

EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EN MEZCLAS CONTENIENDO GLICERINA

Alfonsina E. Andreatta^{1,2*}; María B. Longo¹; Carolina M. Utrera¹; Matías R. Saavedra¹

- 1) Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional San Francisco. Av. de la Universidad 501 (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.
- 2) IDTQ- Grupo Vinculado PLAPIQUI – CONICET. Av. Vélez Sarsfield 1611 (X5016GCA) Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
*E-mail: aandreatta@plapiqui.edu.ar

Resumen

En este trabajo se determinaron mediciones de solubilidades mutuas entre la glicerina con pentano, hexano, heptano y etil acetato a temperaturas entre 25-75 °C y curvas binodales del sistema ternario etil acetato + metanol (o etanol) + glicerina entre 30 y 50 °C. Las solubilidades mutuas se determinaron mediante la evaporación del componente volátil de la mezcla binaria mientras que las curvas binodales fueron realizadas mediante un análisis turbidimétrico, usando el método de titulación en condiciones isotérmicas. En base a los resultados obtenidos se puede predecir la factibilidad del uso de la glicerina en la separación de mezclas azeotrópicas de etil acetato-metanol y etil acetato-etanol, mediante extracción líquido – líquido.

1. Introducción

En estos días la glicerina es mencionada por todas partes debido a que es un subproducto obtenido de la transesterificación de triglicéridos en la producción de biodiesel. La misma impacta negativamente en las propiedades de este biocombustible y los beneficios de su venta comercial reduce en un 22-36% los costos de su producción mejorando la viabilidad económica^[1]. La glicerina tiene muchos usos importantes como por ejemplo en medicina, farmacia, cosmética, tabaco y el procesamiento de alimentos (aditivo alimentario, edulcorante, solvente, o material de embalaje) y como materia prima en diferentes industrias químicas, por ejemplo, en la producción de acetales, aminas, ésteres y éteres, mono- y di -glicéridos y polímeros de uretano^[2].

La medición del equilibrio líquido-líquido (ELL) tiene un importante rol en el diseño y desarrollo de procesos de separación. Estos datos son esenciales en estudios teóricos, tales como la aplicación y la parametrización de modelos de contribución de grupos tales como GCA-EOS^[3] y A-UNIFAC^[4]. Sin embargo, los valores experimentales de ELL reportados en la literatura frecuentemente muestran discrepancias y muchas veces son escasos. Por ejemplo, sólo se encuentran disponibles valores de solubilidades mutuas de la glicerina con 2-propanona^[5], 2-butanona^[5] y pentanol^[6]. Frente a esta necesidad, se realizaron mediciones de solubilidades mutuas para los sistemas binarios glicerina-alcanos (pentano, hexano, heptano) y glicerina-acetatos (etil acetato) en el rango de temperaturas de 25-75 °C.

A su vez, fueron determinadas curvas binodales para los sistemas ternarios: etil acetato + metanol (o etanol) + glicerina en el rango de 30-50 °C. La presencia de glicerina en estos sistemas ternarios permitiría su uso como solvente/agente separador en la separación de las mezclas azeotrópicas de etil acetato-metanol y etil acetato-etanol mediante extracción líquida evitando de esta forma la destilación convencional, un tanto más dificultosa. Ejemplos del uso de la glicerina como agente separador se encuentran también en el trabajo de Chafer y col. ^[7] en las mezclas azeotrópicas isobutil acetato + isobutil alcohol y en el trabajo de Katayama y col. ^[5] para las mezclas azeotrópicas 2-propanona + metanol, 2-butanona + etanol y 2-butanona + 2-propanol.

2. Procedimiento experimental

2.1. Materiales

Los reactivos usados de marca Cicarelli, Argentina fueron: hexano (>96 %), pentano (>99 %) metanol (>99.8 %) y etil acetato (>99.5 %) mientras que aquellos de marca Biopack, Argentina fueron: glicerina y etanol, ambos de una pureza >99.5 %. No se llevaron a cabo purificaciones posteriores de los productos.

2.2. Solubilidades mutuas binarias entre la glicerina y pentano/hexano/heptano/etil acetato

La determinación experimental de las solubilidades mutuas se determinó en una celda encamisada de vidrio de aproximadamente 70 mL, provista de un agitador magnético y conectada a un baño termostático con recirculación, cuya estabilidad de temperatura fue de ± 0.2 °C. Una representación esquemática^[8] de la misma se encuentra en la Figura 1.

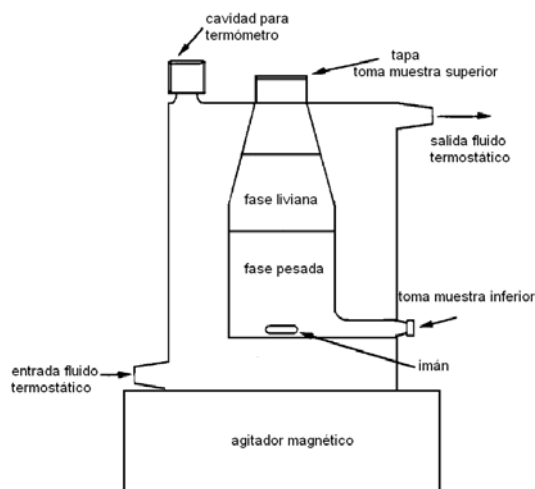


Figura 1. Celda de equilibrio líquido-líquido encamisada utilizada en la determinación de las solubilidades mutuas.

Para estas mediciones, el experimento comenzó con la agitación de la mezcla inmiscible (glicerina + alcanos; glicerina + etil acetato) a la temperatura de estudio durante al menos 60 minutos. A continuación, se dejó reposar aproximadamente 4 horas siempre manteniendo la temperatura de equilibrio constante. Esto condujo a la formación de dos fases separadas por medio de una interfase bien definida. Luego, se retiró cuidadosamente una muestra de cada fase con una jeringa.

La composición de ambas fases se determinó por evaporación del componente volátil de la mezcla binaria (pentano, hexano, heptano, etil acetato). Para ello se utilizó una balanza analítica Denver instrument APX-200, con una precisión de ± 0.0001 g.

El procedimiento realizado fue el siguiente: inicialmente se pesaron los frascos vacíos y seguidamente se tomaron las muestras de cada fase registrándose el peso del frasco más la muestra. Estas muestras se dejaron en estufa a 80 °C durante un lapso de aproximadamente 12 horas y se pesaron nuevamente. La diferencia de peso entre frasco + muestra antes (EI) y después (EF) de la estufa, determinó la cantidad del componente volátil y por ende la fracción en peso del mismo que matemáticamente, se calculó como:

$$w_{\text{comp.volátil}} = \frac{(\text{frasco} + \text{muestra})^{\text{EI}} - (\text{frasco} + \text{muestra})^{\text{EF}}}{(\text{frasco} + \text{muestra})^{\text{EI}} - \text{frasco}} \quad (1)$$

Una vez obtenida la fracción másica del compuesto volátil, se obtuvo la fracción másica de la glicerina (compuesto no volátil) mediante la siguiente ecuación:

$$w_{\text{glicerina}} = 1 - w_{\text{comp.volátil}} \quad (2)$$

A partir de w_i y el peso molecular de cada componente (PM_i), las fracciones molares x_i de los sistemas binarios fueron calculados mediante la siguiente ecuación:

$$x_i = \frac{w_i/PM_i}{\sum_i w_i/PM_i} \quad (3)$$

Por cada muestra y por cada fase, se realizaron 4 mediciones con un desvío estándar menor a 0.003 mol del componente volátil.

2.3. Curvas binodales del sistema ternario etil acetato + metanol/etanol+ glicerina

Las curvas binodales del sistema ternario etil acetato + metanol + glicerina fueron determinadas a 30, 40 y 50 °C y presión atmosférica mediante un análisis turbidimétrico utilizando el método de titulación a temperatura constante, continuando con el procedimiento de Zhou y col.^[9]. El componente titulado fue agregado en la mezcla mediante una jeringa previamente pesada en la balanza analítica.

Una celda similar a la mostrada en la Figura 1 pero sin la toma muestra inferior fue utilizada para la determinación de las curvas binodales en los sistemas de estudio: etil acetato + metanol + glicerina y etil acetato + etanol + glicerina.

El procedimiento de medición incluyó los siguientes pasos:

i) Partiendo de mezclas conocidas de glicerina + metanol que se encontraban bajo agitación magnética, se tituló con etil acetato mediante una jeringa. El punto de saturación es aquel en el que la mezcla deja de ser transparente y pasa a ser turbia. Conociendo el peso agregado de etil acetato y los pesos iniciales de glicerina y metanol, se pudo determinar la fracción molar de cada componente en la mezcla. El procedimiento se repitió para varias composiciones iniciales de glicerina + metanol, determinando la curva de saturación correspondiente a la fase rica en glicerina.

ii) Partiendo de mezclas conocidas de etil acetato + metanol que se encontraban bajo agitación magnética, se tituló con glicerina desde una jeringa, siguiendo el mismo procedimiento indicado en el inciso anterior. Se obtuvo así, la solubilidad de la glicerina en soluciones de etil acetato + metanol, correspondientes a las composiciones de equilibrio de la fase rica en etil acetato.

iii) Para chequear los datos cercanos al punto de encuentro entre las dos ramas de la curva binodal, se tituló con metanol mezclas conocidas de etil acetato + glicerina de una dada composición molar, observando en este caso el punto en el que la mezcla deja de ser turbia y se clarifica.

Como se mencionó previamente, conociendo el peso del compuesto titulado y las composiciones iniciales de la mezcla (m_i), las correspondientes fracciones másicas w_i de los tres componentes fueron calculadas de acuerdo a la ecuación:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad (4)$$

A partir de w_i y el peso molecular de cada componente (PM_i), las fracciones molares x_i de etil acetato, metanol y glicerina fueron calculados mediante la ecuación 3.

El mismo procedimiento fue aplicado para la determinación de las curvas binodales del sistema ternario etil acetato + etanol + glicerina a 30, 40 y 50 °C.

3. Resultados experimentales

La Figura 2 muestra las solubilidades mutuas obtenidas para el sistema binario glicerina + pentano/hexano/heptano/etil acetato. A partir de esta figura se observa que las mismas son muy pequeñas; lo que significa una muy poca solubilidad entre los componentes. De todos los componentes estudiados en este trabajo, el etil acetato es el más soluble mientras que el heptano es el menos soluble en la glicerina y viceversa.

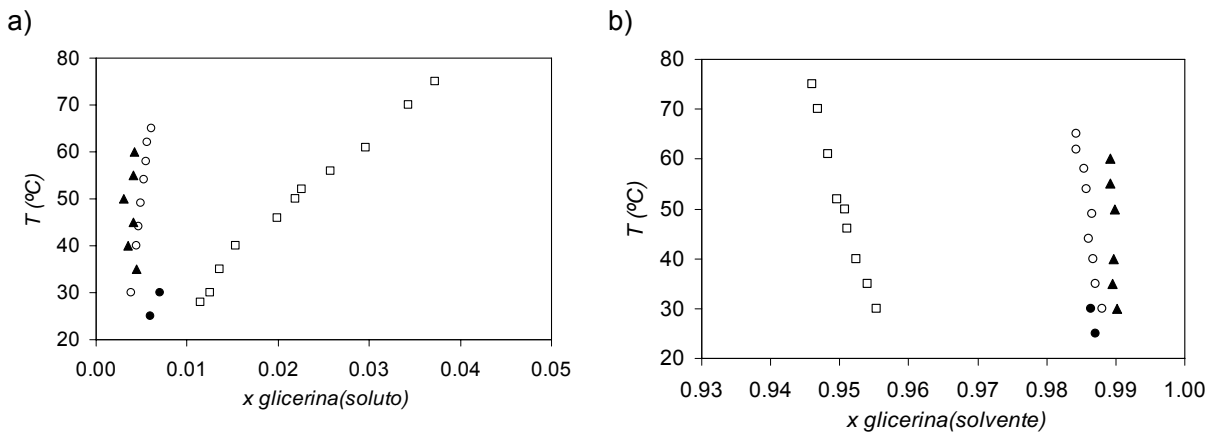


Figura 2. Solubilidades mutuas del sistema binario: glicerina + pentano(●)/hexano(○)/heptano (▲)/etil acetato(□): (a) glicerina como soluto, (b) glicerina como solvente.

La Figura 3 muestra las correspondientes curvas binodales de los sistemas en estudio. Etil acetato/alcohol y glicerina/alcohol son totalmente solubles, mientras que etil acetato/glicerol lo son parcialmente. A partir de estos resultados, además, se puede visualizar que si bien la temperatura tiene poco efecto en el tamaño de la región de inmiscibilidad en el rango de temperaturas estudiadas, la solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura. La solubilidad es mayor en el sistema conteniendo etanol. Como es discutido por Follegatti y col.^[10] el etil acetato es un compuesto poco polar y consecuentemente el etanol (menos polar) es más soluble en la fase acetato que el metanol.

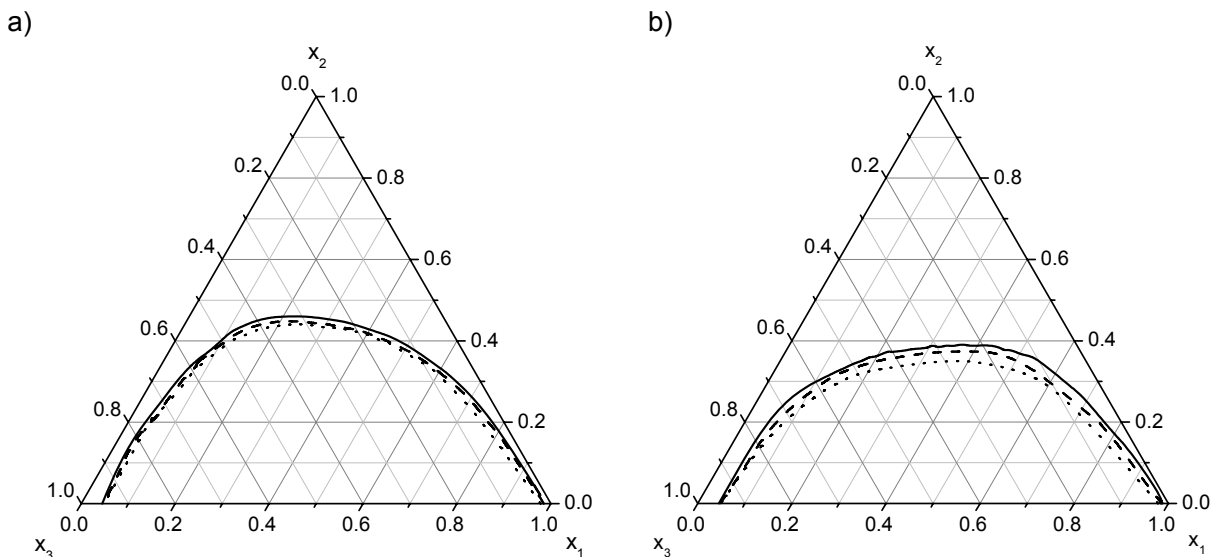


Figura 3. Curva binodal del sistema etil acetato (1) + metanol (a) /etanol (b) + glicerina (3) a 30 (línea entera), 40°C (línea discontinua) y 50 °C (línea punteada).

4. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se puede predecir la factibilidad del uso de la glicerina en la separación de mezclas azeotrópicas de etil acetato-metanol y etil acetato-etanol, mediante extracción líquido – líquido. El procedimiento y la técnica de mediciones empleados resultaron satisfactorios para lograr el objetivo planteado. A su vez, se reportaron datos no publicados de solubilidades mutuas de alcanos y acetatos con glicerina necesarios a la hora de parametrizar modelos termodinámicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, Universidad Tecnológica Nacional y a la Universidad Nacional de Córdoba por la ayuda económica recibida.

Referencias

- [1] Oliveira, M.B.; Teles, A.R.R.; Queimada, A.J.; Coutinho, J.A.P. Phase Equilibria of Glycerol Containing Systems and Their Description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. **2009**, 280, 22-29.
- [2] Morrison, L.R., *Glycerol*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- [3] Gros, H.P.; Bottini, S.; Brignole, E.A. A Group Contribution Equation of State for Associating Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. **1996**, 116, 537-544.
- [4] Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, 21, 1086-1099.
- [5] Katayama, H.; Hayakawa, T.; Kobayashi, T. Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: 2-propanone-glycerol-methanol, 2-butanone-glycerol-ethanol, and 2-butanone-glycerol-2-propanol in the range of 283.15 to 303.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. **1998**, 144, 157-167.
- [6] Matsuda, H.; Fujita, M.; Ochi, K. Measurement and Correlation of Mutual Solubilities for High-Viscosity Binary Systems: Aniline + Methylcyclohexane, Phenol + Heptane, Phenol + Octane, and Glycerol + 1-Pentanol. *J. Chem. Eng. Data*. **2003**, 48, 1076-1080.

- [7] Cháfer, A.; de la Torre, J.; Monton, J.B.; Lladosa, E. Liquid–liquid equilibria of the systems isobutyl acetate+isobutyl alcohol+water and isobutyl acetate+isobutyl alcohol+glycerol at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*. **2008**, 265, 122-128.
- [8] Peschke, N.; Sandler, S.I. Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate + Water + Hydrocarbon Mixtures. 1. *J. Chem. Eng. Data*. **1995**, 40, 315-320.
- [9] Zhou, H.; Lu, H.; Liang, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha Curcas* L. Oil with Methanol. *J. Chem. Eng. Data*. **2006**, 51, 1130-1135.
- [10] Follegatti-Romero, L.A.; Oliveira, M.B.; Batista, F.R.M.; Batista, E.A.C.; Coutinho, J.A.P.; Meirelles, A.J.A. Liquid–Liquid Equilibria for Ternary Systems Containing Ethyl Esters, Ethanol and Glycerol at 323.15 and 353.15K. *Fuel*. **2012**, 94, 386-394.