



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“ANÁLISIS DE SISTEMAS BIFÁSICOS ACUOSOS
CON SALES INORGÁNICAS PARA SEPARAR LA
MEZCLA BIOPRODUCTO-AGUA”**

TESIS presentada por:

JOSÉ OMAR GARCÍA GÓMEZ

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de
Ingeniería Química como requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

Coasesor: Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde

Morelia, Mich.

Febrero 2019

RESUMEN

ANÁLISIS DE SISTEMAS BIFÁSICOS ACUOSOS CON SALES INORGÁNICAS PARA SEPARAR LA MEZCLA BIOPRODUCTO-AGUA.

Presentado por: José Omar García Gómez. Febrero del 2019.

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Muchas investigaciones se han centrado en la conversión de la biomasa para obtener bioproductos, pues se trata de un recurso renovable con el que se pueden atender necesidades energéticas con un menor daño al ambiente. Cuando los bioproductos son obtenidos en los caldos de fermentación se requieren técnicas de separación y purificación ya que para utilizarlos se necesitan altas purezas, por ejemplo del 99% para el etanol. Aunque existen varias técnicas de separación para las mezclas de alcoholes y agua, como la destilación extractiva y la azeotrópica, se necesitan procedimientos menos costosos que permitan el éxito de las biorefinerías.

Esta investigación presenta la aplicación de sistemas de dos fases acuosas (ATPS) como un proceso de Extracción líquido-líquido (ELL) para la recuperación y purificación de bioproductos (etanol y butanol), utilizando sales inorgánicas para inducir la formación de las dos fases. Bajo el principio de que la sal da lugar a una fase muy concentrada en alcohol requiriendo columnas de separación más pequeñas para la separación, disminuyendo el requerimiento energético y, por consecuencia, menores costos en el proceso de separación.

Para este fin se generaron datos experimentales de ATPS para los sistemas: Sal inorgánica ($K_2HPO_4 / NaH_2PO_4 / K_3PO_4 / KF$) + etanol + agua, sal inorgánica ($K_2HPO_4 / NaH_2PO_4 / K_3PO_4 / Na_2SO_4 / K_2SO_4 / NaF$) + butanol + agua. Se realizó una simulación en Aspen plus donde se comprobó que este proceso es técnicamente posible pues logra llevar al etanol y butanol de una disolución concentrada al 10% a una pureza del 99%, con un 92.78 % de recuperación, utilizando K_2HPO_4 como agente de separación.

El proceso de separación planteado consta de una columna de extracción para purificar el bioproducto y un secador para la recircular la sal. El secador puede ser reemplazado por un salino, que es un depósito de poca profundidad en los que se acumularía la fase acuosa. Debido al efecto del sol y del viento el agua se remueve por evaporación y en el fondo del depósito queda la sal que, posteriormente es recogida y recirculada a la columna.

Palabras clave: Purificación, Biocombustibles, Recuperación, Bioingeniería, Fermentación

ABSTRACT

ANALYSIS OF AQUEOUS TWO PHASE SYSTEMS WITH INORGANIC SALTS TO SEPARATE THE BIOPRODUCT-WATER MIXTURE

Many investigations have focused on the conversion of biomass to obtain bioproducts, since it is a renewable resource with which energy needs can be met with less damage to the environment. When the bioproducts are obtained in the fermentation broths, separation and purification techniques are required since high purities, for example 99% for ethanol, are needed to use them. Although there are several separation techniques for mixtures of alcohols and water, such as extractive distillation and azeotropic distillation, less expensive procedures are needed to allow the success of biorefineries.

This research presents the application of two-phase aqueous systems (ATPS) as a liquid-liquid extraction (ELL) process for the recovery and purification of bioproducts (ethanol and butanol), using inorganic salts to induce the formation of the two phases. Under the principle that the salt gives rise to a very concentrated phase in alcohol requiring smaller separation columns for separation, decreasing the energy requirement and, consequently, lower costs in the separation process.

For this purpose, experimental ATPS data were generated for the systems: Inorganic salt (K_2HPO_4 / NaH_2PO_4 / K_3PO_4 / KF) + ethanol + water, inorganic salt (K_2HPO_4 / NaH_2PO_4 / K_3PO_4 / Na_2SO_4 / K_2SO_4 / NaF) + butanol + water. A simulation was performed in Aspen plus where it was proved that this process is technically possible because it manages to bring ethanol and butanol from a 10% concentrated solution to a purity of 99%, with a 92.78% recovery, using K_2HPO_4 as a separation agent .

The proposed separation process consists of an extraction column to purify the bioproduct and a dryer to recirculate the salt. The dryer can be replaced by a saline, which is a shallow tank in which the aqueous phase would accumulate. Due to the effect of sun and wind the water is removed by evaporation and at the bottom of the tank is the salt that is subsequently collected and recirculated to the column.

Keywords: Purification, Biofuels, Recovery, Bioengineering, Fermentation.

ÍNDICE

Resumen	iii
Abstract	iv
Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas	ix
Agradecimientos	x
Introducción	1
Capítulo 1. Planteamiento del problema	3
1.1 Justificación	3
1.2 Hipótesis	5
1.3 Objetivos	5
1.3.1 Objetivo general	5
1.3.1 Objetivos particulares	5
Capítulo 2. Antecedentes	6
2.1 Panorama de la biomasa para impulsar las biorrefinerías	6
2.1.1 Conversión de biomasa a bioproductos	8
2.1.1.1 Producción de bioetanol	11
2.1.1.2 Producción de biobutanol	12
2.1.2. Tecnología de separación y purificación	14
2.1.2.1 Procesos de purificación del etanol	14
2.1.2.1.1 Destilación a vacío	16
2.1.2.1.2 Destilación azeotrópica	17
2.1.2.1.3 Destilación extractiva	18
2.1.2.1.4 Adsorción por tamices moleculares	18
2.1.2.1.5 Pervaporación	19
2.1.2.1.6 Comparación de métodos	19
2.1.2.2 Procesos de purificación del butanol	20
2.1.2.2.1 Gas de arrastre	20
2.1.2.2.2 Extracción líquido líquido	21
2.1.2.2.3 Pervaporación	22
2.1.2.2.4 Pertracción	23

2.1.2.2.5 Absorción.....	23
2.1.2.2.6 Comparación de métodos.....	24
2.2 Sistemas acuosos de dos fases (ATPS).....	25
2.2.1 Categorización de los ATPS.....	27
2.2.2 Factores implicados en la formación de ATPS	28
2.2.3 Parámetros de interés.....	31
2.2.4 Aplicaciones de loa ATPS.....	34
2.3 Extracción líquido líquido (ELL).....	36
2.3.1 Principios fundamentales de la ELL.....	38
2.3.2 Diseños de procesos de ELL	42
2.3.3 Equipos para la ELL.....	44
2.4 Técnicas de caracterización de fases.....	48
2.4.1 Tritación de agua en el equipo Karl Fischer.....	49
2.4.2 Medición de la sal por espectroscopia de absorción atómica (EAA).....	51
Capítulo 3. Metodología.....	53
3.1 Método cuantitativo.....	53
3.2 Reactivos y Equipos	54
3.3 Procedimiento para generar datos experimentales	54
3.4 Procedimiento para la reproducción de los ATPS en Aspen plus.....	55
Capítulo 4. Resultados	57
4.1 Diagramas de equilibrio ternario (DET)	57
4.1.1 Balance de masa en una etapa en los DET.....	61
4.2 Reproducción de datos experimentales con el MT	64
4.3 Diagrama de flujo de proceso simulado.....	72
4.4. Análisis de resultados.....	74
Capítulo 5. Conclusiones.....	75
Referencias Bibliográficas	76
Referencias de Figuras.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Ciclo del Carbono, estructura de la biomasa	6
Figura 2	Tipos de biorrefinerías de acuerdo a las fases de desarrollo	8
Figura 3	Diagrama general para la producción de bioproductos	9
Figura 4	Cambios de la biomasa lignocelulósica para obtener el bioproducto	10
Figura 5	Proceso de separación del etanol cerca del azeotrópo	16
Figura 6	Diagrama de bloques (DB): Destilación azeotrópica	17
Figura 7	DB: Separación de la mezcla ABE de la fermentación por gas de arrastre	20
Figura 8	DB: Separación de la mezcla ABE de la fermentación por ELL	21
Figura 9	DB: Separación de la mezcla ABE de la fermentación por pervaporación	22
Figura 10	DB: Separación de ABE en fermentación por pertracción	23
Figura 11	DB: Separación de ABE en fermentación por adsorción	24
Figura 12	Energía de las técnicas de recuperación. (a) MJ/Kg de ABE (b) MJ/Kg de butanol	25
Figura 13	Ejemplo de ELL en un sistema acuoso de dos fases	25
Figura 14	Diagrama de fases para un ATPS	31
Figura 15	Diagrama de una etapa de un proceso de extracción líquido-líquido	37
Figura 16	Diagrama ternario triangular equilátero	39
Figura 17	Líneas que contienen un diagrama ternario cuando hay equilibrio de fases	40
Figura 18	Balances de materia en los diagramas ternarios	40
Figura 19	Extracción líquido-líquido en tres etapas: (a) Flujo en Paralelo (b) Flujo a contracorriente	41
Figura 20	Proceso de ELL fraccionado	43
Figura 21	Procesos de ELL utilizando un mezclador-decantador	45
Figura 22	Columna de ELL estáticas: (a) C. de rocío (b) C. empacada (c) C. de placa de tamiz	46
Figura 23	Columna de ELL con agitación: () Rotor rotativo () Placa recíproca () Disco giratorio	47
Figura 24	Diagrama de ELL centrifugo	48
Figura 25	Técnicas para el análisis de las fases de los ATPS	49
Figura 26	Equipo del Tritador Karl Fischer y su esquema general	50

Figura 27	Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica	52
Figura 28	Diagrama de metodología realizada	53
Figura 29	DET: sistema KF + Etanol + Agua	58
Figura 30	DET: sistema K_2HPO_4 + Etanol + Agua	58
Figura 31	DET: sistema NaH_2PO_4 + Etanol + Agua	58
Figura 32	DET: sistema K_3PO_4 + Etanol + Agua	58
Figura 33	DET: sistema K_2SO_4 + Butanol + Agua	59
Figura 34	DET: sistema K_2HPO_4 + Butanol + Agua	59
Figura 35	DET: sistema K_3PO_4 + Butanol + Agua	59
Figura 36	DET: sistema NaH_2PO_4 + Butanol + Agua	59
Figura 37	DET: sistema Na_2SO_4 + Butanol + Agua	60
Figura 38	DET: sistema NaF + Butanol + Agua	60
Figura 39	Esquema de la separación para el etanol usando varias sales, (Tabla 6), balance de masa F+S	61
Figura 40	Esquema de la separación para el butanol usando varias sales, (Tabla 8), balance de masa F+S	62
Figura 41	UNIQUAC: K_2HPO_4 + Etanol + Agua	68
Figura 42	NRTL: K_2HPO_4 + Etanol + Agua	68
Figura 43	UNIQUAC: NaH_2PO_4 + Etanol + Agua	68
Figura 44	NRTL: NaH_2PO_4 + Etanol + Agua	68
Figura 45	UNIQUAC: K_2HPO_4 + Butanol + Agua	69
Figura 46	NRTL: K_2HPO_4 + Butanol + Agua	69
Figura 47	UNIQUAC: NaH_2PO_4 + Butanol + Agua	69
Figura 48	NRTL: NaH_2PO_4 + Butanol + Agua	69
Figura 49	NRTL: NaF + Butanol + Agua	69
Figura 50	NRTL: Na_2SO_4 + Butanol + Agua	69
Figura 51	UNIQUAC: K_2SO_4 + Butanol + Agua	70
Figura 52	NRTL: K_2SO_4 + Butanol + Agua	70
Figura 53	Diagrama de flujo de la alternativa propuesta	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Propiedades físicas del butanol, gasolina y etanol	13
Tabla 2	Costos de operación y capital para los distintos métodos de separación y purificación del etanol	19
Tabla 3	Coeficiente de partición, m, y datos de selectividad, S, de butanol y agua en varios solventes orgánicos a 25 °C y 1 atm	22
Tabla 4	Aplicación representativas para cada tipo de ATPS	35
Tabla 5	Cuestiones que aplican para que los MT sean seleccionados.	56
Tabla 6	Datos de ELL de las sales estudiadas, en fracción masa, a 25 °C	57
Tabla 7	Balance de masa en una etapa, para cada sal en el sistema etanol-agua. X=Fracción másica, a 25 °C	62
Tabla 8	Porcentaje de recuperación y pureza de etanol alcanzado en cada etapa con cada sal. (Relaciones másicas, a 25 °C)	63
Tabla 9	Balance de masa en una etapa, para cada sal en el sistema butanol-agua. x=Fracción másica	64
Tabla 10	Porcentaje de recuperación y pureza del butanol alcanzado en una etapa con cada sal. (Relaciones másicas, a 25 °C)	64
Tabla 11	Datos de ELL calculados para el sistema K_2HPO_4 + etanol + agua a 25°C	66
Tabla 12	Datos de ELL calculados para el sistema NaH_2PO_4 + etanol + agua a 25°C	66
Tabla 13	Datos de ELL calculados para el sistema NaH_2PO_4 + butanol + agua a 25°C	66
Tabla 14	Datos de ELL calculados para el sistema K_2HPO_4 + butanol + agua a 25°C	67
Tabla 15	Datos de ELL calculados para el sistema K_2SO_4 + butanol + agua a 25°C	67
Tabla 16	Datos de ELL calculados para el sistema NaF + butanol + agua a 25°C	67
Tabla 17	Datos de ELL calculados para el sistema Na_2SO_4 +butanol+agua a 25°C	68
Tabla 18	Parámetros de interacción binaria NRTL. (sal + bioproducto + agua)	70
Tabla 19	Parámetros de interacción binaria UNIQUAC. (sal + bioproducto + agua)	71
Tabla 20	Balance de masa para el sistema K_2HPO_4 + Etanol + Agua en el proceso simulado en Aspen plus.	73
Tabla 21	Energía requerida en el proceso simulado simulado en Aspen plus	73
Tabla 22	Energía requerida en el proceso simulado simulado en Aspen plus	73

Agradecimientos

Señor mi Dios al contemplar los cielos, el firmamento y las estrellas mil, al oír tu voz en los potentes truenos, y ver brillar al sol en tu señal, mi corazón entona, cuán grande es Él.

Después de un intenso y complicado período de dos años, hoy es el día: escribo este apartado de agradecimientos para finalizar mi trabajo de fin de maestría en ciencias en ingeniería química.

Ha sido un período de aprendizaje intenso, no solo en el ámbito científico, sino también a nivel personal. Fueron muchos los desafíos, muchas personas que puede adicionar a mi vida, otros cuantos que tuve que restar, al gunos de ellos partieron, sin embargo, todos son importante en este corazón, gracias a ustedes logre superar los retos, las batallas más difícil no fueron en la academia, sino en mi vida personal.

INTRODUCCIÓN

Existen dos causas fundamentales que motivan al consumo de biocombustibles: Primero la necesidad de dejar de depender de los recursos fósiles no renovables pues, a medida que son explotados estos se escasean y aumentan su valor por la mayor complejidad en su explotación; en segundo lugar se tiene la necesidad de disminuir las emisiones de gases a la atmósfera para evitar fenómenos como el efecto invernadero y la lluvia ácida. Esto ha ocasionado que la Biotecnología sea una de las áreas del conocimiento con mayor crecimiento en los últimos años. En este sentido la transformación de la biomasa de segunda generación tiene un gran potencial para ser utilizada como bioenergía.

Se presenta un proyecto de investigación con objeto de analizar los sistemas acuosos de dos fases (ATPS) para la recuperación de biocombustibles, utilizando una sal inorgánica como agente de separación de la mezcla bioproductos-agua, como un método viable de separación basado en la extracción líquido-líquido (ELL), mediante la exploración y determinación de datos de las líneas de reparto para los sistemas de agua + bioproducto + sal que permitan poder analizar y proponer un método de separación, con la finalidad de hacer más atractiva la producción de bioproductos, como el etanol y butanol para ser utilizados como combustibles, pues permite atender la dependencia a la gasolina y a reducir las emisiones a la atmosfera.

El desarrollo de este método de separación se origina porque los ATPS han ganado creciente atención como nuevo sistema de extracción en los procesos de separación y purificación en los campos biológicos por su ambiente suave de extracción compuesto de un alto porcentaje de agua y por lo tanto la naturaleza de las biomoléculas puede ser bien conservada en el sistema de dos fases.

El principal reto de los biocombustibles se encuentra en disminuir costos en la purificación, existen varios métodos, sin embargo, se deben de buscar métodos que reditúen y simplifiquen esta producción, para que compitan, además, con las nuevas fuentes alternas de energía, así como también en motivar a que sean producidos puesto los altos precios en su producción por la purificación, hace que se siga prefiriendo el uso del petróleo.

La separación de bioproductos tiene un creciente e importante interés como un método para mejora la producción biotecnológica, en este sentido, los ATPS pueden convertirse en una técnica

que impulse la bioconversión. Así, el trabajo se circunscribe en el área teórica-experimental, pues se realizarán pruebas de laboratorio para determinar datos de equilibrio ternario, comprobar/determinar la eficiencia en la separación, ajustar los datos experimentales a un modelo termodinámico que permita simular en Aspen Plus el método propuesto para comprobar si resulta más atractivo desde el punto de vista energético.

En el presente trabajo, Tesis de maestría titulada *análisis de sistemas bifásicos acuosos con sales inorgánicas para separar la mezcla bioproducto-agua*, se ha dividido en cinco capítulos: Planteamiento del problema, Antecedentes, Metodología de trabajo, Resultados y Conclusiones.

El primero de ellos da a conocer la importancia y la necesidad que se tiene el hacer esta investigación, explica el trabajo a realizar para superar el reto de investigación, así como el hacer la delimitación de la exploración, los objetivos que se esperan alcanzar y la hipótesis con la que se parte este trabajo. El segundo capítulo pone de manifiesto el estado del arte, explicando lo que se conoce y la teoría que nos llevó a la propuesta del trabajo. Se inicia explicando el interés que tiene la conversión de la biomasa para la obtención de producto, así como las técnicas de fermentación y separación que existen. Se manifiesta la teoría de las ATPS y del proceso ELL. Se finaliza con la definición de las técnicas de caracterización que se conocen para las ATPS y las que se utilizarán en esta experimentación.

En la tercera parte de este documento se explica la metodología de trabajo para la generación de datos experimentales, la aplicación de esta teoría para determinar la eficiencia en la separación y el análisis comparativa de la alternativa propuesta con metodologías convencionales. En el cuarto capítulo se dan a conocer los datos experimentales obtenidos, se exponen el analizar de resultados obtenidos en la experimentación, la regresión de con los métodos termodinámicos seleccionados, y la simulación del proceso.

Al finalizar se exponen las conclusiones que se lograron, con las cuales se expresan los aciertos obtenidos, los retos superados y los que faltan alcanzar, así como recomendaciones para futuros trabajos en este campo.

CAPITULO 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Justificación

Actualmente existe una gran demanda de materiales y energía debida al aumento de la población, lo que complica de alguna manera el suministro en tiempo y forma, creando en algunas zonas crisis. También es sabido que, a medida que transcurre el tiempo van disminuyendo las reservas de petróleo y de carbón que sostienen a la actividad de nuestra sociedad.

Esta crisis lleva a buscar definiciones en relación a la duración de los recursos energéticos y por consecuencia, a preguntarnos cuál será el futuro de la sociedad en términos de nuevas fuentes de energías y que impacto tendrán estas nuevas fuentes en la economía.

Ante esta preocupación se ha generado un área de investigación centrada en la búsqueda de fuentes alternas de energía que puedan satisfacer las demandas y que sean menos dañinas al medio ambiente, debido a que otro reto a superar es la disminución de los impactos ambientales.

Se coincide que los bioproductos tienen una disminución muy importante en la emisión de CO₂ en comparación a los combustibles y productos derivados de fuentes fósiles, motivo por el cual la demanda de estos productos va en aumento. Ahora bien, el potencial de bioenergía está en los cultivos ricos en biomasa lignocelulósica que no es biomasa alimentaria y que es la fuente viable para la producción de bioproductos.

Los procesos de separación de bioproductos de los caldos de fermentación son costosos debido a los altos requerimientos de energía y a la complejidad en su operatividad pues, para lograr todas las etapas que permiten las altas purzas, los quipos son de grandes dimensiones y los bioproductos presentan fenómenos que dificultan la separación.

Entre estos bioproductos se destaca el etanol, pues tiene una gran importancia debido a su aplicación como combustible líquido sustituto de la gasolina. Para su uso requiere de una cantidad mínima de agua y, al presentar el fenómeno de azeótropia dificulta la separación, se requieren cantidades elevadas de energía para su separación lo que se traduce en un aumento del costo.

Por tanto, el reto de la bioconversión es encontrar métodos más eficientes para recuperar bioproductos, como el etanol, de los licores de fermentación. Por lo expuesto anteriormente esta

investigación propone analizar una técnica de ELL que permita crear un ATPS mediante el uso de una sal inorgánica. Procedimiento que ha tenido resultados favorables en la separación de muchas biomoléculas del agua, lo que da pauta para ser aplicado a estos bioproductos.

La disociación de la sal en agua produce fuerzas ión dipolo que, debido al re-acomodo espacial, separan al bioproducto del agua formándose dos fases: una con alta concentración del bioproducto (fase orgánica o refinado) y otra con la sal solvatada en agua (fase acuosa o extracto) todo esto en una sola etapa a condiciones ambientales (25°C y 1 atm).

Al operar a condiciones ambientales y al proponer un Salino para la recirculación de la sal se reducen los requerimientos energéticos, haciendo atractiva la purificación de los bioproductos por este método e impulsando así las biorrefinerías.

La producción y separación de biocombustibles es, potencialmente, un factor de contribución importante en el desarrollo económico de países emergentes, ya que impulsan y reactivan las actividades agrícolas aprovechando la biomasa considerada residuos de muchos procesos.

La investigación contribuye en la generación de datos de sistemas acuosos en equilibrio de componentes que no habían sido reportados, así como el completar los diagramas de equilibrio de sistemas de los cuales se tenían pocos datos. Estos datos serán importante para ajustar los parámetros de interacción de modelos termodinámicos con los cuales se logre realizar simulaciones a los diseños de procesos de extracción de bioproductos propuestos, con los que se puede evaluar eficiencias en la separación para determinar si el proceso de recuperación mediante ATPS es viable.

Así mismo este trabajo permite demostrar, mediante una simulación en Aspen plus, que el método de recuperación de bioproductos (Etanol/Butanol) mediante el uso de ATPS es técnicamente posible. Por lo que esta investigación aporta al escenario de la bioconversión, el cual busca conocimiento que permita la transición a combustibles y productos alternativos (bioproductos).

1.2 Hipótesis

Es posible separar eficientemente un bioproductos del agua mediante los sistemas bifásicos acuosos (ATPS), los cuales aprovechan el principio de equilibrio líquido-líquido (ELL), utilizando una sal inorgánica como procedimiento de separación lo que permite un proceso de purificación con menos requerimientos energéticos que metodologías convencionales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Analizar si un método de extracción líquido-líquido basado en sistemas acuosos de dos fases, usando una sal inorgánica como agente formador de fases, es técnicamente posible para su aplicación como un paso de purificación de las mezclas bioproducto-agua.

1.3.2 Objetivos particulares

- Seleccionar las sales inorgánicas para cada bioproducto.
- Obtener datos experimentales de ELL para los sistemas bioproducto-agua-sal que completen lo no disponibles en la literatura.
- Analizar los modelos termodinámicos para los procesos de ELL y seleccionar el que nos permita reproducir los datos experimentales de los sistemas estudiados con mejor ajuste.
- Diseñar el proceso de extracción mediante los ATPS para realizar una simulación en Aspen plus con lo que nos permita obtener la eficiencia en la separación.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Panorama de la biomasa para impulsar las biorrefinerías.

La transformación de la biomasa a combustibles, energía o productos químicos, ha tenido importante crecimiento debido principalmente al aumento global de la demanda de energía, el precio y a la disminución de las reservas de restos fósiles, así como también, a la necesidad de reducir las emisiones ambientales que contribuyan al cambio climático.

La biomasa se define como toda aquella vida o energía bioquímica producida por vegetales a través de la captura de la radiación que proviene del sol la cual es convertida en moléculas orgánicas las cuales tienen diferentes usos, como los energéticos, lo que la hacen una fuente indispensable como materia prima dada su localización, disponibilidad y su peculiaridad poco contaminante. Pues fundamentalmente la biomasa es la energía solar más el CO_2 ambiental, (liberado cuando este el bioproducto es quemado), que se transforma en materia orgánica a través de la fotosíntesis de las plantas [2].

De manera general, toda biomasa está formada por celulosa, hemicelulosas y lignina, además de pequeñas cantidades de proteínas, pectina, azúcares, clorofila, ceras y cenizas, como se observa en la Figura 1; por eso, la complejidad para producir un bioproducto depende de las características de la materia prima a utilizar. La cantidad total de biomasa disponible en el mundo es significativamente alta, del orden de 5 mil millones toneladas por año [1].

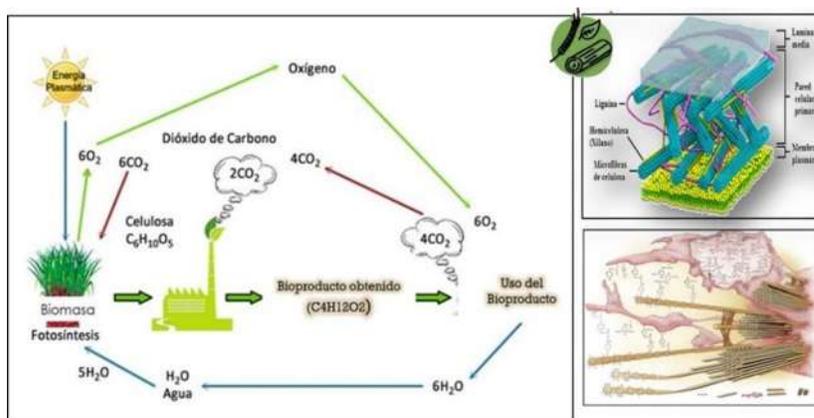


Figura 1. Ciclo del Carbono, estructura de la biomasa. [Fuente: Fedebiocombustibles (2019)]

De acuerdo con la composición química de la materia prima, la biomasa, se puede agrupar en cuatro clases, de acuerdo con Tilma et. al., (2006) [2].

- **La biomasa de clase I:** se caracteriza por un alto contenido de azúcares y ricos en almidones, los cuales se logran transformar a etanol por técnica convencionales. En esta clase tenemos al jugo de caña de azúcar, la remolacha, sorgo dulce, almidones de maíz, y demás cultivos comestibles.
- **La biomasa de clase II:** contiene fibras lignocelulósicas que consiguen ser transformas a etanol por metodologías avanzadas, como por ejemplo el bagazo de la caña de azúcar, los esquilmos agrícolas, los residuos sólidos municipales, y demás cultivos no comestibles.
- **La biomasa de clase III:** Se trata de cultivos energéticos modificados genéticamente para desempeñar tal propósito, como por ejemplo las algas que producen los biocombustibles.
- **La biomasa de clase IV:** Se trata de cultivos que consumen más carbono del que pueden producir durante todo su ciclo de vida, son conocidos también como biomasa de carbono negativo, por ejemplo, las gramíneas perennes de alta diversidad y bajo aporte que son plantas de fijación de carbono.

Para el caso de la biomasa de clase I se trata de cultivos que compite con la producción y el suministro de alimentos, por lo que no pueden solventar los requisitos para producir bioproductos. Para la de clase II que se basan en cultivos no alimentarios y otra biomasa lignocelulósica sí permiten atender la demanda para bioproductos, sin embargo, se requieren procesos más eficientes y precisamente muchas investigaciones están proponiendo nuevos métodos de pretratamientos, hidrólisis, fermentación de azúcares y procesos de separación/purificación [3].

La ventaja de la biomasa es que es posible aprovechar los diferentes compuestos y productos intermedios para maximizar el valor de la materia prima, y precisamente para que la biomasa constituya una fuente abundante y rentable de bioproductos esta debe de impulsar la biorrefinería las cuales permitan su aprovechamiento completo y no únicamente una parte, como la parte azucarada o amilácea para su fermentación a etanol o la parte fibrosa para pasta de papel o su combustión.

Una biorrefinería es una instalación que integra procesos de transformación de biomasa en una amplia variedad de bioproductos y bioenergía, tal como una refinería de petróleo en la que se producen múltiples combustibles y productos derivados de este petróleo, pero aquí utilizando Biomasa, en la Figura 2 se presenta tres tipos de biorrefinerías.

La producción de un sólo bioproducto, como el etanol o butanol, posiblemente no sea rentable sin la producción de subproductos valorizables que compensen los costos de almacenamiento, pretratamiento y tratamientos posteriores, por lo que, el reto de la biomasa, además de lograr mejores métodos de separación y eficientizar las producciones, tienen que impulsar las biorrefinerías. O quizás si sea rentable, pero sería mejor la producción de varios bioproductos a la vez, la idea precisa de una biorrefinería, de manera que obtengan grandes volúmenes, pero de mayor valor agregado.

Para transformar a la biomasa se utilizan procedimientos bioquímicos o termoquímicos, los primeros se lleva a cabo mediante enzimas y microorganismos, como bacterias y levaduras, se inicia con un pretratamiento, después se realiza una sacarificación o hidrolisis y posteriormente una fermentación al biocombustible. En la transformación termoquímica se hace una combustión de biomasa para producir calor y energía, una pirólisis o una licuefacción hidrotérmica.

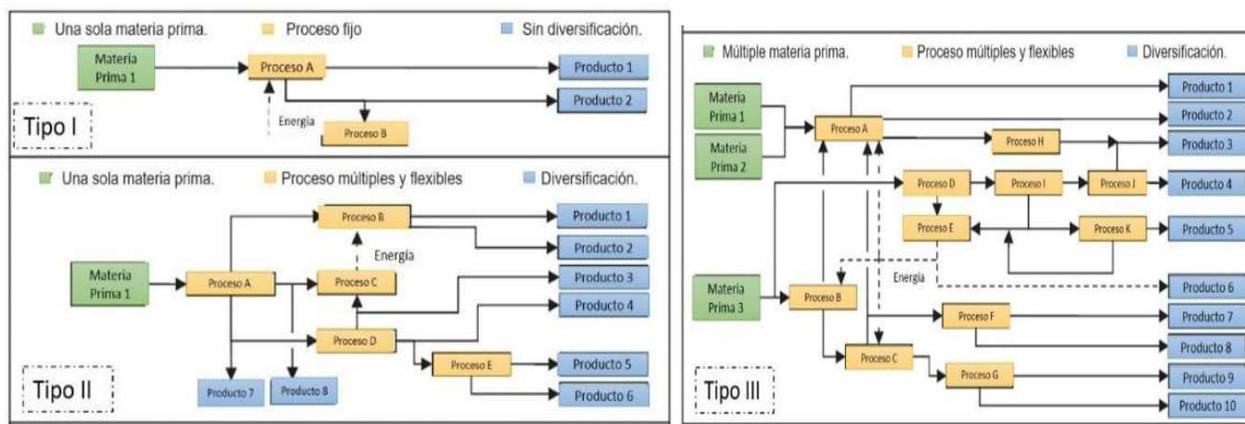


Figura 2. Tipos de biorrefinerías de acuerdo a las fases de desarrollo. [Fuente: Ramaswamy et. al., (2013)]

2.1.1 Conversión de biomasa a bioproductos

La producción de bioproductos tiene como etapa central la transformación de materias primas renovables en un biorreactor que opera en base acuosa, lo que da como resultado un caldo de fermentación con una baja concentración del bioproducto que requiere de procesos subsecuentes

de separación y purificación, para el caso específico del etanol, además se presenta el fenómeno de azeotropía que imposibilita su purificación por métodos tradicionales.

Para que esta biomasa pueda ser transformada se puede hacer mediante un procedimiento bioquímico o termoquímico, la primera se lleva a cabo mediante enzimas y microorganismos, como bacterias y levaduras, se inicia con un pretratamiento, después se realiza una sacarificación o hidrólisis y posteriormente una fermentación al biocombustible. En la transformación termoquímica se hace una combustión de biomasa para producir calor y energía, una pirólisis o una licuefacción hidrotérmica.

La metodología utilizada preferentemente en el proceso de obtención de bioproductos es el descrito en el diagrama de la Figura 3, la cual se da en 4 etapas principalmente las cuales consisten en un pretratamiento, un hidrólisis, la fermentación, y el proceso de purificación.

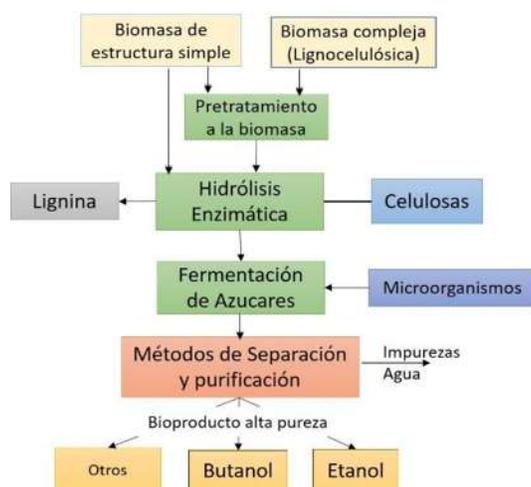


Figura 3. Diagrama general para la producción de bioproductos.

Dependiendo de la clase de materia primo se inicia con una reducción del tamaño del material, se continua con el pretratamiento, aunque existen estudios de procesos en los que se realizan hidrólisis y conversión a productos sin pasar por este tratamiento, es bien sabido que con esta fase se obtienen mejores resultados.

El pretratamiento se realiza para reducir la cristalinidad de la celulosa y aumentar la porosidad de los materiales, además de intentar eliminar la lignina, la idea es llegar más rápido a los azúcares para la fermentación preparando el material granulométricamente, homogeneizada y

acondicionado su humedad, de manera general para que esta etapa sea aplicada se debe de cumplir con las siguientes características:

- Mejorar la formación de azúcares o la capacidad de formarlos posteriormente en la hidrólisis, que aumente la producción del bioproducto.
- Evitar la degradación o pérdida de los hidratos de carbono.
- Evitar la formación de subproductos que puedan inhibir etapas posteriores como en los procesos de hidrólisis y fermentación.
- Deben de ser rentables.

Es la sacarificación donde se produce un rompimiento de los polímeros celulósicos hacia azúcares fermentables, la celulosa se despolimeriza a través de hidrólisis en monómeros, principalmente de material lignocelulósico, este proceso se ilustra en la Figura 4.

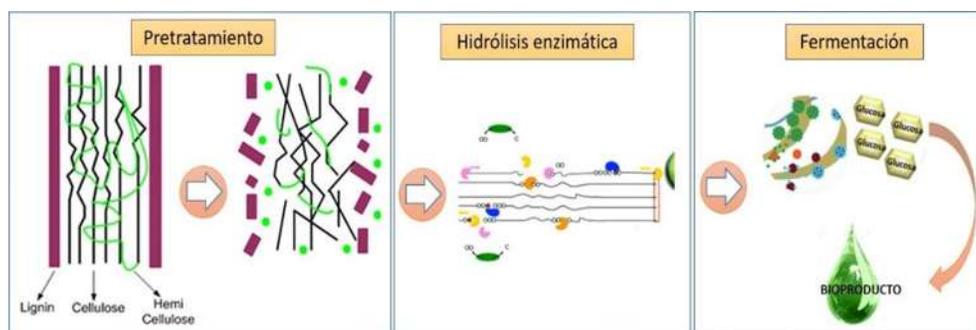


Figura 4. Cambios de la Biomasa lignocelulósica para obtener el bioproducto. [Fuente: Cortés (2013)]

Una vez hecha la hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa en azúcares el siguiente paso es utilizar métodos para llevar esta azúcar a la elaboración del bioproducto para el caso del bioetanol se utiliza la fermentación.

Para finalizar hay que purificar este bioproducto, el método utilizado para separar dependerá de las condiciones del fermentado, así como el del producto obtenido, a continuación, se verán los métodos utilizados para el etanol y el butanol.

Es importante decir que en cada una de las etapas se tienen que optimizar de tal manera que se utilice la menor cantidad de energía y que las condiciones sean tal que se aumenten las eficiencias del producto obtenido y se permita la rentabilidad del proceso.

Con los productos obtenidos por biomasa se reduce la alta dependencia hacia los obtenidos por fuentes no renovables, fortalece la agricultura por las altas demandas de cultivos energéticos, que trae como consecuencia el crear empleos, no solo en la agricultura sino también en la industria de producción del bioproductos, por lo que las economías de las zonas rurales pueden ser beneficiadas, además de que la emisión de CO₂ se reduce permitiéndonos ajustarnos a las nuevas políticas ambientales que se están debatiendo.

Considerando las tendencias del precio del petróleo, así como el desarrollo en metodologías para la producción de bioproductos se espera que en un futuro próximo la conveniencia de usar bioproductos como el etanol sea más alta aún.

Mientras tanto es conveniente fijar esfuerzos en la **purificación** de estos productos para hacerlos más atractivos, puesto que resulta muy costosa esta parte debido a que son muy grandes los requerimientos energéticos de los métodos que ya existen, resultando contradictorio la producción de un combustible por esta necesita de grandes cantidades de energía para obtenerlo, lo que además de elevar su costo, desmerita su valor en el ramo energético.

2.1.1.1 Producción de bioetanol

Entre los bioproductos utilizados como combustibles se encuentra el biodiesel, el metanol, el butanol, el etanol, entre otros. El etanol y el butanol ha tenido gran interés entre la amplia variedad de biocombustibles por su versatilidad de ser combinado con la gasolina para aumentar el octanaje y de esta manera facilitar la combustión reduciendo las necesidades de adicionar aditivos, a la vez de que se puede utilizar en los motores de los vehículos que ya existen, es una fuente limpia de combustible si se considera su producción a partir de la biomasa.

El etanol sintetizado por biomasa 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 serian la caña de azúcar, el sorgo, los cereales, la remolacha, o cualquier tipo de biomasa.

La mezcla de alcohol y gasolina es llamada *alconafta* y es el uso principal que se le da al etanol producido por biomasa, para usarlo como combustible en los motores de combustión interna reduciendo considerablemente las emisiones ambientales. De acuerdo con Gupta y Demirbas

(2010) [3] esta idea de utilizar al 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. La desventaja del etanol es su menor densidad de energía, la menor presión de vapor y su miscibilidad con el agua.

Las impurezas o desperdicio que se genera con la elaboración de etanol obedece a la materia prima utilizada para su producción. Martínez (2013) [4] que no solo menciona algunas de los desperdicios, sino que también da una idea de que usos podrían tener estos residuos:

- Si se usa molienda seca de granos de cereal para extraer el almidón, se obtienen además los granos secos de destilería con solubles que son un alimento de alta calidad para el ganado.
- Por 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 tendría los residuos fibrosos de la vinaza que se utiliza como alimento para animales o como substrato en las fermentaciones en estado sólido, también se tienen las cascaras de las raíces de la yuca que pueden usarse junto con los residuos fibrosos de la vinaza para producir hongos.
- Si se usa la biomasa lignocelulósica, la lignina es el principal residuo sólido, la cual tiene un alto valor energético y se puede usar como biocombustible sólido.

2.1.1.2 Producción de biobutanol

El análisis del butanol es un tema en auge alrededor del mundo por su potencial como biocombustible, es mejor que el etanol puesto que tiene mayor contenido energético, menor presión de vapor, menos soluble en el agua y causa menor corrosión para ser transportado en las tuberías de los motores de combustión interna [5]. Estas propiedades físicas del butanol se muestran en la Tabla 1.

Antiguamente la producción de butanol por fermentación era obtenida mediante el proceso de fermentación bacteriana de la biomasa produciendo butanol, acetona y etanol, conocida como FER-ABE, pero este proceso se detuvo debido a los altos costos en su producción, principalmente

en la etapa de purificación, y porque no se tenía este nuevo interés de utilizar bioproductos como combustibles debió a la abundancia de los restos fósiles.

No existe ninguna industria de FER-ABE, pero actualmente este procedimiento tiene un nuevo y diferente interés, precisamente por considerar también al butanol como un posible biocombustible renovable, si se piensa en utilizar una mezcla de butanol con gasolina en los motores de combustión interna no se requiere hacer modificaciones y esta mezcla es más eficiente a la homologa con el etanol pues se hace mejor la combustión. La Tabla 1 muestra propiedades del butanol [35, 6].

El butanol se puede obtener por fermentación de la biomasa siguiendo el mismo proceso que para el etanol, la diferencia está en la etapa de fermentación de los azúcares, la producción del butanol por fermentación de la biomasa consigue ser más eficaz que la de etanol, aunque se ha preferido más la síntesis del etanol puesto que para el butanol es necesario manipular las rutas metabólicas dentro de las bacterias para priorizar la síntesis del biocombustible.

Tabla 1.- Propiedades físicas del butanol, gasolina y etanol.

Combustible	Densidad de energía	Relación aire-combustible	Energía específica en aire	Calor de vaporización	Número de Octanaje de investigación	Numero de octanaje del motor	Viscosidad cinemática
Gasolina [6]	32 MJ/L	14.7	2.9 MJ/Kg	0.36 MJ/Kg	91 a 99	81-89	0.4-0.8 CST
Butanol [6]	29.2 MJ/L	11.1	3.2 MJ/Kg	0.43 MJ/Kg	96	78	3.64 CST
Etanol [35]	23.5 MJ/L	9	3 MJ/Kg	0.92 MJ/Kg	107	89	1.52 CST

Los problemas del uso de butanol son los siguientes:

- Se requiere el incremento del flujo de combustible para que sea igual al de la gasolina, aunque para el etanol es mayor.
- Los combustibles basados en alcohol no son compatibles con algunos componentes de sistemas basados en otros combustibles.
- Los combustibles basados en alcohol pueden causar lecturas incorrectas en vehículos con medición de nivel de combustible mediante capacitancia

- Mientras que el etanol pose densidad de energía más baja que el butanol, su alto índice de octanaje permite una mayor proporción de compresión y eficiencia.
- Las tecnologías actuales de fermentación tienen rendimientos muy bajos en la extracción de butanol puro.
- El butanol es más eficiente como combustible alternativo, sin embargo, el costo de producir etanol es mucho menor y posee mayor rendimiento.
- El butanol es tóxico a una concentración de 20g/l.

2.1.2 Tecnología de separación y purificación

Uno de los retos que se tienen que superar el proceso de producción por fermentación está en la tecnología usada en la recuperación de los bioproductos de los caldos de fermentación. En este sentido se han planteado muchos métodos de separación y purificación, buscando reducir los costos en la producción de los alcoholes de los medios de fermentación.

2.1.2.1 Procesos de purificación del bioetanol

Como pudimos observar en el diagrama de la Figura 3, ya que se obtuvo el etanol en la fermentación, esta mezcla es muy baja en el bioproducto, teniendo además el 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 bacterias en la fermentación, así como trazas de ácido acético liberados en la hidrólisis, CO₂ y sales disueltas, entre otras dependiendo de la materia prima a los cuales los llamaremos impurezas, pues se encuentran en cantidades pequeñas al compararlo con el agua y el etanol.

Esta 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 agua, en la primera operación unitaria es la destilación convencional a una presión atmosférica para concentrar el alcohol contenido hasta alcanza un destilado de alrededor del 50-55% en masa, se remueve por una corriente lateral de la columna.

La segunda operación unitaria es la deshidratación del etanol a una composición cercana a la de la mezcla azeotrópica de etanol-agua, también suele usarse la destilación simple. Una vez obtenida esta concentración azeotrópica se somete a una segunda operación unitaria de deshidratación para obtener una concentración del 99.8%, que es precisamente el gran reto que se tiene en la producción del etanol.

Todas las impurezas que salen de la fermentación a excepción del CO_2 se van a retirar en los fondos de la primera destilación simple, a estos fondos se les conoce como vinaza, que son las sustancias no volátiles y los sólidos suspendidos, su composición depende de la materia prima empleada para la producción del etanol. Usualmente el calor de esta corriente se utiliza para precalentar la corriente de entrada a la columna.

El CO_2 generado en la fermentación una parte directamente como una corriente gaseosa en la salida del fermentador, debido a que esta corriente gaseosa también lleva arrastrando pequeñas cantidades de etanol en forma de vapor, agua y otras sustancias volátiles, esta corriente se envía a un lavador empacado de gases, para evitar pérdidas de etanol, donde un flujo de agua a contracorriente absorbe casi todo el etanol.

La salida gaseosa del lavador se libera a la atmósfera, y la salida líquida se une a la corriente líquida que sale del fermentador para alimentarse a la primera columna de destilación. La corriente concentrada de etanol de la primera columna se retira en una corriente lateral, y los vapores que salen del condensador parcial que son CO_2 , en un 85% en masa, y etanol-agua, se mezclan con la corriente gaseosa del fermentador para enviarlos al lavador.

Wooley et. al. (1999) [7] dieron a conocer una descripción de este proceso, el cual se muestra en la Figura 5:

- En la primera destilación se propone una columna con 32 platos, la alimentación entra al cuarto plato a partir del domo, la corriente lateral se extrae del plato 8, y la relación de reflujo es de 6.1.
- La segunda columna que permite un destilado con una concentración entre el 90-92% en masa de etanol, los fondos de esta columna rectificadora contienen un muy bajo contenido del alcohol, menos del 1% en masa, la mayor parte del fondo es agua. Esta columna tiene

69 platos y hay una corriente adicional de alimentación proveniente del reciclo del proceso de deshidratación, esta se alimenta en el plato 19 a partir del domo, la corriente principal de alimentación entra al plato 44, se emplean platos de tipo Nutter de válvula fija y se utiliza una relación de reflujo del 3.2.

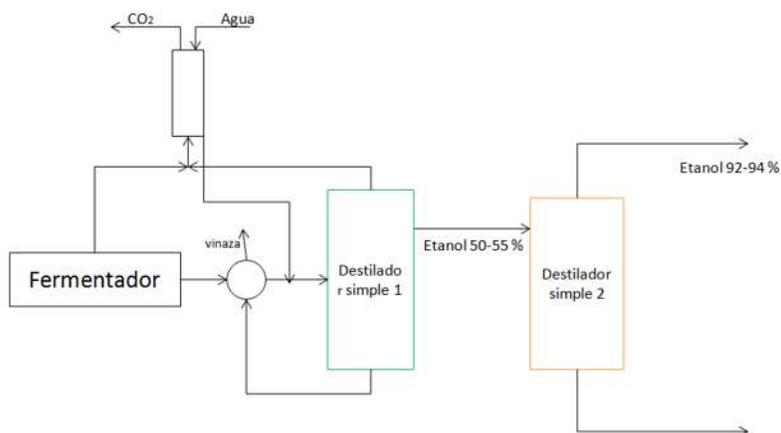


Figura 5. Proceso de separación del etanol cerca del Azeótropo. [Fuente: Adaptación Wooley et. al. (1999)]

Una vez llegado a la concentración cercana al azeótropo se procede a la etapa de purificación, donde la destilación simple ya no es efectiva, en este sentido los métodos comunes de deshidratación del etanol son: destilación a vacío, destilación azeotrópica, destilación extractiva, adsorción y pervaporación.

2.1.2.1.1 Destilación a vacío

La idea básica en este método consiste en modificar el equilibrio vapor-líquido, mediante la generación de vacío en la columna, lo que provoca una modificación de la composición del azeótropo favoreciendo la concentración del etanol, sin embargo, este método no es muy recomendable para la mezcla etanol-agua ya que el equilibrio líquido-vapor de esta mezcla no es capaz de modificarse con pequeños cambios de presión.

De acuerdo con Cardona et. al. (2010) [8] la presión que se necesitaría para quitar el azeótropo en esta mezcla es menor a 0.06 atm, además, la obtención de etanol a 99.8% involucra elevados costos primero por las dimensiones de la columna, pues se necesitan un gran número de platos, alrededor de 40, y relaciones de reflujo muy grandes, y segundo por la energía que se requiere en este equipo para mantener el vacío [9].

2.1.2.1.2 Destilación azeotrópica

Este tipo de destilación permite romper el azeótropo, el azeótropo es la mezcla líquida entre el etanol y el agua que se comportan como si estuviesen formadas por un solo componente por lo que se hace difícil la separación, este método consiste en adicionar un tercer componente, para romper el azeótropo y reformar otro azeótropo con este componente adicionado y el etanol y/o el agua, y de esta manera separar fácilmente el agua del etanol, puesto que este nuevo mezcla azeótropo tiene que ser más fácil de separar.

Los componentes adicionados que más se utilizan industrialmente para esta mezcla son el benceno y el dietil-eter, otras sustancias que también se usan son el tolueno, el n-pentano y el ciclohexano. La Figura 6 muestra un diagrama de la destilación azeotrópica [10].

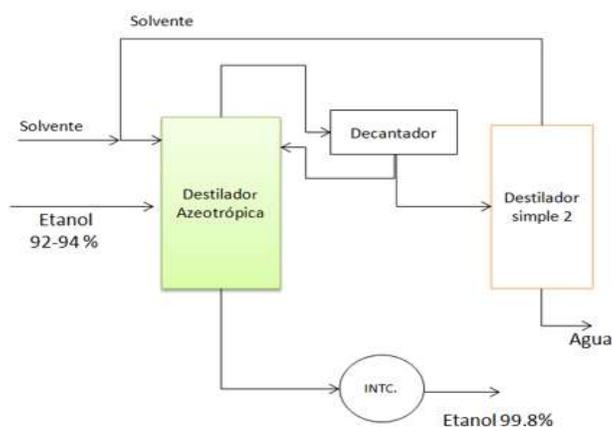


Figura 6. Diagrama de bloques (DB): Destilación azeotrópica. [Fuente: Adpatable Kosuge y Mortahed (2004)]

Kosuge y Mortaheb (2004) [10] Valoraron el efecto de la velocidad de transferencia de masa sobre la destilación azeotrópica con benceno, donde se concluyó por una parte que la separación en esta columna es más eficaz a medida que se cuenta con mayor área libre en el plato y cuanto mayor sea la altura del vertedero.

Por otro lado, la separación es mejor cuando la concentración del vapor del domo se aproxima a la del azeótropo ternario y cuando aumenta la relación de reflujo y el flujo de agente recirculado, lo cual hace costo este método por requerimientos altos en energía para operar, además de la desventaja que el etanol al 99.8% puede llevar diminutas cantidades de este nuevo componente que se le adiciona.

2.1.2.1.3 Destilación extractiva

Se agrega un solvente cuyo objetivo es modificar la volatilidad relativa entre el etanol y el agua, y de esta manera facilitar la separación sin formar un nuevo azeótropo. El solvente tradicional es el etilenglicol [8].

También se han investigado sales, bajo la idea de que las sales son componentes no volátiles, que hace que el destilado a obtener sea mucho más fácil de separar, y por consecuencia se espera un costo energético más bajo, que al utilizar un solvente, las sales al disolverse producen una solvatación de los iones preferentes al agua puesto que es la menos volátil, y provoca que la volatilidad del etanol aumente, cloruro de calcio, cloruro de potasio, cloruro de cobalto (II), cloruro cúprico, cloruro de níquel (II), bromuro de estroncio, acetato de sodio, acetato de potasio, nitrato de calcio, yoduro de sodio y yoduro de potasio [11].

Sin embargo, el agente salino presenta problemas de transporte, disolución y posterior recristalización, bajas velocidades de disolución, solubilidad limitada en los componentes de la mezcla alimentada y la necesidad de utilizar materiales especiales para prever la corrosión, a diferencia de los agentes líquidos [11]. Además, debido a que no se encuentra con pocos datos experimentales de las sales se dificulta en predecir el desempeño. Para evitar los problemas de transporte, disolución, corrosión y taponamiento que se puedan presentar al solo utilizar una sal, se han investigado la destilación extractiva con sal y solvente, Rongqi y Zhanting (1999) [12] estudio el sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio.

2.1.2.1.4 Adsorción por tamices moleculares

Este método aprovecha la diferencia en los tamaños de las moléculas del etanol y del agua para realizar la separación, (la molécula del etanol es 1.071 veces mayor que la del agua), en este sentido, la mezcla etanol-agua pasa a través de los matices y debido a la diferencia en la afinidad de las moléculas de agua y etanol por el adsorbente, el agua queda atrapada en los poros del matiz, mientras que el etanol pasa a través del matiz y así la concentración del alcohol aumenta en la corriente de salida [13].

La desventaja de este proceso es que se requieren ciclos regenerativos, es decir, una vez que el lecho se satura, se necesita desorber el agua para poder reutilizar el material absorbente.

2.1.2.1.5 Pervaporación

Se basa en la separación de una mezcla líquida de dos componentes por una serie de módulos de membranas selectivas no porosas bajo un gradiente de presión donde permite que solo el agua la atraviese, aprovechando la diferencia en el tamaño de las dos partículas, y de esta manera va concentrando a el etanol, la ventaja de este método es que el producto no contiene trazas de solvente o substancia acarreadora y el equipo requiere de trabajo mínimo y poco espacio.

La necesidad de un equipo de vacío y, en general, el montaje de los módulos del sistema de pervaporación, hacen de ésta y de los sistemas de permeación de vapor, procesos costosos en comparación con otras técnicas que utilizan membranas [14].

2.1.2.1.6 Comparación de métodos

En la Tabla 2 se puede ver la comparación de los costos de proceso estimados por Quintero et. al. (2007) [15] donde se puede notar la gran desventaja de utilizar la destilación a vacío, y que la absorción por matices moleculares y la destilación extractiva presenta el menor costo energético que la destilación azeotrópica y a vacío.

Tabla 2. Costos de operación y capital para los distintos métodos de separación y purificación del etanol.

	Unidades	Destilación a vacío	Destilación azeotrópica (usando benceno)	Destilación extractiva (Usando etilenglicol)	Tamices Moleculares
Consumo de energía	Kcal/Kg de etanol	3 682.7	2 958.6	2 555.3	2 325.5
Producción de etanol	Kg/año	141 560 084	142 609 349	141 897 940	142 726 998
Costo total de capital	US\$	14 156 063	9 547 963	9 525 920	12 809 706
Costo total de operación	US\$/año	11 539 808	8 943 642	8 023 714	7 730 563
Fluidos de servicios	US\$/año	9 063 508	7 113 850	6 266 715	5 821 429
Mano de obra	US\$/año	600 000	600 000	600 000	600 000
Costos de mantenimiento	US\$/año	381 000	78 200	75 100	191 000
Otros	US\$/año	1 495 300	1 151 592	1 081 899	1 118 134
Costos unitarios de capital	US\$/Kg	0.1	0.0670	0.0671	0.0897
Costos unitarios de operación	US\$/Kg	0.0815	0.0627	0.0565	0.0542

Es importante decir que efectivamente la absorción por tamices moleculares es una buena opción en tanto a los costos energéticos y porque además no se obtiene en el producto final otro componente como el etilenglicol como el que se utiliza en la destilación extractiva, sin embargo, como se había mencionado la desventaja que se tiene es la necesidad de los ciclos regenerativos, que no permiten un proceso continuo de separación.

2.1.2.2 Procesos de purificación del butanol

En el caso específico de la FER-ABE tratando de hacerlo un proceso económicamente atractivo, se han desarrollado muchos sistemas de recuperación de productos in-situ, entre estos se incluyen la destilación por arrastre con gas, pervaporación, extracción con membranas, adsorción y ósmosis inversa. Sin embargo, ninguno ha sido trabajador a nivel industrial.

Mediante la destilación convencional se logra concentrar a un 40-45 % en peso, debido a que se forma un azeótropo con el agua, sin embargo, como ya mencionamos estos nuevos sistemas de fermentación integrados elevan la concentración incrementando además la rapidez en producción y mejora la conversión de la biomasa.

Los sistemas de fermentación integrados con técnicas de recuperación que reporta Grisales (2012) [16] son los siguientes para un FER-ABE:

2.1.2.2.1 Gas de arrastre

Aquí el H_2 y CO_2 que se producen en la misma fermentación se hacen burbujan directamente al fermentador para arrastrar los bioproductos los cuales posteriormente se condensaran, la Figura 7 ilustra este proceso. Este método arrastra únicamente a los solventes volátiles, es decir, al butanol, acetona, etanol y agua con una selectividad en relación con la concentración de agua del 4 al 30% en peso de agua y el resto los bioproductos, del cual el 60% es butanol, 30% acetona y el resto etanol [17].

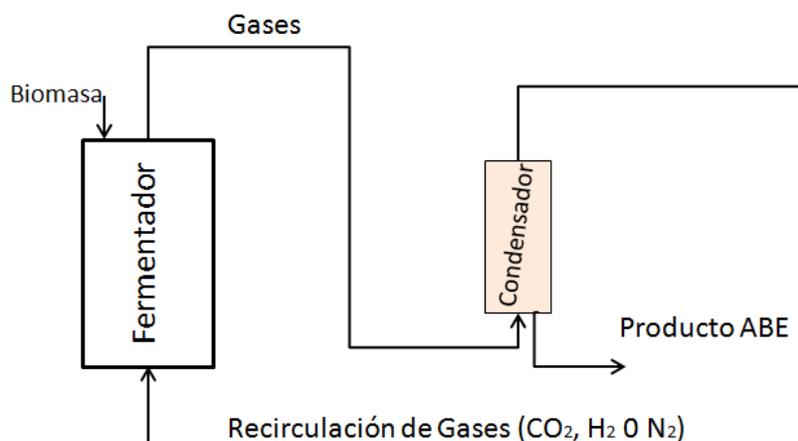


Figura 7. DB: Separación de la mezcla ABE de la fermentación por Gas de arrastre. [Fuente: Adaptable Grisales (2012)]

La fermentación en reactores semicontinuos es usado con el objetivo disminuir el efecto toxico del sustrato a altas concentraciones, el sustrato utilizado por el cultivo es reemplazado por la adición de una solución de azúcares, manteniendo la concentración de glucosa entre 60 y 100 g/L. Utilizando está técnica se ha logrado obtener concentraciones ABE de 233 g/L, y mejorar la productividad de butanol.

2.1.2.2 Extracción liquido-liquido

En este método el extractante se adiciona al reactor de tal manera que el butanol selectivamente se concentra en la fase orgánica. Debido a que el extractante y el agua son inmiscibles, la fase orgánica después de extraer el butanol puede ser separada del medio de fermentación.

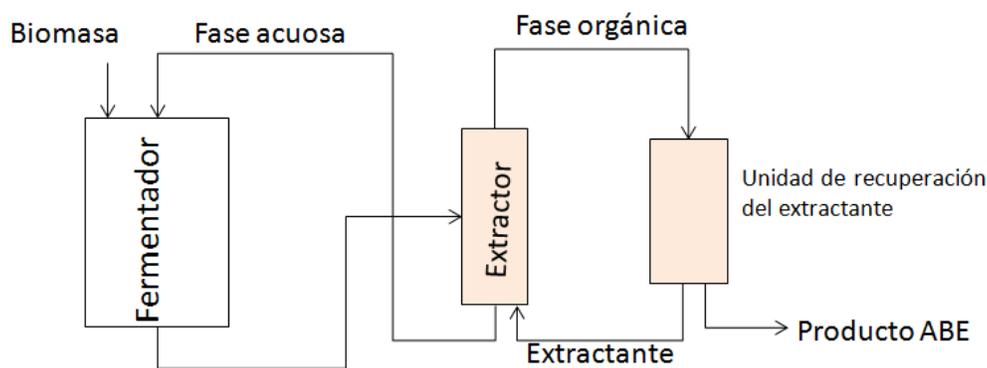


Figura 8. DB: Separación de la mezcla ABE de la fermentación por ELL. [Fuente: Adaptable Grisales (2012)]

La fermentación extractiva in-situ para la producción a gran escala, no es tan recomendable como la extracción externa debido a: Difícil control del proceso, formación de emulsiones, inhibición celular por el extractante, pérdidas de células en la interfase, coeficientes de distribución reales más bajos que los llevados a cabo sin células, extracción de los intermediarios de la reacción y precipitación del agua en la fase del disolvente.

Se han investigado diferentes solventes con el objetivo de encontrar un extractante con alta selectividad al butanol y compatibilidad con el microorganismo, donde el alcohol oleico, como se observa en la Tabla 3 [16], es el más usado porque no es toxico para la bacteria, y tiene un alto coeficiente de partición. Los líquidos iónicos también han llamado la atención como solventes alternativos en la ELL pues son capaces de separar el butanol a partir de soluciones acuosas diluidas con selectividades que están en el rango de 30 a 300 y coeficientes de distribución entre 1.5 a 6.

Tabla 3.- Coeficientes de partición, m, y datos de selectividad, S, de butanol y agua en varios solventes orgánicos a 25°C y 1 atm. [Fuente: Adaptable Grisales (2012)]

Solvente	$m_{BuOH}^{org/aq}$	$m_{H_2O}^{org/aq}$	S_{BuOH}^{org} [g/L]	$S_{H_2O}^{aq}$ [g/L]	Solvente	$m_{BuOH}^{org/aq}$	$m_{H_2O}^{org/aq}$	S_{BuOH}^{org} [g/L]	$S_{H_2O}^{aq}$ [g/L]
Octano	0.30	7.2×10^{-5}		7.3×10^{-4}	Dodecanol	6.03	0.04		4×10^{-3}
Aceite de sésamo	0.30	1.3×10^{-3}			Éter dietílico	7.76		∞	64.2
Aceite de olivo	0.71	1.48×10^{-3}	∞	0.0098	Octanol	7.59	0.078	∞	0.54
Oleato de etilo	1.29	0.22			Hexanol	12.02	0.076		6
Ftalato de dibutilo	1.41	0.47			[Omim][Tf ₂ N]	1.372	0.018		9×10^{-5}
Laurato de metilo	1.82	0.26		0.0112	[Hmim][Tf ₂ N]	1.253	0.019		2.3×10^{-3}
Maleato de dibutilo	2.00	0.66			[Omim][PF ₆]	1.105	0.023		1.5×10^{-3}
Aceite de castor	2.57	9.55×10^{-3}		15.9	[HOmim][Tf ₂ N]	1.5	0.15		
Triclorometano	2.82			8.0	[hmim][Tf ₂ N]	5	0.017		
Alcohol oleico	3.02	0.02	15.4	7×10^{-5}	[hmim][Tf ₂ N]	6	0.067		
Acetato de hexilo	3.63	0.72		0.2					

2.1.2.2.3 Pervaporación

Este proceso permite remover selectivamente los compuestos volátiles del medio de fermentación usando de una membrana, lo cual permite elevar la productividad y la concentración total de solventes. Se basa en la separación de una mezcla líquida de dos componentes por una serie de módulos de membranas selectivas no porosas bajo un gradiente de presión donde permite que solo el agua la atraviese, aprovechando la diferencia en el tamaño de las partículas, y de esta manera va concentrando los bioproductos.

El transporte a través de la membrana se produce debido a la diferencia en potenciales químicos entre ambos lados de la membrana, esta diferencia en los potenciales químicos se puede crear por la diferencia de temperatura (termopervaporación), la aplicación de un gas de barrido en el lado permeado (pervaporación del gas de barrido) y la diferencia de presión (pervaporación de vacío) entre ambos lados. La Figura 9 muestra un diagrama del proceso de pervaporación [16].

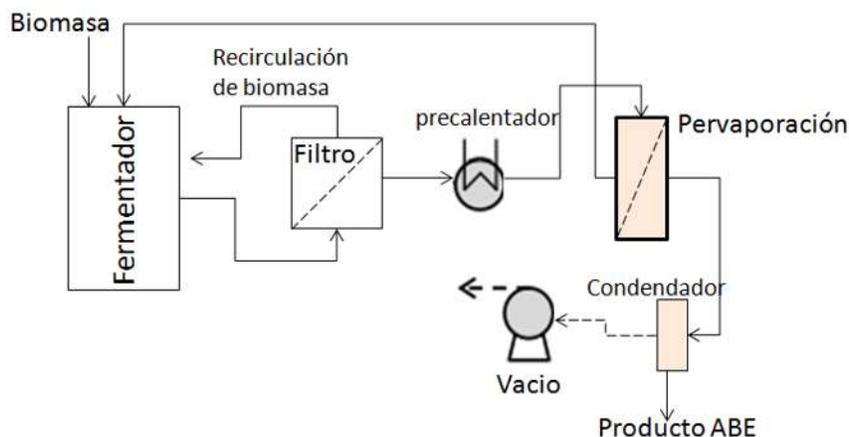


Figura 9. DB: Separación de la mezcla ABE de la fermentación por Pervaporación. [Fuente: Adaptable Grisales (2012)]

7.4.1.4 Pertracción

Es interesante debido a que se logran disminuir los problemas asociados a la extracción líquido-líquido colocando una membrana permeable entre la extracción del solvente y el medio de fermentación. La membrana proporciona la superficie donde las dos fases no miscibles pueden intercambiar el butanol.

Como no hay contacto directo entre las dos fases, la toxicidad del extractante, la fase de dispersión, emulsión y la acumulación de células en la interface acuosa orgánica son drásticamente reducidos o eliminados. El butanol difunde preferiblemente a través de la membrana líquida, mientras que otros componentes de fermentación y productos intermedios se mantienen en la fase acuosa.

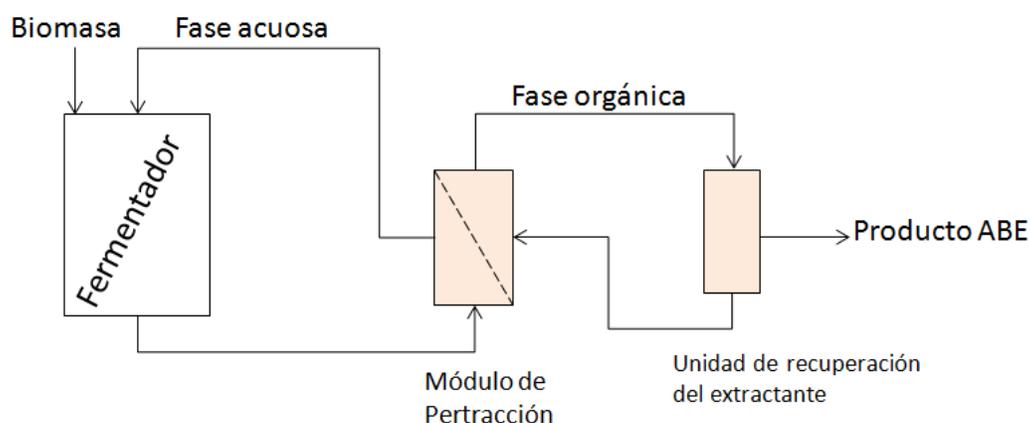


Figura 10. DB: Separación de ABE en fermentación por Pertracción. [Fuente: Adaptable Grisales (2012)]

El flujo total de butanol desde el medio de fermentación a la fase orgánica depende principalmente de la permeabilidad del butanol en la membrana. Por lo cual, la membrana representa una barrera física que limita la velocidad de extracción del butanol.

2.1.2.2.5 Adsorción

La adsorción se describe como un proceso en el que las partículas de una mezcla de líquido o gas se unen preferentemente a una superficie sólida. Aquí la idea es utilizar una sustancia adsorbente para que adsorba los bioproductos de la fermentación para después ser desorvido a través del calentamiento gradual del adsorbente que logra la desorción por etapas y por tanto se

obtiene una fracción enriquecida de acetona, n-butanol y etanol. La Figura 11 describe este proceso de Adsorción utilizando dos tamices y una etapa de recirculación de Biomasa [16].

Aunque se poseen una alta selectividad hacia el butanol sobre el agua, el costo de los adsorbentes es relativamente alto, existen varios problemas durante la recuperación de los productos de fermentación ABE por adsorción, una de las mayores dificultades en la desorción de compuestos orgánicos previamente adsorbidos en el solvente es que deben usarse varios métodos de separación para realizar este proceso. Además, las bacterias pueden adherirse al adsorbente y disminuir la eficiencia de adsorción, especialmente si el adsorbente se recicla. Aplicando un sistema de recirculación celular antes de la adsorción se disminuye el ensuciamiento y se alcanza un mayor grado de separación.

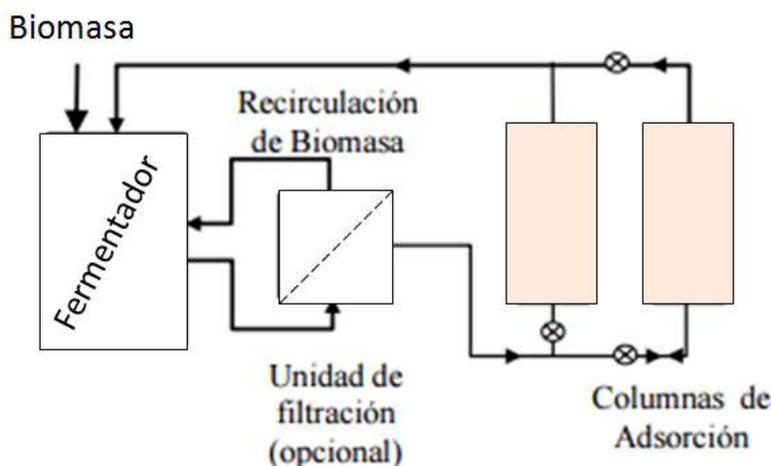


Figura 11. DB: Separación de ABE en fermentación por adsorción. [Fuente: Adaptable Grisales (2012)]

2.1.2.2.6 Comparación de Métodos

La pervaporación es más atractiva para un sistema de fermentación integrado debido a que no es tóxica para las células, como la extracción y la pertracción, no remueve nutrientes ni intermediarios de la fermentación como en la adsorción y en comparación al gas de arrastre su velocidad de remoción de solventes no es limitada, además, es una técnica con requerimientos energéticos que están entre los más bajos de las técnicas de recuperación emergentes como se ve en la siguiente gráfica [16].

Aunque se necesitan continuar investigando detalles para llevar cualquiera de estos métodos a nivel industrial, así como el de seguir buscando métodos de separación que reditúen más este proceso.

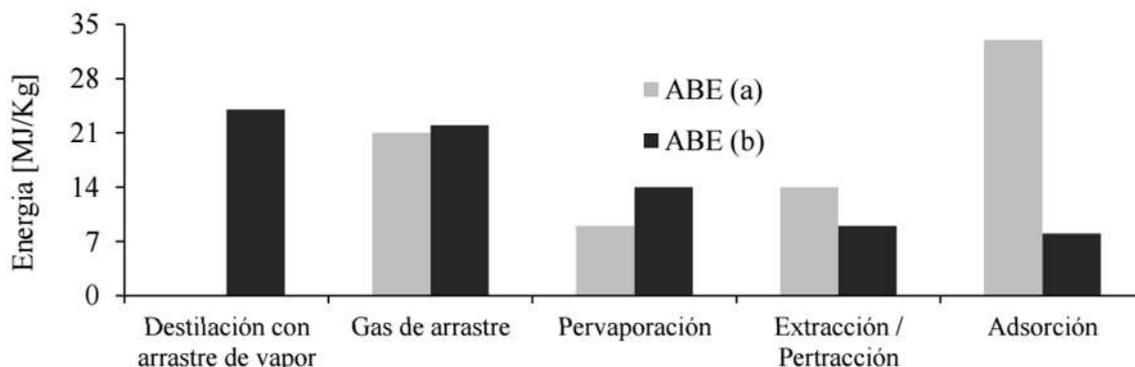


Figura 12.- Energía de las técnicas de recuperación. (a). MJ/kg de ABE (b) MJ/ kg de butanol [16].

2.2 Sistemas Acuoso de dos fases

Los sistemas acuoso de dos fases (ATPS) están compuestos de una disolución acuosa la cual por sus solutos disueltos se reparten en dos fases en equilibrio, cada fase tiene sus propiedades distintas que permiten la partición de distintas moléculas de interés dependiendo de su afinidad hacia cada una de las fases, los que las hacen un tipo de equilibrio Líquido-Líquido, perdiendo que los ATPS sean un sistema de separación y recuperación de productos.

Los ATPS se producen cuando las combinaciones de solutos hidrofílicos presentan incompatibilidad, (como un alcohol y una sal), en una solución acuosa por encima de concentraciones críticas [18]. En la Figura 13 podemos ver como es la partición de las fases, lo que nos permite obtener un producto altamente puro.



Figura 13. Ejemplo de ELL en un sistema acuoso de dos fases.

Para la alternativa a trabajar se piensa que estos sistemas se producen porque al adicionar sal al bioproducto en medio acuoso, el agua empieza una solvatación hacia la sal, como entre los solutos hay inmiscibilidad se comienzan a formar grandes agregados de sal y bioproductos en el

agua, al existir más afinidad del agua con la sal, la sal va desplazando al bioproducto, de esta manera se forma la separación de las fases por esta exclusión estérica de la sal sobre el bioproducto.

La sal inorgánica es adicionada al sistema proporcionando fuerzas iónicas que alteran la estructura de los líquidos en equilibrio, de este modo las moléculas del agua que rodean la sal quedan indisponibles para el bioproducto, lo que hace que se retire de la fase acuosa y forman otra fase. La transferencia de materia se logra debido al contacto directo de la sal entre los dos líquidos.

El mecanismo que rige la separación en estos sistemas es desconocido, por lo que el procedimiento para determinar la manera de hacer un ATPS es a prueba y error. Se han realizado muchas sugerencias, la idea que se plantea para la elección de sales inorgánicas como formadores de fases es que las ATPS resultaran de las interacciones de atracción entre las moléculas presentes (agua-bioproducto) y el soluto adicionado (sal).

Rito y Benavides (2017), propone que la formación de ATPS se pueden simplificar en función de la entalpía de hidratación y el balance neto de entropía, resultan dos escenarios termodinámicos: si la cantidad de energía en el sistema es lo suficientemente alta para superar la diferencia neta entre la entropía y la entalpía de hidratación, los dos compuestos químicos principales pueden coexistir en su concentración presente en una sola fase homogénea. De lo contrario, la separación de los dos compuestos se favorece energéticamente, promoviendo la formación de dos fases [19].

Ante los problemas de saber cuáles sustancias logran formar las dos fases, los ATPS han resultado ser altamente eficientes en la separación y purificación de materiales biológicos, por lo que motiva su investigación para más moléculas, "con poca suerte, puedes separarse esencialmente todo" [20], el alto contenido de agua en cada fase del sistema garantiza la alta estabilidad de las biomoléculas durante todo el proceso de extracción, lo que resulta en mayores rendimientos [21].

Entre las principales ventajas de utilizar los ATPS como método de separación Reh et. al. (2007) [22], Rito y Benavides (2017) [23], y Hardl y Hadn (2017) [24] mencionan las siguientes:

- 1.- El equilibrio de la partición se alcanza muy rápido,
- 2.- Bajo costo, por su potencial reciclaje de los materiales utilizados para formar los sistemas, además del uso mínimo de energía.

- 3.- Fácil de ampliar, capacidad de integración de procesos y operación continua.
- 4.- Poco equipo de laboratorio para su investigación.
- 5.- Son aconsejables para cuando las sustancias a separar se descompongan térmicamente.

2.2.1 Categorización de los ATPS

Los ATPS se puede clasificar en cinco grupos, como los explica Rito y Benavides (2017) [23]:

- 1.- Polímero-Polímero
- 2.- Polímero-Sal
- 3.- Alcohol-Sal
- 4.- Micela
- 5.- Líquido Iónico.

Polímero-Polímero: Sistemas basados en polímeros/electrolitos, o polímeros/solutos de bajo peso molecular. Tienden a tener una alta viscosidad, una desventaja es el alto costo de algunos polímeros que limitan su uso a gran escala. Ambiente adecuado para proteínas y biomoléculas sensibles a la fuerza iónica. Fraccionamiento y recuperación de proteínas, ácidos nucleicos, células y organismos.

Polímero-Sal: Sistemas formados por adición de sales de soluciones de ciertos polímeros. Se aplica en el fraccionamiento y recuperación de proteínas, ácidos nucleicos, nanopartículas y compuestos de bajo peso molecular. Son sistemas de bajo coste, con altas concentraciones de sal, alta fuerza iónica, baja viscosidad y cortos tiempos de separación.

Alcohol-Sal: Sistemas basados en alcoholes alifáticos y soluciones salinas acuosas. Se aplica en el fraccionamiento y recuperación de compuestos de bajo peso molecular, se caracterizan por una baja viscosidad, alta polaridad, bajo costo y fácil recuperación del solvente. Muchas proteínas no son compatibles con la fase rica en alcohol.

Micela: Sistemas formados por algunos surfactantes en determinadas condiciones, para el fraccionamiento de productos sensibles a la fuerza iónica. Se caracterizan por que los componentes pueden ser reciclados, proporcionan un ambiente suave y amigable para materiales biológicos. Las micelas son agregados hechos de moléculas de tensioactivo que se autoensamblan con grupos principales hidrófilos orientados hacia la solución acuosa y las cadenas hidrófobas apuntan hacia adentro, de modo que las micelas forman la microestructura hidrófoba en sus núcleos no polares.

El tamaño y la forma de las micelas se pueden controlar variando parámetros como la concentración de surfactante, la temperatura, el pH y la fuerza iónica. Ofrecen ambientes tanto hidrofóbicos como hidrofílicos, proporcionando selectividad a la partición de la molécula de acuerdo con su hidrofobicidad.

Líquidos Iónicos (ILs): Sistemas compuestos de ILs hidrófilas y sales kosmotrópicas, para el fraccionamiento de macromoléculas sensibles a la fuerza iónica. Los ILs aportan propiedades beneficiosas en comparación con los disolventes orgánicos, como la no inflamabilidad y la no volatilidad. Algunas ILs son muy tóxicas. Los líquidos iónicos son sales con propiedades físicas únicas, como una presión de vapor despreciable, baja viscosidad y alta estabilidad térmica.

En general los ATPS basadas en polímeros han sido bien estudiadas en los últimos 50 años, de las basadas en no polímeros en la última década se exploró en gran medida el uso de líquido ILs y alcoholes como componente formador de estas dos fases [25]. El ATPS basado en IL plantea restricciones en la aplicación práctica debido al alto costo de síntesis de IL y la dificultad en el reciclado de IL. En cambio, el ATPS compuesto de alcohol alifático de cadena corta y sales se ha percibido como una variante barata y sostenible de ATPS.

En comparación con los ATPS basados en polímero y en líquido iónico, además de la ventaja de bajo coste, es más fácil recuperar los productos y reciclar las sustancias formadoras de fases para el alcohol hidrofílico-sal de la ATPS, además ofrece las ventajas como la falta de precio y la amplia disponibilidad de componentes formadores de fases, la facilidad de recuperación y reutilización de disolventes, baja viscosidad y rápida separación de fases.

2.2.2 Factores que intervienen en los ATPS

Las propiedades moleculares que afectan el comportamiento en el que se da el reparto en los ATPS se pueden agrupar de la siguiente manera: Peso molecular o tamaño, Interacciones electroquímicas y pH, Hidrofobicidad y Afinidad, de acuerdo con Rito y Benavides (2017) [23].

Peso Molecular o Tamaño

Los solutos se reparten en el sistema sujeto a los efectos estéricos impuestos por los constituyentes del sistema, a sus interacciones moleculares, estos efectos estéricos se relacionan

típicamente con el tamaño o volumen disponible para los solutos que se distribuyen hacia una fase específica, conocido como efecto de volumen libre. ATPS de tipo polímero-polímero y polímero-sal promueven la partición dependiente del tamaño en los solutos, usualmente se usan polímeros de considerable longitud y peso molecular.

El efecto en la separación aumenta a medida que la concentración del polímero aumenta. El peso molecular del polímero utilizado también influye en la partición. A medida que aumenta la concentración de polímeros, aumentan las diferencias de densidad, índice de refracción y viscosidad entre las fases. En los sistemas de polímero-sal la partición se rige por el efecto de exclusión de volumen (fase rica en polímeros) y el efecto salino (fase rica en sal). Los sistemas con alta concentración o polímero de alto peso molecular y alta concentración de sal darán lugar a la partición de biomoléculas en la interfase debido a la influencia tanto de la exclusión de volumen como del efecto salino.

Interacciones electroquímicas y pH

La distribución de la carga es un factor muy importante en el ATPS para la separación de proteínas y biomoléculas debido a que la solubilidad de estas sustancias se relaciona principalmente con la interacción de la carga superficial de los iones en solución. Los ATPS formados por sales y líquidos iónicos, son especies ionizables, aunque los polímeros no se ionizan en solución si presentan momentos dipolares débiles debido a la presencia de grupos funcionales con una electronegatividad fuerte.

La influencia del pH en las interacciones electroquímicas es fundamental, pH por encima del punto isoeléctrico hace que las proteínas induzcan una afinidad adicional hacia la fase rica en polímero y aumentar el coeficiente de partición. La mayoría de las biomoléculas, especialmente las proteínas y las enzimas, son estables a un pH neutro que es una condición favorable para llevar a cabo la partición.

Hidrofobicidad

La hidrofobicidad es uno de los principales factores que determinan el reparto de las sustancias a separar en los ATPS. Dos efectos bien conocidos están involucrados en las interacciones hidrófobas: el efecto de hidrofobia de fase y el efecto de salino. Aunque ambas fases

son bastante hidrófilas, la fase orgánica suele ser más hidrófoba. Esto favorece la partición de solutos y partículas anfipáticas y menos hidrófilas hacia esa fase particular.

En los sistemas de polímero-sal, la hidrofobicidad de la fase se puede manipular variando el peso molecular del polímero y la cantidad de la sal, el sistema se vuelve más hidrófobo a medida que hay menos agua disponible, con respecto al peso molecular del polímero a medida que aumenta se genera una hidrofobicidad inducida debido a la presencia de extensas áreas hidrófobas. De igual manera se obtiene el mismo resultado con respecto al efecto de salino.

El efecto de la sal es el factor que más influyen en la partición, sales neutras al ATPS da como resultado un aumento en la diferencia hidrofóbica debido a la generación de una diferencia de potencial eléctrico entre dos fases.

Afinidad

Aumentar la selectividad en la partición de sustancias de interés para que la extracción sea atractiva que logre una purificación suficiente durante este paso es un gran reto, la afinidad es el principal factor que logra este objetivo. La afinidad en sistemas de ELL se puede lograr mediante la adición de ligandos libres (moléculas biológicas o químicas) en solución a un ATPS tradicional para inducir un cambio de partición de la molécula objetivo deseada sin la modificación química del componente formador de fase.

Para el caso de los ATPS formados por Bioproductos(Etanol/butanol)-Agua-sal, (Alcohol-sal), se propone que el ELL va a estar influenciado por la estructura del bioproducto y por el efecto salino de la sal. Las propiedades físicas del ATPS, alcohol-sal, se basan en la estructura, para el caso de los alcoholes estos están formados por un alcano no afín al agua y un agua que es muy afín al agua, es decir, que el hidroxilo le da afinidad del alcohol por el agua, puesto que puede formar además puentes de hidrogeno y el grupo alquilo va disminuyendo esta afinidad dependiendo de su tamaño y su forma.

En términos de ATPS a medida que la cadena crece el alcohol va teniendo menos capacidad de correspondencia por el agua, hidrofílica, lo que permite que el efecto salino de la sal tenga una igual o mejor grado de separación y un mismo o mejor efecto en el ELL en estos sistemas.

2.2.3 Parámetros interés

Los factores involucrados en los ATPS juegan un papel importante durante la partición de una molécula de interés hacia una fase particular, para obtener un alto factor de purificación y rendimiento, es necesario realizar una selección adecuada del tipo del compuesto formador de fases, su concentración, grado de separación, la relación de volumen de las fases, la temperatura y el pH de sistema, así como también nos permitirán determinar el número de experimentos a realizar para la obtención de datos de laboratorio.

Longitud de línea de enlace (TLL) y relación de volúmenes (V_R)

Los datos de equilibrio para la mayoría de las ATPS se prefieren reportar en diagramas de fases, como el de la Figura 14 [23], que cuentan con una curva binodal que separa el área en dos zonas, esta curva binodal da la composición exacta de las fases superior e inferior. Arriba de la curva se tiene la zona de dos fases, y abajo se tiene la zona de una sola fase. Para el sistema Bioproducto-agua-sal se prefiere los diagramas ternarios, que se interpretan de manera semejante, pero desde el punto de la ELL.

En el diagrama se observan además dos parámetros, la longitud de onda de la línea de reparto (TLL) la cual representa la relación de las concentración final de los componentes en ambas fases, es decir, nos dice las concentraciones que se tendrán en ambas fases en equilibrio, leyéndolo en la curva binodal, son comúnmente paralelos e influyen en el fenómeno de partición, moviéndose a lo largo del TLL, las coordenadas se denotan sistemas con diferentes composiciones totales, todos los puntos en una línea de enlace tendrán composiciones idénticas en las fases superior e inferior.

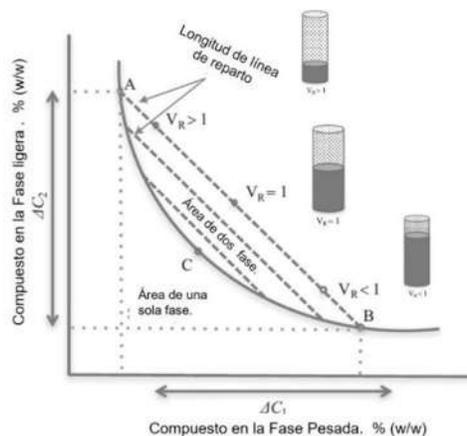


Figura 14.- Diagrama de Fases para un ATPS. [Fuente: Adaptable Rito y Benavides (2017)]

A medida que disminuye el TLL, finalmente se aproximan a un punto crítico en la curva binodal, donde el $TLL = 0$, donde la composición y el volumen de ambas fases son iguales, además de que es el límite que hay que pasar para la formación de fases. El TLL se calcula utilizando las diferencias absolutas en la concentración de los constituyentes que forman las fase superior e inferior respectivamente ($\Delta C_1, \Delta C_2$).

$$TLL = \sqrt{\Delta C_1^2 + \Delta C_2^2} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Aunque todos los ATPS dentro del mismo TLL tienen composiciones idénticas en la fase superior e inferior, su relación de volumen (V_R) cambia según la composición global del sistema [26]. El V_R se define como la relación entre el volumen de la fase superior (V_{TP}) y el volumen de la fase inferior (V_{RP}). V_R se calcula como:

$$V_R = \frac{V_{TP}}{V_{RP}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

El manejo adecuado del V_R permite concentrar la muestra al mismo tiempo que se realiza la partición. Muchos de los mecanismos que influyen en el comportamiento de partición de solutos y bionanopartículas en ATPS están directamente relacionados con el TLL y la V_R . La caracterización adecuada de estos dos parámetros del sistema es deseable para cuantificar su efecto sobre el fraccionamiento de compuestos biológicos [26].

También es importante evaluar la efectividad de la partición a través del análisis de los siguientes parámetros: coeficiente de partición, selectividad, rendimiento de recuperación y pureza.

Coeficiente de partición

Los ATPS formados deben de originar que se presenten elevados coeficientes de distribución de la especie separada, que se expresa como la relación entre las concentraciones de uno de los componentes en ambas fases.

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Dónde: K_j = Coeficiente de partición.

y_j = Concentración de un componente en fase Orgánica

x_j = Concentración de un componente en fase Acuosa

Este coeficiente depende de las propiedades de las fases, de sus sustancias, y en algunos casos también de la temperatura; es independiente de la concentración de soluto y la relación de volumen de las fases. Valores de este coeficiente mayores a la unidad son deseables porque indica la efectividad, eficiencia mayor del 50%, de la partición en el sistema acuoso de dos fases.

Selectividad

La selectividad en los ATPS para la separación de un bioproducto del agua, usando la sal, vendrá expresada por el factor de separación, que representa el valor de la concentración relativa del bioproducto y la sal en ambas fases, es decir, se expresa por el valor de la relación:

$$S_i = \alpha_{ij} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} = \frac{K_i}{K_j} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Dónde: S_i = Selectividad de un componente

α_{ij} = Factor de separación del componente i en relación l componente j

K_j = Coeficiente de partición del componente j.

K_i = Coeficiente de partición del componente i

Para el caso de la selectividad del bioproducto en relación a la sal seria:

$$S_{Bioproducto} = \alpha_{Bioproducto, sal} = \frac{\frac{y_{Bioproducto}}{x_{Bioproducto}}}{\frac{y_{Sal}}{x_{Sal}}} = \frac{K_{Bioproducto}}{K_{sal}} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Para que la separación de los componentes i, j de la mezcla inicial sea posible, el factor de separación debe de ser distinto de uno, y cuando más elevado sea, la selectividad aumenta y más fácil será la separación del componente i del componente j. de este parámetro dependerá el número de etapas necesarias para una separación dada.

Pureza

La pureza la entendemos como el grado en el que un componente está libre de otras sustancias, en este sentido, nos dice que tanto nuestro bioproducto se separó del agua, que tanto nuestro bioproducto está libre de los demás componentes en nuestra fase organica. Se determina en porcentaje en masa en la fase deseada, a través de la siguiente ecuación.

$$P_{i,j} = \frac{W_i^j}{W_{TOTAL}^j} * 100\% \quad \text{Ec. 2.6}$$

Dónde: P = Por ciento en pureza del componente i en la faje j.

W_i^j = Masa del componente i en la fase j.

W_{TOTAL}^j = Masa total de la fase j.

Rendimiento de recuperación

Un parámetro muy importante y de mucho interés en los procesos de separación es el porcentaje de recuperación del producto a purificar, este criterio permite evaluar el éxito del método de separación, en este caso, nos permite determinar la eficiencia de los ATPS como método de recuperación de bioproductos.

Para determinar el grado de recuperación se cuantifica la cantidad del bioproducto en la fase de interés, fase orgánica, y se compara con la cantidad inicial que tiene en el punto de mezcla, antes de formarse las fases de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$R_{i,j} = \frac{W_i^j}{W_i^F} * 100\% \quad \text{Ec. 2.7}$$

Dónde: R = Porcentaje de recuperación del componente i en la fase j.

W_i^j = Masa del componente i en la fase j.

W_i^F = Masa del bioproducto en la mezcla inicial o mezcla madre.

Para el caso deseado del bioproducto en la fase organica, sería.

$$R = \frac{W_{BP}^{FO}}{W_{BP}^F} * 100\% \quad \text{Ec. 2.8}$$

2.2.4 Aplicaciones de los ATPS

El sistema de dos fases acuosas (ATPS) es una técnica de fraccionamiento líquido-líquido y ha ganado interés debido al gran potencial para la extracción, separación, purificación y enriquecimiento de proteínas, membranas, virus, enzimas, ácidos nucleicos y otras biomoléculas, tanto en la industria y academia. Aunque, el comportamiento de partición involucrado en el método

es complejo y difícil de predecir. Las investigaciones actuales muestran que también se ha utilizado con éxito en la detección de residuos de medicamentos veterinarios en los alimentos, la separación de metales preciosos, el tratamiento de aguas residuales y una variedad de otros fines.

Los ATPS se han utilizado ampliamente para la separación y recuperación de productos biológicos, especialmente proteínas, como lipasa, lacasa, albúmina de suero bovino, fosfolipasa, invertasa, lactoferrina, proteasa, colagenasa, β -ficoeritrina y penicilina acilasa [18].

Se usan ampliamente para productos biofarmacéuticos valiosos, como anticuerpos monoclonales, ADN, células, factores de crecimiento y hormonas. El alto contenido de agua en cada fase del sistema garantiza la alta estabilidad de las biomoléculas durante todo el proceso de extracción, lo que resulta en mayores rendimientos.

Otros ejemplos de las aplicaciones de los ATPS se muestran en la Tabla 4 tomada del libro de Rito y Benavides (2017) [23].

Tabla 4. Aplicaciones representativas para cada tipo de ATPS

Tipos de ATPS	Composición de ATPS	Producto	Resultados
Polímero – polímero	PEG – dextrano	Quitinasa	Particionamiento exitoso de quitinasa hacia la fase inferior.
	PEG – dextrano	Nanoesferas, nanocables y nanocables derivados del ADN.	Éxito in situ que une las nanoesferas de Au con los nanocables de Au.
Polímero – Sal	PEG – K ₂ HPO ₄	B-Phyeryerythin	Rendimiento de recuperación = 90%. Factor de recuperación = 4
	PEG 4000 – sulfato + 8.8% NaCl	A-amilasa	Purificación = 53 veces Pureza = 86%
Alcohol – Sal	2-Propanol – K ₂ HPO ₄	Lipasa	Rendimiento de recuperación = 99% Factor de purificación = 13.5
	Etanol – K ₂ HPO ₄	2,3-butanodiol	Rendimiento de recuperación = 98%
ATPS Micelar y micelar inverso	n-Decil tetra(óxido de etileno)	Bacteriófagos	Bacteriófagos partiendo hacia la fase pobre de las micelas
	Isooctano/Etilhexano/Cloruro de metiltrioctil amonio	ADN plasmídico	Purificación exitosa de la eliminación de ADN y ARN
Líquidos iónicos (ILs) basados en ATPS	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio-sal	Codeína y papaverina	Rendimiento de recuperación para Codeína = 90%, para Papaverina = 96%
	Imidazolio – K ₂ HPO ₄	Curcuminoides	Rendimiento de extracción = 96% Pureza = 51%

2.3 Extracción Líquido-Líquido

La separación de bioproductos ha tenido un creciente e importante interés como etapa que mejora la producción biotecnológica, los ATPS, al ser un tipo de ELL, permiten que los bioproductos se reparta a una de las dos fases acuosas de acuerdo a un coeficiente de reparto, que da el extractante agregado. Mediante el control de las variables del proceso, como la temperatura, se puede lograr que un bioproducto contenido en una mezcla con agua sea transferida hacia una de las fases, quedando el componente formador de ATPS en la fase opuesta.

La idea 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 el agua se va a transferir a la sal abandonando al bioproducto, permitiendo formar dos fases: una fase acuosa rica en sal y una fase orgánica pobre en sal, tanto la fase orgánica como la acuosa serían más fáciles de separar utilizando, por ejemplo, la evaporación o cristalización.

La transferencia de materia se logra debido al contacto directo entre la sal y los dos líquidos, a medida que la sal se va disolviendo en los dos líquidos, estos van perdiendo su adhesión, a medida que la sal va disolviéndose en el agua, el agua va desorbiendo o separando del etanol.

Se deben considerar múltiples factores al aplicar el proceso LLE, determinar cuál es la mejor manera de elegir un extractante suele ser la clave para el diseño exitoso de la separación LLE, los requisitos para los extractantes de acuerdo con el Seader et. al. (2016) [27] son:

- Fácilmente de recuperar para ser reutilizado.
- Alta relación de partición que permite la separación efectiva.
- Alta solubilidad para la sustancia objetivo y una baja solubilidad para el no objetivo.
- Que permita una densidad diferente entre fases.
- Alta tensión interfacial para la coalescencia rápida de las gotas de extracción después de la agitación.
- Baja toxicidad, muy estable, económico.

Ahora bien, para el ELL en fase no existe una teoría limitante simple, como la ley de Raoult para el equilibrio vapor-líquido, por lo que datos experimentales son necesario y se prefieren a las predicciones basadas en correlaciones de coeficientes de actividad, estos datos se pueden

relacionarse y extenderse mediante ecuaciones de coeficientes de actividad, como NRTL o UNIQUAC, para realizar simulaciones se realiza una regresión de los datos experimentales y se comprueba su reproductividad. La desventaja de la ELL se debe a requerir mucho esfuerzo considerable de laboratorio para encontrar tanto los datos de equilibrio como un extractante adecuado.

En esta operación de ELL con sales se le denomina alimentación a la disolución cuyos componentes se pretende separar, bioproducto-agua, soluto de extracción a la sal que se va a utilizar para separar el componente deseado, refinado a la alimentación ya tratada que será pobre en sal, fase orgánica, y extracto a la disolución con el soluto que será rica en sal, fase acuosa. El refinado y el extracto están en equilibrio. La Figura 15 simboliza el proceso de ELL.

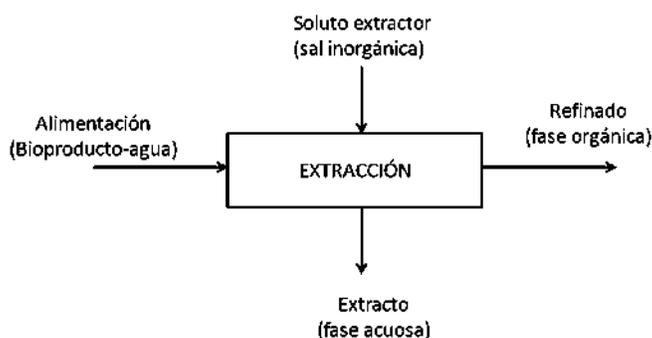


Figura 15.- Diagrama de una etapa de un proceso de extracción líquido-líquido.

Los datos de equilibrio que deberán manejarse serán como mínimo los correspondientes a un sistema ternario (dos líquidos y una sal), con dos de los componentes inmiscibles o parcialmente inmiscibles entre sí.

Se propone este proceso de extracción para la separación de bioproductos-agua ya que, por ejemplo, si hablamos del etanol específicamente la técnica convencional que se ha utilizado es la destilación donde se requieren grandes cantidades de energía y presenta la particularidad de formar un azeótropo lo que dificulta la separación.

La clave para un proceso de extracción líquido-líquido con sales inorgánicas para la separación de bioproductos-agua es precisamente el encontrar la sal adecuada. Además de ser estable, no tóxica, barata, y fácilmente recuperable, esta sal debe ser selectivamente soluble en el agua, y tienen hacer notar una diferencia de densidades al estar disueltas en el agua para facilitar la separación de fases por gravedad, y fácilmente separable con el agua.

2.3.1 Principios Fundamentales de la ELL

El proceso LLE se basa en la solubilidad del soluto en diferentes solventes. Para un sistema dado, el soluto se distribuirá en diferentes solventes en una determinada proporción de partición, y esta relación no cambiará a medida que el sistema alcance el equilibrio [28].

Las propiedades de un sistema LLE, como en los ATPS, parten del **Principio de distribución Nernst** “Cuando una solución se pone en contacto con un segundo disolvente inmiscible con ella, el soluto(s) se disuelve en el segundo disolvente por lo que se dice que se distribuye entre los disolventes hasta que en el equilibrio se alcanza una relación constante de las actividades de la sustancia en las dos capas, a una temperatura establecida.” Donde participan los siguientes conceptos:

- Coeficiente de Partición, definido en los ATPS:

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Dónde: K_j = Relación de partición.

y_j = Fracción masa del componente deseado en el refinado.

x_j = Fracción masa del componente deseado en extracto.

También puede ser medido por:

$$A = \frac{C_y}{C_x} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Dónde: A = Relación de partición.

C_y = Concentración del componente deseado en el refinado (mol/L).

C_x = Concentración del componente deseado en extracto (mol/L).

- Factor de Separación, descrito como selectividad en los ATPS:

$$S_i = \frac{K_i}{K_j} \quad \text{Ec. 2.11}$$

Dónde: S_i = Factor de separación o Selectividad de un componente.

K_j = Coeficiente de partición del componente j .

K_i = Coeficiente de partición del componente i .

- Diagramas de fase (dos fases). Los diagramas de fase de triángulo equilátero se usan comúnmente en el sistema ELL para ilustrar el equilibrio ternario por ser muy fáciles de usar. También se utilizan otros tipos de diagramas de triángulos, y el diagrama de

fase no se limita a los diagramas de triángulos. Las coordenadas rectangulares también se utilizan para la representación en un diagrama de fase, como el mostrado en la Figura 14 para las ATPS.

Una de las formas más habituales de recoger los datos de equilibrio en sistemas ternarios son los diagramas triangulares, que equivalen a las curvas de los ATPS. En la Figura 16 se muestra un diagrama triangular equilátero, los vértices del triángulo representan a los compuestos puros, un punto sobre un lado (perímetro del triángulo) correspondería a una mezcla binaria y un punto en el interior del triángulo representaría una mezcla ternaria.

Por consecuencia si se tuvieran datos del sistema la composición de una mezcla puede determinarse por lectura directa en el diagrama, la concentración de los componentes en el diagrama se muestra como fracción molar o fracción másica.

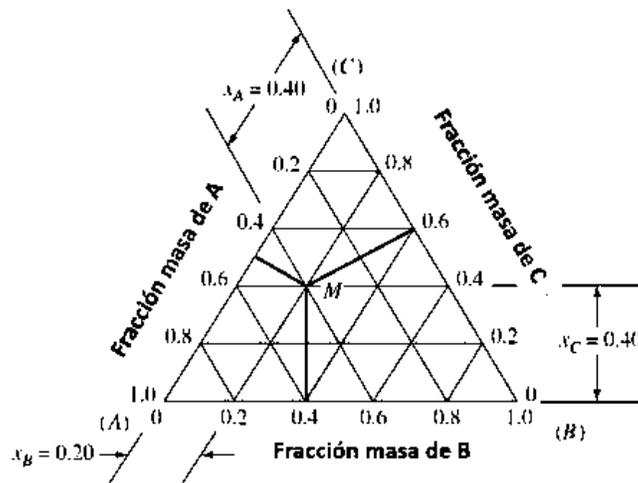


Figura 16.- Diagrama ternario triangular equilátero. [Fuente: Adaptable Ramaswamy et. al. (2013)]

En nuestros sistemas de interés para la ELL los dos disolventes implicados en la alimentación son miscibles entre sí, sin embargo, en presencia de la sal estos dos líquidos se van haciendo inmiscibles dependiendo de la cantidad de sal. Es decir, su mezcla en las proporciones adecuadas puede dar lugar a la formación de dos fases, debido a que la presencia del soluto modifica la solubilidad de un disolvente en otro.

Para representar este comportamiento, y poder conocer si a una determinada mezcla le corresponden una o dos fases, los diagramas triangulares líquido-líquido presentan la denominada curva binodal o de solubilidad, como lo presento en la siguiente Figura 17. En donde una mezcla

representada por un punto situado por encima de la curva binodal estará constituida por una sola fase. Por el contrario, a una mezcla situada por debajo de la curva binodal le corresponden dos fases.

Las dos fases en equilibrio se encuentran ligadas por una recta de reparto. La recta de reparto pasa por el punto mezcla y sus extremos sobre la curva binodal indican la concentración de las dos fases en equilibrio.

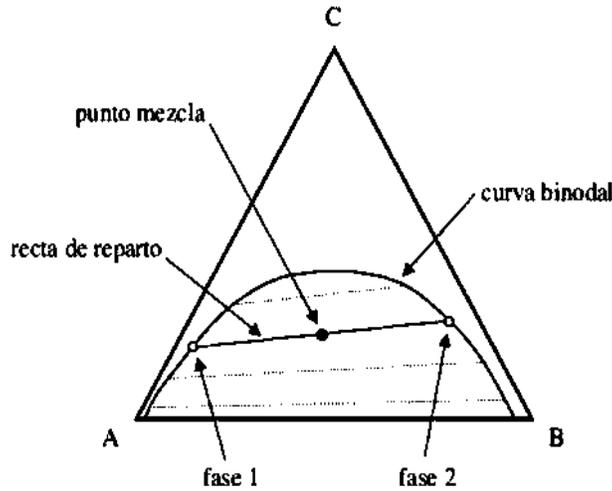


Figura 17.- Líneas que contiene un diagrama ternario cuando hay equilibrio de fases. [Fuente: Adaptable Ramaswamy et al (2013)]

Las operaciones de extracción pueden calcularse sobre un diagrama ternario, si se cuenta con un diagrama ternario: Sea una corriente de alimentación F, constituida por dos líquidos C y A, (etanol-agua) y una corriente S de soluto B puro, (sal inorgánica). Ambas corrientes pueden situarse en el diagrama ternario tal como se indica en la siguiente Figura 18.

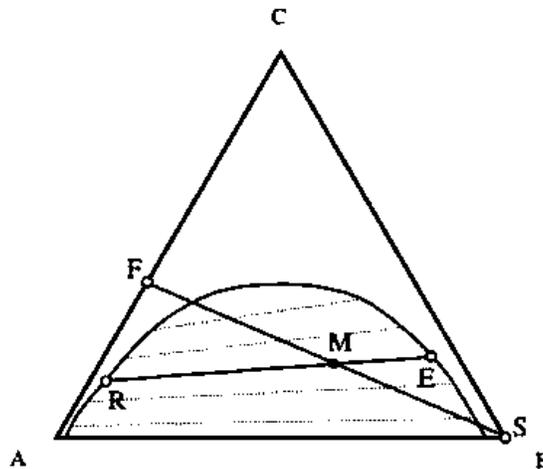


Figura 18.- Balances de materia en los diagramas ternarios. [Fuente: Adaptable Ramaswamy et al (2013)]

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

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

Es habitual que en una sola etapa de extracción no se deseada, por lo que el refinado puede someterse a sucesivas etapas de extracción, si las siguientes etapas de extracción se realizan con soluto puro el procedimiento de cálculo sobre el diagrama ternario es idéntico al descrito tratándose de un proceso en paralelo, Figura 19 (a), si las siguientes etapas se realiza a contracorriente (Figura 19 (b)), que es lo deseado por reducir la cantidad de sal utilizada o aumentar la eficiencia en la recuperación, se utiliza el método Hunter-Nash para determinar el número de etapas a utilizar.

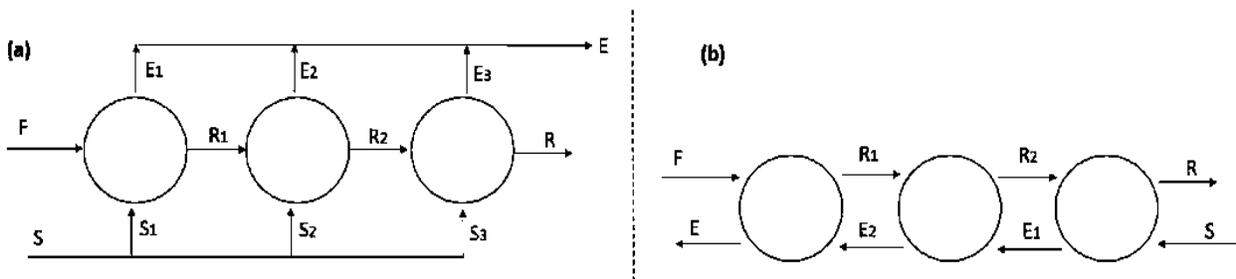


Figura 19.- Extracción líquido-líquido en tres etapas: (a) Flujo en Paralelo (b) Flujo a Contracorriente.

El mayor interés es lograr un proceso de extracción a contracorriente ya que la extracción es más eficiente por aprovechar de mejor manera la sal utilizada, lleva hasta los límites deseados utilizando menos sal y equipos más pequeños. La sal es una mezcla, y esto significaría la capacidad de poder recircular la fase acuosa para poder lograr la extracción, por ejemplo, si en cada etapa se va variando la temperatura para aumentar la solubilidad del agua.

Para operar industrialmente un proceso de LLE se necesita un mejor control de la operación para un sistema a gran escala, la pérdida de solvente durante la operación es un problema importante. Las razones de la pérdida de solvente son la solubilidad, la vaporización, las emulsiones estables, el arrastre de solvente y el muestreo durante el proceso. El equipo es otro factor que conduce a la pérdida de solvente. Una mejor operación con menos pérdida de solvente es más respetuosa con el medio ambiente, especialmente para una operación a gran escala.

2.3.2 Diseños de procesos de ELL

La ELL como unidad de operación industrial tecnológicamente debe estar diseñada para adaptarse a diferentes procesos para la extracción eficiente de diferentes componentes, varios de los diseños utilizados los describe Ramaswamy et. al., (2013) [28]:

- **Extracción estándar.** Esta extracción es el diseño más básico y simple de LLE. El extractante se mezcla con diluyentes en una sola etapa, en múltiples etapas o continuamente en la dirección del flujo a contracorriente (Figura 19(b)). Puede extraer solutos de diluyentes paso a paso, lo que resulta en una extracción casi completa. Los contaminantes son un desafío para este proceso simple, ya que se transfieren al extractante de los diluyentes junto con el soluto. Para evitar productos químicos no deseados, se recomienda que la proporción de K_i / K_j de solventes alcance al menos 20:1, dependiendo de la concentración de soluto y contaminantes en los diluyentes.
- **Extracción de fracciones.** Es una extracción por doble solvente, es una versión de extracción estándar, modificada mediante la adición de una etapa de lavado (Figura 20). Los diluyentes ingresan en el medio del proceso de extracción con solvente, y el solvente de lavado se alimenta al extractor en la dirección de contracorriente.

Específicamente, los extractantes se mezclarán con dos tipos de líquidos secuencialmente. El extractante primero eliminará el soluto de los diluyentes; luego el extractante se mezclará con el solvente de lavado para transferir químicos indeseados al solvente de lavado. La ventaja de la extracción de fracciones, en comparación con la extracción estándar, es la alta recuperación de soluto y la baja cantidad de contaminante transferido durante el proceso. La extracción de fracciones se puede aplicar al sistema con un factor de separación tan bajo como 4. Además, la extracción de fracciones se puede aplicar a varios casos especiales, por ejemplo, reciclando el solvente de lavado después de separar el soluto del extractante.

Algunos componentes en el extractor después de la separación de solutos se reciclan como el disolvente de lavado; Esto se denomina extracción de fracción de disolvente único. Otro enfoque es reciclar el extractante y el disolvente de lavado al mismo tiempo. La etapa final es reutilizar el extractante y el refinado de diluyentes.

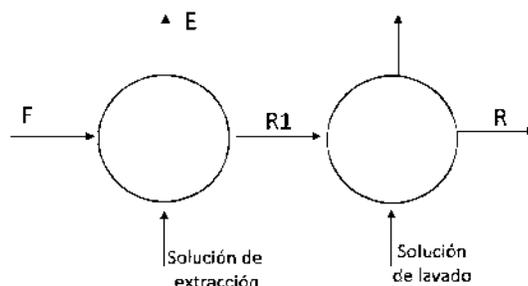


Figura 20: Proceso de ELL Fraccionado.

- **Extracción disociativa.** Generalmente se aplica al soluto químico con ácidos o bases orgánicos débiles en su solución. La solubilidad del soluto con un estado neutro en solvente orgánico es mayor que la de uno con un estado cargado. Un soluto cargado tiene mayor solubilidad en solución acuosa que en solución orgánica. El proceso de extracción se basa en las diferentes solubilidades de los diferentes estados de soluto en diferentes soluciones. El concepto de extracción disociativa se explora en otras separaciones químicas, como la separación de antibióticos por extracción por cambio de pH, lo que significa que un soluto se transfiere de una solución a otra por cambios de pH. Del mismo modo, la estrategia de cambio de temperatura también se utiliza para la extracción de solutos porque la relación de partición cambia con la temperatura.
- **Extracción potenciada por reacción.** Para cambiar la solubilidad de un soluto, se usa un poco de soluto para reaccionar con un agente para obtener una alta solubilidad en un extractor. Con el siguiente paso de LLE, el desarrollo adicional de la etapa de reacción se combina con la separación para simplificar el proceso, y esto se denomina extracción de reacción. En la mayoría de los casos, la reacción extractiva ocurre en presencia de los diluyentes y el extractante. El soluto modificado se obtiene, así como el soluto que se disolvió en extractor. Al mismo tiempo, la baja concentración de soluto en los diluyentes ayuda a la reacción de extracción a modificar la formación de soluto.

- **Procesos de extracción híbridos.** Estos procesos incluyen cualquier combinación de procesos de extracción para mejorar la separación, como extracción-ósmosis inversa. Estas combinaciones se basan en productos específicos, por lo que es difícil describir todas las combinaciones utilizadas industrialmente y en laboratorios.

2.3.3 Equipos para la ELL

Con el objeto de tener el mejor rendimiento el diseño y selección de equipos de ELL debe de cumplir la mayor parte de los siguientes criterios construcción:

- **La alta eficiencia volumétrica:** Esta se logra generalmente con un alto número de etapas teóricas por unidad y, por lo tanto, se requiere menos volumen para la columna extractora.
- **Evitar las impurezas de superficie activa:** es importante para las columnas con una larga vida útil. Las impurezas de superficie activa pueden reducir la capacidad de la columna en más del 20% y la eficiencia en un 60%. La eficiencia de un extractor de disco giratorio se redujo más rápido que la de una columna agitada de diámetro pequeño cuando se agregaron contaminantes traza de superficie activa.
- **La capacidad de producción:** se determina de acuerdo a los productos. Algunos productos necesitan pequeñas operaciones de extracción debido a la baja demanda de rendimiento, mientras que otros necesitan grandes operaciones para hacer que este proceso sea económicamente posible. Es necesario entender la escala de operación que se requiere. Una común estrategia es familiarizarse con el extractor a pequeña escala y luego extraer el producto a gran escala de manera industrial.
- **La flexibilidad y la facilidad de ampliación:** se refieren a la capacidad de seguir con éxito el proceso LLE desde pequeña escala a gran escala. En algunos casos, los investigadores pueden aplicar un extractor a varios procesos LLE; por lo tanto, esta flexibilidad en términos del extractor puede generar ahorros de costos.
- **La tolerancia al ensuciamiento y la facilidad de limpieza:** son características importantes para cualquier equipo industrial. El aspecto del extractor LLE de este proceso es la

preocupación más seria debido al manejo frecuente de esta solución química. La tolerancia para el ensuciamiento permite mantener un largo ciclo de operación. La facilidad de limpieza ahorra tiempo de descanso en el proceso de mantenimiento.

- **La fácil operación:** para el extractor puede simplificar el protocolo de operación y reducir los requisitos del operador. Este tipo de operación se puede transferir más fácilmente a otra planta o planta nueva y también facilita la resolución de problemas durante los años de operación.
- **La disponibilidad del extractor:** Si el distribuidor local de extractores puede proporcionar instrucciones oportunas, mantenimiento y un servicio de resolución de problemas, esto mostrará ventajas durante el funcionamiento a largo plazo del extractor.

Los equipos de ELL se clasifican en cuatro grupos:

1.- Mezclador-Decantador:

Las dos fases líquidas se mezclan primero en un recipiente y luego se separan en un segundo recipiente mediante sedimentación inducida por la gravedad (Figura 21). Cualquier número de unidades mezclador-decantador puede conectarse entre sí para formar una cascada de contracorriente de múltiples etapas. Sin embargo, el espacio en el piso puede ser un factor importante. Durante la mezcla, uno de los líquidos se dispersa en forma de pequeñas gotas en el otro líquido. La fase dispersa puede ser la fase más pesada o la más ligera.

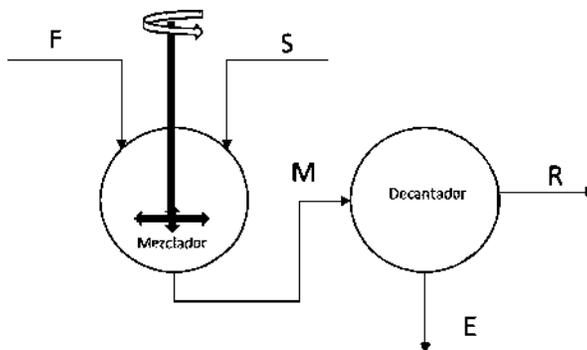


Figura 21. Proceso de ELL utilizando un mezclador-decantador.

Las ventajas de este equipo es el buen contacto, maneja alta viscosidad y tensión interfacial, manejar relaciones de reflujo amplio, espacio libre bajo, alta eficiencia de etapa, muchas etapas disponibles y escalado confiable. Las desventajas son el gran atraco, altos costos de energía, alta inversión, gran espacio de piso, se puede requerir bombeo entre etapas.

2.- La columna de extracción estática:

Es un extractor sin ningún mecanismo de agitación, los dos líquidos se mezclan y se separan en la columna después de transferir los solutos. Los disolventes líquidos se mueven a la columna produciéndose la extracción, se separan debido a sus diferentes densidades. Se tienen tres tipos de columnas de extracción estática, Figura 22. Primero, la columna de rociado es el extractor básico sin ninguna instalación en la columna. A continuación, la columna empaquetada se llena con metal, plástico o materiales cerámicos para mejorar la eficiencia de separación. Por último, la columna de placa de tamiz dispersa el solvente en pequeñas gotas utilizando una placa con agujeros. La dispersión del disolvente mejora la transferencia de masa y la interacción superficial.

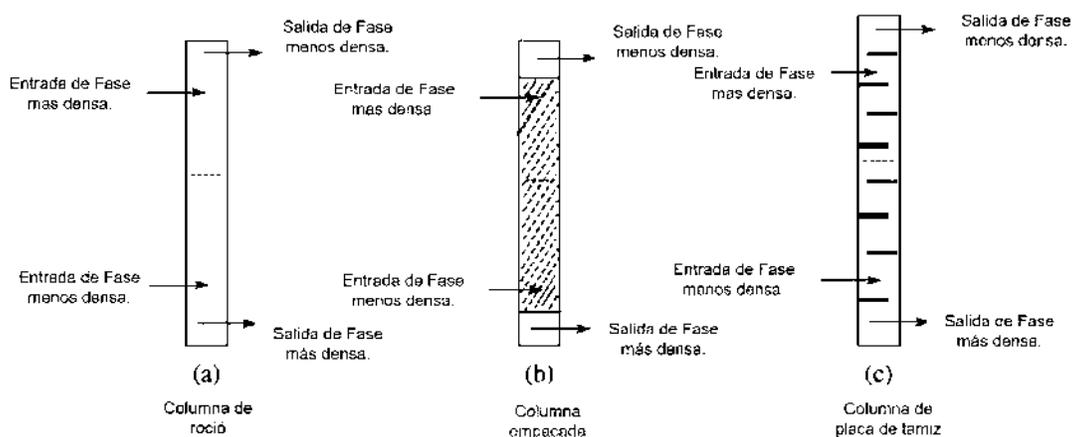


Figura 22. Columnas de ELL estáticas: (a) C. de roció (b) C. empaçada (c) C. de placa de tamiz. [Fuente: Adaptable Ramaswamy et. al., (2013)]

La ventaja de estos equipos es el bajo costo inicial, bajo costo de operación, construcción simple, alto rendimiento excepto por la pequeña diferencia de densidad. Las desventajas es que no se puede manejar una alta relación de flujo, alto espacio para la cabeza, baja eficiencia de etapas, difícil escalado.

3.- Columnas agitadas:

Estas permiten controlar la eficiencia de LLE. En la Figura 23 se ilustran tres tipos de columnas agitadas principales: la columna del impulsor giratorio, la columna de la placa de reciprocidad y la columna del disco giratorio.

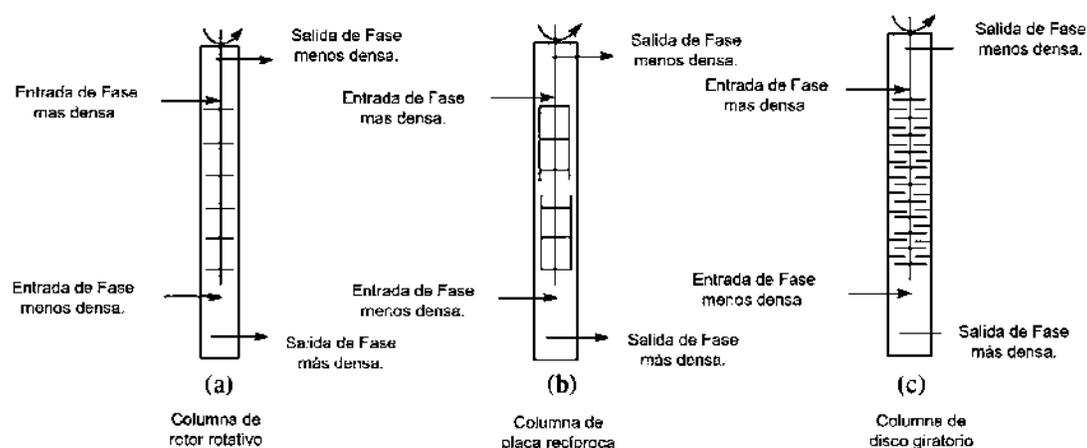


Figura 23. Columnas de ELL con agitación: (a) Rotor rotativo (b) Placa recíproca (c) Disco giratorio. [Fuente: Adaptable Ramaswamy et. al., (2013)]

La ventaja de estas columnas es la buena dispersión, costos razonables, muchas etapas disponibles y relativamente fácil escalado, las desventajas son el rendimiento limitado con poca diferencia de densidad, no se pueden manejar sistemas emulsionantes, no se puede manejar una alta relación de flujo.

4.- El extractor centrífugo

Es un diseño avanzado para separar el extracto de los diluyentes usando una centrífuga rápida. La Figura 24 muestra la estructura básica de un extractor centrífugo. Un rotor hueco se gira dentro de la columna. Las fases ligera y pesada están separadas por el rotor centrífugo. Estas fases se agotan a medida que se alimenta la fase mixta. Con el desarrollo del equipo LLE, son posibles muchos derivados comerciales.

Este equipo maneja diferencia de baja densidad entre fases, bajo volumen de retención, tiempo de espera corto, bajos requisitos de espacio, pequeño inventario de solvente y evita la emulsificación, la desventaja son los altos costos iniciales, costos operativos y costos de mantenimiento.

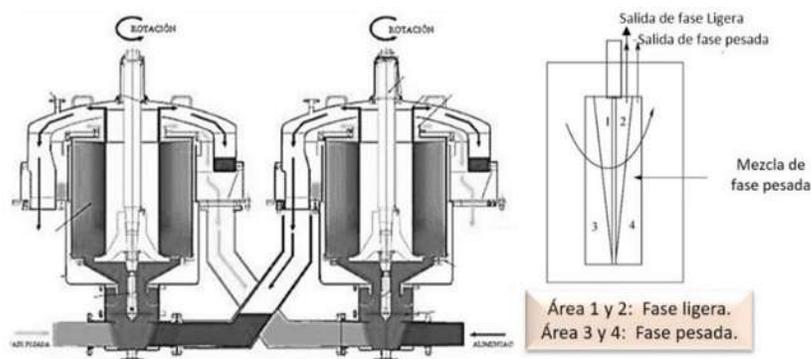


Figura 24. Diagrama de ELL Centrifugo. [Fuente: Adaptable Ramaswamy et. al., (2013)]

La ELL se encuentra en muchas industrias, como en la refinación petroquímica, la producción farmacéutica, la industria alimentaria, los metales y la producción de ácido, también se ha aplicado en nuevas áreas, como la biotecnología, la agricultura y el tratamiento de aguas residuales. La aplicación en la biorrefinería también es un área importante, muchos estudios están disponibles para la separación de bioproductos, presentando condiciones operativas moderadas y el proceso es fácil de controlar, lo que es especialmente adecuado para el proceso de biorrefinería con conversión mediante microorganismos.

2.4 Técnicas de Caracterización de fases

La caracterización de los ATPS es muy importante en lo que respecta a la determinación de la curva binodal y las líneas de unión que comprenden las propiedades más importantes del sistema, como la composición de la fase y la relación de masa de la fase superior e inferior [29].

El diseño de ATPS implica la selección correcta de parámetros como los productos químicos de formación de fase, pH, TLL, V_R , para el producto o productos en particular que se están recuperando [18]. Las interacciones mixtas de estos parámetros sobre las características fisicoquímicas de los productos que se fraccionan causarán que las moléculas de interés se dividan en cualquiera de las fases, ya sea por concentración o por separación del resto de los contaminantes en las mezclas [30].

En la mayoría de los casos, la selección adecuada de los parámetros de diseño del sistema requiere una experimentación exhaustiva de todas estas variables, ya que, hasta la fecha, los modelos no pueden predecir el comportamiento de los solutos en ATPS [31]. Esto es particularmente importante porque, al ser una operación de recuperación primaria, los ATPS suelen

participar en la separación de un conjunto particular de productos de corrientes que contienen mezclas de contaminantes que deben eliminarse [18].

Por consecuencia el diseño de ingeniería de una separación bifásica debe ser óptimo, y al hacerlo, los ATPS debe caracterizarse y entenderse completamente desde un punto de vista operacional y de las interacciones fisicoquímicas que lo afectan.

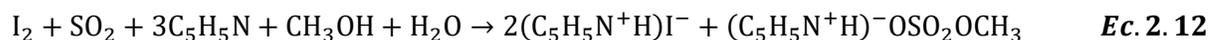


Figura. 25 Técnicas para el análisis de las fases de los ATPS

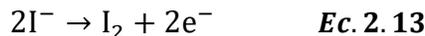
A continuación, se explican las técnicas utilizadas en este proyecto para caracterizar las fases.

2.4.1 Tritación de agua en el equipo Kart Fischer

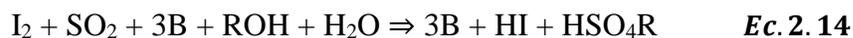
Este equipo realiza una titulación a través de la oxidación del SO_2 mediante yodo en presencia de agua, mide la cantidad de yodo consumido como resultado de la reacción con el agua, con lo que determina la cantidad de agua contenida en la muestra. La determinación volumétrica sigue la reacción cuantitativa 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:



El SO_2 y el Iodo se disuelven generalmente en piridina y metanol. 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. El contenido de agua en una muestra puede ser determinado midiendo la cantidad de electricidad que se requiere para la producción de iodo durante la titulación.



Como se muestra en la *Ec. 2.12* el método Karl Fischer utiliza el reactivo Karl Fischer, que reacciona cuantitativamente y selectivamente con agua, para medir el contenido de humedad. El reactivo Karl Fischer consiste en I_2 , SO_2 , una base (**B**) y un solvente (ROH). Un alcohol típico como solvente que se utiliza es el metanol y la base común es la piridina.



El solvente deshidratante adecuado para la muestra se coloca en un matraz. Se realiza un acondicionamiento para eliminar toda la humedad del disolvente. Luego se agrega la muestra. El contenido de humedad de la muestra se determina a partir del volumen de titulación (ml). El punto final se detecta utilizando el método de voltaje de polarización de corriente constante. La Figura 26 muestra los componentes del sistema de titulación volumétrica automático típico disponible comercialmente.

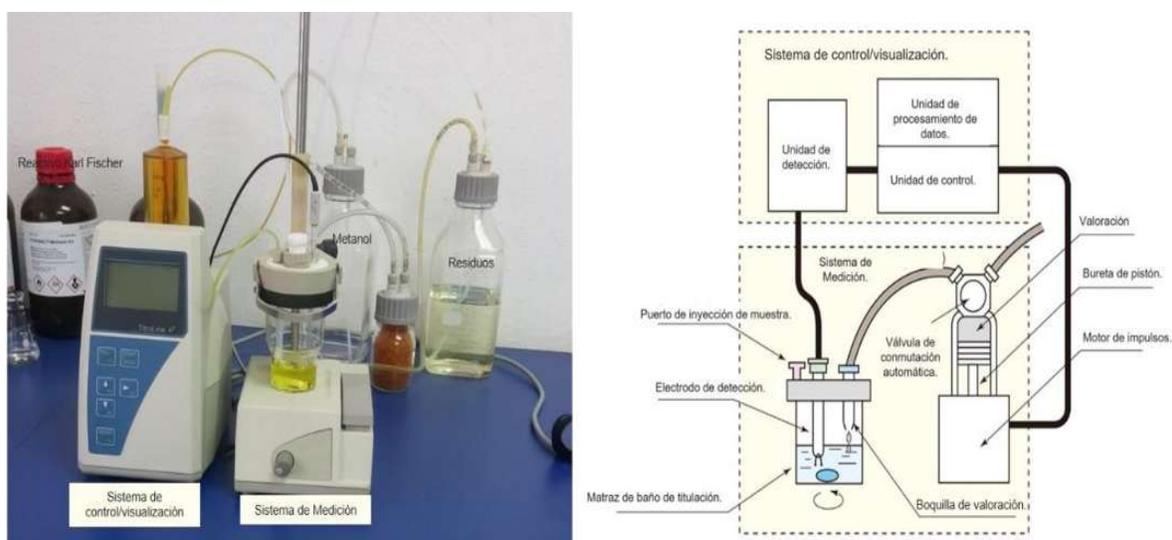


Fig. 16 Equipo del Tritador Karl Fischer y su esquema general. [Fuente:Adaptable AQUAMICRON]

El ánodo cuantifica la cantidad de I_2 debido a la corriente que pasa a través del circuito eléctrico. La reacción neta es la oxidación de SO_2 por I_2 . Se consume una mol de I_2 por cada mol de H_2O . En otras palabras, se consumen 2 moles de electrones por mol de agua.

El punto final es detectado más comúnmente por un método bipotentiométrico. El circuito detector mantiene una corriente constante entre los dos electrodos detectores durante la titulación. Antes del punto de equivalencia, la solución contiene I^- , pero poca I_2 . En el punto de equivalencia, aparece un exceso de I_2 y una caída brusca de voltaje marca el punto final. La cantidad de carga

necesaria para generar I_2 y alcanzar el punto final se puede usar para calcular la cantidad de agua en la muestra original.

2.4.2 Medición de la sal por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).

Esta técnica permite determinar la cantidad de sal contenida en una muestra a través de la medición de la absorbancia. En este equipo los electrones de átomos se atomizan promoviéndolos a orbitales energéticos más altos por un instante, mediante la absorción de una cantidad de energía, esta cantidad de energía pertenece específicamente a una transmisión de electrones en un elemento particular, sabiendo que cada longitud de onda corresponde a un solo elemento, la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida y que la cantidad restante se puede medir, podemos, a través de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

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 absorbedores.

En los EAA se requiere de una fente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito, un nebulizador que aspiración de la muestra líquida y forma pequeñas gotas para una atomización más eficiente, un quemador en el cual por combustión se favorece la formación de átomos a partir de los componentes en solución, un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés de todas las demás radiaciones que entran ha dicho sistema, un detector que es capaz de transformar las señales de intensidad de radiación electromagnéticas en señales eléctricas, un amplificador de señal eléctrica y por último se requiere de un sistema de lectura en la cual la señal de intensidad de corriente se convierte en señal entendible.

Descripción de la técnica de EAA:

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 y pasa a un amplificador y a un sistema de lectura, el equipo se muestra en la Figura 14.

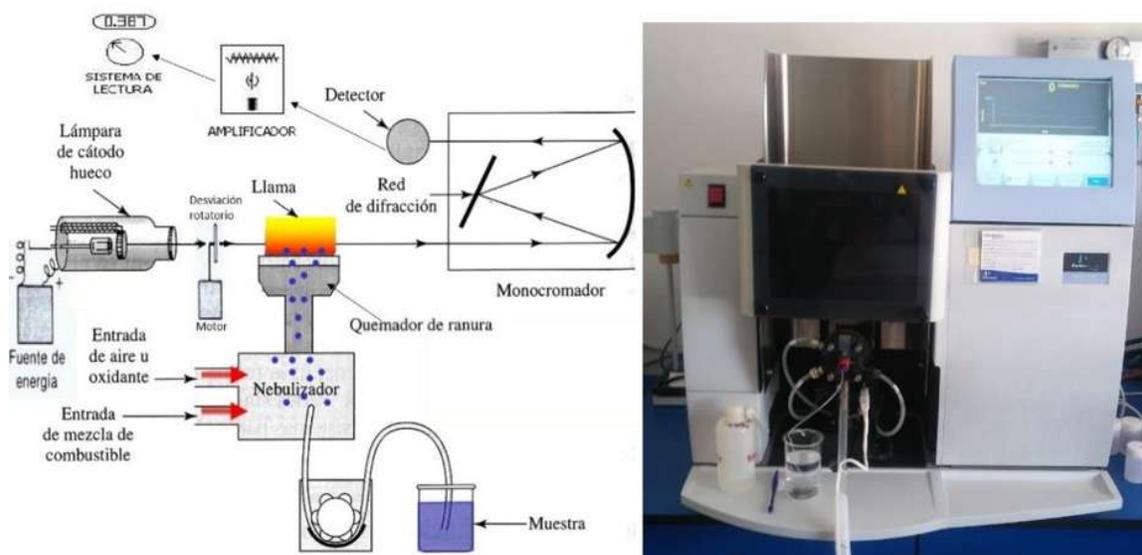


Fig. 27 Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica.[Fuente: adaptable Skoog et al (2001)]

CAPITULO 3. METODOLOGÍA.

3.1 Método Cuantitativo

Por metodología utilizada se entienden tres aspectos: la generación de datos experimentales, la determinación de la eficiencia en la separación y la simulación del proceso de extracción con la que se demuestre que el proceso mediante ATPS es técnicamente posible.

En este sentido, en primer lugar, la metodología consistió en una selección de las sales inorgánicas, donde se examinaron los datos de solubilidad y propiedades físicas similares a las sales que permiten la formación de ATPS, para determinar las sales que interesan obtener sus datos de equilibrio. De esta manera se analizaron los modelos termodinámicos que permiten predecir el ELL y por tanto permitirá una buena regresión de los datos experimentales.

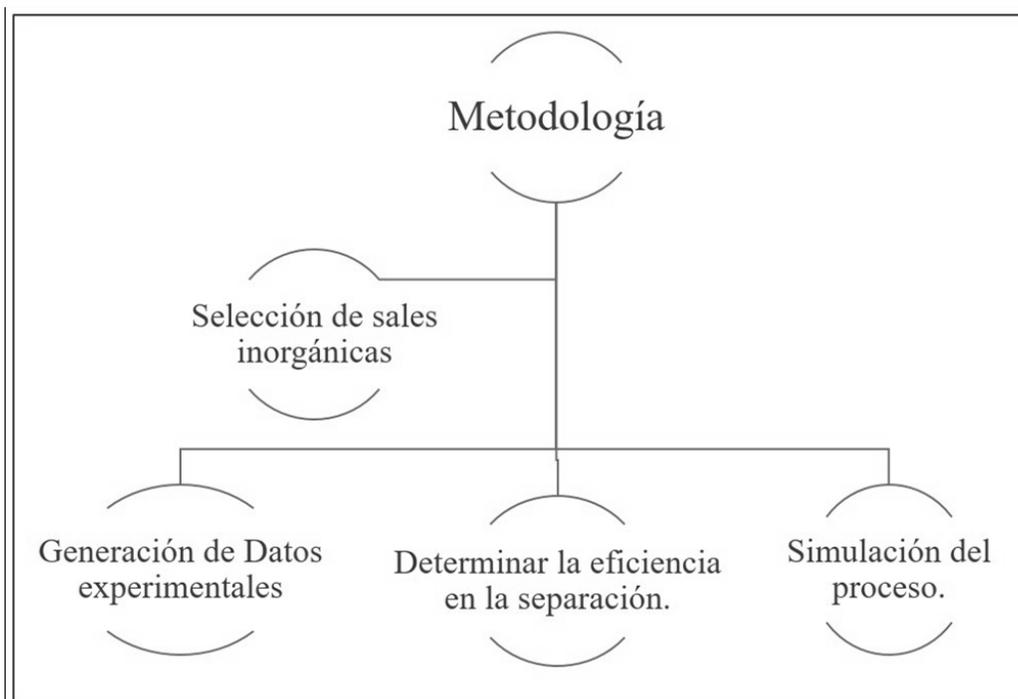


Figura 28. Diagrama de metodología realizada

En segundo lugar, por metodología práctica utilizada de investigación o método cuantitativo fue el proponer y hacer los experimentos del laboratorio para generar los datos de ELL en diagramas ternarios, probar los modelos termodinámicos para ver el ajuste que estos tenían en relación a los datos obtenidos, mediante el método de regresión usado en Aspen plus.

En tercer lugar, se realizó una simulación en Aspen plus de la propuesta de separación utilizando los ATPS como etapa de recuperación y purificación del bioproducto, con lo que se determina la eficiencia en la separación, y con esto determinar si el proceso pensado es técnicamente posible.

3.2 Reactivos y Equipos.

Los reactivos utilizados para realizar los experimentos fueron grado analítico y son los siguientes:

- Sulfato de potasio (K_2SO_4), marca J.T Baker.
- Sulfato de sodio (Na_2SO_4), marca Golden Bell.
- Fosfato biácido de sodio (NaH_2PO_4), marca J.T Meyer
- Fluoruro de potasio (KF), marca Meyer.
- Fosfato ácido de potasio (K_2HPO_4), marca J.T Baker.
- Trifosfato de potasio (K_3PO_4), marca J.T Baker.
- Fosfato biácido de potasio (KH_2PO_4), marca Golden Bell.
- Etanol (99.9%), marca J.T Baker.
- Butanol (99.9%), marca J.T Baker.
- Agua bidestilada en un EASYpure®.

El equipo y la instrumentación utilizado para realizar los experimentos fueron los siguientes:

- Baño maría con agitación.
- Karl Fischer. TitroLineKF SCHOTT.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, perkinElmer preciselg AAnalyst 200.
- Balanza Analítica, Sartorius.

3.3 Procedimiento para generar datos experimentales

Las pruebas se realizaron por triplicado, así como también cada prueba se analizó por duplicado, con objeto de reducir el porcentaje de error y los resultados sean más confiables. El procedimiento consistió en mezclar soluciones de Bioproducto (Etanol/Butanol) + Agua + Sal Inorgánica, manteniendo la cantidad de bioproducto constante y variando la fracción masa de la sal. Las disoluciones se mezclaron manteniendo agitación de 150 rpm en baño maría a 25°C por

2 horas. Después se coloca la solución en Decantadores por 24 horas, manteniendo la temperatura de 25 °C.

Una vez teniendo los ATPS las fases se separaron y se realizó la cuantificación de los componentes en cada fase. Se utilizó la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) para cuantificar cuánta sal tiene cada fase y la titulación por Tritación Karl Fischer (TKF) para determinar la cantidad de agua presente en cada muestra.

Se realiza un promedio a cada análisis de cada prueba y se reportaron los datos obtenidos en el simulador Aspen plus con lo que se construyeron los diagramas de equilibrio ternario.

3.4 Procedimiento para la reproducción de los ATPS en Aspen plus.

Como se explicó en el marco teórico el cálculo del ELL es muy sensible a los modelos termodinámicos utilizados, los valores de los coeficientes de actividad y su precisión en todo el rango de concentración, las pequeñas diferencias en los valores del coeficiente de actividad pueden tener solo un pequeño efecto en el VLE predicho, pero dar lugar a un gran cambio en el LLE calculado.

Además, el uso de diferentes modelos de coeficientes de actividad puede dar lugar a predicciones ELL bastante diferentes o erróneas, más aún si utilizamos sales inorgánicas en estos sistemas ternarios, por lo que se opta por realizar una regresión en el simulador para ajustar los datos experimentales, sin embargo, puede haber algunas inconsistencias cualitativas y cuantitativas al correlacionar los datos de ELL.

Para hacer la regresión de los datos de ELL en Aspen plus el punto de partida es agregar los datos a una base de datos, posteriormente se elige el modelo termodinámico a correlacionar, los modelos apropiados para este proceso de separación son los modelos de coeficientes de actividad **Non-random two-liquid** (NRTL) y **Universal quasichemical** (UNIQUAC); así como también se selecciona un modelo de cada tipo de modelos para confirmar la teoría.

El modelo elegido para cada sistema será aquel que mejor se ajuste a los datos experimentales, una vez obtenido los parámetros de interacción binaria de los métodos termodinámicos, de la regresión realizada, se continúa el análisis de la columna de extracción, determinando el número de etapas y la cantidad de sal necesaria para el proceso de separación.

Por ultimo se propone un esquema de recuperación de la sal a través de un salino el cual opere a condiciones ambientes, este método se pensó por no necesitar costos energéticos.

De la revisión de los modelos termodinámicos a utilizar se tiene que revisar las presiones, temperaturas y el tipo de compuestos y procesos con que se trabaje. Para el análisis los MT se clasifican en cuatro grupos: Ecuaciones de estados (EOS), Modelos de Coeficientes de actividad (LACM), Modelos predictivos (MP) y Correlaciones especiales para sistemas específicos (CESE).

Las propiedades físicas y termodinámicas para fluidos puros y de mezclas están regidas por fuerzas intermoleculares, cuando mayores son estas fuerzas más alejado se esta del comportamiento ideal y es más difícil modelar el sistema, para modelar moléculas apolares es relativamente fácil porque solo intervienen fuerzas físicas de atracción y repulsión entre las moléculas, para estos sistemas las EOS son las más apropiadas.

Para molecular polares, como el agua y los bioproductos, aparecen además enlaces de hidrogeno, fuerzas químicas, que pueden ser bastante fuertes y llevar a comportamientos no ideales, como en la formación de azeótropos y separación de fases, aquí los LACM son más apropiados para fases liquidas.

Tabla 5. Cuestiones que aplican para que los MT sean seleccionados

MT	COMPUESTOS (POLARES)	CONDICIONES (1 Atm. 25 C)	ELL	NO ELECTROLITO	INTERACCIÓN DE PARÁMETROS
EOS	NO	SI	NO	SR-POLAR	SR-POLAR
LACM	SI	SI	NRTL, UNIQUAC	Si	NRTL, UNIQUC, WILSON
MP	SI	SI	UNIFAC	SRK-POLAR	NO
CESE	NO	SI	NO	NO	NO

CAPITULO 4. RESULTADOS.

4.1 Diagramas de equilibrio ternario (DET).

Sobre la base de esta búsqueda se identificaron que las sales de interés para obtener datos de ELL en el laboratorio son las siguientes: NaF, KF, Na₂SO₄, K₂SO₄, K₃PO₄, K₂HPO₄, NaH₂PO₄. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 5, también se graficaron para su mejor visualización, Figura 29 a la 38.

Tabla 6. Datos de ELL de las sales estudiadas, en fracción masa, a 25°C.

Fase Orgánica		Fase Acuosa		Fase Orgánica		Fase Acuosa	
KF	ETANOL	KF	ETANOL	K ₂ HPO ₄	BUTANOL	K ₂ HPO ₄	BUTANOL
0.1312	0.2580	0.1390	0.2330	0.0005	0.8477	0.0645	0.1639
0.0472	0.5102	0.1976	0.1757	0.0005	0.8628	0.1305	0.1411
0.0205	0.7438	0.3146	0.0664	0.0005	0.8815	0.2000	0.1366
0.0095	0.8452	0.4001	0.0224	0.0004	0.8855	0.2612	0.1096
0.0071	0.8990	0.4632	0.0178	0.0004	0.9067	0.3778	0.0874
0.0035	0.9592	0.4879	0.0165	0.0004	0.9272	0.4688	0.0618
0.0010	0.9762	0.4987	0.0159	0.0004	0.9510	0.5500	0.0444
K ₂ HPO ₄	ETANOL	K ₂ HPO ₄	ETANOL	0.0004	0.9823	0.5950	0.0208
0.0000	0.9062	0.6919	0.0007	NaH ₂ PO ₄	BUTANOL	NaH ₂ PO ₄	BUTANOL
0.0000	0.8800	0.6627	0.0031	0.0125	0.8433	0.0806	0.1356
0.0002	0.8374	0.6194	0.0052	0.0126	0.8654	0.1363	0.0976
0.0003	0.8184	0.5672	0.0050	0.0118	0.8679	0.2352	0.0715
0.0008	0.7766	0.5552	0.0005	0.0092	0.8750	0.2969	0.0484
NaH ₂ PO ₄	ETANOL	NaH ₂ PO ₄	ETANOL	0.0057	0.8901	0.3754	0.0268
0.0005	0.7117	0.5306	0.0085	0.0049	0.9018	0.4347	0.0244
0.0025	0.6782	0.5067	0.0195	0.0015	0.9200	0.4902	0.0162
0.0039	0.6499	0.4799	0.0215	K ₃ PO ₄	BUTANOL	K ₃ PO ₄	BUTANOL
0.0070	0.6011	0.4404	0.0280	0.0211	0.7892	0.0749	0.1064
K ₃ PO ₄	ETANOL	K ₃ PO ₄	ETANOL	0.0174	0.8336	0.1252	0.0956
0.0062	0.5831	0.3658	0.0121	0.0167	0.8566	0.1938	0.0919
0.0058	0.6445	0.4558	0.0121	0.0138	0.8773	0.2527	0.0752
0.0028	0.7219	0.4944	0.0120	0.0126	0.8956	0.3062	0.0623
0.0015	0.8087	0.5226	0.0055	0.0073	0.9331	0.3872	0.0462
0.0008	0.9188	0.5392	0.0026	0.0038	0.9632	0.4723	0.0222
				NaF	BUTANOL	NaF	BUTANOL
Na ₂ SO ₄	BUTANOL	Na ₂ SO ₄	BUTANOL	0.0025	0.8252	0.0075	0.0105
0.0039	0.8616	0.0683	0.0575	0.0015	0.8355	0.0098	0.0101
0.0018	0.8752	0.0980	0.0556	0.0013	0.8435	0.0137	0.0100
0.0006	0.9113	0.1428	0.0533	0.0009	0.8554	0.0186	0.0245
0.0003	0.9535	0.1705	0.0524	0.0004	0.8603	0.0246	0.0248
0.0000	0.9695	0.2758	0.0513	0.0003	0.8619	0.0288	0.0257
				0.0002	0.9277	0.0312	0.0330

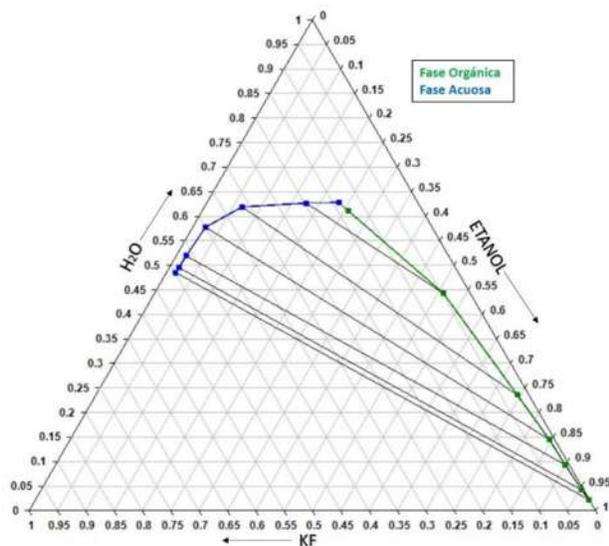


Figura 2. DET: sistema KF + Etanol+ Agua

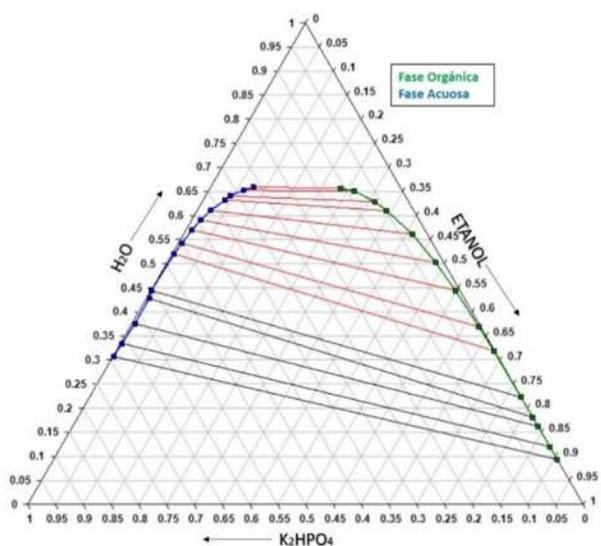


Figura 30. DET: sistema K₂HPO₄ + Etanol + Agua.

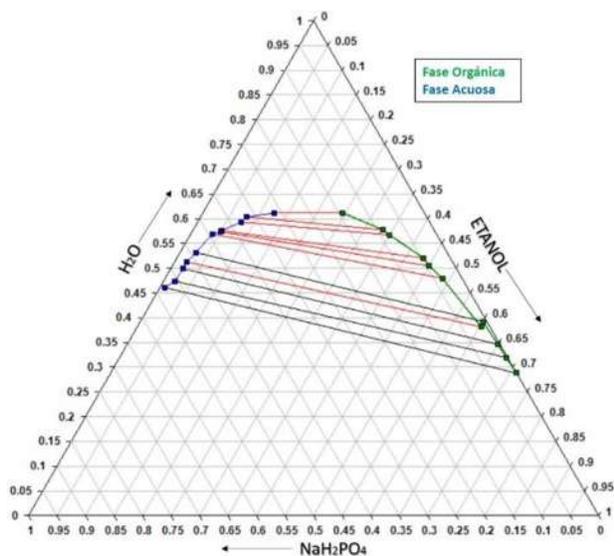


Figura 31. DET: sistema NaH₂PO₄ + Etanol + Agua.

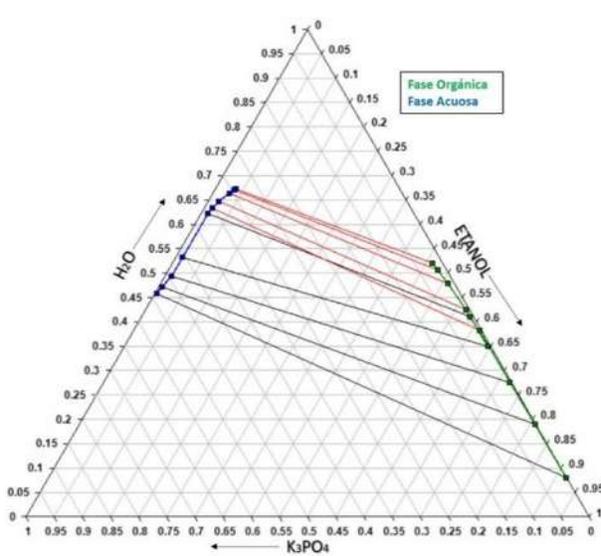


Figura 32 DET: sistema K₃PO₄ + Etanol + Agua.

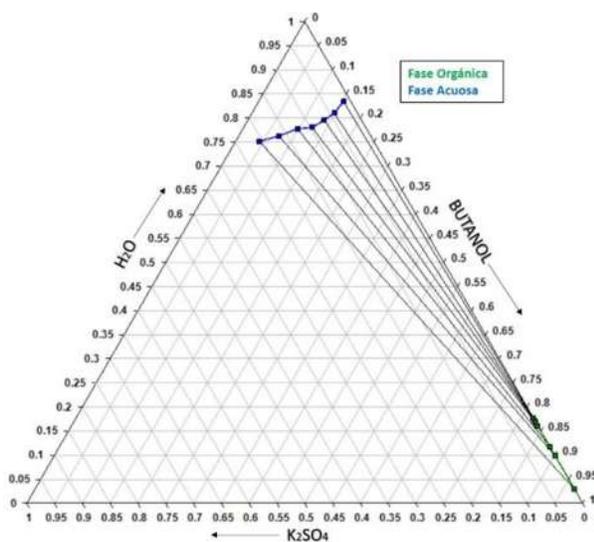


Figura 3. DET: sistema K_2SO_4 + Butanol+ Agua

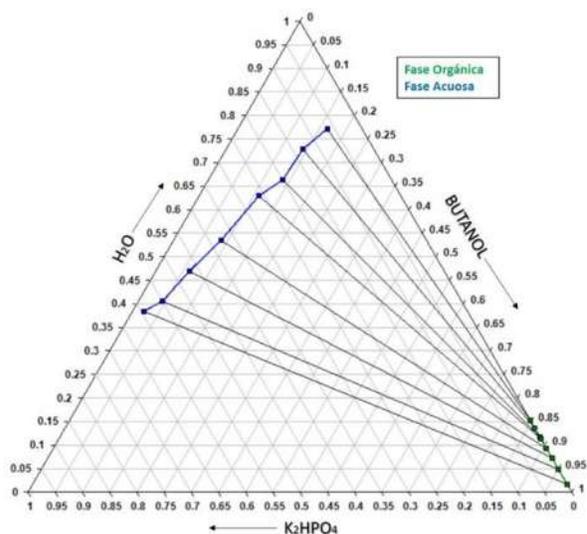


Fig. 4 DET: sistema K_2HPO_4 + Butanol+ Agua

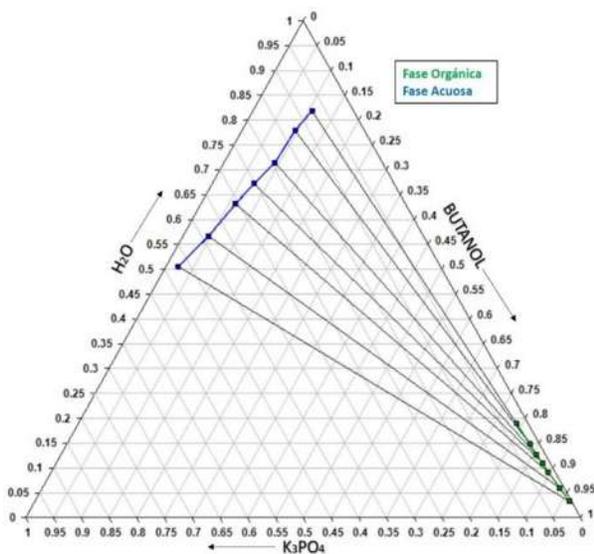


Figura 5. DET: sistema K_3PO_4 + Butanol+ Agua.

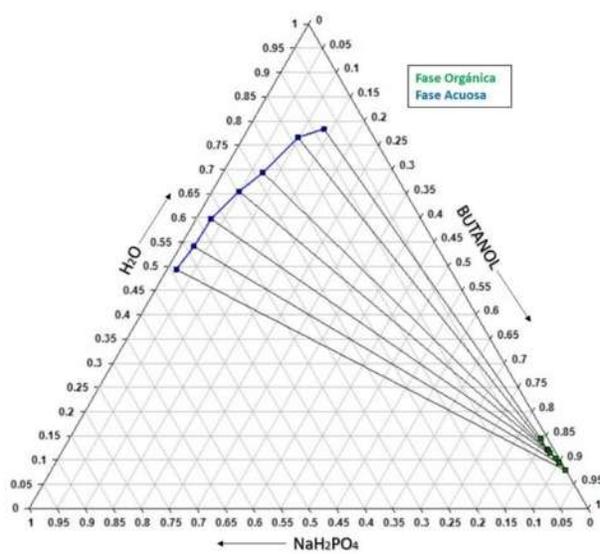


Figura 6. DET: sistema NaH_2PO_4 + Butanol+ Agua.

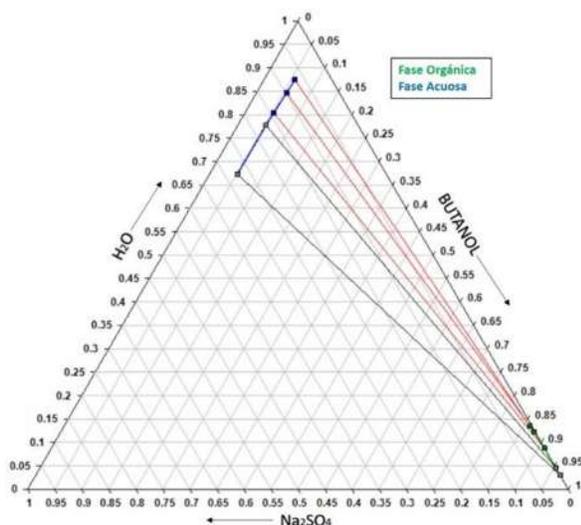


Figura 7. DET: sistema Na_2SO_4 + Butanol+ Agua.

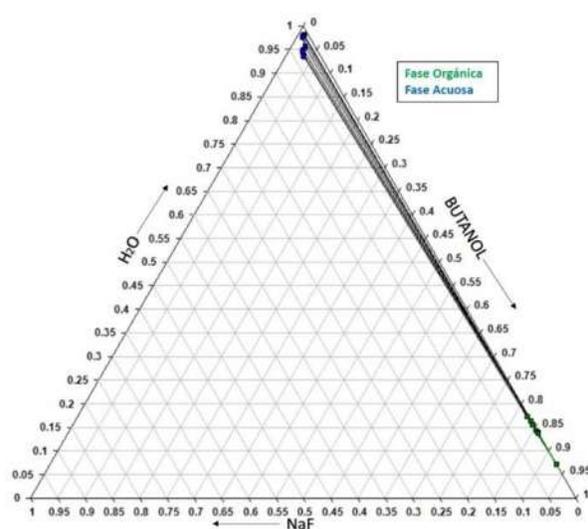


Figura 8. DET: sistema NaF + Butanol+ Agua

De los gráficos, todo en fracción masa, tenemos que decir que las líneas de reparto que se reportan en color rojas son datos ya reportados por otros autores, (sistema $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ + etanol + agua [32], K_3PO_4 + etanol + agua [33]), y las líneas de reparto de color negras son los que se obtuvieron en el laboratorio, así como también, que la parte de la línea binodal de color verde representarían la fase orgánica y la azul a la fase acuosa.

Para los dos bioproductos estudiados, etanol y butanol, todas las sales muestran un buen efecto en el ELL, pues la curva binodal se pega a las líneas binarias, en ambas fases, sin embargo, para el caso del etanol la sal que logra una pureza más alta, operando a 25°C , es el KF, logrando una concentración de etanol del 97%, la cual además logra pasar el punto azeotrópico, 95.6%, lo que hace que este proceso sea más atractivo que la destilación, para el caso del butanol la sal de K_2HPO_4 logra una pureza del 98%, operando a 25°C . Así pues, se necesita determinar el grado de recuperación en la separación de cada sistema.

4.1.1 Balance de masa en una etapa en los DET.

De los DET para cada ATPS obtenidos interesa mucho el grado de separación del bioproducto, así como el efecto que tiene en el ELL, ya que esto nos permite determinar la pureza más alta de alcanzar del bioproducto en cada sistema y el porcentaje de recuperación del bioproducto que se logra.

También nos da una idea de la cantidad de sal que se necesitaría emplear para conseguir el mismo grado de separación, y esto es útil para la selección preliminar de la sal a utilizar en el proceso de separación.

Realizando un balance de masa en una sola etapa con el grado de pureza máximo que se puede lograr con cada sal para cada bioproducto, a 25 °C, se puede determinar el grado de recuperación y la cantidad de sal utilizada para poder realizar la separación.

Para el caso de los sistemas etanol-agua-sal tenemos el siguiente analisis:

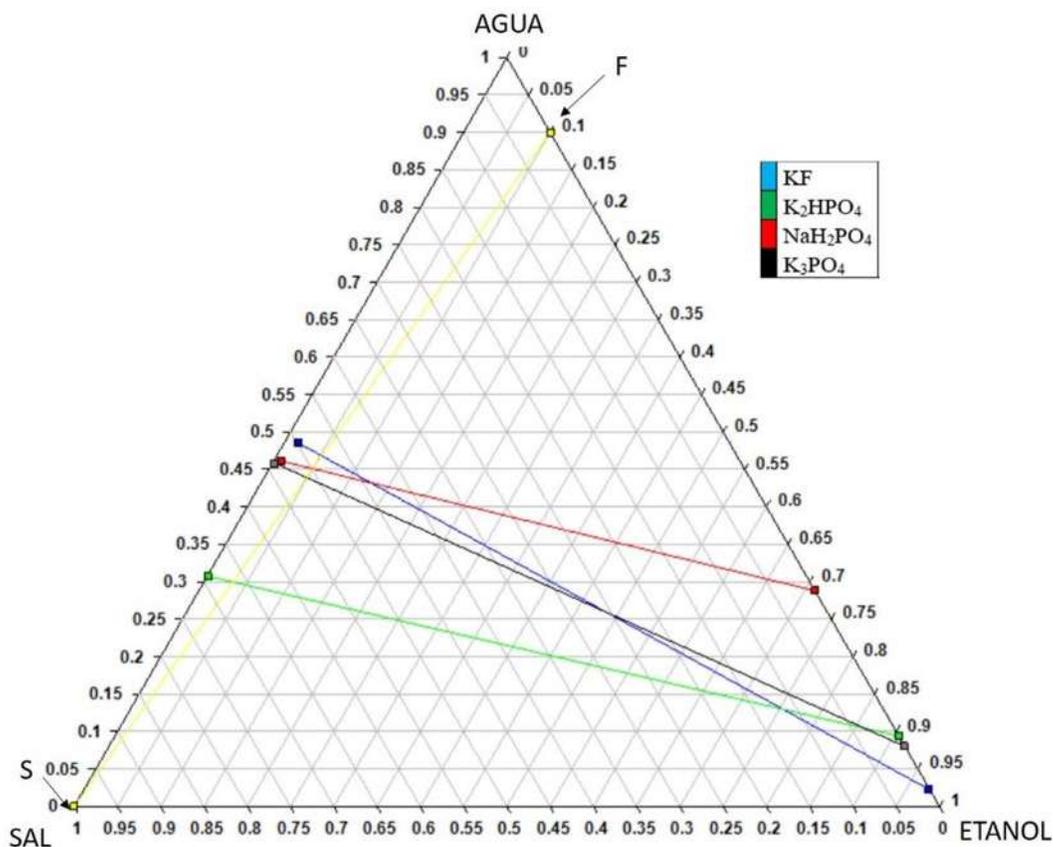


Figura 39. Esquema de la separación para el etanol usando varias sales, (Tabla 6), Balance de masa F+S.

Tabla 7. Balance de masa en una etapa, para cada sal en el sistema Etanol-agua. X=Fracción másica, a 25°C.

Sal	Fase Orgánica		Fase Acuosa		Punto de mezcla X _{Etanol}	F = 100 Kg (X _{Agua} = 0.9 X _{Etanol} = 0.1)			
	X _{Sal}	X _{Etanol}	X _{Sal}	X _{Etanol}		S (Kg)	M (Kg)	E (Kg)	R (Kg)
KF	0.0010	0.9762	0.4987	0.0159	0.052	92.30	192.30	185.07	7.23
K ₂ HPO ₄	0.0000	0.9062	0.6919	0.0007	0.033	200.29	300.29	289.48	10.81
NaH ₂ PO ₄	0.0005	0.7117	0.5306	0.0085	0.050	99.70	199.70	187.90	11.81
K ₃ PO ₄	0.0008	0.9188	0.5392	0.0026	0.049	104.94	204.94	194.61	10.33

Tabla 8. Por ciento de recuperación y pureza del etanol alcanzado en una etapa con cada sal. (Relaciones másicas, a 25 °C).

Etanol-Agua	%Recuperación	%Pureza
KF	70.57	97.62
K ₂ HPO ₄	97.97	90.62
NaH ₂ PO ₄	84.03	71.17
K ₃ PO ₄	94.94	91.88

Para el caso del butanol tenemos el siguiente analisis:

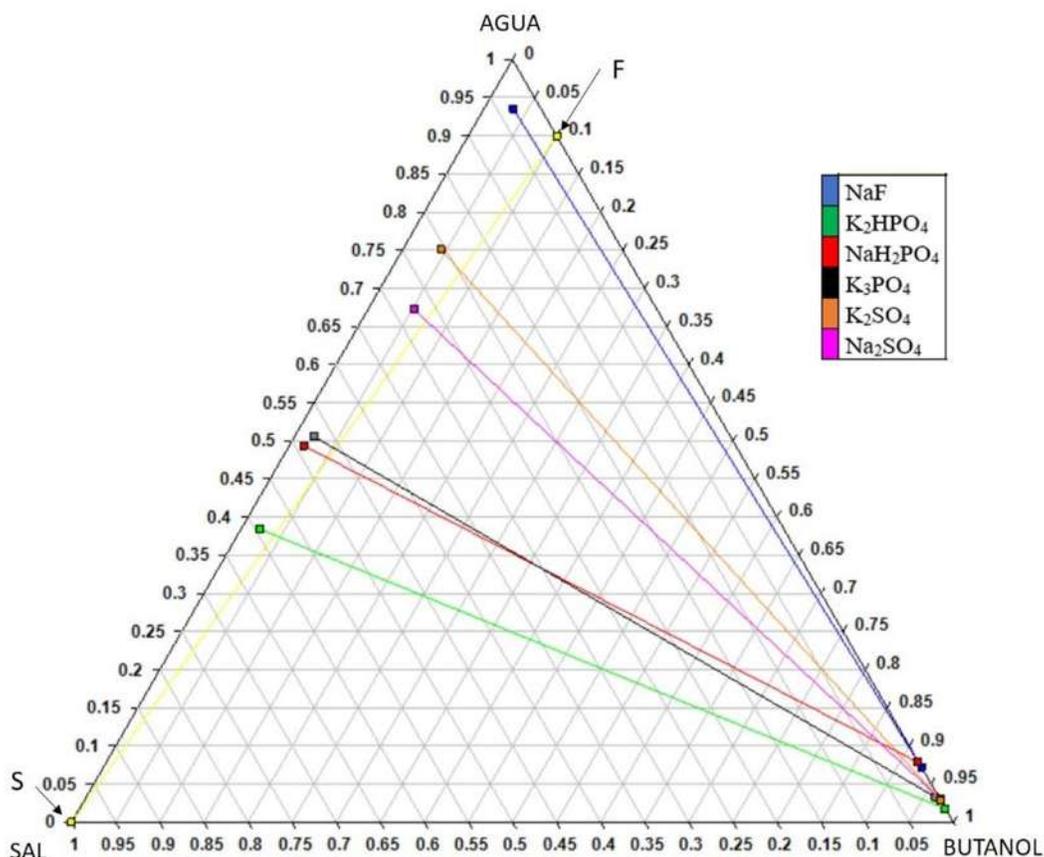


Figura 40. Esquema de separación para el butanol usando varias sales, (Tabla 8), Balance de masa F+S.

Tabla 9. Balance de masa en una etapa, para cada sal en el sistema butanol-agua. X=Fracción másica, a 25°C.

	Fase Orgánica		Fase Acuosa		Punto de mezcla	F = 100 Kg (X _{Agua} = 0.9 X _{Etanol} = 0.1)			
	X _{Sal}	X _{Etanol}	X _{Sal}	X _{Etanol}	X _{Etanol}	S (Kg)	M (Kg)	E (Kg)	R (Kg)
NaF	0.0002	0.9277	0.0721	0.0312	0.093	7.19	107.19	99.77	7.42
K ₂ HPO ₄	0.0004	0.9823	0.595	0.0208	0.042	139.24	239.24	234.02	5.22
NaH ₂ PO ₄	0.0015	0.92	0.4902	0.0162	0.053	88.79	188.79	181.11	7.68
K ₃ PO ₄	0.0038	0.9632	0.4723	0.0222	0.054	83.92	183.92	177.63	6.29
K ₂ SO ₄	0.00005	0.97091	0.20584	0.04291	0.080	24.62	124.62	119.61	5.01
Na ₂ SO ₄	0.000	0.9695	0.2758	0.0513	0.073	36.85	136.85	133.60	3.25

Tabla 10. Porcentaje de recuperación y pureza del butanol alcanzado en una etapa con cada sal. (Relaciones másicas, a 25 °C).

Butanol-Agua	%Recuperación	%Pureza
NaF	68.87	92.77
K ₂ HPO ₄	51.32	98.23
NaH ₂ PO ₄	70.66	92.00
K ₃ PO ₄	60.57	96.32
K ₂ SO ₄	48.68	97.09
Na ₂ SO ₄	31.46	96.95

Se observaron que para el butanol las sales logran una buena pureza, sin embargo, el porcentaje de recuperación no es muy alto, para el caso del etanol se logra buena pureza y buen porcentaje de recuperación, pero solo el KF logra pasar el punto azeotrópico trabajando a 25°C, el punto azeotrópico se forma al 95.6% en masa, por lo que esta sal es la que se prefiere para este sistema.

Ahora bien, si pensamos en una columna con más etapas que opere a contracorriente se lograría mejorar el porcentaje de recuperación del bioproducto, y reducir la cantidad de sal empleada, y si trabajamos en la zona a una mayor temperatura se puede aumentar la pureza alcanzada.

También se pudiera pensar en hacer un análisis combinando las sales, es decir, llevando el etanol a 90.62% con el K₂HPO₄ ya que logra una alta recuperación del 97.83%, y después ahora si emplear el KF para llevar el etanol al 97.62%, con el objeto de lograr una mejor recuperación, para este análisis no se considera así, pues solo se quiere determinar que el proceso es técnicamente

posible, y porque la extracción en una columna lograría aumentar la recuperación y la pureza del biorproducto.

Para el caso del butanol se logra una buena separación con todas las sales, todas arriba del azeótropo, el cual se forma a una fracción másica del 0.576, sin embargo, el K_2HPO_4 logra una mayor pureza, del 98.23%, pero el NaH_2PO_4 logra un mejor porcentaje de recuperación, 70%, en una sola etapa a $25^\circ C$, por lo que estas dos sales son las apropiadas, aunque son las que mayor cantidad de sal necesitan para la separación, a diferencia del NaF y Na_2SO_4 que logran una alta pureza y un buen grado de recuperación con menor cantidad de sal.

4.2 Reproducción de datos experimentales con el MT

La elección del MT nos da confiabilidad de la simulación, validando los resultados en los balances de masa y energía en los equipos del diagrama de flujo a simular, así como de predecir las dimensiones de estos equipos. La decisión para seleccionar un MT depende de las presiones, las temperaturas y de los compuestos con que se trabaja.

Los MT que se seleccionaron fueron los modelos de coeficientes de actividad **NRTL** y **UNIQUAC**, los cuales predicen el ELL calculando el coeficiente de actividad a partir de propiedades de exceso, principalmente de la energía libre de Gibbs, sin embargo, estos métodos permiten ajustar los parámetros de interacción con datos experimentales a bajas presiones y temperaturas, son muy apropiados para modelar mezclas con comportamiento muy no ideal en fase líquida, como en la formación de azeótropos y el utilizar compuestos polares, difíciles de abordar con los demás tipos de MT.

La Ecuación de **NRTL** es la siguiente:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left[\tau_{ji} + \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right]_{T_{inferior} \leq T \leq T_{superior}}$$

$$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + E_{ij} \ln T + F_{ij} T$$

$$\alpha_{ij} = C_{ij} + D_{ij}(T - 273.15)$$

$$\tau_{ii} = 0$$

$$G_{ii} = 1$$

Valores de C_{ij} recomendados para mezcla de sustancias no polares son de 0.30. Los parámetros binarios A_{ij} , B_{ij} , D_{ij} , E_{ij} , y F_{ij} son asimétricas y se determinan a partir de la regresión de datos experimentales.

La Ecuación de UNIQUAC es la siguiente:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \hat{q}_i \ln \hat{t}_i - \hat{q}_i \sum_j \frac{\hat{\theta}_j \tau_{ij}}{\hat{t}_j} + l_i + \hat{q}_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T} \quad q_T = \sum_k q_k x_k$$

$$\hat{\theta}_i = \frac{q_i x_i}{\hat{q}_T} \quad \hat{q}_T = \sum_k \hat{q}_k x_k$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T} \quad r_T = \sum_k r_k x_k$$

$$\hat{t}_i = \sum_k \hat{\theta}_k \tau_{ki} \quad l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i$$

$$\tau_{ki} = e^{\left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + C_{ij} \ln T + D_{ij} T + \frac{E_{ij}}{T^2} \right)}$$

$$z = 10$$

Los parámetros binarios A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} , D_{ij} y E_{ij} son asimétricas y se determinan a partir de la regresión de datos experimentales.

Error Absoluto medio:

$$Error\ Absoluto\ Medio = Error = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_i^{Experimental} - x_i^{Estimado}|$$

La regresión se realizó en ASPEN-PLUS utilizando los métodos de coeficientes de actividad seleccionados, NRTL y UNIQUAC, el Error Absoluto Medio se multiplica por cien para tener el porciento del error, obtenido en la regresión, de esta manera los resultados obtenidos se muestran de la Tabla 10 a la 16, y de la Figura 44 a la 50.

Tabla 11. Datos de ELL calculados en fracción masa para el sistema K_2HPO_4 + etanol + agua a 25 °C.

EXPERIMENTALES				UNIQUAC				NRTL			
ETANOL	AGUA	K_2HPO_4	AGUA	ETANOL	AGUA	K_2HPO_4	AGUA	ETANOL	AGUA	K_2HPO_4	AGUA
0.9062	0.0938	0.6919	0.3073	0.9489	0.0511	0.7751	0.2235	0.9305	0.0695	0.7739	0.2232
0.8800	0.1200	0.6627	0.3341	0.8872	0.1128	0.6845	0.3122	0.8870	0.1130	0.7053	0.2907
0.8374	0.1624	0.6194	0.3754	0.8367	0.1633	0.6234	0.3714	0.8386	0.1614	0.6406	0.3538
0.8184	0.1812	0.5672	0.4278	0.8769	0.1224	0.6706	0.3258	0.8244	0.1748	0.6210	0.3730
0.7766	0.2226	0.5552	0.4443	0.9303	0.0695	0.7468	0.2513	0.9145	0.0848	0.7446	0.2522
0.6790	0.3194	0.4760	0.5202	0.8091	0.1896	0.5955	0.3983	0.7932	0.2059	0.5891	0.4037
0.6280	0.3687	0.4510	0.5426	0.7168	0.2806	0.5062	0.4828	0.7128	0.2860	0.5036	0.4851
0.5480	0.4442	0.4190	0.5701	0.5996	0.3956	0.4066	0.5739	0.5088	0.4888	0.3062	0.6632
0.4830	0.5024	0.3930	0.5907	0.4989	0.4929	0.3282	0.6415	0.3949	0.6002	0.2092	0.7391
0.4120	0.5613	0.3650	0.6105	0.4077	0.5787	0.2596	0.6957	0.3262	0.6650	0.1555	0.7732
0.3410	0.6099	0.3290	0.6320	0.3216	0.6555	0.1961	0.7387	0.1821	0.7537	0.1375	0.7827
0.3110	0.6285	0.3150	0.6408	0.1974	0.7458	0.1238	0.7740	0.1224	0.7039	0.2096	0.7127
0.2630	0.6505	0.2850	0.6528	0.1419	0.7449	0.1520	0.7561	0.1508	0.7380	0.1680	0.7550
0.2350	0.6563	0.2640	0.6589	0.1385	0.7380	0.1648	0.7482	0.1237	0.7251	0.1817	0.7338
ERROR				6.46	6.39	9.41	8.28	8.28	7.10	11.12	9.81

Tabla 12. Datos de ELL calculados en fracción masa para el sistema NaH_2PO_4 + etanol + agua a 25 °C.

EXPERIMENTALES				UNIQUAC				NRTL			
ETANOL	AGUA	NaH_2PO_4	AGUA	ETANOL	AGUA	NaH_2PO_4	AGUA	ETANOL	AGUA	NaH_2PO_4	AGUA
0.7117	0.2880	0.5306	0.4611	0.7663	0.2330	0.7161	0.2781	0.8373	0.1618	0.7455	0.2422
0.6782	0.3195	0.5067	0.4739	0.6672	0.3298	0.5778	0.4054	0.6991	0.2981	0.5984	0.3787
0.6499	0.3462	0.4799	0.4991	0.6403	0.3556	0.5359	0.4421	0.6479	0.3481	0.5517	0.4208
0.6011	0.3919	0.4404	0.5316	0.6001	0.3935	0.4558	0.5089	0.5710	0.4219	0.4921	0.4732
0.6030	0.3814	0.4660	0.5126	0.4871	0.4950	0.4187	0.5381	0.4810	0.5056	0.4430	0.5149
0.4860	0.4796	0.3930	0.5693	0.3827	0.5778	0.4082	0.5454	0.3582	0.6108	0.4098	0.5426
0.4500	0.5046	0.3760	0.5735	0.3602	0.5936	0.3873	0.5605	0.3195	0.6404	0.4024	0.5488
0.4330	0.5201	0.3730	0.5759	0.3588	0.5946	0.3854	0.5619	0.3147	0.6439	0.4014	0.5496
0.3500	0.5670	0.3300	0.5932	0.3108	0.6246	0.3087	0.6123	0.1479	0.7106	0.1478	0.7086
0.3330	0.5774	0.3160	0.6038	0.3021	0.6294	0.2967	0.6192	0.1451	0.7105	0.1473	0.7096
0.2450	0.6119	0.2630	0.6113	0.2236	0.6618	0.2039	0.6599	0.1704	0.6359	0.1938	0.6359
ERROR				5.01	5.56	4.67	4.46	10.38	9.05	8.59	7.06

Tabla 13. Datos de ELL calculados en fracción masa para el sistema NaH_2PO_4 + butanol + agua a 25 °C.

EXPERIMENTALES				UNIQUAC				NRTL			
BUTANOL	AGUA	NaH_2PO_4	AGUA	BUTANOL	AGUA	NaH_2PO_4	AGUA	BUTANOL	AGUA	NaH_2PO_4	AGUA
0.8433	0.1442	0.0806	0.7837	0.9068	0.0815	0.0946	0.8451	0.5409	0.4201	0.0424	0.4445
0.8654	0.1220	0.1363	0.7661	0.9068	0.0820	0.1472	0.7930	0.8426	0.1436	0.2278	0.6855
0.8679	0.1203	0.2352	0.6933	0.9076	0.0834	0.2153	0.7271	0.8522	0.1354	0.2342	0.6893
0.8750	0.1145	0.2969	0.6547	0.9071	0.0855	0.2630	0.6832	0.8768	0.1126	0.2375	0.7007
0.8901	0.1042	0.3754	0.5978	0.9014	0.0937	0.3718	0.5857	0.9088	0.0857	0.3156	0.6602
0.9018	0.0934	0.4347	0.5410	0.8963	0.0996	0.4200	0.5430	0.9153	0.0803	0.3142	0.6614
0.9200	0.0785	0.4902	0.4936	0.8643	0.1326	0.5508	0.4284	0.9409	0.0576	0.3384	0.6474
ERROR				3.56	3.42	2.25	3.28	5.65	5.24	7.46	11.52

Tabla 14. Datos de ELL calculados en fracción masa para el sistema K_2HPO_4 + butanol + agua a 25 °C.

EXPERIMENTALES				UNIQUAC				NRTL			
BUTANOL	AGUA	K_2HPO_4	AGUA	BUTANOL	AGUA	K_2HPO_4	AGUA	BUTANOL	AGUA	K_2HPO_4	AGUA
0.8477	0.1518	0.0645	0.7716	0.8559	0.1437	0.0657	0.7525	0.9453	0.0533	0.3248	0.3753
0.8628	0.1367	0.1305	0.7284	0.8694	0.1303	0.1303	0.7197	0.9625	0.0361	0.4812	0.3121
0.8815	0.1181	0.2000	0.6634	0.8815	0.1182	0.1987	0.6740	0.9706	0.0281	0.5638	0.2717
0.8855	0.1141	0.2612	0.6292	0.8924	0.1073	0.2607	0.6287	0.9755	0.0232	0.6202	0.2453
0.9067	0.0928	0.3778	0.5348	0.9114	0.0883	0.3654	0.5472	0.9809	0.0180	0.6844	0.2118
0.9272	0.0724	0.4688	0.4694	0.9341	0.0656	0.4844	0.4563	0.9853	0.0137	0.7431	0.1800
0.9510	0.0486	0.5500	0.4056	0.9473	0.0525	0.5559	0.4006	0.9897	0.0093	0.8061	0.1429
0.9823	0.0173	0.5950	0.3843	0.9754	0.0240	0.7177	0.2651	0.9954	0.0037	0.9038	0.0798
ERROR				0.55	0.54	2.00	2.35	7.06	7.08	31.00	34.60

Tabla 15. Datos de ELL calculados en fracción masa para el sistema K_2SO_4 + butanol + agua a 25 °C.

EXPERIMENTALES				UNIQUAC				NRTL			
BUTANOL	AGUA	K_2SO_4	AGUA	BUTANOL	AGUA	K_2SO_4	AGUA	BUTANOL	AGUA	K_2SO_4	AGUA
0.8218	0.1774	0.0130	0.8342	0.9112	0.0883	0.0137	0.8709	0.4405	0.5560	0.0035	0.5560
0.8286	0.1708	0.0420	0.8100	0.9114	0.0879	0.0450	0.8401	0.8822	0.1172	0.1043	0.7844
0.8318	0.1677	0.0675	0.7949	0.9113	0.0882	0.0665	0.8195	0.8820	0.1173	0.1049	0.7849
0.8388	0.1608	0.0966	0.7805	0.9104	0.0893	0.1115	0.7809	0.8859	0.1138	0.1047	0.7810
0.8404	0.1593	0.1204	0.7804	0.9104	0.0893	0.1230	0.7738	0.8863	0.1134	0.1063	0.7827
0.88213	0.1176	0.12417	0.77755	0.9103	0.0894	0.1250	0.7720	0.8865	0.1132	0.1065	0.7832
0.90103	1	0.16501	0.76259	0.9102	0.0895	0.1414	0.7617	0.8880	0.1117	0.1100	0.7875
0.97091	0.0290	0.20584	0.75125	0.9086	0.0914	0.1942	0.7240	0.9591	0.0409	0.1116	0.8393
ERROR				6.16	6.16	0.73	1.65	7.59	7.56	3.73	5.44

Tabla 16. Datos de ELL calculados en fracción masa para el sistema NaF + butanol + agua a 25 °C.

EXPERIMENTALES			NRTL				
BUTANOL	AGUA	NaF	AGUA	BUTANOL	AGUA	NaF	AGUA
0.8252	0.1723	0.0075	0.9820	0.8708	0.1269	0.0081	0.9823
0.8355	0.1631	0.0098	0.9801	0.8762	0.1225	0.0098	0.9796
0.8435	0.1552	0.0137	0.9763	0.8763	0.1225	0.0120	0.9760
0.8554	0.1437	0.0186	0.9568	0.8762	0.1230	0.0199	0.9618
0.8603	0.1392	0.0246	0.9506	0.8804	0.1192	0.0248	0.9503
0.8619	0.1378	0.0288	0.9454	0.8811	0.1186	0.0271	0.9445
0.9277	0.0721	0.0312	0.9358	0.8820	0.1177	0.0309	0.9339
ERROR				3.21	3.20	0.08	0.13

Tabla 17. Datos de ELL calculados en fracción masa para el sistema Na₂SO₄ + butanol + agua a 25 °C.

EXPERIMENTALES				NRTL			
BUTANOL	AGUA	Na ₂ SO ₄	AGUA	BUTANOL	AGUA	Na ₂ SO ₄	AGUA
0.8616	0.1345	0.0683	0.8742	0.9164	0.0804	0.1373	0.8147
0.8752	0.1230	0.0980	0.8464	0.9242	0.0741	0.1393	0.8071
0.9113	0.0881	0.1428	0.8039	0.9361	0.0633	0.1398	0.804
0.9535	0.0462	0.1705	0.7771	0.9422	0.0575	0.1394	0.8056
0.9695	0.0305	0.2758	0.6729	0.9517	0.0483	0.1394	0.8006
ERROR				1.89	1.91	5.72	5.31

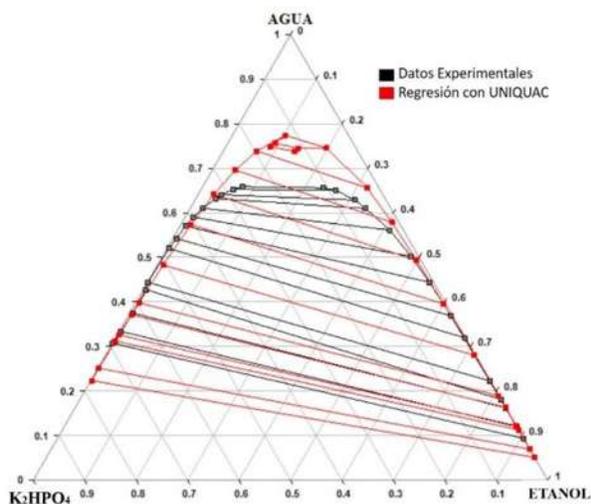


Figura 41. UNIQUAC: K₂HPO₄ + Etanol+ Agua.

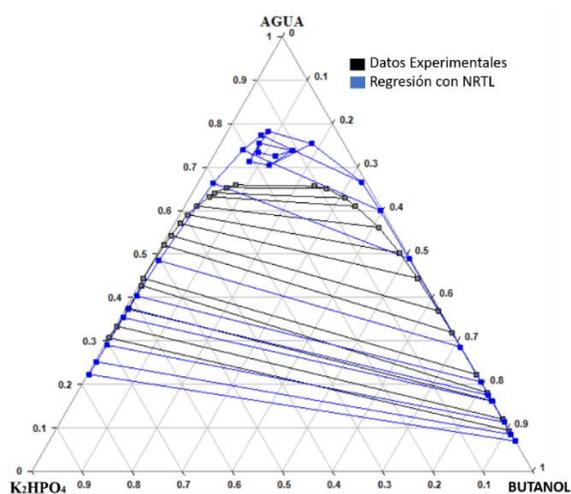


Figura 42. NRTL: K₂HPO₄ + Etanol+ Agua.

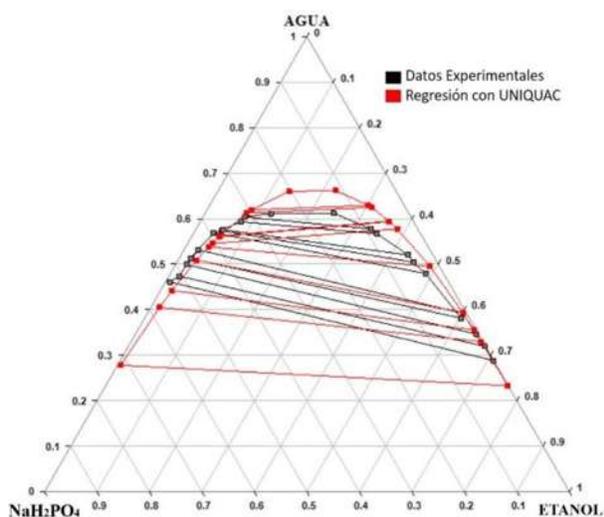


Figura 43. UNIQUAC: NaH₂PO₄ + Etanol+ Agua.

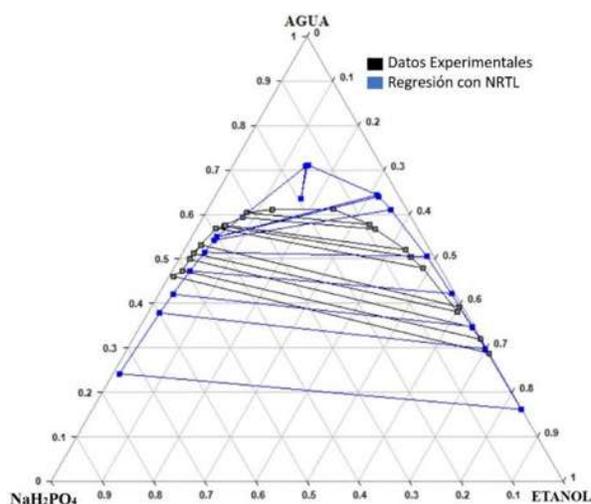


Figura 44. NRTL: NaH₂PO₄ + Etanol+ Agua.

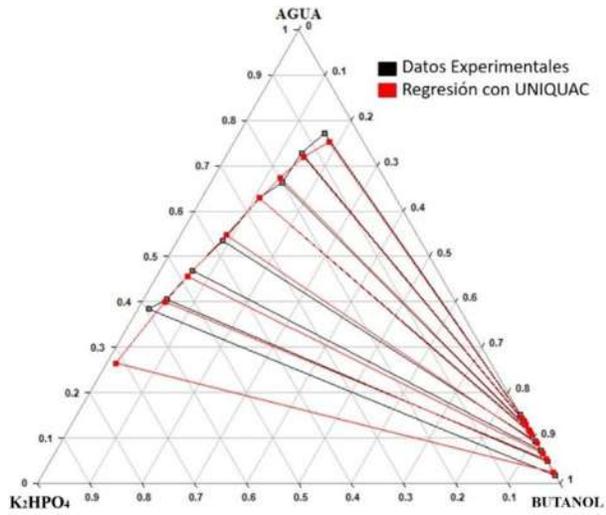


Figura 45. UNIQAC: K_2HPO_4 + Butanol + Agua.

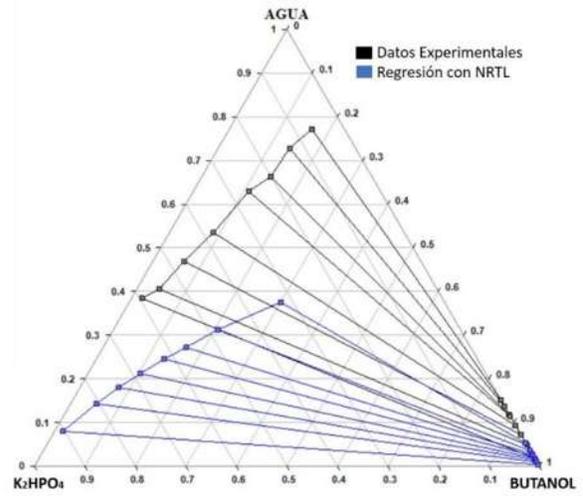


Figura 46. NRTL: K_2HPO_4 + Butanol + Agua.

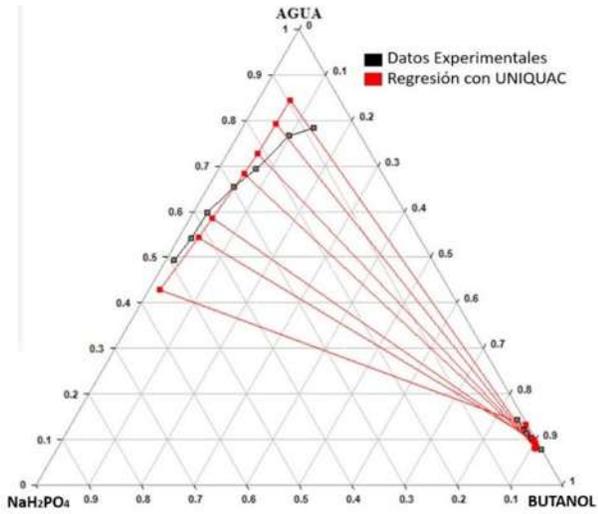


Figura 47. UNIQAC: NaH_2PO_4 + Butanol + Agua.

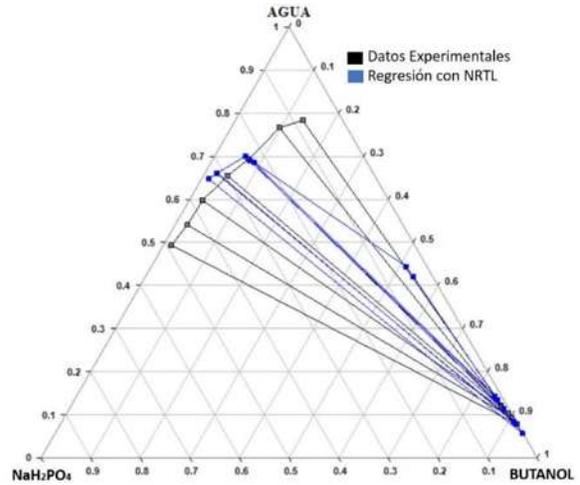


Figura 48. NRTL: NaH_2PO_4 + Butanol + Agua.

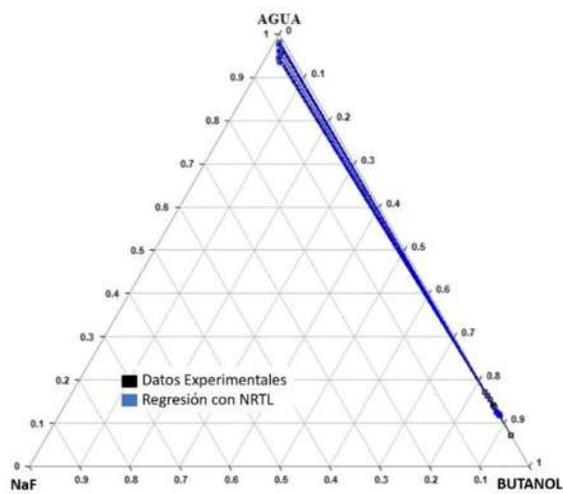


Figura 49. NRTL: NaF + Butanol + Agua.

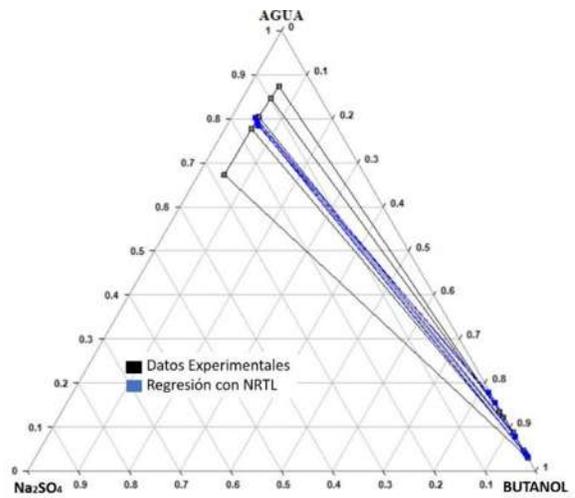
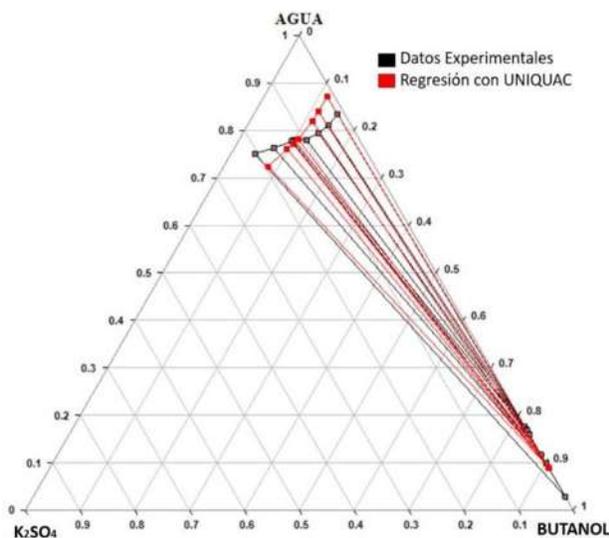
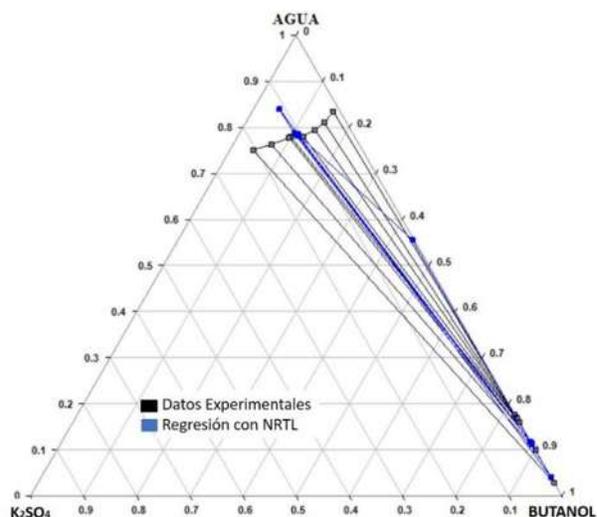


Figura 50. NRTL: Na_2SO_4 + Butanol + Agua.

Figura 51. UNIQUAC: K₂SO₄ + Butanol + Agua.Figura 52. NRTL K₂SO₄ + Butanol + Agua.

Para todos los casos el modelo de UNIQUAC fue el que presenta la mejor regresión, pues el error absoluto medio es inferior en ambas fases, lo que podemos ver en las gráficas en la que en cada punto de la regresión del método se aproxima más a los datos experimentales.

Para los sistemas NaF/Na₂SO₄ + butanol+ agua la regresión en Aspen solo se logró realizar con el modelo NRTL, se obtuvo una muy buena regresión con un error absoluto medio de 3.2 y 0.19 para la fase organica y de 0.13 y 5.72 para la fase acuosa, respectivamente.

En las siguientes tablas podremos ver los parámetros de interacción binarias obtenidos para cada modelo termodinámico, para el caso del modelo NRTL los coeficientes D_{ij} , E_{ij} , F_{ij} , D_{ji} , E_{ji} , F_{ji} tiene un valor de cero, los demás parámetros se reportan en la Tabla 18. En el modelo UNIQUAC los coeficientes C_{ij} , D_{ij} , E_{ij} , C_{ji} , D_{ji} , F_{ji} también tienen valor de cero, los demás parámetros se reportan en la Tabla 19.

Tabla 18. Parámetros de interacción binaria NRTL de los diferentes sistemas sal + bioproducto + agua.

Sistema	Etanol + K ₂ HPO ₄ + Agua			Etanol + NaH ₂ PO ₄ + Agua			K ₂ SO ₄ +Butanol+Agua		
	Etanol	K ₂ HPO ₄	Agua	Etanol	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Butanol	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
Componente i	Etanol	K ₂ HPO ₄	Agua	Etanol	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Butanol	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
Componente j	Agua	Etanol	K ₂ HPO ₄	Agua	Etanol	Agua	Agua	Butanol	Agua
A _{ij}	-0.8009	7.15439	3.11193	-0.8009	0	0	-2.0405	0	0
A _{ji}	3.4578	7.39273	-6.59277	3.4578	0	0	13.1102	0	0
B _{ij}	-637.534	0	0	143.663	1893.99	-696.931	645.626	406.087	4695.4
B _{ji}	41.8136	0	0	-217.206	3088.47	1687.66	-393.211	2757.28	1897.81
C _{ij}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Tinferior (°C)	24.99	-273.15	-273.15	24.99	-273.15	-273.15	19.17	-273.15	-273.17
Tsuperior (°C)	100	726.15	726.85	100	726.15	726.85	117.6	726.85	726.85

Sistema	K ₂ HPO ₄ + Butanol + Agua			NaH ₂ PO ₄ + Butanol + Agua			NaF + Butanol + Agua		
Componente i	Butanol	K ₂ HPO ₄	K ₂ HPO ₄	Butanol	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Butanol	NaF	NaF
Componente j	Agua	Butanol	Agua	Agua	Butanol	Agua	Agua	Butanol	Agua
Aij	-2.0405	0	0	-2.0405	0	0	-2.0405	0	0
Aji	13.1102	0	0	13.1102	0	0	13.1102	0	0
Bij	1392.32	-492.806	-679.68	1782.43	-217.622	644.55	778.924	-1054.81	-1420.77
Bji	-483.21	2355.04	3463.83	-1227.88	1585.36	4013.54	-2155.13	2802.94	3403.43
Cij	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Tinferior (°C)	19.17	-273.15	-273.17	19.17	-273.15	-273.17	19.17	-273.15	-273.17
Tsuperior (°C)	117.6	726.85	726.85	117.6	726.85	726.85	117.6	726.85	726.85

Sistema	Na ₂ SO ₄ +Butanol+Agua		
Componente i	Butanol		
Componente j	Agua		
Aij	-2.0405	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
Aji	13.1102	Butanol	Agua
Bij	1319.22	0	0
Bji	-1098.43	0	0
Cij	0.3	-857.397	-1495.74
Tinferior (°C)	19.17	-3097.09	-3855.44
Tsuperior (°C)	117.6	0.3	0.3
		-273.15	-273.17

Tabla 19. Parámetros de interacción binaria UNIQUAC de los diferentes sistemas sal + bioproducto + agua.

Sistema	Etanol + K ₂ HPO ₄ + Agua			Etanol + NaH ₂ PO ₄ + Agua			K ₂ SO ₄ +Butanol+Agua		
Componente i	Agua	Etanol	Agua	Etanol	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Butanol	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
Componente j	Etanol	K ₂ HPO ₄	K ₂ HPO ₄	Agua	Etanol	Agua	Agua	Butanol	AGUA
Aij	2.0046	-8.9374	0.32814	2.0046	0	0	3.7644	0	0
Aji	-2.4936	-10.078	2.37657	-2.4936	0	0	-4.9934	0	0
Bij	-132.05	0	0	-522.66	-1572.67	93.1286	-1447.18	-2043.91	403.195
Bji	261.743	0	0	449.868	-1645.31	-245.076	1429.53	-618.177	-1385.38
Tinferior (°C)	24.99	-273.15	-273.15	24.99	-273.15	-273.15	19.17	-273.15	-273.17
Tsuperior (°C)	100	726.85	726.85	100	726.85	726.85	117.6	726.85	726.85

Sistema	K ₂ HPO ₄ + Butanol + Agua			NaH ₂ PO ₄ + Butanol + Agua		
Componente i	Butanol	K ₂ HPO ₄	K ₂ HPO ₄	Butanol	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄
Componente j	Agua	Butanol	Agua	Agua	Butanol	Agua
Aij	3.7644	0	0	3.7644	0	0
Aji	-4.9934	0	0	-4.9934	0	0
Bij	-1363.81	-646.183	145.845	-952.47	-1122.35	-446.769
Bji	1452.14	4599.3	5377.52	972.963	-435.573	-204.538
Tinferior (°C)	19.17	-273.15	-273.17	19.17	-273.15	-273.17
Tsuperior (°C)	117.6	726.85	726.85	117.6	726.85	726.85

4.3 Diagrama de flujo de proceso simulado.

En la Figura 53 se presenta el diagrama de flujo de la alternativa de separación que se propone, utilizando los ATPS para la purificación de cada bioproducto, el cual consta de una columna de extracción, que opera a contracorriente, donde se alimenta el caldo de fermentación, (con un 10% en masa del bioproducto, el resto de agua), y la sal inorgánica para la separación. De la columna de extracción se obtiene la fase orgánica, con una alta pureza del bioproducto, y la fase acuosa, con el agua removida y la sal inorgánica empleada para formar las fases.

La fase acuosa se envía a un proceso de desalinización, en este caso solo para demostrar que el proceso es técnicamente posible usamos un secador, pero la idea pensada en el proceso es utilizar un Salino que opera a condiciones ambientales, con el objeto de recircular la sal a la columna de extracción. Al secador se le hace pasar una corriente de aire atmosférico el cual remueve el agua y permite que la sal pueda ser empleada de nueva cuenta.

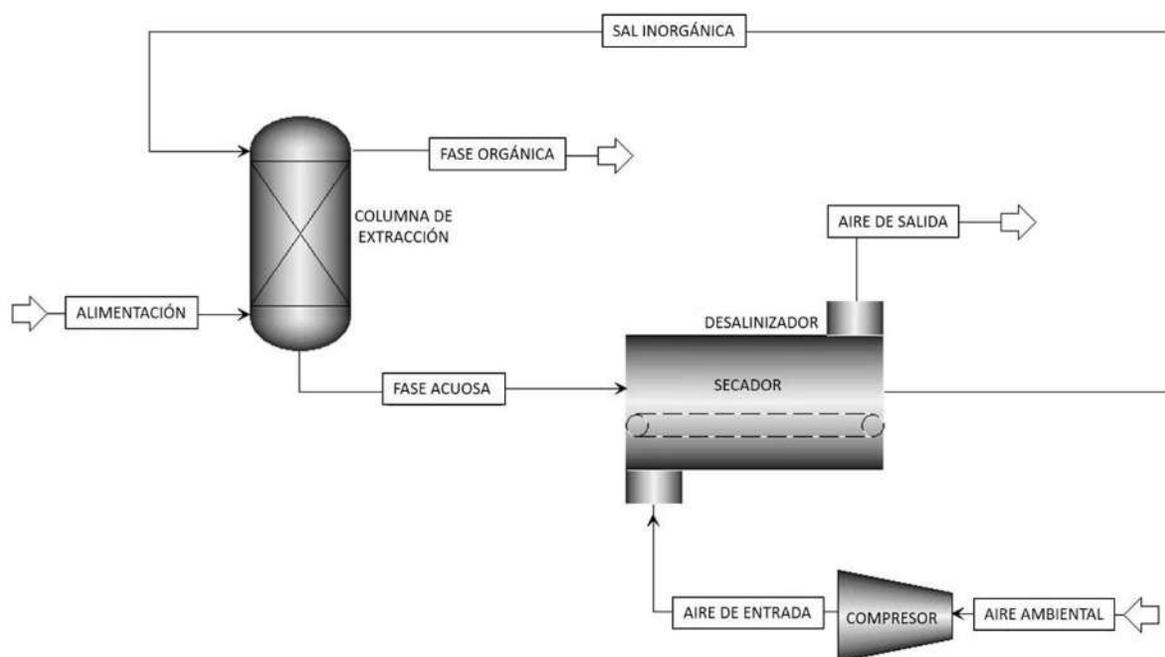


Figura 53. Diagrama de flujo de la alternativa propuesta.

En la Tabla 20 se muestra el balance de masa del diagrama de separación propuesto Para el sistema K_2HPO_4 + etanol + agua, en la Tabla 20 se muestra los requerimientos energéticos que se necesitan en este proceso.

Tabla 20. Balance de masa para el sistema K₂HPO₄ + Etanol + Agua en el proceso simulado en Aspen plus.

	ALIMENTACIÓN	SAL INORGANICA	FASE ORGANICA	FASE ACUOSA	AIRE AMBIENTAL	AIRE ENTRADA	AIRE SALIDA
Flujo másico (Kg/h)							
K ₂ HPO ₄	0.000	300.000	0.0000	300.000	0.000	0.000	0.000
ETHANOL	10.000	0.000	9.013	0.987	0.000	0.000	0.987
WATER	90.000	9.278	0.064	99.214	0.000	0.000	89.934
AIRE	0.000	0.000	0.000	0.000	742.000	742.000	742.000
Flujo Total (kg/h)	100.000	309.278	9.077	400.201	742.000	742.000	832.921
Fracción Másica							
K ₂ HPO ₄	0.000	0.970	0.000	0.750	0.000	0.000	0.000
ETHANOL	0.100	0.000	0.993	0.002	0.000	0.000	0.001
WATER	0.900	0.030	0.007	0.248	0.000	0.000	0.107
AIRE	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000	0.892
Temperatura (°C)	25	37.3	37.08	32.83	25.00	477.10	165.30
Presión (atm)	1	1	1	1	1	14	1

Tabla 21. Energía requerida en el proceso simulado en Aspen plus.

Equipos	Consumo de energía (KJ/Kg de etanol)
Columna de Extracción	-
Secador	-
Compresor	35,056.20

Al operar en una columna con dos etapas, y utilizando un secador para la recuperación de la sal, se tiene un aumento en el porcentaje de recuperación del bioproducto y en la pureza, atribuible a que la columna opera a contracorriente, y a que en la sal entra a una temperatura mayor a los 25 °C, la energía que utiliza en este caso el secador para lograr la recirculación, si se piensa en un salino el cual trabaja aprovechando a condiciones ambientales, utilizando la energía solar, sin la necesidad de una celda de conversión de energía, esa energía también se estaría ahorrando, por lo que el método de recuperación sería también viable.

Tabla 22. Pureza y recuperación lograda en una columna de dos etapas.

Etanol-Agua	%Recuperación	%Pureza
K ₂ HPO ₄	90.13	99.30

4.4 Análisis de resultados.

De los resultados obtenidos en la experimentación, se demostró que las sales inorgánicas estudiadas logran la formación de las dos fases, teniendo altos porcentos de recuperación.

Un sistema de ATPS que utiliza ya sea KF, K_2HPO_4 , K_3PO_4 , como agente formador de fases, logra llevar al etanol a una pureza del 97.62%, 90.62% y 91.88%, respectivamente, con un 70.57%, 97.97% y 94.94% de recuperación, respectivamente.

ATPS que utilizan K_2HPO_4 , K_3PO_4 , o NaH_2PO_4 , para formar las fases, logra llevar al butanol a una pureza del 98.23%, 96.32% y 92.00%, respectivamente, con una recuperación del 51.32%, 60.57% y 70.66%, respectivamente.

Como la operación se lleva a cabo a temperatura ambiente hacen que los requerimientos energéticos sean despreciables comparada con otras alternativas altamente demandantes de energía como la destilación, lo que quiere decir que podemos llevar a una mezcla de etanol del 10% al 97% con requerimientos mínimos de energía, en la etapa de extracción.

La energía que necesite el método propuesto estaría en la etapa de recuperación de la sal inorgánica para su recirculación a la etapa de extracción, la cuál puede ser mínima también, en el uso de un Salino como desalinizador, el cual sería un sistema de depósito de poca profundidad en la que dejaríamos acumular la fase acuosa al ambiente, de tal manera que el efecto del sol y del viento valla retirando o eliminando el agua, el agua se evapora, dejando en el fondo de este depósito a la sal, la cual posteriormente se recoge y se envía a la columna de separación.

Los porcentos de recuperación del producto se mejoran al operar el proceso en una columna de extracción que opere en dos etapas a contracorriente. En este proyecto se simuló una columna de dos etapas y un secador, para el ATPS con K_2HPO_4 logra una recuperación del 90.13% de etanol con una pureza del 99.3%.

El cálculo en el secador estudiado en la simulación es elevado, sin embargo, sería energía que en un gran porcentaje el salino estaría ahorrando.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

Se comprueba que las sales inorgánicas estudiadas, (NaF, KF, Na₂SO₄, K₂SO₄, K₃PO₄, K₂HPO₄, NaH₂PO₄), logran la formación de ATPS, por lo que son agentes formadores de fases con la mezcla bioproducto (Etanol/Butanol) y agua.

La aplicación de un sistema ATPS resulta ser una alternativa aplicable en la separación y recuperación de biocombustibles, en una sola etapa se logra una corriente de producto con una alta pureza a condiciones estándar, (25°C y 1 atm).

El sistema simulado ha comprobado la capacidad de separar el 90.13% del etanol en la alimentación, con una pureza del 99%. Con lo que se prueba que el método es técnicamente posible, por consecuencia, se demuestra que la hipótesis planteada es acertada. Esto hace pensar que en un futuro cercano los ATPS tendrán una amplia aceptación y aplicación tanto a nivel laboratorio como a gran escala para la separación de biocombustibles y posiblemente se pueda extrapolar a otros bioproductos.

Se requieren ahora investigación en la etapa de retroalimentación de la sal al sistema de extracción, el cálculo de energía con el secador simulado es alto, pero al poder aplicar un salino lograría que esta energía se reduzca, por consecuencia haría a los ATPS sistemas de separación más atractivos, ya que al ser una operación simple, con pocos equipos o etapas de separación, puede impulsar la biotransformación de bajo costo, además la operación se puede llevar a gran escala.

Se necesitan mayores experimentos que permitan la comprensión y clasificación de mecanismos de partición que rigen los ATPS. Los nuevos tipos de ATPS y más conocimiento sobre los componentes de formación de fases darán como resultado aplicaciones más avanzadas, y con ello, una revolución en la ciencia de la separación, así mismo, los ATPS se deben de combinar con otras técnicas de separación, como la centrifugación, para recuperar productos de alto valor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Bauen, A., Berndes, G., Junginger, M., Londo, M., Vuille, F., Ball, R., Bole, T., Chudziak, C., Faaij, A., Mozaffarian, H. 2009. Bioenergy—a sustainable and reliable energy source—a review of status and prospects. IEA Bioenergy: ExCo: 2009:06IEA.
- [2] Tilman, D., J. Hill, and C. Lehman. 2006. Carbon-negative biofuels from low-input high-diversity grassland biomass. *Science* 314, 1598–1600.
- [3] Gupta, R. B., & Demirbas, A. (2010). *Gasoline, diesel, and ethanol biofuels from grasses and plants*. Cambridge University Press.
- [4] Martinez, A.A., (2013) “Extracción Líquido-Líquido como método de separación de la mezcla etanol-agua”. Tesis de maestría.
- [5] Keasling JD, Steen EJ, Chan R, Prasad N, Myers S, Petzold CJ, Redding A, Ouellet M. (2008) Metabolic engineering of *S. cerevisiae* for the production of nbutanol. *Microbial cell Factories*. 7-36: 1- 8.
- [6] Lee SY, Park JH, Jang SH, Nielsen LK, Kim J & Jung KS (2008) Fermentative butanol production by Clostridia. *Biotechnol. Bioeng.* 101: 209-228.
- [7] Wooley, R., M. ruth, J. Sheehan, K. Ibsen, H. Majdeski and Galves, A., (1999), “Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing cocurrent dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis”, Current and futuristic scenarios. Technical report NREL/TP-580-26157, National Renewable Energy Laboratory, Washington, D. C.
- [8] Cardona, C.A., Sánchez, Ó.J. and Gutiérrez L.F. (2010), “Process Synthesis For Fuel Ethanol Production”, Boca Raton, Florida, CRC Press Taylor and Francis Group.
- [9] Black, C., (1980) “Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol”, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 76, pp. 78-85.
- [10] Kosuge, H. y Mortaheb, H., (2004) “Simulation and Optimization of Heterogeneous Azeotropic Distillation Process with a Rate-Based Model”, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 43, pp. 317-326.
- [11] Barba, D., Brandani, V. y Di Giacomo, G, (1985) “Hyperazeotropic Ethanol Salted-Out by Extractive Distillation. Theoretical Evaluation and Experimental Check”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, No. 12, pp. 2287- 2292.
- [12] Rongqi, Z. y Zhanting, D., (1999) “Extractive Distillation with Salt in Solventy”, Tsinghua University, Science and Technology.

[13] Jacques, K. Lyons, T. and Kelsall, D. (1999) "The Alcohol Textbook", 3rd edition, Nottingham University Press, Chapters 17 and 19.

[14] Hömmerich, U. y Rautenbach, R., (1998) "Design and Optimization of Combined Pervaporation/Distillation Processes for The Production of MTBE", Journal of Membrane Science, Vol. 146, pp. 53-64.

[15] Quintero, J.A., Montoya, M.I., y Cardona, C.A., (2007) "Evaluation of fuel ethanol dehydration through process simulation" Facultad de Ciencias Agropecuarias vol 5 No. 2

[16] Grisales, V. H. D. (2012) Separación de butanol por pervaporación a partir de soluciones acuosas diluidas. Tesis de maestría.

[17] Qureshi N, Blaschek, HP. 2001. Recent advances in ABE fermentation: hyper-butanol producing *Clostridium beijerinckii* BA101. J Ind Microbiol Biotechnol 27

[18] Rito-Palomares, M. (2004). Practical application of aqueous two-phase partition to process development for the recovery of biological products. Journal of Chromatography B, 807(1), 3-11.

[19] Rito-Palomares, M., & Benavides, J. (Eds.). (2017). Aqueous Two-Phase Systems for Bioprocess Development for the Recovery of Biological Products. Springer International Publishing.

[20] Zaslavsky, B. Y. (1994). Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications. CRC Press.

[21] Pereira Alcântara LA, do Nascimento KS, Mourão CA, VPR M, Minim LA. Aqueous two-phase poly(ethylene glycol)–sodium polyacrylate system for amyloglucosidase purification: equilibrium diagrams and partitioning studies. Sep Purif Technol. 2013;118:888–94

[22] Reh, G., Spelzini, D., Tubío, G., Picó, G., & Farruggia, B. (2007). Partition features and renaturation enhancement of chymosin in aqueous two-phase systems. Journal of Chromatography B, 860(1), 98-105.

[23] Rito-Palomares, M., & Benavides, J. (Eds.). (2017). Aqueous Two-Phase Systems for Bioprocess Development for the Recovery of Biological Products. Springer International Publishing.

[24] Hardt, S., & Hahn, T. (2012). Microfluidics with aqueous two-phase systems. Lab on a Chip, 12(3), 434-442.

[25] Sewn Cen Lo, Ramakrishnan Nagasudara Ramanan, Beng TI tey, Tau Chuan Ling, Pau Loke Show, and Chien Wei Ooi. 2015 "liquid-liquid equilibrium of Alcohols +

Ammnoium/Potassium/Sodium Acetate + water Systems: experimental and Correlation" J. Chem. Eng. 60, 2848-2857

[26] Benavides J, Rito-Palomares M, Asenjo JA. 2.49 – Aqueous two-phase systems. In: Moo-Young M, editor. *Comprehensive biotechnology*. 2nd ed. Burlington: Academic; 2011. p. 697–713.

[27] Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2016). *Separation process principles with application using process simulators*.

[28] Ramaswamy, S., Huang, H. J., & Ramarao, B. V. (Eds.). (2013). *Separation and purification technologies in biorefineries*. John Wiley & Sons.

[29] Amrhein S, Schwab M-L, Hoffmann M, Hubbuch J. Characterization of aqueous two phase systems by combining lab-on-a-chip technology with robotic liquid handling stations. *J Chromatogr A*. 2014;1367:68–77

[30] González-Valdez J, Rito-Palomares M, Benavides J. Effects of chemical modifications in the partition behavior of proteins in aqueous two-phase systems: a case study with RNase a. *Biotechnol Prog*. 2013;29(2):378–85.

[31] Mistry SL, Kaul A, Merchuk JC, Asenjo JA. Mathematical modelling and computer simulation of aqueous two-phase continuous protein extraction. *J Chromatogr A*. 1996;741(2):151–63.

[32] 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.

[33] 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.

[34] Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., ... & Hussain, H. I. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological procedures online*, 18(1), 18.

[35] Wyman, C. E., & Hinman, N. D. (1990). Ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 24(1), 735-753.

REFERENCIAS DE FIGURAS.

[Figura 1] FEDEBIOCOMBUSTIBLES. (2019). “Desarrollo estratégico y sostenible para Colombia,” <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/nota-web-id-923.htm>.

[Figura 2] Ramaswamy, S., Huang, H. J., & Ramarao, B. V. (Eds.). (2013). Separation and purification technologies in biorefineries. John Wiley & Sons.

[Figura 3] Cortés, S.T. (2013). Evaluación de pretratamiento con líquidos iónicos prácticos para la producción de bioetanol de segunda generación.

[Figura 4] Wooley, R., M. ruth, J. Sheehan, K. Ibsen, H. Majdeski and Galves, A., (1999), “Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing cocurrent dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis”, Current and futuristic scenarios. Technical report NREL/TP-580-26157, National Renewable Energy Laboratory, Washington, D. C.

[Figura 5] Kosuge, H. y Mortaheb, H., (2004) “Simulation and Optimization of Heterogeneous Azeotropic Distillation Process with a Rate-Based Model”, Chemical Engineering and Processing, Vol. 43, pp. 317-326.

[Figuras de la 6 a la 11] Grisales, V. H. D. Separación de butanol por pervaporación a partir de soluciones acuosas diluidas. Tesis de maestría.

[Figura 14] Rito-Palomares, M., & Benavides, J. (Eds.). (2017). Aqueous Two-Phase Systems for Bioprocess Development for the Recovery of Biological Products. Springer International Publishing.

[Figura 26] AQUAMICRON. KARL FISCHER REAGENTS. <http://www.mcckf.com/english>

[Figura 27] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España.