dos fases del área de una sola fase (ver Figura 10). El diagrama de fase delimita el área de trabajo potencial para un sistema particular de dos fases.

La curva binodal da la composición exacta de las fases superior e inferior. Las composiciones representadas por los puntos debajo de la curva (Sinha J, 2000).

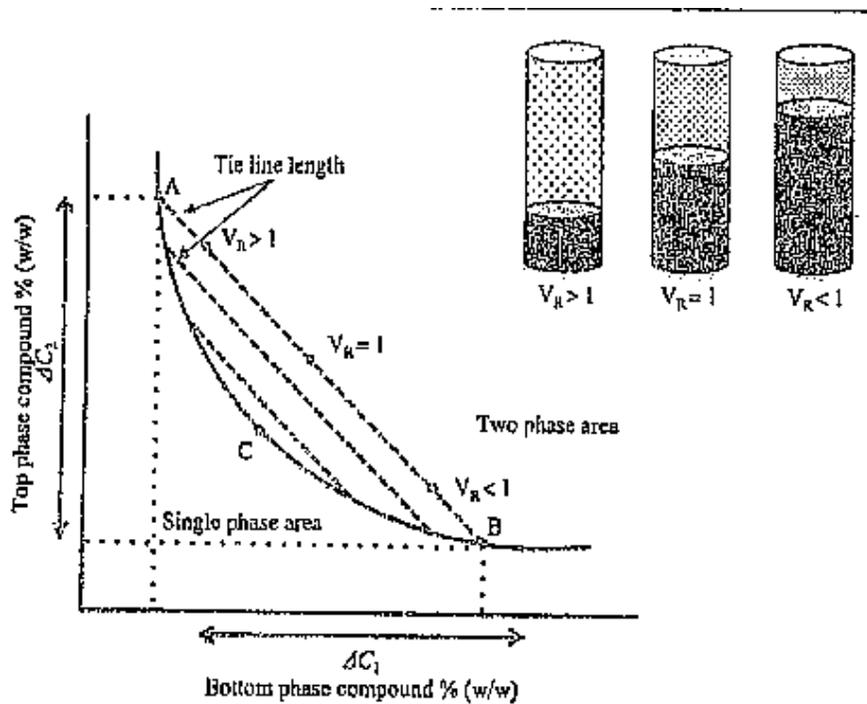


Fig. 10 curva binodal del diagrama de fase

El compuesto de fase inferior se traza en la abscisa, y el compuesto de fase superior se traza en la ordenada, A-B. Longitud de la línea de unión; A: composición de la fase superior; B composición de la fase inferior; C punto crítico;  $V_R$ ; Relaciones de volumen

Los ATPS se producen cuando las combinaciones de solutos hidrofílicos (polímeros de polímeros y ciertas sales) muestran incompatibilidad en solución acuosa por encima de concentraciones críticas (Benavides J, 2004) . Tradicionalmente, las curvas binodales se construyen siguiendo el método del punto de enturbiamiento, la concentración de concentración de polímero o sal (dependiendo del caso) se agrega gota a gota una solución concentrada hasta que la detección visual es una solución turbia; en este punto crítico, el punto de turbidez, la mezcla turbia es indicativa de formación en dos fases. La composición de la mezcla se puede calcular mediante la cuantificación del peso de todos los componentes añadidos.

Los ATPS podría clasificarse en cinco grupos principales que incluyen ATPS formados por etanol, micelas y líquidos iónicos, se presenta la clasificación y las principales características.

#### Polímero-Polímero

- Sistema basado en polímero / electrolitos o polímero / solutos de bajo peso molecular.
- Fraccionamiento y recuperación de proteínas, ácidos nucleicos, células.
- Entorno adecuado para proteínas y moléculas sensibles a la fuerza iónica
- Algunos polímeros son caros

#### Polímero-Sal

- Sistemas formados por la adición de soluciones de sal de ciertos polímeros
- Fraccionamiento y recuperación de proteínas, ácidos nucleico, nanopartículas and compuestos de bajo peso molecular
- Altas concentraciones de sal, alta fuerza ionizante

#### Alcohol-Sal

- Sistemas basados en alcoholes alifáticos y soluciones salinas acuosas.
- Fraccionamiento y recuperación de compuestos de bajo peso molecular
- Baja viscosidad, bajo costo y fácil recuperación de solventes.
- Algunas proteínas no son compatibles con la fase rica en alcohol.

## Micelar

- Sistemas formados por algunos surfactantes en ciertas condiciones
- Fraccionamiento de productos sensibles a las fuerzas iónicas
- Componentes que pueden ser reciclados
- Puede proporcionar un entorno amable y amigable para materiales biológicos

## Bases líquidas iónicas

- Sistemas compuestos por líquidos iónicos (ILs) hidrofílicos y sales kosmotrópicas.
- Fraccionamiento de macromoléculas sensibles a fuerzas iónicas.
- ILs traen propiedades beneficiosas en comparación con solventes orgánicos como la no inflamabilidad y no volatilidad.
- Algunos ILs son muy tóxicos.

Los líquidos iónicos son sales con propiedades físicas únicas, como una presión de vapor despreciable, baja viscosidad y alta estabilidad térmica, dependiendo de su estructura.

Algunos líquidos iónicos hidrófilos pueden formar ATPS líquido iónico cuando se mezclan con soluciones acuosas de sales inorgánicas. El comportamiento de partición de los solutos en el sistema puede ser manipulado en función de la naturaleza química del líquido iónico.

El proceso consiste en separar el bioproducto del agua mediante la adición de una sal, esta sal se va a disolver principalmente en el agua de tal manera que se va a transferir a la sal desplazando al bioproducto permitiendo la formación de dos fases se formara como un ATPS o sistema de dos fases acuoso, ya que con los años han ganado creciente atención como nuevos sistemas de extracción en los procesos de separación. La longitud de la cadena alcohólica, la polaridad del

alcohol y el tipo de sal son parámetros que han influido en el comportamiento de la fase de estos sistemas.

La formación de ATPS se compone de un alto porcentaje de agua y por lo tanto la naturaleza de las biomoléculas va a ser bien conservada en el sistema de dos fases (Sven Cen Lo, 2015). Se aplicará esta teoría de la ATPS a la separación de bioproductos del agua además de que en los equilibrios líquido-líquido en sistemas binarios acuosos se determinan por fuerzas intermoleculares, mayormente por enlaces de hidrogeno (Kapetanvic, 1997).

La sal inorgánica es adicionada al sistema, esta va a proporcionando fuerzas iónicas que alteran la estructura de los líquidos en equilibrio, de este modo las moléculas de agua que rodean la sal quedan indisponibles para la solución del no electrolito y de esta manera los bioproductos son retirados de la fase acuosa y forman otra fase o en otras palabras la transferencia de materia se logra debido al contacto directo de la sal entre los dos líquidos. Para el caso del etanol-agua, a medida que la sal se va disolviendo en el agua, la primera mezcla va perdiendo su adhesión, a medida que la sal va disolviéndose en el agua, esta se separa del etanol, es así como se van a formar las dos fases.



## Capítulo 3. Desarrollo del trabajo

### 3.1. Metodología

#### 3.1.1. Proceso de Investigación

El proceso de investigación bibliográfica fue una búsqueda en varias fuentes que permitieron fundamentar el trabajo dedicado al sustento teórico para la propuesta experimental de la investigación.

#### 3.1.2. Trabajo experimental

El trabajo experimental total del proyecto está representado en la Figura 11, cabe mencionar que mi participación en este proyecto culmina en el paso número 5. Este diagrama describe paso a paso como se llevará el trabajo en la parte experimental.

Se puede observar en los primeros tres puntos se realizó una indagación bibliográfica sobre los datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) para determinar el efecto de una amplia variedad de sales sobre el equilibrio de fase de estos sistemas y se examinaron los datos de solubilidad. Sobre la base de esta búsqueda se identificaron las sales de interés para obtener datos de ELL en el laboratorio.

En el paso 4 se buscarán si ya existen datos de equilibrio Líquido-Líquido si la respuesta es sí, entonces tenemos que revisar si los datos de equilibrio son suficientes en caso de que no sean suficientes o no existan se realizara el diseño de experimentación para obtener los datos de equilibrio

Paso 5 se construirán los diagramas con ayuda del simulador Aspen Plus

Paso 6 se realizará una investigación de los métodos termodinámicos y se va a seleccionar el que mejor ajuste a los datos de equilibrio.

Paso 7 se realizará una simulación del proceso y se estimaran los requerimientos de energía, rentabilidad, costo de operación y capital de inversión.

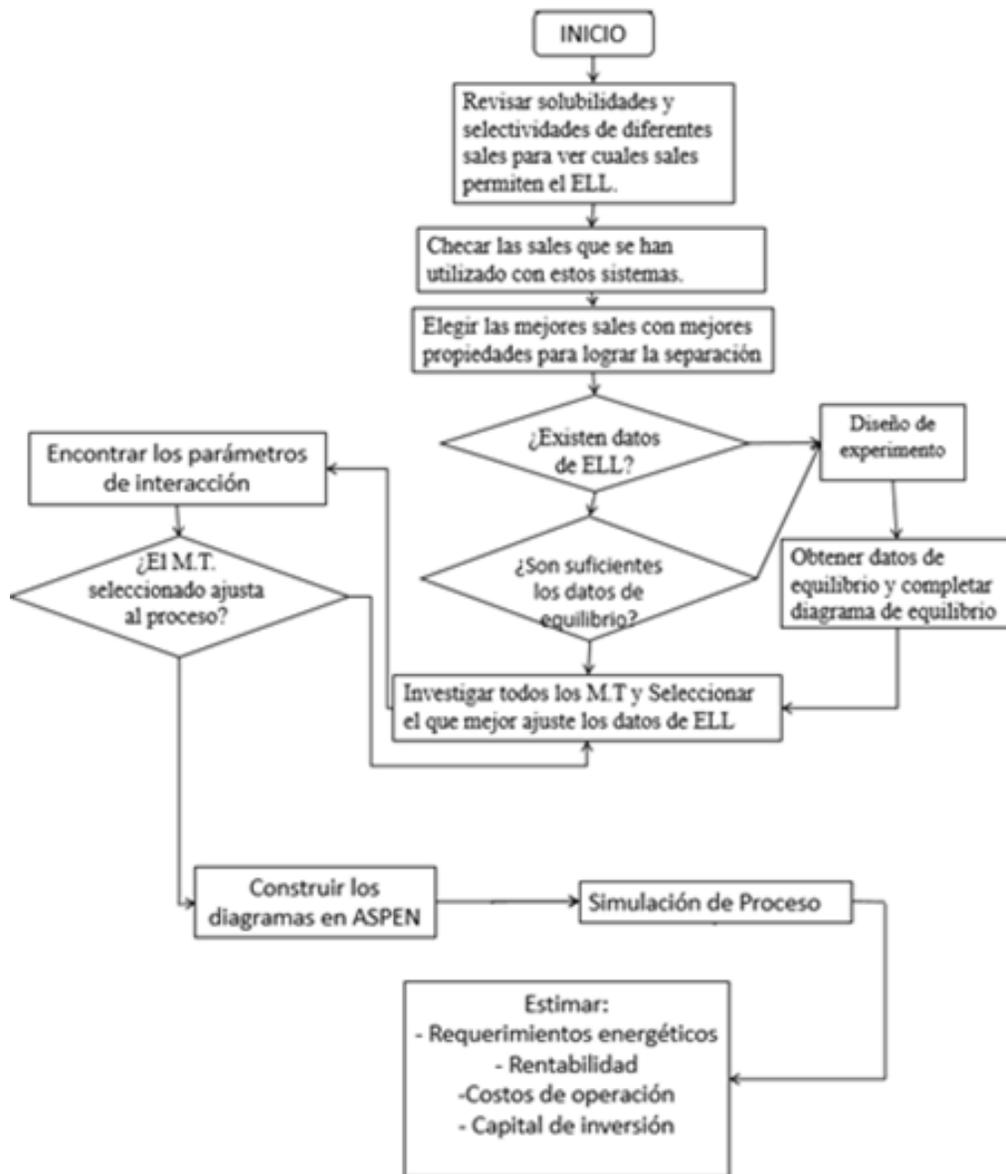


Fig. 11 diagrama del trabajo experimental

M.T (método termodinámico)

ELL (extracción liquido-liquido)

### 3.1.3. Diseño del estudio

#### a) Determinación de los datos de equilibrio

En un matraz se coloca una solución de etanol-agua-sal inorgánica, a diferentes concentraciones y para cada sal, estas se mantendrán agitadas a 150 rpm en un baño maría a 30°C por un lapso de 1 hora. Después se modificara la temperatura a 25°C durante 24 horas en el baño maría para la formación de las fases, una vez pasado el tiempo se utilizaran embudos de separación para posteriormente colocar las muestras en tubos de ensaye.

#### b) Análisis de las fases

Para analizar las fases se utilizará el equipo de adsorción atómica para determinar la concentración de las sales en cada fase.

Se realizaran mediciones de agua y de etanol (por diferencia) en las fases con el equipo Karl Fisher.

#### c) Construcción de los diagramas

Una vez obteniendo los datos tabulados en una tabla del análisis de las fases, se colocan estos datos para construir los diagramas ternarios en el simulador ASPEN PLUS.

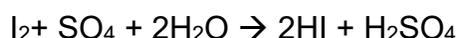
#### d) Elección de la mejor sal para el etanol

Se elegirá la sal que logre una mayor purificación o concentración del bioproducto en una de las fases acuosas.

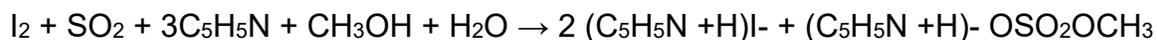
## 3.2. Equipos

### 3.2.1 Karl Fischer

La titulación Karl Fischer se basa en el principio de oxidación de dióxido de azufre mediante yodo en presencia de agua. Es el mismo principio que se aplica a la titulación yodométrica de dióxido de azufre en agua.



La determinación volumétrica de agua está basada en la reacción cuantitativa del agua con una solución anhidra de dióxido de azufre e iodo en presencia de una solución amortiguadora, que reacciona con los iones hidrógeno, según la siguiente ecuación:



En la solución volumétrica original, conocida como Reactivo de Karl Fischer, el dióxido de azufre y el iodo se disuelven generalmente en piridina y metanol, pudiéndose utilizar otros solventes y/o bases, en cuyo caso es necesario verificar la estequiometría y la ausencia de interferencias.

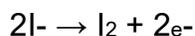
Para este propósito pueden utilizarse reactivos comerciales teniendo en cuenta las recomendaciones del proveedor. Existen dos métodos diferentes basados en la reacción con el iodo: uno es la titulación volumétrica y el otro es un método de titulación coulombimétrica.

En el primero, el iodo se disuelve en el reactivo y el contenido de agua es determinado midiendo la cantidad de iodo consumido como resultado de la reacción con el agua. La muestra en ensayo puede valorarse con el Reactivo

directamente o el análisis puede realizarse mediante un procedimiento de valoración indirecta. La estequiometría de la reacción no es exacta y la reproducibilidad de la determinación depende de factores tales como las concentraciones relativas de los componentes del Reactivo, la naturaleza del solvente inerte utilizado para disolver la muestra en ensayo y la técnica utilizada en la determinación.

Por lo tanto, resulta necesario estandarizar previamente la técnica a fin de conseguir una exactitud adecuada. Asimismo, la precisión del método depende de la eficacia de la eliminación de la humedad atmosférica del sistema. En la titulación coulombimétrica, el yodo es producido por la electrólisis de un reactivo de Karl Fischer que contiene al ión yoduro.

El contenido de agua en una muestra puede ser determinado midiendo la cantidad de electricidad que se requiere para la producción de yodo durante la titulación.



Método volumétrico directo aparato dado que el reactivo de Karl Fischer es altamente higroscópico, el aparato debe garantizar una exclusión de la humedad atmosférica. Asimismo, la determinación del punto final debe ser adecuada. En el caso de la valoración directa de una solución incolora, el punto final se puede observar visualmente como un cambio de color amarillo intenso a ámbar.

El caso inverso se observa cuando se realiza una valoración por retorno (indirecta) de una muestra en ensayo. Sin embargo, de forma más habitual el punto final se determina de forma electrométrica utilizando un aparato con un circuito eléctrico simple que genera un potencial aplicado de aproximadamente 200 mV entre un par de electrodos de platino sumergidos en la solución que se desea valorar.

En el final de la valoración un ligero exceso de reactivo aumenta el flujo de corriente entre 50 y 150  $\mu\text{A}$  durante un período de 30 segundos a 30 minutos, dependiendo de la solución que se esté valorando.

Este período es menor en el caso de sustancias que se disuelven en el reactivo, en algunos tituladores volumétricos automáticos el cambio abrupto de corriente o de potencial en el punto final hace cerrar una válvula operada por solenoide que controla la bureta que suministra la solución volumétrica.

Los aparatos disponibles comercialmente comprenden por lo general un sistema cerrado que consta de una o dos buretas automáticas y un vaso de valoración cubierto herméticamente, equipado con los electrodos necesarios y un agitador magnético (ver Figura 12)

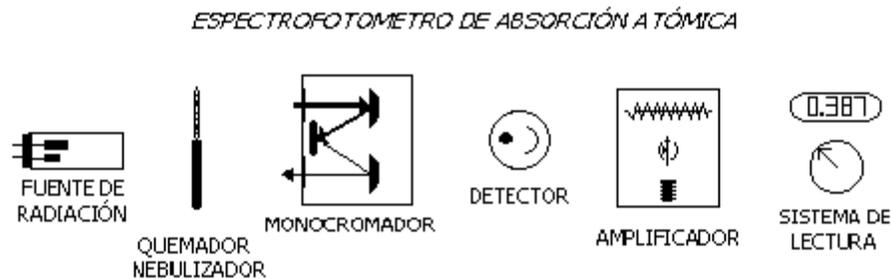


*Fig. 12 Karl Fischer*

### 3.2.2. Equipo de espectroscopia de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes.

En los EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito. Estos componentes se representan en la Figura 13.



*Fig. 13 Componentes de un fotómetro de Emisión de flama y de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica*

#### Componentes del EAA

- 1) Una fuente de radiación que emite una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.

- 2) Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- 3) Un quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
- 4) Un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran en dicho sistema.
- 5) Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnéticas, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
- 6) Un amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
- 7) Por último, se requiere un sistema de lectura en la cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo absorbancia o transmitancia). Este sistema de lectura puede ser una escala de aguja, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc.

Descripción de la técnica de EAA:

La técnica de absorción atómica en flama consta de la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar que es conducida a un nebulizador donde esta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido.

Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega al detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura, el equipo se muestra en la figura 14.



*Fig. 14 Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la UMSNH*

### 3.3. Materiales y Reactivos

En la tabla 1 se encuentran las sales que fueron seleccionadas y utilizadas con algunos datos además de su código de colores.

*Tabla 1 Datos de los reactivos*

| SAL                           | FORMULA     | GRADO | PESO MOLECULAR | MARCA       |   |   |   |      |
|-------------------------------|-------------|-------|----------------|-------------|---|---|---|------|
| Sulfato de potasio            | $K_2SO_4$   | A.C.S | 174.26         | Baker       | 1 | 0 | 0 |      |
| Sulfato de sodio              | $Na_2SO_4$  | A.C.S | 142.04         | Golden Bell | 1 | 0 | 0 |      |
| Fosfato de sodio monobásico   | $NaH_2PO_4$ | A.C.S | 138.09         | Meyer       | 1 | 0 | 0 | NFPA |
| Fluoruro de potasio           | KF          | A.C.S | 58.09          | Meyer       | 2 | 0 | 0 |      |
| Fosfato de potasio dibásico   | $K_2HPO_4$  | A.C.S | 174.18         | Baker       | 0 | 0 | 0 | NFPA |
| Trifosfato de potasio         | $K_3PO_4$   | A.C.S | 212.27         | Baker       | 2 | 0 | 1 | 1    |
| Fosfato de potasio monobásico | $KH_2PO_4$  | A.C.S | 136.09         | Golden Bell | 3 | 0 | 0 |      |

Código de colores del diamante de seguridad:

*Tabla 2 Código de colores*

|      |   |
|------|---|
|      | Salud   |
|      | Inflamabilidad                                    |
|      | Reactividad                                       |
|      | R.E.  |
| NFPA | Asociación Nacional de Protección contra el Fuego |

Materiales:

- A. 1 Baño maría con agitación
- B. 7 Matraces
- C. 7 Pipetas
- D. 45 Tubos de ensayo
- E. 3 Espátulas
- F. 7 Decantadores
- G. 50 jeringas para insulina

### 3.4. Desarrollo experimental e investigación

I) Investigación:

#### Selección de la sal:

Para el primer objetivo particular de selección de la sal inorgánica para la separación de la mezcla etanol-agua de acuerdo a su selectividad por el agua, y su eficiencia en la separación.

Se realizó una indagación bibliográfica sobre los datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) para determinar el efecto de una amplia variedad de sales sobre el equilibrio de fase de estos sistemas y se examinaron los datos de solubilidad.

Sobre la base de esta búsqueda se identificaron las sales de interés para obtener datos de ELL en el laboratorio.

#### Análisis para la selección de las sales a experimentar:

Se indagaron datos de solubilidad de 33 sales (Tabla 3). Dentro de estas sales se encontraron que 7 contaban con datos de ELL reportados para el etanol, dos diagramas completos (NaCl y NaF) y otras sales con diagramas incompletos en la región de alta pureza.

Tabla 3 Datos de solubilidad, en gramos de sal por litro de agua a 25°C, de las sales estudiadas. (Stephen y Stephen, 1964)

| SAL   | SOLUBILIDAD (g/L) | SAL                              | SOLUBILIDAD (g/L) | SAL                              | SOLUBILIDAD (g/L) |
|---|-------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|
| NaCl  | 359               | KCl                              | 357               | LiCl                             | 848.5             |
| NaF   | 301.5             | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 12.95             | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 969.5             |
| KF  | 1,014.5           | LiBr                             | 1600              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 360               |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 195               | CaSO <sub>4</sub>                | 2.6               | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 253               |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                  | 1125              | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 142               | LiF                              | 2.0               |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 767.5             | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 969.5             | BaHPO <sub>4</sub>               | 0.13              |
| (NH <sub>4</sub> )Cl                            | 393               | NaI                              | 1845              | LiI                              | 1680              |
| K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | 1001.5            | Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 0.39              | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 111               |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                 | 1500              | (NH <sub>4</sub> )I              | 1770              | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 345               |
| KBr   | 680               | BaCl <sub>2</sub>                | 369.5             | NaBr                             | 908               |
| KI  | 1485              | BaF <sub>2</sub>                 | 1.6               | BaI <sub>2</sub>                 | 2365              |

Para el caso de las sales que tienen los diagramas completos ( NaCl y NaF), estas sales llegan a tener una misma purificación similar cerca del 90% de etanol, sin embargo, el NaF tiene un mayor efecto en el ELL, como es de observarse en el siguiente diagrama ternario, Figura 15, donde la curva se acerca más a la línea binaria, al ser comparada con la línea de la sal NaCl, de esta manera se tiene que se alcanza más rápidamente el vértice del alcohol.

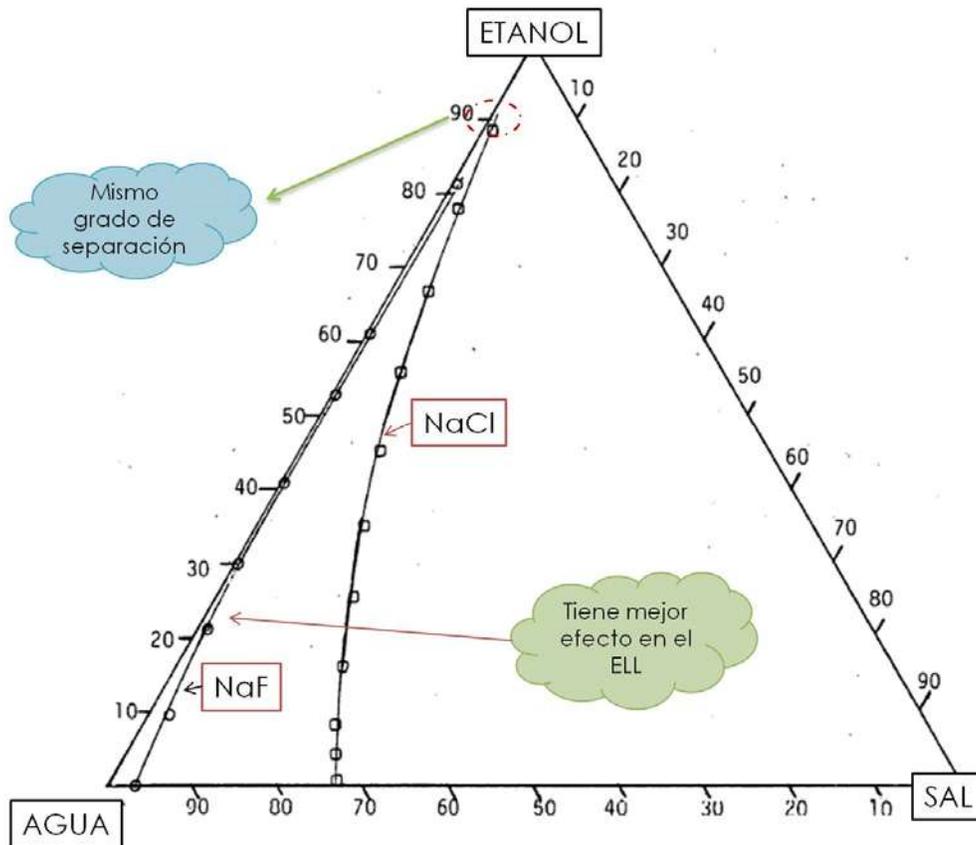


Fig. 15 Diagrama ternario NaF/NaCl + Etanol + Agua a 25°C (Stephen y Stephen, 1964)

Las dos sales tienen solubilidades parecidas pero el NaF muestra un mayor efecto en el ELL eso nos dice que esta sal llega a separar el etanol con menor cantidad de sal o dicho de otra forma, se ocupa menor cantidad de sal para llegar al mismo nivel de pureza del etanol con una menor cantidad de sal en esta fase orgánica, como el criterio de solubilidad tenemos que el NaF es menos soluble en el agua que el NaCl lo cual permite lograr un pureza del 90% de etanol con un consumo menor de sal.

Lo anterior se traduce en que el NaF es más efectivo ya que al necesitar menos gasto de sal provocara un impacto en los costos por concepto de recuperación de la sal debido a un menor consumo de energía, por lo que, en este caso se optaría por estudiar la que tiene menor solubilidad pues el impacto al ELL es factible y el

grado de separación es muy parecido teniendo, como se ha discutido, la ventaja de necesitar menos sal.

En la tabla 4 se muestra las sales seleccionadas para su investigación también contemplando las sales de las cuales ya se tiene información:

*Tabla 4 Datos del Grado de Separación reportados de las sales estudiadas*

| SAL   | ETANOL |
|---|--------|
| NaCl  | 90.00% |
| NaF   | 90.00% |
| KF  |        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 |        |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                  | 52.00% |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |        |
| (NH <sub>4</sub> )Cl                            |        |
| K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | 60.00% |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                 | 67.00% |
| LiCl  |        |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                 | 50.00% |
| KBr   |        |
| NaBr  |        |
| KI  |        |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 60.00% |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  |        |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 |        |

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| SALES A<br>EXPERIMENTAR | DIAGRAMA COMPLETO                 |
|                         | NO HAY DATOS (EXPERIMENTACIÓN)    |
|                         | COMPLETAR DATOS (EXPERIMENTACIÓN) |
|                         |                                   |

Se realizó una investigación sobre las demás sales y se encontraron algunos datos reportados para el butanol como se muestra en la tabla 5

*Tabla 5 Datos reportados de butanol y etanol*

| SAL                             | ETANOL | BUTANOL |
|---------------------------------|--------|---------|
| NaCl                            | 90.00% | 90.00%  |
| KF                              |        | 98.00%  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |        | 92.00%  |

Ahora si se considera que las propiedades físicas de los alcoholes se basan en su estructura, para esta explicación se puede decir que un alcohol está formado por un alcano que no tiene afinidad por el agua y un alcohol que tiene afinidad por el agua, dicho de otra manera, el hidroxilo le da al alcohol la alta afinidad por el agua ya que puede formar enlaces de hidrógeno y el alquilo va modificando esta propiedad dependiendo de su tamaño y de su forma.

De esta forma se establece que a medida que crece la cadena en un alcohol se va teniendo menos capacidad de correspondencia con el agua lo que permite que la sal tenga un igual o mayor efecto del ELL y el grado de separación para un alcohol con mayor número de carbonos, lo que concuerda en el caso del NaCl donde el efecto en el grado de separación es igual para el etanol y el butanol.

De esta forma se ha optado por seleccionar dos sales para la realización de la experimentación: Que son el KF y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> porque se cree que tendrá una mayor o igual efecto en el ELL.

La razón porque el (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no fue seleccionado aunque alcanza una separación del 96% de butanol, su efecto en el ELL es menor y la solubilidad mayor, en comparación al Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por lo que la fase orgánica resultante es una

mezcla ternaria, lo que afectará la separación en la destilación por cuestiones que tape o desgasta los platos. El KF y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  facilitaría tener un producto más puro de alcohol que no afecte el uso del bioproducto en los motores por llevar pequeñas trazas de sal.

En cuanto a las demás sales se necesitan tener más datos experimentales además que no se tienen datos para el butanol, aun así serán parte del estudio.

Datos de Fosfato diácido de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) ya reportados reportada (Hirotake Katayama, 2006).

*Tabla 6 datos reportados de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$*

| Fase Orgánica |                               |                          | Fase Acuosa |                          |                               |
|---------------|-------------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------------------------|
| ETANOL (%)    | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (%) | $\text{H}_2\text{O}$ (%) | ETANOL (%)  | $\text{H}_2\text{O}$ (%) | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (%) |
| 60.3          | 1.56                          | 38.14                    | 2.14        | 46.6                     | 51.26                         |
| 48.6          | 3.44                          | 47.96                    | 3.77        | 39.3                     | 56.93                         |
| 45            | 4.54                          | 50.46                    | 5.05        | 37.6                     | 57.35                         |
| 43.3          | 4.69                          | 52.01                    | 5.11        | 37.3                     | 57.59                         |
| 35            | 8.3                           | 56.7                     | 7.68        | 33                       | 59.32                         |
| 33.3          | 8.96                          | 57.74                    | 8.02        | 31.6                     | 60.38                         |
| 24.5          | 14.31                         | 61.19                    | 12.57       | 26.3                     | 61.13                         |

Datos reportados de Fosfato diácido de potasio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) reportados (Hirotake Katayama, 2006).

*Tabla 7 Datos reportados de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$*

| Fase Orgánica |                          |                              | Fase Acuosa |                          |                              |
|---------------|--------------------------|------------------------------|-------------|--------------------------|------------------------------|
| ETANOL (%)    | $\text{H}_2\text{O}$ (%) | $\text{K}_2\text{HPO}_4$ (%) | ETANOL (%)  | $\text{H}_2\text{O}$ (%) | $\text{K}_2\text{HPO}_4$ (%) |
| 67.9          | 31.94                    | 0.16                         | 0.38        | 52.02                    | 47.6                         |
| 62.8          | 36.87                    | 0.33                         | 0.64        | 54.26                    | 45.1                         |
| 54.8          | 44.42                    | 0.78                         | 1.09        | 57.01                    | 41.9                         |
| 48.3          | 50.24                    | 1.46                         | 1.63        | 59.07                    | 39.3                         |
| 41.2          | 56.13                    | 2.67                         | 2.45        | 61.05                    | 36.5                         |
| 34.1          | 60.99                    | 4.91                         | 3.9         | 63.2                     | 32.9                         |
| 31.1          | 62.85                    | 6.05                         | 4.42        | 64.08                    | 31.5                         |
| 26.3          | 65.05                    | 8.65                         | 6.22        | 65.28                    | 28.5                         |
| 23.5          | 65.63                    | 10.87                        | 7.71        | 65.89                    | 26.4                         |

Datos reportados de Trifosfato de potasio ( $K_3PO_4$ ) (Yun Wang, 2010).

*Tabla 8 Datos reportados del  $K_3PO_4$*

| Fase Orgánica |         |               | Fase Acuosa |         |               |
|---------------|---------|---------------|-------------|---------|---------------|
| ETANOL (%)    | H2O (%) | $K_3PO_4$ (%) | ETANOL (%)  | H2O (%) | $K_3PO_4$ (%) |
| 51            | 47.84   | 1.16          | 2.88        | 66.4    | 30.72         |
| 61.35         | 38.28   | 0.37          | 1.4         | 63.33   | 35.27         |
| 47.77         | 50.65   | 1.58          | 3.44        | 67.07   | 29.49         |
| 56.87         | 42.5    | 0.63          | 1.93        | 64.73   | 33.34         |
| 46.07         | 52.08   | 1.85          | 3.63        | 67.27   | 29.1          |

### 1) Experimentación:

Se realizaron varias muestras con diferentes composiciones para cada sal como se reporta en las siguientes tablas, llevándose a cabo los pasos ya descritos en el diseño de estudio.

### **Fosfato monoácido de potasio ( $K_2HPO_4$ )**

*Tabla 9 Composiciones en peso de mezcla etanol-agua- $K_2HPO_4$*

| PUNTO | $K_2HPO_4$ | ETANOL | H <sub>2</sub> O |
|-------|------------|--------|------------------|
|       | (%)        | (%)    | (%)              |
| A1    | 30         | 30     | 40               |
| A2    | 33         | 30     | 37               |
| A3    | 36         | 30     | 34               |
| A4    | 39         | 30     | 31               |
| A5    | 41.5       | 30     | 28.5             |

### Fosfato diácido de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )

Tabla 10 Composición de la mezcla etanol-agua- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

| PUNTO | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | ETANOL | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-------|---------------------------|--------|----------------------|
|       | (%)                       | (%)    | (%)                  |
| B1    | 30                        | 25     | 45                   |
| B2    | 32                        | 25     | 43                   |
| B3    | 34                        | 25     | 41                   |
| B4    | 36                        | 25     | 39                   |

### Trifosfato de potasio ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ )

Tabla 11 Composiciones de la mezcla etanol- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{K}_3\text{PO}_4$

| PUNTO | $\text{K}_3\text{PO}_4$ | ETANOL | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-------|-------------------------|--------|----------------------|
|       | (%)                     | (%)    | (%)                  |
| C1    | 15                      | 35     | 50                   |
| C2    | 20                      | 35     | 45                   |
| C3    | 25                      | 35     | 40                   |
| C4    | 30                      | 35     | 35                   |
| C5    | 32                      | 35     | 33                   |

### Fluoruro de potasio (KF)

Tabla 12 Composiciones de la mezcla etanol- $\text{H}_2\text{O}$ -KF

| PUNTO | KF  | ETANOL | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-------|-----|--------|----------------------|
|       | (%) | (%)    | (%)                  |
| D1    | 10  | 20     | 70                   |
| D2    | 15  | 20     | 65                   |
| D3    | 20  | 20     | 60                   |
| D4    | 25  | 20     | 55                   |
| D5    | 30  | 20     | 50                   |
| D6    | 35  | 20     | 45                   |
| D7    | 40  | 20     | 40                   |

### Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Tabla 13 Composiciones de la mezcla etanol- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$

| PUNTO | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | ETANOL | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-------|--------------------------|--------|----------------------|
|       | (%)                      | (%)    | (%)                  |
| E1    | 5                        | 35     | 60                   |
| E2    | 7                        | 35     | 58                   |
| E3    | 9                        | 35     | 56                   |
| E4    | 10.2                     | 35     | 54.8                 |

### Fosfato diácido de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

Tabla 14 composición de la mezcla etanol- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$

| PUNTO | $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | ETANOL | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-------|--------------------------|--------|----------------------|
|       | (%)                      | (%)    | (%)                  |
| F1    | 2                        | 30     | 68                   |
| F2    | 4                        | 30     | 66                   |
| F3    | 6                        | 30     | 64                   |
| F4    | 8                        | 30     | 62                   |
| F5    | 10                       | 30     | 60                   |
| F6    | 12                       | 30     | 58                   |

### Sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

Tabla 15 Composiciones de la mezcla etanol-agua-  $\text{K}_2\text{SO}_4$

| PUNTO | $\text{K}_2\text{SO}_4$ | ETANOL | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-------|-------------------------|--------|----------------------|
|       | (%)                     | (%)    | (%)                  |
| R1    | 1                       | 20     | 79                   |
| R2    | 3                       | 20     | 77                   |
| R3    | 5                       | 20     | 75                   |
| R4    | 6                       | 20     | 74                   |
| R5    | 8                       | 20     | 72                   |

### Procedimiento de la experimentación:

Se prepararon las mezclas sal-agua en los matraces Erlenmeyer como se observa en la Figura 16



*Fig. 16 Matraces para las mezclas*

Posteriormente colocó la mezcla a 30°C durante 1 hora a 150 rpm para que se solubilizara completamente (Figura 17)



*Fig. 17 Mezcla etanol-agua-sal*

Se añadió el etanol a la mezcla y se colocaron en los embudos de separación reposando con una duración de 24 horas en el baño María a 25°C (Figura 18)



*Fig. 18 Mezcla en embudo de agua-alcohol-sal*

Posteriormente se procedió a separar y a almacenar nuestras muestras como se muestra en la Figura 19.



*Fig. 19 Separación de nuestras muestras*

Para el almacenamiento de nuestras muestras se utilizaron tubos que fueron marcados y guardados (Figura 20)



*Fig. 20 Materiales para la separación*



## Capítulo 4 Resultados y Discusión

### 4.1. Observaciones

Se obtuvieron lograron obtener los datos para la curva binodal de 4 sales y las restantes fueron descartadas.

*Tabla 16 fallos y aciertos en la experimentación*

| Código | Sal   | Datos y curva binodal |
|--------|---|-----------------------|
| A      | Fosfato monoácido de potasio ( $K_2HPO_4$ ) | <b>Si</b>             |
| B      | Fosfato diácido de sodio ( $NaH_2PO_4$ )    | <b>Si</b>             |
| C      | Trifosfato de potasio ( $K_3PO_4$ ),        | <b>Si</b>             |
| D      | Fluoruro de potasio (KF)                    | <b>Si</b>             |
| E      | Sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ )             | <b>No</b>             |
| F      | Fosfato diácido potasio ( $KH_2PO_4$ )      | <b>No</b>             |
| R      | Sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ )            | <b>No</b>             |

#### Fosfato monoácido de potasio ( $K_2HPO_4$ )

No mostro ningún problema para la formación de las fases como se puede observar en la siguiente muestra representada en la siguiente Figura 21 donde se nota la línea de separación bastante marcada.



*Fig. 21 Mezcla Etanol-Agua-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>*

Fosfato diácido de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )

Para esta muestra tampoco se tuvo ningún problema, aunque se nota un poco menos marcada que la del Fosfato de potasio dibásico (Figura 22)



*Fig. 22 Mezcla Etanol-Agua- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$*

### Trifosfato de potasio ( $K_3PO_4$ )

Como en la Figura 23 se muestra, la formación de las fases fue bastante notoria y no se encontraron problemas para esta sal.



*Fig. 23 Mezcla Etanol-Agua- $K_3PO_4$*

Fluoruro de potasio (KF)

No se tuvieron problemas con esta sal, se nota una separación bastante notoria como en la figura



*Fig. 24 Mezcla Etanol-Agua-KF*

### Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Al observar las muestras se pudo notar que la primera no formaba fases, en la segunda se observó la formación de dos fases (Figura 25).



*Fig. 25 Muestra dos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$*

Pero al observar la tercera muestra (Figura 26) se encontró que la sal empezó a precipitar en el momento que la mezcla sal-agua entro en contacto con el etanol y así para los puntos siguientes.



*Fig. 26 Muestra tres de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$*

Es por eso que no se reportaron datos de la curva binodal para esta sal.

#### Fosfato diácido de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

Para esta sal, la precipitación apareció a partir de la tercera muestra sin mostrar en las anteriores la formación de las dos fases (se puede notar en la siguiente Fig. 27) siendo descartada esta sal, para realizar la curva binodal.



*Fig. 27 Mezcla de Agua-Etanol- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  con precipitación de la sal*

### Sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

Al realizar la mezcla sal-agua con el alcohol se puede notar que en las primeras dos muestras no se formaron fases, se observó una resultado a partir de la tercer muestra presentó un precipitado de la sal como se muestra en la Figura 28, esta sal también fue descartada para la realización de la curva binodal.



*Fig. 28 Mezclas de Agua-Etanol- $\text{K}_2\text{SO}_4$*

## 4.2. Datos obtenidos

Se presentan los datos obtenidos para la curva binodal para las 4 sales.

*Tabla 17 Datos de la curva binodal para la mezcla H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ET*

| Fase Orgánica |                                      |                      | Fase Acuosa |                                      |                      |
|---------------|--------------------------------------|----------------------|-------------|--------------------------------------|----------------------|
| ETANOL (%)    | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (%) | H <sub>2</sub> O (%) | ETANOL (%)  | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (%) | H <sub>2</sub> O (%) |
| 71.165        | 0.051                                | 28.795               | 0.845       | 53.063                               | 46.11                |
| 67.815        | 0.252                                | 31.954               | 1.945       | 50.674                               | 47.392               |
| 64.991        | 0.393                                | 34.623               | 2.15        | 47.986                               | 49.913               |

*Tabla 18 Datos de la curva binodal para la mezcla ET-H<sub>2</sub>O-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>*

| Fase Orgánica |                      |                                     | Fase Acuosa |                      |                                     |
|---------------|----------------------|-------------------------------------|-------------|----------------------|-------------------------------------|
| ETANOL (%)    | H <sub>2</sub> O (%) | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (%) | ETANOL (%)  | H <sub>2</sub> O (%) | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (%) |
| 90.618        | 9.379                | 0.002513                            | 0.0748      | 30.731               | 69.194                              |
| 88.0023       | 11.996               | 0.001735                            | 0.311458    | 33.414               | 66.274                              |
| 83.741        | 16.237               | 0.021345                            | 0.524886    | 37.54                | 61.935                              |
| 81.844        | 18.121               | 0.034711                            | 0.499845    | 42.778               | 56.721                              |
| 77.662        | 22.262               | 0.075436                            | 0.053916    | 44.429               | 55.517                              |

*Tabla 19 Datos de la curva binodal para ET-K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O*

| Fase Orgánica |                      |                                    | Fase Acuosa |                      |                                    |
|---------------|----------------------|------------------------------------|-------------|----------------------|------------------------------------|
| ETANOL (%)    | H <sub>2</sub> O (%) | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%) | ETANOL (%)  | H <sub>2</sub> O (%) | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%) |
| 63.32         | 35.78                | 0.9                                | 1.56        | 51.25                | 47.19                              |
| 78.77         | 20.97                | 0.25                               | 1.56        | 47.19                | 51.25                              |
| 87.84         | 12.07                | 0.08                               | 0.26        | 45.82                | 53.92                              |

Tabla 20 Datos para la curva binodal para la mezcla ET-H<sub>2</sub>O-KF

| Fase Orgánica        |        |            | Fase Acuosa |                      |        |
|----------------------|--------|------------|-------------|----------------------|--------|
| H <sub>2</sub> O (%) | KF (%) | ETANOL (%) | ETANOL (%)  | H <sub>2</sub> O (%) | KF (%) |
| 61.079               | 13.118 | 25.803     | 23.296      | 62.8                 | 13.904 |
| 44.262               | 4.717  | 51.021     | 17.57       | 62.668               | 19.762 |
| 23.571               | 2.053  | 74.376     | 6.638       | 61.902               | 31.461 |
| 14.528               | 0.948  | 84.524     | 2.243       | 57.746               | 40.011 |
| 9.387                | 0.711  | 89.902     | 1.778       | 51.899               | 46.323 |
| 4.231                | 0.24   | 95.52      | 1.652       | 49.56                | 48.789 |

#### 4.4. Diagramas triangulares.

Se realizaron los siguientes diagramas (Figuras 29-32) con la ayuda del simulador ASPEN PLUS para una mejor visualización del efecto ELL, donde las líneas de color negro en las primeras tres nos muestran líneas de reparto de las curvas reportadas y las líneas rojas nos muestran las que se reportaron en esta investigación (Tabla 13,14 y 15). En la figura 31 se muestra un diagrama completo que no estaba reportado.

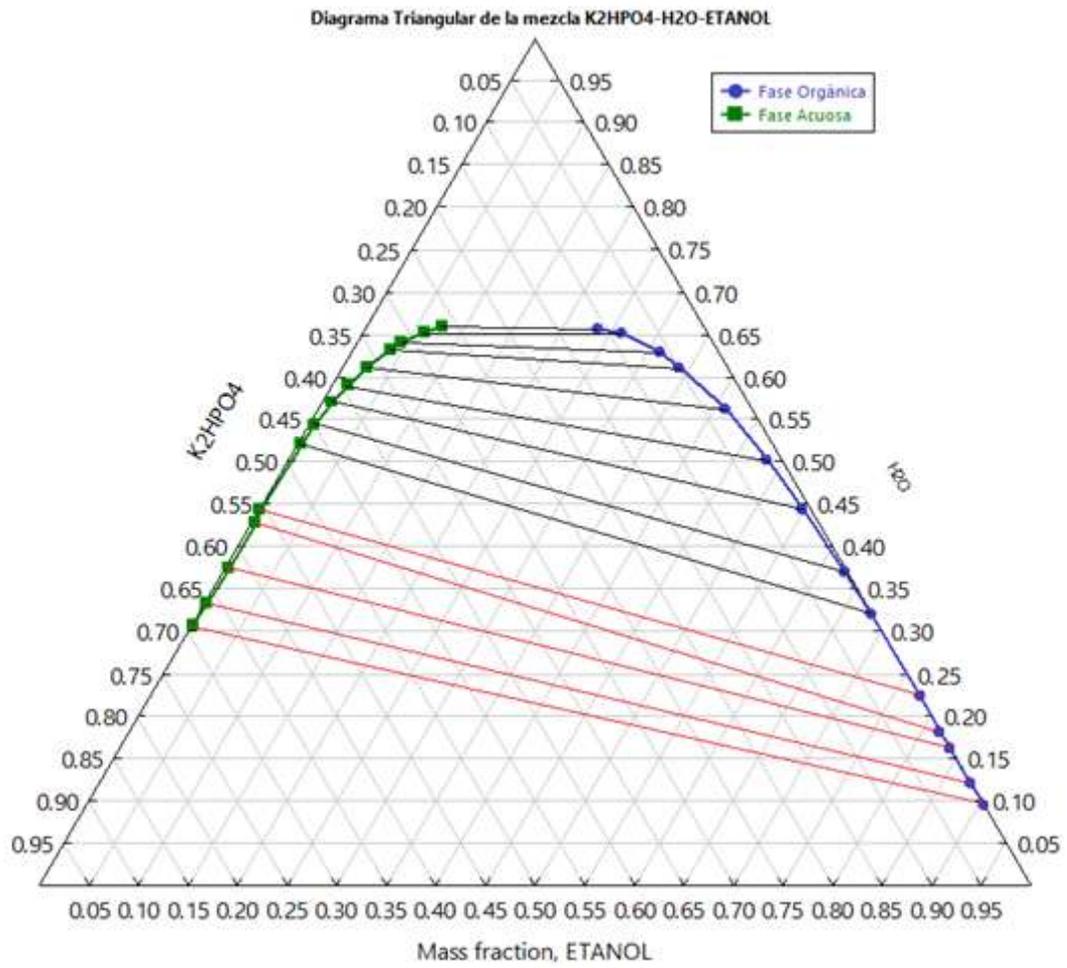
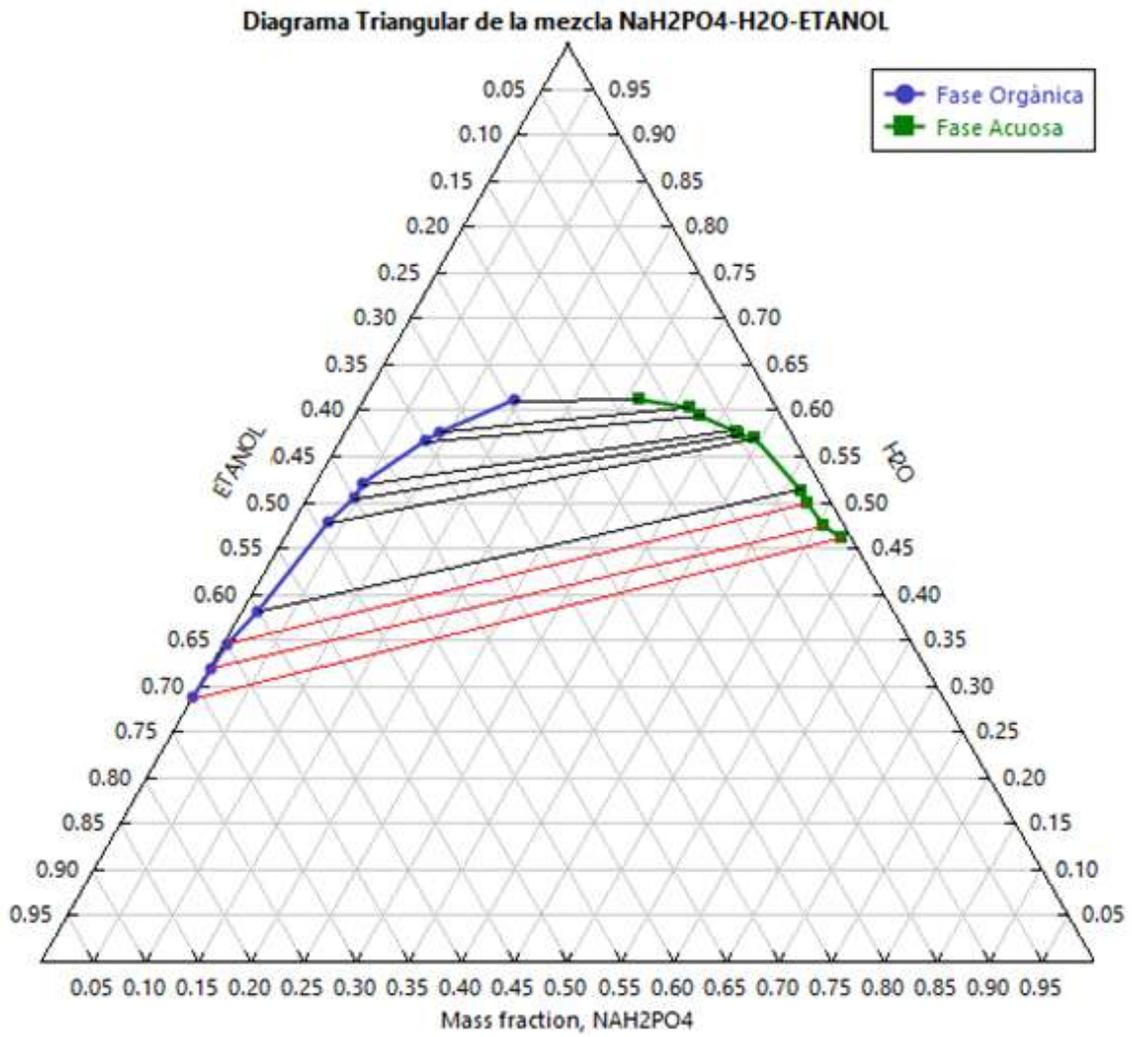
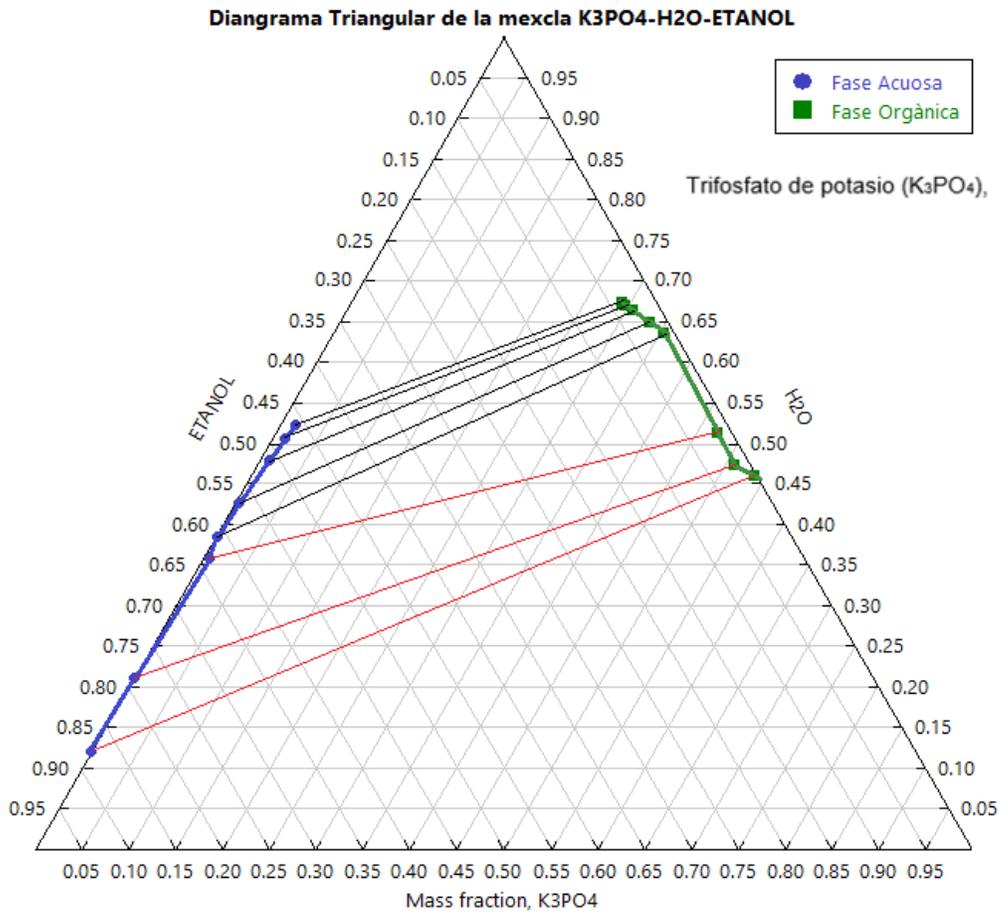


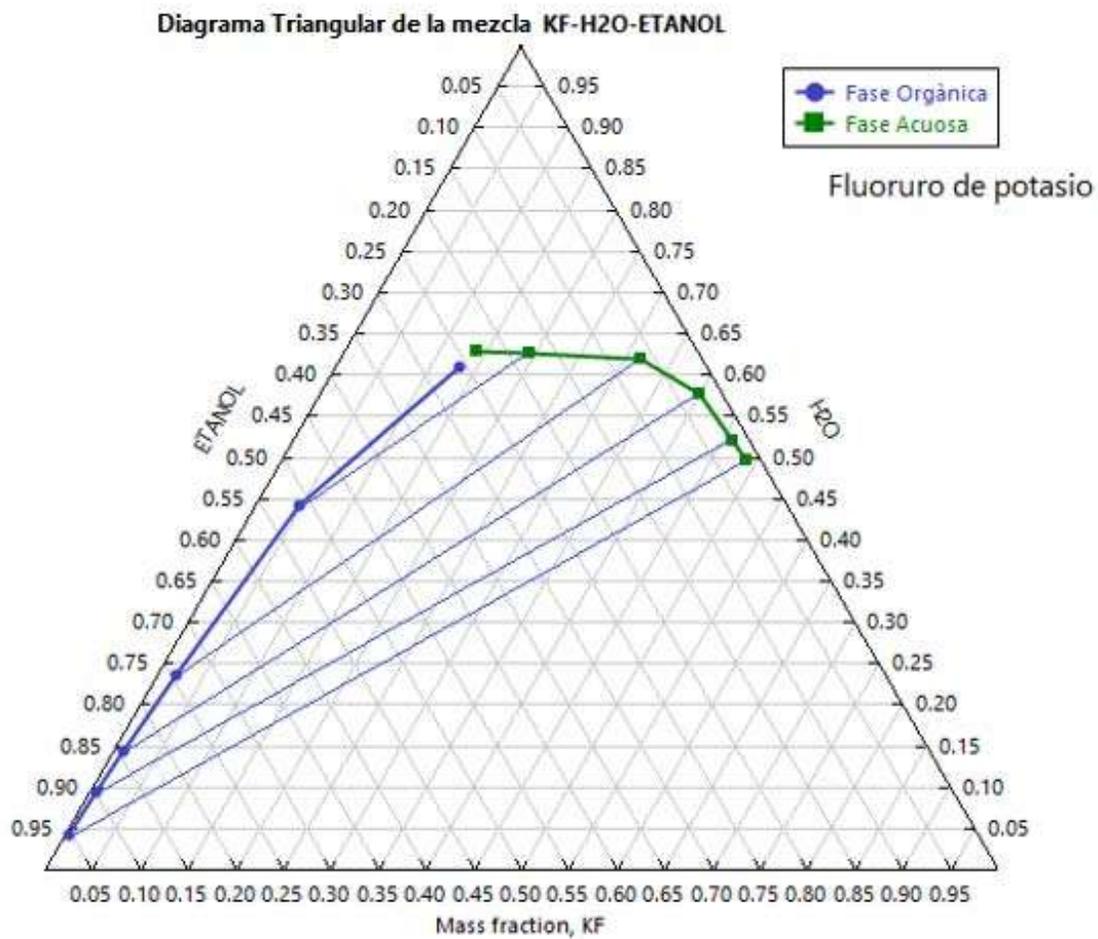
Fig. 29 Diagrama triangular de la mezcla A



*Fig. 30 Diagrama triangular de la mezcla B*



*Fig. 31 Diagrama ternario de la mezcla C*



*Fig. 32 Diagrama triangular de la mezcla D*

### 4.3. Comparación de resultados:

La tabla 21 contiene los mejores resultados obtenidos de cada mezcla de sal, etanol y agua junto con el porcentaje de sal que se quedó en nuestro bioproducto.

*Tabla 21 Comparación de resultados de % de etanol y sal*

| Código | Sal  | % de purificación de ETANOL | % SAL       |
|--------|--|-----------------------------|-------------|
| A      | Fosfato de potasio dibásico (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )   | 90.618                      | 0.0025      |
| B      | Fosfato monosódico (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )           | 71.165                      | 0.051       |
| C      | Trifosfato de potasio (K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )          | 87.84                       | 0.08        |
| D      | Fluoruro de potasio (KF)   | <b>95.52</b>                | <b>0.24</b> |
| E      | Sulfato de sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )              | NR                          | NR          |
| F      | Fosfato de potasio monobásico (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) | NR                          | NR          |
| R      | Sulfato de potasio (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )             | NR                          | NR          |

En las siguientes tablas 22 y 23 se muestra un balance de masa para cada sal, obteniendo valores la cantidad de sal utilizada, el porcentaje de recuperación del etanol y el porcentaje de purificación del nuestro bioproducto.

*Tabla 22 Comparación de sal utilizada*

| Código | Sal                              | F (Kg) | XH <sub>2</sub> O (%) | XET (%) | M (Kg) | S (Kg)        |
|--------|----------------------------------|--------|-----------------------|---------|--------|---------------|
| A      | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>  | 100    | 90                    | 10      | 204.55 | <b>104.55</b> |
| B      | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 100    | 90                    | 10      | 187.50 | <b>87.50</b>  |
| C      | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 100    | 90                    | 10      | 315.79 | <b>215.79</b> |
| D      | KF                               | 100    | 90                    | 10      | 209.3  | <b>109.3</b>  |

*Tabla 23 Comparación de recuperación de etanol*

| Sal                              | %E Etanol | %E Sal | %R Etanol   | %Rsal | E (Kg/h) | R (Kg)  | %R recuperación |
|----------------------------------|-----------|--------|-------------|-------|----------|---------|-----------------|
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>  | 0.1       | 71     | <b>90</b>   | 0.1   | 303.858  | 10.7734 | <b>96.9606</b>  |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 2.4       | 53     | 71          | 0.1   | 197.242  | 7.1393  | 50.68903        |
| K <sub>3</sub> P04               | 1         | 54.5   | 87.8        | 0.1   | 200.53   | 9.105   | 79.9419         |
| KF                               | 2.5       | 49     | <b>95.5</b> | 0.2   | 178.53   | 9       | <b>85.95</b>    |

## 4.5. Conclusiones

Los resultados apuntan buenos porcentaje de separación de para las sales siguientes sales.

Fosfato diácido de potasio con 90% de pureza y 96.96% de recuperación.

Fluoruro de potasio con un 95.5% de pureza y 85.5% de recuperación.

Trifosfato de potasio 87.8% de pureza y 79.95% de recuperación.

Los resultados más cercanos al objetivo se dieron para el para el de Fluoruro de potasio (KF y para el Trifosfato de potasio ( $K_3PO_4$ ), para las sal de Fosfato diácido de sodio ( $NaH_2PO_4$ ) se obtuvo una separación del 71% y una recuperación del 50.6% para las demás sales utilizadas no se formaron fases y las sales precipitaron esa es la razón por la que no se lograron generar curvas.

Se concluye que la hipótesis fue acertada ya que si se puede separar eficientemente el etanol del agua aprovechando el principio de equilibrio Líquido-Líquido mediante el uso de una sal inorgánica (selectiva con el agua) y se cumplieron los objetivos tanto el general como los particulares.

## Bibliografía

- Benavides J, R.-P. (2004). M. Bioprocess Intensification: a potential aqueous Two-Phases process for the primary recovery of B-phycoerythrin from *Porphyridium cruentum*. *J. Chromatogr B.*, 8-33.
- Demibras, G. y. (2010). *Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*. New York, USA.
- E., R. C. (2000). *PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA*. México: UACH.
- Hirotake Katayama, M. M. (2006). Liquid-Liquid phase Equilibria of (Ethanol or Methanol+Water) Containing either Dipotassium Hydrogen Phosphate or Sodium Dihydrogen Phosphate. *J. Chem. Eng.*, 914-918.
- Kapetanvic, T. A.-S. (1997). *Satf effects of Lithium Chloride, Sodium Bromide or potassium*. Safat, Kuwait.
- Martínez, A. A. (2003). *EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO MÉTODO DE SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA*. MORELIA: UMSNH.
- Sinha J, D. P. (2000). Aqueous two- phase: the system of choice for extractive fermentation. *Appl Microbiol Biot.*, 86-476.
- Smith, B. D. (1963). *DESIGN OF EQUILIBRIUM STAGE PROCESSES*. New York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC.
- Swen Cen Lo, R. N. (2015). *Liquid-liquid equilibrium of Alcohols + Ammonium/Potassium/Sodium Acetate + Water System: experimental and Correlation*. Kuala Lumpur, Malaysia.
- Treybal, R. E. (1998). *Operaciones de transferencia de masa*. Naulcalpan de Juarez, Mexico: MCGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE MEXICO S.A DE C.V.
- Wang, Y. (2009). *Liquid-liquid equilibrium of potassium/sodium*. zhenjiang.
- Warren L. McCabe, J. C. (1991). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*. Madrid: McGraw-HILL.
- Yun Wang, Y. M. (2010). Liquid-Liquid Equilibrium of Potassium Phosphate/Potassium Citrate/Sodium Citrate+Ethanol Aqueous Two Phase Systems at (298.15 and 313.15) K and Correlation. *J. Chem. Eng.*, 5621-5626.

*Elena Gonzalo, Raúl Albendea, Stefan Vasilev (2004), Sistema ternario. Equilibrio Líquido- Líquido en un sistema de tres componentes. Barcelona UPC*