



**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE
CLORURO DE SODIO EN EL SISTEMA CUATERNARIO
AGUA-GLICEROL-1-BUTANOL-CLORURO DE SODIO SOBRE LA
DISTRIBUCIÓN DE EQUILIBRIO DEL GLICEROL PARA DETERMINAR LA
FACTIBILIDAD DE UN PROCESO ALTERNATIVO DE RECUPERACIÓN DE
GLICERINA EN UNA PLANTA DE SAPONIFICACIÓN**

**Ramiro Antonio Prado Córdoba
Asesorado por: Inga. Telma Maricela Cano Morales
e Ing. César Alfonso García Guerra**

Guatemala, abril de 2004

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE
CLORURO DE SODIO EN EL SISTEMA CUATERNARIO
AGUA-GLICEROL-1-BUTANOL-CLORURO DE SODIO SOBRE LA
DISTRIBUCIÓN DE EQUILIBRIO DEL GLICEROL PARA DETERMINAR LA
FACTIBILIDAD DE UN PROCESO ALTERNATIVO DE RECUPERACIÓN DE
GLICERINA EN UNA PLANTA DE SAPONIFICACIÓN

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

RAMIRO ANTONIO PRADO CÓRDOVA

ASESORADO POR INGA. TELMA MARICELA CANO MORALES
E ING. CÉSAR ALFONSO GARCÍA GUERRA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, ABRIL DE 2004

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
VOCAL I	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl De León de Paz
EXAMINADOR	Ing. Rodolfo Francisco Espinoza Smith
EXAMINADOR	Inga. Hilda Piedad Palma de Martini
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

Evaluación del efecto de la concentración de cloruro de sodio en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio sobre la distribución de equilibrio del glicerol para determinar la factibilidad de un proceso alternativo de recuperación de glicerina en una planta de saponificación

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química con fecha 22 de abril de 2003.

Ramiro Antonio Prado Córdova

ACTO QUE DEDICO

A DIOS

MIS PADRES JESÚS RONALDO (†) Y MARÍA ESTELA

**MIS HERMANOS JOSÉ PABLO, PEDRO MIGUEL Y JESÚS
RONALDO**

MI FAMILIA

MIS AMIGOS

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

MIS PADRES JESÚS RONALDO (†) Y MARÍA ESTELA

**MIS HERMANOS JOSÉ PABLO, PEDRO MIGUEL Y JESÚS
RONALDO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD DE SAN
CARLOS DE GUATEMALA**

COLEGIO SAN SEBASTIÁN

**MIS ASESORES INGA. TELMA CANO E ING. CÉSAR GARCÍA Y
REVISOR DR. ADOLFO GRAMAJO**

ÍNDICE

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	IV
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
GLOSARIO	XI
RESUMEN	XV
OBJETIVOS	XVI
HIPÓTESIS	XVII
INTRODUCCIÓN	XX
1. MARCO TEÓRICO	1
1.1. Marco referencial	1
1.1.1. Caracterización de los sistemas termodinámicos	1
1.1.1.1. Sistema termodinámico	1
1.1.1.2. Equilibrio termodinámico	1
1.1.1.3. Variables termodinámicas	2
1.1.1.4. Diagrama de fases	3
1.1.1.5. Línea de conjunción o de unión	3
1.1.1.6. Regla de la palanca	3
1.1.1.7. Punto de pliegue	4
1.1.2. Extracción líquido-líquido	4
1.1.2.1. Operaciones unitarias	4
1.1.2.2. Extracción líquido-líquido	5
1.1.2.3. Sistema ternario	6
1.1.2.4. Coeficiente de distribución	9
1.1.2.5. Selectividad	10
1.1.2.6. Temperatura crítica de solución	10
1.1.2.7. Métodos de operación	11

1.1.2.8.	Extracción en varias etapas a contracorriente continua	12
1.1.2.9.	<i>Salting out</i>	14
1.1.2.10.	Sistema cuaternario	15
1.1.2.11.	Elección del disolvente	18
1.1.2.12.	Factor de solubilidad	19
1.1.3.	Recuperación del glicerol de una planta de saponificación continua	20
1.1.3.1.	Glicerol	20
1.1.3.2.	Usos del glicerol	22
1.1.3.3.	Fabricación del glicerol	22
1.1.3.4.	Descripción del proceso de recuperación y refinación del glicerol	23
1.1.4.	Solvente 1-butanol	27
1.2.	Antecedentes	28
2.	MARCO DE INVESTIGACIÓN	31
2.1.	Recursos	31
2.1.1.	Localización de las pruebas	31
2.1.2.	Recursos materiales	31
2.1.3.	Recursos humanos	32
2.2.	Metodología experimental	32
2.3.	Procedimiento	32
2.4.	Método para graficar el equilibrio	34
2.5.	Cálculo del número de etapas teóricas	36
2.6.	Análisis estadístico	38
2.6.1.	Diseño de tratamientos	38
2.6.2.	Diseño experimental	39
2.6.3.	Análisis de varianza	39

3.	RESULTADOS	41
3.1.	Diagramas de distribución del glicerol	41
3.2.	Coefficientes de distribución del glicerol	46
3.3.	Análisis de varianza para los coeficientes de distribución	46
3.4.	Curvas de selectividad para el 1-butanol.....	47
3.5.	Selectividades del 1-butanol	48
3.6.	Análisis de varianza para las selectividades del 1-butanol	48
3.7.	Distribución del cloruro de sodio	49
3.8.	Diagramas de fase	53
3.9.	Composiciones del extracto a distintas concentraciones de cloruro de sodio.....	55
3.10.	Etapas teóricas y demanda energética	55
4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	57
	CONCLUSIONES	63
	RECOMENDACIONES	65
	REFERENCIAS	67
	BIBLIOGRAFÍA	69
	APÉNDICE 1: DATOS ORIGINALES	71
	APÉNDICE 2: DATOS CALCULADOS	75
	APÉNDICE 3: CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE CALOR TEÓRICA PARA CONCENTRAR EL GLICEROL EN LA FASE EXTRACTO	83
	APÉNDICE 4: DETERMINACIÓN DE CLORUROS	84
	APÉNDICE 5: DETERMINACIÓN DE GLICEROL	91
	APÉNDICE 6: DETERMINACIÓN DE AGUA	93
	ANEXO 1: CERTIFICADO DE ANÁLISIS DEL GLICEROL	95
	ANEXO 2: CERTIFICADO DE ANÁLISIS DEL 1-BUTANOL	97

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Diagrama de fases típico para un sistema ternario líquido-líquido, utilizando coordenadas triangulares	7
2	Extracción a contracorriente en varias etapas	12
3	Tetraedro regular para un sistema cuaternario temperatura constante	16
4	Diagrama de flujo para el proceso convencional por destilación de recuperación y refinación de glicerina en una planta de saponificación	26
5	Proyección ortogonal de varios planos de concentración constante X_B de un sistema cuaternario sobre coordenadas triangulares	35
6	Sistemas cuaternarios, contacto múltiple a contracorriente	36
7	Diagrama de distribución del glicerol del sistema ternario agua-glicerol-1-butanol	41
8	Diagrama de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio para salmuera al 5 por ciento	42
9	Diagrama de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio para salmuera al 10 por ciento	43
10	Diagrama de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio para salmuera al 15 por ciento	44
11	Diagrama de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio para salmuera al 24 por ciento	45

12	Curvas de selectividad del 1-butanol a distintas concentraciones de cloruro de sodio	47
13	Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 5 por ciento)	49
14	Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 10 por ciento)	50
15	Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 15 por ciento)	51
16	Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 24 por ciento)	52
17	Diagrama de fase para el sistema ternario agua-glicerol-1-butanol	53
18	Diagrama de fase para el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol cloruro de sodio, utilizando proyecciones ortogonales	54
19	Cálculo gráfico de la línea de operación para un proceso a contracorriente de tres componentes: agua-glicerol-1-butanol	77
20	Cálculo gráfico del número de etapas a contracorriente necesarias para la separación del glicerol del sistema ternario agua-glicerol-1-butanol	78
21	Cálculo gráfico del número de etapas teóricas a contracorriente para separar el glicerol del sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio, usando una alimentación con 12 por ciento de cloruro de sodio	79
22	Cálculo gráfico del número de etapas teóricas a contracorriente para separar el glicerol del sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio, usando una alimentación con 14 por ciento de cloruro de sodio	80
23	Balance de calor y masa para un evaporador de efecto simple	83
24	Certificado de calidad de la glicerina utilizada en las pruebas experimentales	95

25	Certificado de calidad del 1-butanol utilizado en las pruebas experimentales	97
----	---	----

TABLAS

I	Grados de libertad en un proceso a contracorriente de extracción	17
II	Constantes dieléctricas de algunos solventes comunes	20
III	Propiedades físicas del glicerol	21
IV	Propiedades físicas del 1-butanol	27
V	Coeficientes de distribución del glicerol	46
VI	ANAVA para los coeficientes de distribución del glicerol	46
VII	Ecuaciones de las curvas de selectividad del 1-butanol	47
VIII	Selectividades del 1-butanol	48
IX	ANAVA para las selectividades del 1-butanol	48
X	Composición del extracto especificando distintas concentraciones de cloruro de sodio en la alimentación de un extractor a contracorriente	55
XI	Número de etapas teóricas y demanda energética para distintos porcentajes de cloruro de sodio en la alimentación	55
XII	Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 0 por ciento de cloruro de sodio en la salmuera	71
XIII	Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 5 por ciento de cloruro de sodio en la salmuera	72
XIV	Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 10 por ciento de cloruro de sodio en la salmuera	72
XV	Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 15 por ciento de cloruro de sodio en la salmuera	73
XVI	Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 24 por ciento de cloruro de sodio en la salmuera	73
XVII	Alícuotas y volúmenes de titulante para los análisis	74
XVIII	Composiciones del equilibrio	75

XIX	Proyecciones ortogonales de las composiciones de equilibrio	
	Promedio sobre el plano agua-cloruro de sodio-1-butanol	76
XX	Distribución del cloruro de sodio	81
XXI	Propiedades termodinámicas de los componentes del sistema	
	agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio	85

LISTADO DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
A	Agua
a	Número de relaciones de un sistema
B	1-Butanol
C	Número de especies químicas del sistema
C_p	Capacidad calorífica específica, KJ/Kg-K
E	Flujo de extracto, Kg/h
F	Flujo de alimentación, Kg/h
F	Número de fases de un sistema
G	Glicerol
H	Entalpía específica, KJ/Kg
K	Coefficiente de distribución
L	Grados de libertad de un sistema
M	Composición global de mezcla
N	Número de etapas de un extractor
n_α	Total de kilogramos de la fase α
P	Presión, Pascales
P	Punto de pliegue
R	Flujo de refinado, Kg/h
r	Número de reacciones independientes
S	Cloruro de sodio
S	Flujo de solvente, Kg/h
T	Temperatura, K
U	Energía interna específica, KJ/Kg

V	Volumen específico, m^3/Kg
x_i	Fracción masa del componente i en la fase refinado
X_i	Fracción masa global de i
y_i	Fracción masa del componente i en la fase extracto
z_i	Fracción masa del componente i en la fase vapor de un evaporador
α	Fase alfa
β	Selectividad
Φ	Constante dieléctrica

GLOSARIO

Acroleína	Es un aldehído acrílico incoloro o amarillento con un penetrante olor desagradable que produce lagrimeo
Alimentación	Corriente que ingresa a un extractor con el objeto de ponerse en contacto con un solvente de extracción y redistribuir su contenido molecular de acuerdo a las afinidades químicas predominantes en el sistema
Constante dieléctrica	Número de veces en que se reduce la constante dieléctrica del vacío para un medio dado
Dipolo	Concentración de cargas eléctricas según su polaridad, en diferentes puntos geométricos de un cuerpo u objeto
Emplasto	Preparado farmacéutico sólido, cuya base son el sebo y las resinas
Enlace covalente	Enlace entre dos átomos que comparten electrones para completar los niveles de energía externos de ambos átomos

Enlace iónico	Enlace entre dos átomos en el cual un átomo cede electrones y el otro los acepta para completar el octeto de electrones en sus capas externas de valencia
Extracto	Efluente de un extractor rico en la fase orgánica
Extractor	Equipo de operaciones unitarias donde se lleva a cabo la extracción líquido-líquido
Fase	Porción de un sistema que es homogénea en sus propiedades termodinámicas
Flux	Cantidad de una propiedad como la masa o la energía que atraviesa la unidad de área por unidad de tiempo
Ion	Elemento químico que ha ganado o perdido electrones en su último nivel de energía y que por lo tanto tiene carga eléctrica
Lejía	Corriente líquida de un proceso de saponificación compuesta en su mayor parte por glicerol y agua
Litargirio	Nombre común del monóxido de plomo. Se usa como reactivo en la preparación de emplastos medicinales cuya base son los jabones de plomo

Miscible	Que se disuelve
Puente de hidrógeno	Enlace dipolo-dipolo particularmente fuerte en el cual un átomo de hidrógeno sujeta a un átomo electronegativo mediante un enlace covalente y a otro átomo electronegativo por medio de atracción electrostática
Refinado	Efluente de un extractor que contiene la cantidad de soluto remanente de un proceso de extracción
Salmuera	Solución de agua y cloruro de sodio
<i>Salting out</i>	Término inglés que traducido al castellano significa expulsión por salado
Saponificación	Reacción entre una grasa y soda cáustica para producir jabón y glicerina
Solución	Sistema homogéneo compuesto por dos o más sustancias químicas
Soluto iónico	Soluto que al disolverse forma iones
Soluto	Componente de una solución que se encuentra en el porcentaje más pequeño

Solvente

Componente de una solución que se encuentra en el porcentaje másico más grande

Tintura

Solución de cualquier sustancia medicinal en un líquido que disuelve de ella ciertos principios

RESUMEN

Se determinó el equilibrio cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio en la región bifásica a 25°C y presión atmosférica de 640 mmHg, con el objeto de determinar la factibilidad de un proceso alternativo de recuperación de glicerina utilizando la extracción líquido-líquido en una planta de saponificación.

Se prepararon mezclas con diferentes niveles de cloruro de sodio y de glicerol para observar el efecto de estos factores sobre los coeficientes de distribución y sobre la selectividad del solvente. El resultado es que al aumentar la concentración de cloruro de sodio en el sistema aumenta el coeficiente de distribución. Al aumentar el porcentaje de glicerol a 5 por ciento, el coeficiente de distribución alcanza un mínimo, luego del cual aumenta proporcionalmente con el aumento de glicerol en el sistema. El efecto del cloruro de sodio sobre la selectividad es tal que se tiene un óptimo cuando la concentración de cloruro de sodio en la salmuera es de 15 por ciento. El aumento de glicerol, en cambio, disminuye los valores de la selectividad. Los valores promedio para el coeficiente de distribución y para la selectividad obtenidos fueron de 0.6709 y 2.6140, respectivamente.

Con base en los datos del equilibrio cuaternario se determinó el arreglo óptimo de etapas a contracorriente en función del contenido salino en la alimentación. El resultado es que se obtiene un consumo energético mínimo cuando se ingresa una alimentación con salmuera al 15 por ciento de cloruro de sodio para un total de 4 etapas teóricas. Esto implica un ahorro del 24.33 por ciento si se le compara con el proceso actual de evaporación de lejía en una planta de saponificación para recuperación del glicerol.

OBJETIVOS

- **General**

Evaluar el efecto de la concentración de cloruro de sodio (*salting out*), en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio, sobre la distribución de equilibrio del glicerol para determinar la factibilidad de un proceso alternativo de recuperación de glicerina en una planta de saponificación.

- **Específicos**

1. Determinar las líneas de unión para cinco planos de intersección, de concentración de glicerol constante, del diagrama de fases del sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio, a cinco distintas concentraciones de cloruro de sodio.
2. Determinar la concentración de cloruro de sodio que permite una solubilización óptima de glicerol en el 1-butanol, cuando la concentración de glicerol en el sistema es de 11 por ciento m/m.
3. Determinar el número óptimo de etapas teóricas a contracorriente necesarias para recuperar un 90 por ciento de glicerol, en función del contenido inicial de cloruro de sodio en la alimentación.

HIPÓTESIS

- **General**

Existe una concentración de cloruro de sodio en el sistema agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio, que permite que cuando la concentración de glicerol en el sistema es de 11 por ciento m/m se obtenga una solubilización máxima de éste, en la fase 1-butanol.

- **Estadísticas**

$H_o^{(1)}$ No hay diferencia significativa entre los coeficientes de distribución del glicerol si se varía la concentración de glicerol en el sistema, dejando fija la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua).

$H_o^{(2)}$ No hay diferencia significativa entre los coeficientes de distribución del glicerol si se varía la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) en el sistema, dejando fija la concentración de glicerol.

$H_o^{(3)}$ No existe interacción entre los factores, relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) y concentración de glicerol, sobre el coeficiente de distribución.

$H_o^{(4)}$ No hay diferencia significativa entre las selectividades del 1-butanol si se varía la concentración de glicerol en el sistema, dejando fija la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua).

$H_0^{(5)}$ No hay diferencia significativa entre las selectividades del 1-butanol si se varía la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) en el sistema, dejando fija la concentración de glicerol.

$H_0^{(6)}$ No existe interacción entre los factores relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) y concentración de glicerol sobre la selectividad del 1-Butanol.

$H_1^{(1)}$ Si hay diferencia significativa entre los coeficientes de distribución del glicerol si se varía la concentración de glicerol en el sistema, dejando fija la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua).

$H_1^{(2)}$ Si hay diferencia significativa entre los coeficientes de distribución del glicerol si se varía la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) en el sistema, dejando fija la concentración de glicerol.

$H_1^{(3)}$ Si existe interacción entre los factores, relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) y concentración de glicerol, sobre el coeficiente de distribución.

$H_1^{(4)}$ Si hay diferencia significativa entre las selectividades del 1-butanol si se varía la concentración de glicerol en el sistema, dejando fija la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua).

$H_1^{(5)}$ Si hay diferencia significativa entre las selectividades del 1-butanol si se varía la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) en el sistema, dejando fija la concentración de glicerol.

$H_1^{(6)}$ Si existe interacción entre los factores relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) y concentración de glicerol sobre la selectividad del 1-Butanol.

INTRODUCCIÓN

El proceso convencional de una planta de saponificación para recuperar glicerol consiste en evaporar una lejía compuesta por agua, glicerol y cloruro de sodio. Esta etapa de evaporación conlleva altos costos energéticos. En ese sentido es conveniente llevar a cabo la evaluación de un proceso alternativo utilizando extracción con solvente orgánico de bajo calor latente, y por consiguiente, bajos costos energéticos.

El solvente seleccionado, en base a los antecedentes encontrados en la literatura para sistemas con alcoholes polihidroxilados, es el 1-butanol. En los sistemas de extracción se utilizan sales para mejorar la extracción a través del efecto *salting out*. Es necesario entonces evaluar el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio con el objeto de obtener información acerca de los coeficientes de distribución del glicerol y las selectividades del 1-butanol para poder diseñar un contactor multietapa de extracción en contracorriente que proporcione niveles óptimos de extracción.

El propósito del presente trabajo consiste en determinar el nivel óptimo de cloruro de sodio a utilizar en un proceso de extracción con 1-butanol para obtener una solubilización óptima de glicerol en la fase orgánica, tal que su recuperación subsecuente, vía evaporación, sea económicamente viable.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Marco referencial

1.1.1 Caracterización de los sistemas termodinámicos

1.1.1.1 Sistema termodinámico

“En la termodinámica, a la parte del universo objeto de estudio se le llama sistema y a la porción del universo que puede interactuar con el sistema se le denomina medio ambiente (o alrededores)”(1).

Un sistema puede constar de varias fases. Cada fase del sistema se caracteriza por ser homogénea en sus propiedades termodinámicas. Así, si un sistema es homogéneo es monofásico y si es heterogéneo es multifásico.

1.1.1.2 Equilibrio termodinámico

El equilibrio termodinámico de un sistema es una condición en la cual están equilibradas las fuerzas externas e internas del sistema (equilibrio mecánico), no suceden reacciones químicas globales en el sistema ni hay transferencia neta de materia de una parte del sistema a otra (equilibrio material), y no hay variaciones de temperatura (equilibrio térmico).

Un sistema en equilibrio es entonces aquel que existe bajo condiciones tales que no existen cambios a escala macroscópica y donde todas las fuerzas tienen un balance exacto.

1.1.1.3 Variables termodinámicas

Las variables termodinámicas de un sistema pueden ser extensivas o intensivas, dependiendo si su definición depende de la cantidad de masa del sistema o no. En termodinámica se prefiere el uso de las variables intensivas, dado que no dependen de la cantidad total de masa del sistema, siendo así más generales. Las variables intensivas más importantes para caracterizar un sistema son: presión, temperatura y composición (e.g. fracción mol) . Existe un número máximo de variables intensivas independientes que se pueden establecer para un sistema en equilibrio, este número máximo se conoce como el número de grados de libertad o varianza de un sistema. Los grados de libertad de un sistema termodinámico en equilibrio se calculan mediante la regla de las fases de Gibbs, la cual es una ecuación de la siguiente forma:

$$L = C - F + 2 - r - a \quad (\text{Ec. 1})$$

donde, L = número de grados de libertad; C = número de especies químicas diferentes en el sistema; F = número de fases; r = número de reacciones independientes y a = número de relaciones adicionales debido a condiciones estequiométricas o de electroneutralidad.

Existen variables termodinámicas que son definidas por comodidad. Tal es el caso de la entalpía, la cual es una variable termodinámica definida por conveniencia. La ecuación es:

$$H = U + PV \quad (\text{Ec. 2})$$

donde H = entalpía específica, en J/Kg; U = energía interna, J/Kg; P = presión absoluta, en Pa y V = volumen específico, en m^3/Kg .

La conveniencia de definir ese arreglo específico de variables y llamarlo entalpía, radica en el hecho de que esta propiedad es muy importante para calcular las cantidades de calor y trabajo involucrados en los procesos termodinámicos que se dan en la industria.

1.1.1.4 Diagrama de fases

El diagrama de fases es la representación gráfica de varios estados intensivos de equilibrio de un sistema particular. El estado intensivo es un conjunto particular de valores para las variables intensivas independientes del sistema.

De acuerdo a los valores que toman las variables termodinámicas, o dicho de otro modo, de acuerdo al estado intensivo del sistema, se tendrá una, dos o tres fases. Es por esta razón, que en los diagramas de fases, conviene identificar claramente las transiciones de fase. Se prefieren los diagramas bidimensionales, por su facilidad para el análisis.

1.1.1.5 Línea de conjunción o de unión

Según Levine(1) “una línea de conjunción en un diagrama de fases, es una línea cuyos extremos corresponden a las composiciones de dos fases en equilibrio entre ellas. Los extremos de una línea de conjunción se encuentran en los límites de la región bifásica.”

1.1.1.6 Regla de la palanca

La regla de la palanca para un sistema bifásico en equilibrio, independientemente del número de componentes es como sigue:

$$n_{\alpha}(x_B - x_{B,\alpha}) = n_{\beta}(x_{B,\beta} - x_B) \quad (\text{Ec.}$$

3)

donde n_{α} = número total de kilogramos de todas las especies en la fase α ; n_{β} = número total de kilogramos de todas las especies en la fase β ; x_B = fracción masa global del componente B; $x_{B,\alpha}$ = fracción másica del componente B en la fase α ; y $x_{B,\beta}$ = fracción másica del componente B en la fase β .

Tanto el número total de kilogramos de una fase como la composición global de B en el sistema bifásico no son variables intensivas ya que dependen de la cantidad de materia que conforma el sistema.

1.1.1.7 Punto de pliegue o punto crítico isotérmico

El punto de pliegue o punto crítico isotérmico, es el límite al que tienden las líneas de unión, en los sistemas bifásicos líquido-líquido, en el cual, las dos fases en equilibrio tienen composiciones iguales.

1.1.2 Extracción líquido-líquido

1.1.2.1 Operaciones unitarias

Las operaciones unitarias son etapas individuales y diferentes, comunes a varios procesos industriales, cuyo objeto es modificar materiales de entrada y procesarlos para obtener productos. Según Geankoplis(2) "las operaciones unitarias estudian principalmente la transferencia y los cambios de energía, la transferencia y los cambios de materiales que se llevan a cabo por medios físicos, pero también por medios fisicoquímicos".

Existen tres procesos básicos de transporte, los cuales, constituyen los principios en los que se fundamentan las operaciones unitarias. Estos procesos de transporte son: transferencia de momento lineal, transferencia de calor y transferencia de masa. Estos procesos o fenómenos de transporte se modelan de forma teórica o empírica, según sean las condiciones de un sistema, para cuantificar fluxes de transporte de una propiedad como la masa, el calor o el momento lineal.

Las operaciones de transferencia de masa pueden clasificarse en dos grandes categorías: directas e indirectas. Las directas son operaciones en las que las dos fases inmiscibles en contacto son creadas a partir de una sola fase, por medio de absorción o evolución de calor; la distribución se logra de acuerdo a diferencias físicas entre los componentes de la solución, como la presión de vapor. Ejemplos de este tipo de operaciones son la destilación, evaporación y cristalización. Las indirectas, en cambio, necesitan de la adición de una sustancia extraña para formar dos fases inmiscibles. La extracción por solvente se clasifica en este último tipo.

1.1.2.2 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido, o extracción con disolvente, como también se le conoce, se define según Perry(3) como “un proceso para separar componentes en solución a través de su distribución entre dos fases líquidas inmiscibles”.

La extracción con líquido constituye una operación unitaria cuyo fenómeno de transporte es la transferencia de masa.

En esta operación indirecta, “la solución que se va a extraer se llama alimentación y disolvente el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación. El producto de la operación rico en disolvente se llama extracto; el líquido residual de donde se separó el soluto es el refinado”(4).

Esta operación presenta ventajas sobre otras operaciones de transferencia de masa. El principio básico de dicha operación es separar sustancias en solución de acuerdo a sus afinidades químicas por dos fases inmiscibles en contacto que difieren químicamente entre sí. Esto hace que el rango de aplicabilidad de la extracción sea muy amplio y que incluso pueda ser la única opción viable de separación en determinadas mezclas que de otra forma no podrían separarse.

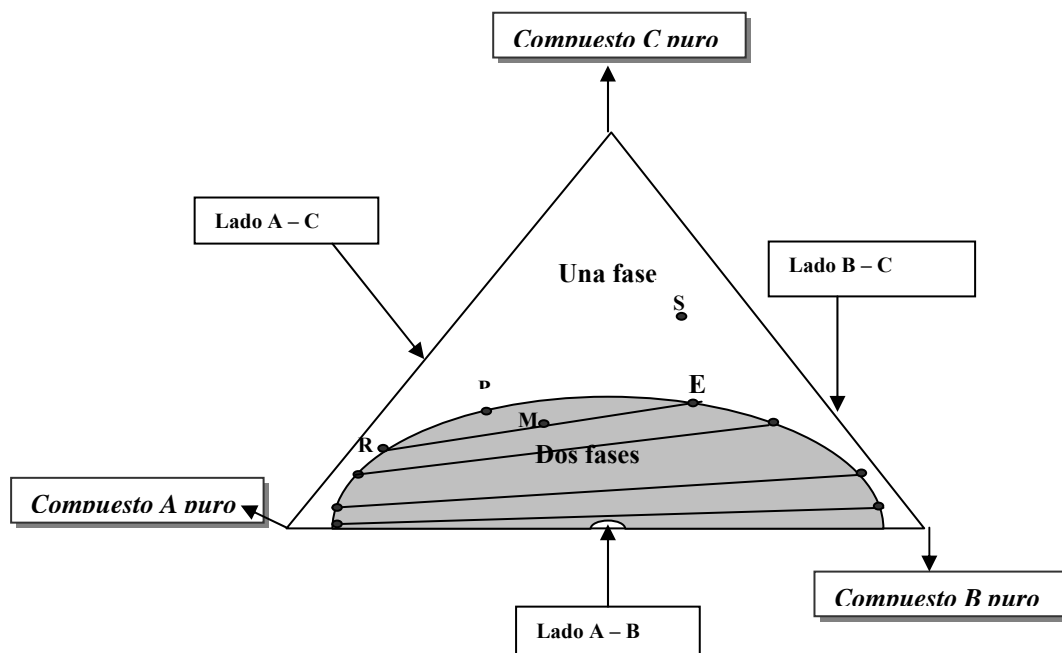
La principal desventaja de la extracción con solvente es que se crea una nueva fase “extracto” que es necesario separar por otros métodos, como la destilación, por ejemplo. Esto implica, considerar los costos de recuperación de solvente. Aún con esto, es posible, que el costo total de la extracción sea menor al de otras operaciones en competencia, y por lo tanto, la extracción sea una opción para reducir costos en un proceso industrial.

1.1.2.3 Sistema ternario

De acuerdo a la regla de las fases de Gibbs (véase página 2), un sistema de tres componentes tiene $L = C - F + 2 = 3 - F + 2 = 5 - F$, grados de libertad. Entonces para la región monofásica de este sistema habrá 1 grado de libertad y para la región bifásica habrá 3 grados de libertad. Si intencionalmente se asignan valores fijos a la presión y temperatura, estableciendo así dos variables intensivas, el sistema monofásico tendrá 2 grados de libertad y el bifásico 1 grado de libertad.

Sea un sistema ternario bifásico líquido-líquido, compuesto por A, B y C, donde A es la alimentación, B el disolvente y C el soluto a ser removido por el disolvente de la alimentación. Aquí A y B son parcialmente miscibles, y tanto A y C como B y C, son completamente miscibles. Un diagrama de fases típico para este sistema, fijando P y T en valores definidos, sería de la siguiente forma:

Figura 1. Diagrama de fases típico para un sistema ternario líquido-líquido, utilizando coordenadas triangulares



Fuente: Robert Treybal. Operaciones de transferencia de masa. Pág. 534

Este diagrama de fases tiene las siguientes características:

- ♦ Cada vértice del triángulo corresponde a un componente puro.

- ♦ Se ha utilizado un sistema triangular de coordenadas. Esto significa que se puede colocar una escala de 1 a 100 por ciento desde cada base hacia su vértice opuesto, lo que permite determinar en forma directa la composición global de una mezcla cualquiera de A-B-C.
- ♦ Cada lado del triángulo corresponde a una mezcla binaria, por ejemplo, el lado B-C, corresponde a mezclas de B y C en cualquier proporción.
- ♦ La región blanca es una región monofásica, por lo tanto un punto como S, es una mezcla de A-B-C de una sola fase. Habiendo fijado P y T, habrá 2 grados de libertad, entonces si se fija la fracción molar para dos componentes, la fracción del tercero queda automáticamente definida.
- ♦ La región gris es una región bifásica. La curva que separa la región bifásica de la monofásica, se conoce como curva de solubilidad, ya que indica el cambio de solubilidad de los componentes parcialmente miscibles, A y B, a medida que se va agregando el compuesto C. El punto M, por ejemplo, representa una composición global de mezcla que se separa en dos fases, cuyas composiciones vienen dadas por el punto R, fase rica en A, y por el punto E, fase rica en B. De esta manera la línea R-M-E, es una línea de unión. Aquí hay solo un grado de libertad. Si se fija la fracción molar de un componente en cualquiera de las dos fases del sistema, las otras cinco fracciones molares del sistema quedan definidas automáticamente por la línea de unión y la curva de solubilidad.
- ♦ Se puede demostrar por geometría, que la relación longitud (R-M)/longitud (M-E) es igual a la relación número de moles de fase E/número de moles de fase R, lo cual constituye otra forma de expresar la regla de la palanca.

- ♦ El punto P, es el punto de pliegue o límite al que tienden las líneas de unión y en el que las dos fases en contacto tienen la misma composición y por lo tanto no hay una separación neta de los componentes de la alimentación.

1.1.2.4 Coeficiente de distribución

Conocido también, como coeficiente de reparto, el coeficiente de distribución del componente C, es el cociente entre la fracción masa de C en la fase E (extracto) y la fracción masa de C en la fase R (refinado) que están en equilibrio. La ecuación es:

$$K = \frac{y}{x} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde K = coeficiente de distribución, adimensional; x = fracción másica de C en la fase refinado, adimensional; y = fracción másica de C en la fase extracto que está en equilibrio con x , adimensional.

Para la línea de unión R-M-E, de la figura 1 (véase página 7), el valor de y corresponde al punto E, y el valor de x corresponde al punto R.

Una representación de y vrs. x se conoce como diagrama de distribución. Si dicha representación es una curva que está sobre una línea a 45° , entonces los coeficientes de distribución serán mayores a la unidad, indicando que la proporción masa alimentación/masa disolvente será mayor a la unidad, lo cual es conveniente en la economía de recuperación del disolvente.

En los sistemas multicomponentes la representación gráfica se simplifica con las curvas de distribución, una para cada soluto.

Los diagramas de distribución son muy importantes porque permiten calcular el número de etapas teóricas necesarias para alcanzar un grado de separación determinado del soluto a recuperar.

1.1.2.5 Selectividad

De acuerdo a Treybal(5) “ la efectividad del disolvente B para separar los componentes de una solución de A y C, se mide comparando la relación entre C y A en la fase rica en B con esa relación en la fase rica en A en el equilibrio. La relación de las relaciones, el factor de separación, o selectividad, β , es análoga a la volatilidad relativa en la destilación”.

Utilizando la ecuación propuesta por Marcilla(6) se tiene:

$$\beta = \frac{y}{(y + y_A)} \div \frac{x}{(x + x_A)} \quad (\text{Ec. 5)}$$

donde β = selectividad, adimensional; x_A = fracción peso de A en el refinado R, adimensional; y_A = fracción peso de A en el extracto E, adimensional.; x e y se han definido en la sección 1.1.2.4.

1.1.2.6 Temperatura crítica de solución

Para un sistema de dos fases líquido – líquido, existe una temperatura, llamada temperatura crítica de solución, arriba de la cual los componentes parcialmente solubles se transforman en completamente solubles. Por otro

lado, “excepto a presiones muy elevadas, el efecto de la presión sobre el equilibrio líquido es tan pequeño que generalmente puede ignorarse”(5).

1.1.2.7 Métodos de operación

La extracción líquido-líquido puede llevarse a cabo por los dos métodos generales de las operaciones unitarias. Estos son: a) operación por etapas y b) operación en contacto continuo (contacto diferencial).

En la operación por etapas se permite que dos fases insolubles entren en contacto, de tal forma que las diferentes sustancias por difundirse se distribuyan por sí mismas entre las fases y luego se separan las fases mecánicamente. La operación puede realizarse en forma continua (estado estacionario) o por lotes.

En separaciones que requieren grandes cambios de concentración, se puede organizar una serie de etapas, de tal forma que las fases fluyan de una a otra etapa en un arreglo a contracorriente, el cual es más efectivo. El estado ideal o “teórico” de estas operaciones es cuando las fases efluentes de las etapas están en equilibrio. El número de etapas teóricas de un equipo depende del grado de separación que se desee entre los componentes de una de las fases en contacto. En base a balances económicos, los cuales incluyen análisis de costos de inversión y operación así como costos de recuperación de solvente, es común encontrar en los equipos a contracorriente diseños hasta para un máximo de 12 etapas teóricas(3).

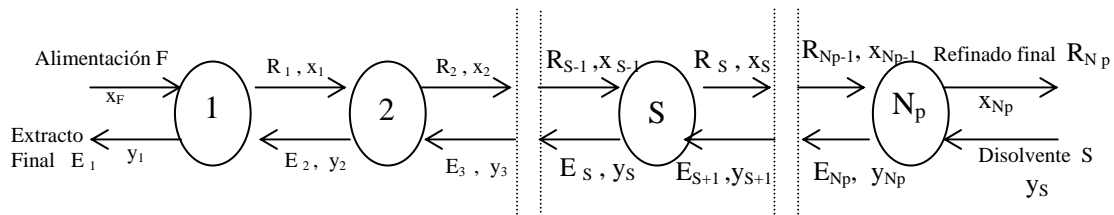
En el contacto diferencial, las fases fluyen a través del equipo, de principio a fin, en contacto íntimo y continuo y sin separaciones físicas repetidas ni nuevos contactos. Aquí es necesario que la operación sea semicontinua o en

estado estacionario. El equilibrio entre las dos fases en cualquier posición del equipo, nunca se establece. En estos equipos es posible calcular una altura equivalente para un número determinado de etapas teóricas.

1.1.2.8 Extracción en varias etapas a contracorriente continua

La figura 2 describe este tipo de operación. En ella puede observarse cómo las corrientes de extracto y refinado fluyen de etapa a etapa en contracorriente.

Figura 2. Extracción a contracorriente en varias etapas



Fuente: Robert Treybal. Operaciones de transferencia de masa. Pág. 552

Un balance de masa para el soluto C, en éstas primeras S etapas es:

$$Fx_F + E_{S+1}y_{S+1} = E_1y_1 + R_Sx_S \quad (\text{Ec. 6})$$

Si se resuelve y_{S+1} en función de x_S , se obtiene la siguiente ecuación:

$$y_{S+1} = \frac{R_Sx_S}{E_{S+1}} + \frac{E_1y_1 - Fx_F}{E_{S+1}} \quad (\text{Ec. 7})$$

Esta última ecuación se conoce como línea de operación, y es un balance de materiales muy valioso porque indica cómo se relacionan las composiciones de las fases que se cruzan entre las etapas.

La forma de establecer gráficamente esta curva en coordenadas de y vs. x , es de la siguiente forma: a) se establece un punto de operación O , el cual es la intersección de las líneas extendidas $F-E_1$ y $R_{Np}-S$, en un diagrama de equilibrio sobre coordenadas triangulares y b) se tiran líneas al azar desde el punto O hacia el diagrama de equilibrio de tal suerte que las intersecciones de la línea con la curva de solubilidad darán los pares (x_S, y_{S+1}) necesarios.

Con la línea de operación y con la curva de distribución o de equilibrio es posible determinar de forma gráfica el número de etapas teóricas necesarias para alcanzar un grado de separación determinado. El procedimiento gráfico consiste en graficar ambas curvas en el mismo eje de coordenadas. Se traza una línea desde el par (x_F, y_1) , el cual es un punto en el extremo final de la línea de operación, hasta el par (x_1, y_1) , el cual es un punto en la línea de equilibrio. Luego se traza una línea del par (x_1, y_1) hacia el punto (x_1, y_2) , el cual nuevamente es un punto en la línea de operación. El resultado es un escalón que resume el comportamiento de las fases en contacto en la etapa 1.

Se continúa realizando escalones hasta que se llega al punto final de la línea de operación, es decir, el par (x_{Np}, y_S) y se cuenta el número de escalones dibujados, éste es el número de etapas teóricas o ideales necesarias para un cambio de composición dado.

Ordinariamente F , x_F , e y_S , son variables fijadas por el proceso. Las variables restantes, cantidad de solvente S , número de etapas N , y composiciones de extracto y refinado, y_1 y x_{Np} , deben ser especificadas adicionalmente en pares como sigue: a) S y N : localizar E_1 gráficamente por prueba y error, R_{Np} por medio de la extensión E_1M , y ajustar el número de etapas sobre el diagrama de tal forma que R_{Np} y E_{Np} caigan en los extremos de una línea de unión; b) N y x_{Np} , ó N y y_1 : determinar S por prueba y error hasta que el número de etapas case exactamente como antes; c) S y x_{Np} , ó S y y_1 : localizar M , y , ya sea, x_{Np} o y_1 , el punto O , y determinar N por cálculo directo; d) x_{Np} e y_1 : localizar R_{Np} , E_1 , M , O , y calcular S y N directamente.

1.1.2.9 *Salting out*

El *salting out* es un fenómeno consistente en mejorar la extracción de un soluto, ya sea orgánico o inorgánico, de una fase acuosa hacia una orgánica, mediante la adición de una sal, la cual permanece preferentemente en la fase acuosa. Por ejemplo, si el ácido acético es distribuido entre el éter y el agua, la concentración de equilibrio en el éter puede ser incrementada añadiendo acetato de sodio a la capa acuosa. De esta cuenta, según Treybal(4) “el equilibrio de extracción puede ser alterado profundamente, y procesos de extracción útiles que de otra forma serían imposibles de llevarse a cabo, pueden resultar”. Este proceso es muy utilizado para deshidratar compuestos orgánicos.

También puede ocurrir el fenómeno contrario, conocido como *salting in*, el cual consiste en mejorar la solubilidad del soluto en agua, mediante la adición de ciertas sales.

Para el caso donde un soluto no electrolito es distribuido, la adición de un electrolito frecuentemente alterará el coeficiente de distribución de acuerdo con la regla de Setschenow:

$$\log \frac{K_C^*}{K_C} = kX_S \quad (\text{Ec. 8})$$

donde: K_C = coeficiente de distribución en ausencia de sal; K_C^* = coeficiente de distribución en presencia de sal a concentración X_S ; k = una constante que permite estimar el efecto de diferentes X_S .

Es importante destacar que esta regla no es una ley; sin embargo, ha resultado ser cierta en muchos casos por lo que vale la pena tomarla en cuenta a la hora de desarrollar una hipótesis de investigación.

De acuerdo a esta regla puede esperarse que la separación, es decir el coeficiente de distribución nuevo K_C^* , de un no electrolito, sea mejorado en un factor de $(K_C \text{ EXP } (kX_S))$ veces, al añadir un soluto iónico al sistema ternario, convirtiéndolo en uno cuaternario de mejor rendimiento de extracción.

1.1.2.10 Sistema cuaternario

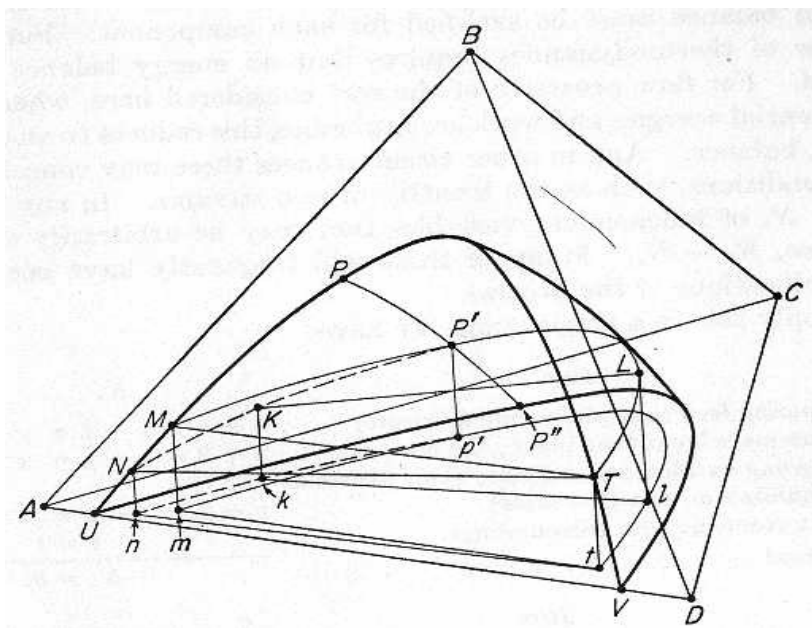
El equilibrio de un sistema cuaternario necesita un modelo espacial para poder ser representado. Usualmente se utiliza un tetraedro regular en el que cada una de las caras triangulares representa una combinación ternaria.

Para un sistema conformado por los solutos B y C que se distribuyen entre los solventes parcialmente miscibles A y D, existe un coeficiente de distribución para cada uno de los solutos en cuestión.

Aquí se espera que la distribución del soluto B dependa del nivel de concentración del soluto C en la fase rica en A, y viceversa.

Un esquema típico para este sistema cuaternario conformado por B, C, A y D es el siguiente:

Figura 3. Tetraedro Regular para un sistema cuaternario a temperatura constante



Fuente: Robert Treybal. *Liquid extraction*. Pág. 278

Esta figura representa la forma más simple que se encuentra en los sistemas cuaternarios. En un diagrama de este tipo pueden utilizarse las mismas reglas geométricas aplicables a mezclas en diagramas ternarios.

En cuanto al método de operación para sistemas cuaternarios, el arreglo a contracorriente sigue siendo esquematizado por la figura 2 (véase página 12).

Puede demostrarse a partir de la regla de las fases de Gibbs, balances de masa y energía y del número de componentes, que el número de variables independientes de diseño (grados de libertad) para un proceso resultante del uso de N etapas en contracorriente es $L = 2C + 2N + 5$, donde C es el número de componentes.

Las variables que típicamente se fijan son:

Tabla I Grados de libertad en un proceso a contracorriente de extracción

<i>Variables fijadas comúnmente</i>	<i>L</i>
Composición, condición y razón de flujo de la alimentación	C + 2
Composición y condición del solvente	C + 1
Presión y pérdida de calor para cada etapa	<u>2N</u>
Total	2C + 2N + 3
<i>Variables opcionales para fijar los 2 grados restantes</i>	<i>L</i>
Número de etapas	1
Rapidez de flujo del solvente	1
Rapidez de flujo del refinado R_N	1
Rapidez de flujo del extracto E_1	1
Concentración de cualquier componente ya sea en R_N o en E_1 , para cada concentración	1
Coficiente de concentraciones de dos componentes en R_N o E_1 , para cada coeficiente	1
Porcentaje de cualquier componente en la alimentación para aparecer ya sea en R_N o E_1 , cada porcentaje	1
Coficiente de porcentajes de dos componentes en la alimentación para aparecer ya sea en R_N o E_1 , cada coeficiente	1

Fuente: Robert Treybal. *Liquid extraction*. Pág. 296

1.1.2.11 Elección del disolvente

Un buen disolvente de extracción debe reunir las siguientes características:

- La selectividad debe ser mayor de uno para que la operación sea de utilidad.
- El coeficiente de distribución debe ser distinto a uno. “Mientras que no es necesario que el coeficiente de distribución sea mayor de 1, los valores más grandes resultan más adecuados, puesto que se requerirá menos disolvente para la extracción”(5).
- Se requiere que el disolvente tenga alta insolubilidad en la alimentación y alta afinidad física por el soluto C, para poder removerlo con éxito de su solución madre.
- El calor latente de vaporización del disolvente debe ser pequeño para que los costos de calor no sean elevados en el proceso de recuperación del disolvente.
- “Es necesaria una diferencia en las densidades de las fases líquidas saturadas”(5).
- Según Treybal(5) “ Generalmente, la coalescencia de las emulsiones es muy importante; por lo tanto, la tensión interfacial debe ser alta”.
- El disolvente debe ser inerte desde el punto de vista químico con los demás componentes del sistema y materiales de construcción.

- El disolvente debe ser de fácil manejo y almacenamiento.
- “El disolvente debe ser no tóxico, no inflamable y de bajo costo”(5).

1.1.2.12 Factores de solubilidad

La solubilidad de una sustancia en otra, está determinada por la similitud química de sus moléculas con las moléculas del solvente. De ahí el famoso dicho que lo igual disuelve lo igual. Esta similitud química se refiere principalmente a las características eléctricas de las moléculas, ya que todo proceso de disolución se basa en fuerzas electrostáticas de atracción entre cargas negativas y positivas.

Los solutos pueden ser no iónicos o iónicos. Si son no iónicos, se disolverán en disolventes de polaridad semejante. Si son iónicos se disolverán en disolventes capaces de formar enlaces ión-dipolo fuertes. Por ejemplo el agua debe su notable poder de solvatación de solutos iónicos debido a que mediante su grupo – OH, puede formar enlaces ión-dipolo fuertes, sujetando a los cationes con el par de electrones no compartidos del oxígeno muy expuesto, y a los aniones mediante puentes de hidrógeno formados con los hidrógenos ácidos de este grupo hidroxilo.

Otro requisito que debe cumplirse cuando se disuelve un soluto iónico es que el solvente tenga buenas características aislantes de tal forma que evite que los iones de carga opuesta que están siendo solvatados se reunan nuevamente para formar el retículo cristalino del cual se originaron. Una medida de la capacidad aislante del solvente viene dada por el valor de la constante dieléctrica. En la siguiente tabla pueden observarse los valores de la constante dieléctrica para algunos solventes.

Tabla II Constantes Dieléctricas de algunos solventes comunes

Solvente	Constante Dieléctrica a 25°C, adimensional
Agua	78.3
Glicerol	43
1-Butanol	17.8

1.1.3 Recuperación del glicerol en una planta de saponificación continua

1.1.3.1 Glicerol

Es un alcohol con tres grupos hidroxilos, o sea, un triol. Su fórmula química es $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$. Su nombre IUPAC es 1,2,3 – Propanotriol. Comercialmente se le conoce como Glicerina. Es un líquido, incoloro, transparente, viscoso, higroscópico, de sabor dulce. Su descubridor, Scheele, lo obtuvo en 1,779 calentando una mezcla de aceite de oliva y litargirio y lo llamó el principio dulce de las grasas.

Las propiedades físicas del glicerol se resumen en la siguiente tabla:

Tabla III Propiedades físicas del glicerol

Propiedad Física	Valor
Punto de ebullición normal	290°C
Punto de fusión	18°C
Densidad relativa a 20°C	1.261
Presión de vapor a 50°C	0.0025 mmHg
Tensión superficial a 30°C	62.08 dinas/cm
Viscosidad a 20°C	939 cP
Calor específico a 26°C	0.7595 Cal/g-°C
Calor de vaporización a 195°C	18,170 Cal/mol
Índice de refracción en la línea D de sodio	1.47367
Solubilidad	Es completamente miscible en agua y con alcohol, poco soluble en éter, acetato de etilo y dioxano e insoluble en los hidrocarburos

Fuente: Raymond Kirk. Enciclopedia de tecnología química. Tomo V, Pág. 198

En cuanto a sus propiedades químicas, excepto en reacciones con fuertes agentes oxidantes, la glicerina es susceptible de oxidación solamente por catálisis a altas temperaturas. No es ácido, ni básico, y por consiguiente no es corrosivo.

Debido a que es un alcohol trihídrico, puede sufrir las reacciones usuales de esta clase de sustancias químicas, incluyendo esterificación y deshidratación, tanto intramolecular como intermolecular (polimerización).

1.1.3.2 Usos del glicerol

La glicerina se usa en muchas industrias. Se usa como disolvente, como agente humectante y es un ingrediente de jarabes. En los helados mejora la textura y permite el uso de menos azúcar. En las medicinas, la glicerina es un ingrediente de muchas tinturas. En los cosméticos, es muy empleada para conservar la piel suave y se usa en cremas y jabones para afeitar. La glicerina es el medio fundamental en el que se forman las pastas dentífricas y mantiene la pasta con la suavidad y la viscosidad deseadas.

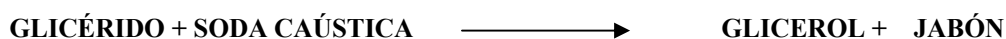
Debido a su alta viscosidad, la glicerina se emplea como lubricante. Se utiliza también en los líquidos anticongelantes para las instalaciones automáticas de lluvia contra incendios.

La lista de usos continúa. Es por esta razón que “la venta de glicerina es importante fuente de ingresos”(7).

1.1.3.3 Fabricación del glicerol

La glicerina puede producirse por diversos métodos. Uno de estos métodos es por la saponificación de glicéridos (grasas y aceites) para producir jabón.

La reacción de saponificación es como sigue:



También se produce glicerina comercialmente por el desdoblamiento de las grasas y aceites naturales en ácidos grasos y glicerina, y por síntesis a partir del propileno; sin embargo, en los últimos años, a medida que más y más glicerina “natural” se ha producido a partir de las grasas y aceites, la producción de glicerina “sintética” a partir del propileno, ha declinado.

1.1.3.4 Descripción del proceso de recuperación y refinación del glicerol

La recuperación del glicerol es un proceso consistente de varias operaciones unitarias.

Luego de que se ha llevado a cabo la reacción entre la soda caústica (hidróxido de sodio) y los glicéridos contenidos en las grasas animales y aceites, se obtiene el jabón en una solución acuosa de glicerina. El objetivo es separar ambos productos de valor agregado. Esto se consigue introduciendo la solución de jabón y glicerina a una columna de extracción en la que entra a contracorriente una salmuera de lavado, la cual es una solución de agua y cloruro de sodio. Debido a la alta concentración de electrolitos en la salmuera, el jabón no se solubiliza en ella, a diferencia de la glicerina que sí lo hace. El jabón sale por la parte superior de la columna por su menor densidad, y la glicerina solubilizada en la salmuera de lavado sale por la parte inferior. Este líquido, conocido con el nombre de lejía gastada, es la fuente más importante de glicerina(7).

La lejía gastada contiene un promedio de 22 por ciento de glicerina. La facilidad para purificar la glicerina de esta lejía dependerá de la calidad de la grasa usada en el proceso de saponificación. “Por esta razón, cuanto más blanca es la grasa original, tanto más fácil es purificar la glicerina en la lejía gastada”(7).

Luego de que la lejía gastada sale por debajo de la columna de lavado, debido a su mayor densidad, pasa a una etapa de decantación, donde se pretende separar y recuperar la mayor cantidad de jabón posible de la lejía gastada, simplemente permitiendo que la lejía se enfríe, forzando así la sobresaturación de jabón en la lejía. Posteriormente la lejía decantada pasa a un doble tratamiento químico. El primer tratamiento consiste en tres etapas: a) se agrega ácido clorhídrico para neutralizar la soda que lleve la lejía gastada, b) se adiciona un coagulante como el sulfato de aluminio que sirve para entrapar el jabón remanente en la lejía y c) se filtra la lejía para eliminar la mayor parte de las impurezas. En este primer tratamiento es importante una remoción efectiva de los ácidos grasos para evitar que éstos reaccionen con la glicerina y produzcan ésteres, los cuales provocan problemas de olor y sabor y son difíciles de separar debido a sus valores de presiones de vapor similares a los de la glicerina. Otro problema que ocasionan los ésteres es que son tensoactivos y por lo tanto pueden formar fácilmente espuma, lo que provocaría pérdidas en la etapa de evaporación debidas al arrastre.

El segundo tratamiento químico consiste en la adición de soda cáustica al filtrado para precipitar y separar el resto del coagulante en solución y regular el pH del líquido hasta un punto en el cual es menos corrosivo para el equipo empleado en el tratamiento posterior. Después de esto la lejía pasa nuevamente por un filtro prensa. El resultado de este doble tratamiento produce la lejía tratada, la cual está lista para entrar a la siguiente etapa que es la evaporación.

En la evaporación se usa un sistema de doble efecto con alimentación hacia adelante. El producto es la glicerina cruda, la cual contiene un 80 por ciento de glicerina. En esta etapa el objetivo es eliminar la mayor cantidad de agua de la lejía tratada, y eliminar la mayor cantidad de la sal, por medio de la sedimentación a medida que se cristaliza durante la evaporación del agua.

La sal que se cristaliza y sedimenta durante la etapa de evaporación es lavada, secada y luego devuelta al departamento de fabricación de jabón. La glicerina cruda posteriormente pasará a la destilación, que consiste en la etapa de refinación de glicerina.

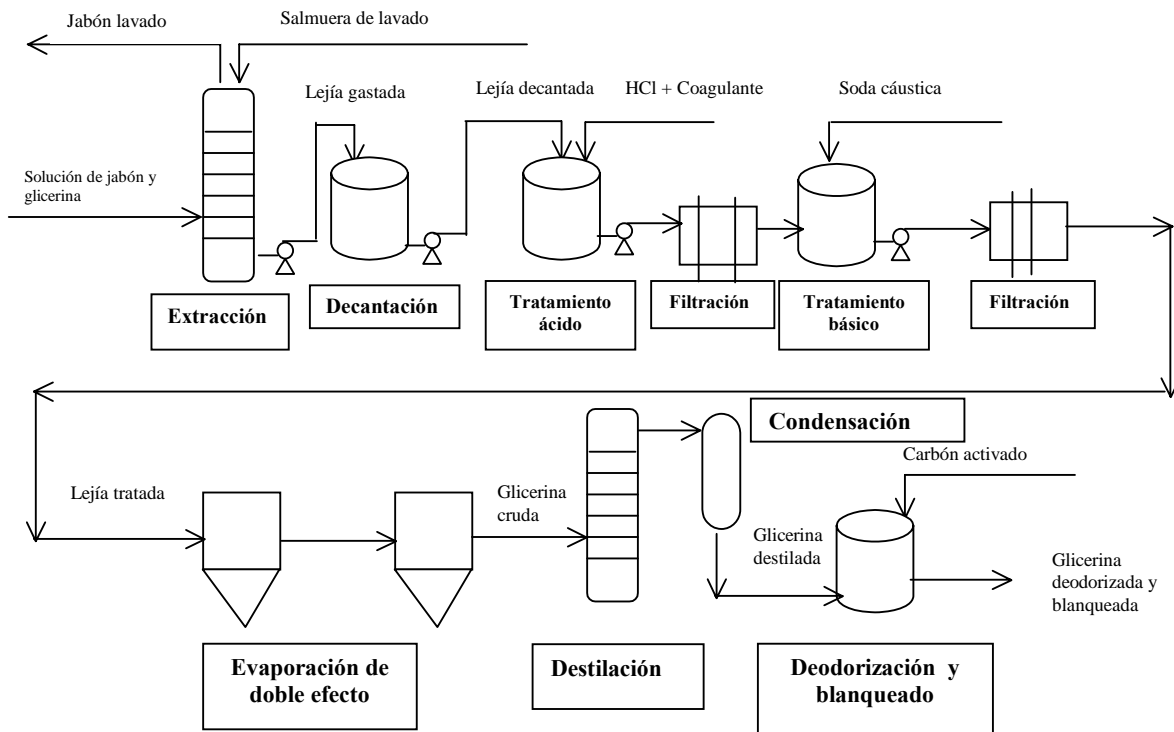
En la destilación es necesario mantener condiciones ligeramente alcalinas para prevenir la reacción de esterificación y de deshidratación. Además, hay que emplear un agente secuestrante tal como el NaEDTA para remover impurezas que puedan catalizar la deshidratación intramolecular, ya que esta reacción produce acroleína, un compuesto de mal olor y difícil de separar. La glicerina destilada se condensa en tres etapas a temperaturas cada vez menores. La primera etapa produce la glicerina más pura, generalmente 99 por ciento de glicerol, que cumple con las especificaciones CP. Los grados de menor calidad de glicerina se colectan en los siguientes condensadores.

En cuanto a los costos de estas dos últimas etapas se encuentra en la literatura que “para la recuperación de glicerina de plantas productoras de jabón, las necesidades de energía se relacionan principalmente con el consumo de calor relacionado con las operaciones unitarias de evaporación y destilación”(8).

Para eliminar colores y olores y cumplir así con los requisitos USP, necesarios para industrias de alimentos y cosméticos, se utiliza carbón activado, filtrando posteriormente.

A continuación se presenta el diagrama de flujo del proceso.

Figura 4. Diagrama de flujo para el proceso convencional por destilación de recuperación y refinación de glicerina en una planta de saponificación



1.1.4 Solvente 1-butanol

El 1-butanol tiene fórmula química $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Su peso molecular es de 71 g/mol. El nombre común es alcohol n-butílico. Es un alcohol de cadena recta. Sus propiedades físicas se resumen en la siguiente tabla.

Tabla IV Propiedades físicas del 1-butanol

Propiedad Física	Valor
Punto de ebullición normal	118°C
Punto de fusión	-90°C
Densidad relativa a 20°C	0.81
Presión de vapor a 20°C	1.71 mmHg
Momento Dipolar	1.63 D
Viscosidad a 15°C	3.379 cP
Calor específico a 26°C	0.565 Cal/g
Calor de vaporización a 195°C	111.31 Cal/g
Índice de refracción en la línea D del sodio	1.39711
Solubilidad a 30°C	Se disuelve 7% en peso en agua. El agua se disuelve 20.62% en peso en el alcohol. Se disuelve con los disolventes orgánicos comunes.

Fuente: Raymond Kirk. Enciclopedia de tecnología química. Tomo II, Pág. 57

El 1-butanol es el más importante de los alcoholes butílicos. Se usa mucha en la fabricación de plastificantes y como disolvente de extracción. Debido a su cadena recta, el 1-butanol es el alcohol butílico de mayor punto de ebullición así como el de menor solubilidad en agua.

1.2 Antecedentes

En el manual del ingeniero químico de Perry(3) se reportan los coeficientes de distribución para dos sistemas ternarios que contienen glicoles como solutos. El primero de estos sistemas está compuesto por agua, 2,3-butilenglicol y 1-butanol. Para este sistema el coeficiente de distribuciones es 0.597 a 26°C y 0.893 a 50°C. El segundo sistema es agua-etilenglicol-1-butanol. Para este sistema el coeficiente de distribución es 0.412 a 27°C. Estos datos implican que los glicoles son más afines por la fase acuosa que por la orgánica, sin embargo, si es posible su separación de agua empleando cantidades adecuadas de solvente.

Se han realizado estudios para considerar el efecto que tiene la presencia de un soluto iónico sobre los coeficientes de distribución de solutos orgánicos entre una fase acuosa y una orgánica (*salting out*). Marcilla et al.(6) señala en su estudio “Equilibrio líquido-líquido-sólido del sistema cuaternario agua-etanol-1-butanol-cloruro de sodio a 25°C” que “los efectos de sal tienen una aplicación potencialmente amplia en la extracción por solventes para obtener una mejor recuperación de compuestos orgánicos de soluciones acuosas”. Más adelante menciona que “la adición de cloruro de sodio (se refiere al sistema cuaternario agua-etanol-1-butanol-cloruro de sodio) mejora la extracción de etanol por medio del butanol. Esta mejora es el resultado de los efectos de la sal, la cual modifica el equilibrio de fase del sistema agua-etanol-1-butanol, incrementando el coeficiente de distribución para el etanol y la selectividad del butanol a medida que aumenta la cantidad de sal”.

De igual forma en el estudio “Equilibrio líquido-líquido-sólido para el sistema cuaternario agua-acetona-1-butanol-cloruro de sodio a 25°C” llevado a cabo por Olaya et al.(9) se llega a la conclusión que “la adición de cloruro de sodio mejora la extracción de la acetona por medio de 1-butanol. Esta mejora resulta de los efectos de la sal, la cual modifica el equilibrio de fase del sistema agua-acetona-1-butanol, incrementando el coeficiente de distribución para la acetona y la selectividad del 1-butanol a medida que aumenta la masa de sal”.

2 MARCO DE INVESTIGACIÓN

2.1 Recursos

2.1.1 Localización de pruebas

- Laboratorio de Control de Calidad de la empresa Colgate Palmolive, S.A.
- Laboratorio de la sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería (CII) de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

2.1.2 Recursos materiales

- **Cristalería:** ampollas de decantación, pipetas, buretas, perillas de succión, densímetros, beakers, y balones.
- **Equipo de laboratorio:** titulador potenciométrico METROHM modelo 751GDP con precisión de +/- 0.5 por ciento, balanza analítica METTLER TOLEDO modelo AB101 con precisión de +/- 0.1mg, termostato MEMMERT modelo 880-526 con precisión de +/- 0.5°C, destilador BARNSTEAD modelo A56210-857 y agitadores magnéticos.
- **Materia prima:** glicerina grado USP (99 por ciento mínimo de pureza), 1-butanol grado reactivo (99 por ciento mínimo de pureza), cloruro de sodio grado reactivo (99 por ciento mínimo de pureza) y agua destilada.

- **Reactivos:** solución de peryodato de sodio al 12 por ciento (m/m), solución de hidróxido de sodio 0.1 N , solución de nitrato de plata 0.1N y solución especial de Karl Fischer libre de Piridina.

2.1.3 Recursos humanos

- **Investigador responsable:** Maestro Ramiro Antonio Prado Córdova.
- **Asesor:** Inga. Telma Maricela Cano Morales.
- **Co-Asesor:** Ing. César Alfonso García Guerra.

2.2 Metodología experimental

Se prepararon mezclas para 5 concentraciones globales de glicerol (3 por ciento, 5 por ciento, 11 por ciento, 25 por ciento y 47 por ciento) utilizando salmueras de 5 concentraciones distintas de cloruro de sodio (0 por ciento, 5 por ciento, 10 por ciento, 15 por ciento y 24 por ciento), obteniéndose un total de 25 mezclas cuaternarias. La relación masa 1-butanol/masa salmuera se fijó igual a la unidad.

Cada una de las 25 mezclas se separó físicamente en dos fases mediante el uso de una ampolla de decantación. Luego se analizaron las fases y mediante balances de masa se completo la información necesaria para la graficación del equilibrio ternario y cuaternario.

2.3 Procedimiento

- a) Pesar 20g de 1-butanol, 20g de agua y 1.25 g de glicerol.

- b) Agregar las cantidades anteriores a un balón de 100 mL y agitar la solución con un agitador magnético durante 10 minutos.
- c) Tapar el balón y colocarlo en el baño de María a 25°C durante 24 horas.
- d) Separar cuidadosamente las fases mediante el uso de una ampolla de decantación vertiendo lentamente el contenido del balón hasta observar la aparición de la fase acuosa.
- e) Eliminar la porción de fase acuosa de la ampolla de decantación.
- f) Pesar la fase orgánica.
- g) Pesar la fase acuosa.
- h) Analizar en la fase acuosa el contenido de glicerol y de cloruros siguiendo los procedimientos indicados en los apéndices 4 y 5, respectivamente.
- i) Analizar en la fase orgánica el contenido de agua según se indica en el apéndice 6.
- j) Repetir el paso a) sustituyendo la cantidad de glicerol por 2.25g, 5g, 13g y 35.5g para la misma cantidad de agua y butanol.
- k) Repetir los pasos del b) al i) para cada una de las cantidades de glicerol del paso j).
- l) Repetir el paso a) sustituyendo el agua por salmuera de 5 por ciento, 10 por ciento, 15 por ciento y 24 por ciento.

- m) Repetir los pasos del b) al j) para cada salmuera especificada en el paso l).

2.4 Método para graficar el equilibrio

Sea un sistema cuaternario conformado por los compuestos A, B, C y D, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se tienen que seleccionar los datos de equilibrio que correspondan a líneas de unión que tengan la misma concentración de soluto B en la fase acuosa. Luego, cada extremo de la línea de unión dado por X_A , X_B , X_C y X_D se proyecta sobre el plano triangular ACD utilizando las siguientes ecuaciones:

$$X_{Ap} = X_{AP} + \frac{X_{BP}}{3} \quad (\text{Ec. 9})$$

9)

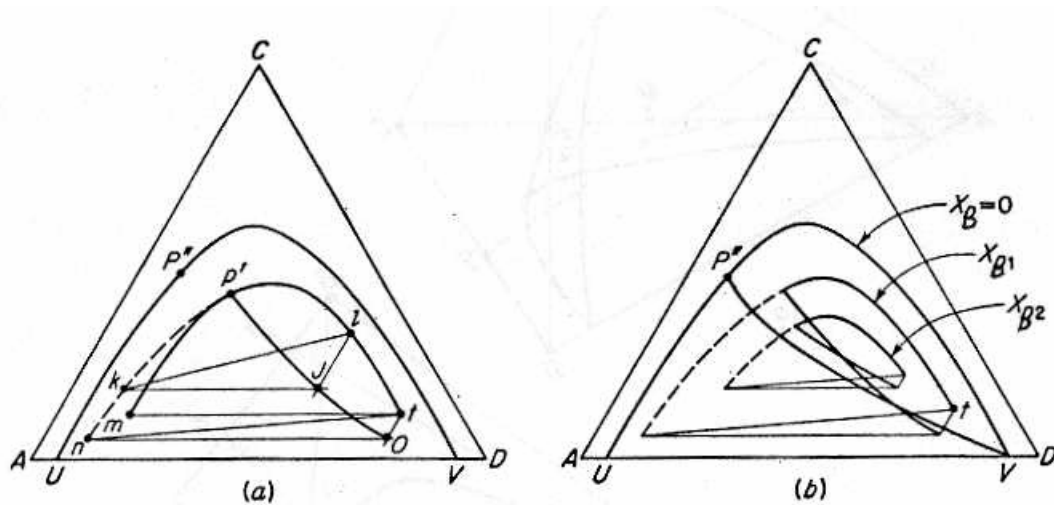
$$X_{Cp} = X_{CP} + \frac{X_{BP}}{3} \quad (\text{Ec. 10})$$

10)

$$X_{Dp} = X_{DP} + \frac{X_{BP}}{3} \quad (\text{Ec. 11})$$

De esta forma se obtienen proyecciones distintas para distintas concentraciones de B en la fase acuosa, X_B . El resultado que se obtiene es el que aparece en la siguiente figura.

Figura 5. Proyección ortogonal de varios planos de concentración constante X_B de un sistema cuaternario como el mostrado en la figura 3, sobre el plano ACD.



Fuente: Robert Treybal. *Liquid extraction*. Pág. 280

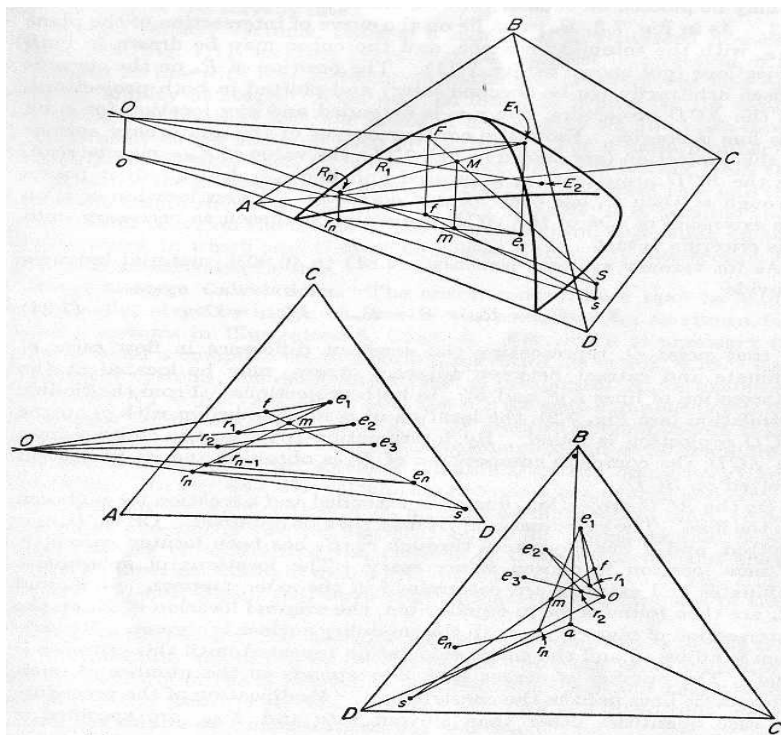
Para completar la información sobre las líneas de unión a una concentración de B constante, se debe realizar una curva de correlación de líneas de unión. Esta curva se muestra en la figura 5 como la línea $p'JO$. Esta línea se consigue con un par de líneas de unión determinadas experimentalmente. El procedimiento consiste en trazar una línea desde l (extremo de una línea de unión proyectado sobre el plano ACD) que sea paralela al eje AC; luego se traza una línea horizontal desde el punto k (el otro extremo de la línea de unión que ha sido proyectado sobre el plano ACD) hasta intersectar la línea paralela al lado AC. La intersección constituye un punto de la línea de correlación de líneas de unión. Se realiza lo mismo con otro par de líneas de unión para completar la línea de correlación $p'JO$. Luego si se quiere información sobre una línea de unión que no ha sido determinada experimentalmente, se procede de forma inversa.

Entonces se escoge un punto sobre la línea de correlación y desde allí se tira una línea paralela al lado AC, obteniéndose el extremo orgánico de la línea de unión; luego se tira una línea horizontal y se obtiene el extremo acuoso de la línea de unión.

2.5 Cálculo del número de etapas teóricas

En la figura que se presenta a continuación, F es la alimentación que va a ser extraída con S , el solvente. Se fijan el flujo de solvente, S Kg/h, y la composición de A en el refinado, X_{ARn} .

Figura 6. Sistemas cuaternarios, contacto múltiple a contracorriente



Fuente: Robert Treybal. *Liquid extraction*. Pág. 297

Se realiza un balance total de materiales:

$$F + S = M = R_n + E_1 \quad (\text{Ec. 12})$$

Se hace un balance para cada material, de la forma:

$$X_M = \frac{FX_F + SX_S}{M} \quad (\text{Ec. 13})$$

Con esto se obtiene la composición de M . Una vez hecho esto, se proyectan F , S y M , en cada una de las dos bases, ACD y BCD . R_n debe caer en la curva de intersección del plano X_{ARn} con la curva de solubilidad, y la curva debe dibujarse en ambas proyecciones. La posición de R_n sobre la curva se escoge arbitrariamente (para ser chequeada después) y se grafica en ambas proyecciones. Sobre la proyección ACD , la línea r_nm es extendida y se escoge cualquier posición para e_1 sobre la línea. De las curvas de contorno de la superficie cuaternaria sobre esta proyección se lee el valor de X_{BE1} . Sobre la proyección BCD , se localiza e_1 y se extiende la línea r_ne1 . Si esta línea pasa a través de m , entonces E_1 se ha localizado correctamente. Si este no es el caso, se debe escoger una nueva localización de e_1 en la proyección ACD hasta que el criterio anterior se cumpla.

Así como para los sistemas ternarios, para los cuaternarios se cumple la siguiente relación:

$$F - E_1 = R_n - S = R_m - E_{m+1} = O \quad (\text{Ec. 14})$$

El punto O , representa la diferencia constante en velocidades de flujo del refinado y extracto entre etapas adyacentes.

Este punto puede ser localizado en la intersección de las líneas E_1F y SR_n , en ambas proyecciones. De la correlación de líneas de unión, se encuentra la ubicación de r_1 en equilibrio con e_1 , sobre la proyección ACD .

Por interpolación entre las líneas de contorno sobre ACD , se obtiene la composición completa de R_1 y se grafica su proyección sobre BCD .

Sobre la proyección ACD , se extiende la línea or_1 y se escoge una ubicación para e_2 sobre la línea. Se obtienen las coordenadas de E_2 . Sobre BCD , e_2 es planteado, y si la línea e_2o pasa a través de r_2 , E_2 se ha localizado correctamente. Una nueva ubicación se escoge si es necesario. La ubicación de los extractos y refinados subsecuentes se obtiene de la misma forma. Si En se encuentra que está en equilibrio con Rn , la ubicación original de Rn sobre la intersección del plano X_{ARn} con la superficie de solubilidad, es correcta. Si no es el caso, debe ajustarse su ubicación hasta cumplir con este criterio.

2.6 Análisis estadístico

2.6.1 Diseño de tratamientos

Se evaluó el coeficiente de distribución del glicerol y la selectividad del 1-butanol para el sistema agua-cloruro de sodio-glicerol-1-butanol a 25°C, variando la composición global del glicerol y la relación agua/cloruro de sodio en el sistema.

El efecto de la relación agua/cloruro de sodio y de la concentración del glicerol se evaluó preparando unidades experimentales con cinco distintas concentraciones de glicerol para cada una de cuatro distintas relaciones másicas agua/cloruro de sodio.

Así también se preparó una muestra testigo sin cloruro de sodio es decir, $5 \times 5 = 25$ tratamientos distintos. Para cada tratamiento se llevaron a cabo 3 repeticiones.

2.6.2 Diseño experimental

Se tiene dos factores de 5 niveles cada uno, con 3 repeticiones para cada tratamiento. Esto da un total de $5 \times 5 \times 3 = 75$ unidades experimentales realizadas.

Se utilizó un arreglo completamente aleatorio para garantizar que los dos factores tuvieran la misma importancia. De esta forma la preparación de muestras se programó para 25 días, realizando 3 muestras cada día, escogidas al azar.

2.6.3 Análisis de varianza

Para el análisis de los resultados se llevó a cabo un análisis de varianza de acuerdo a las pruebas de Fisher con el objeto de determinar la significancia de las variaciones obtenidas.

3 RESULTADOS

3.1 Diagramas de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-cloruro de sodio-1-butanol a distintas relaciones másicas sal/(sal + agua)

Figura 7. Diagrama de distribución del glicerol a $(X_{\text{Sal}} / (X_{\text{Sal}} + X_{\text{Agua}})) = 0$ (sistema ternario agua-glicerol-1-butanol)

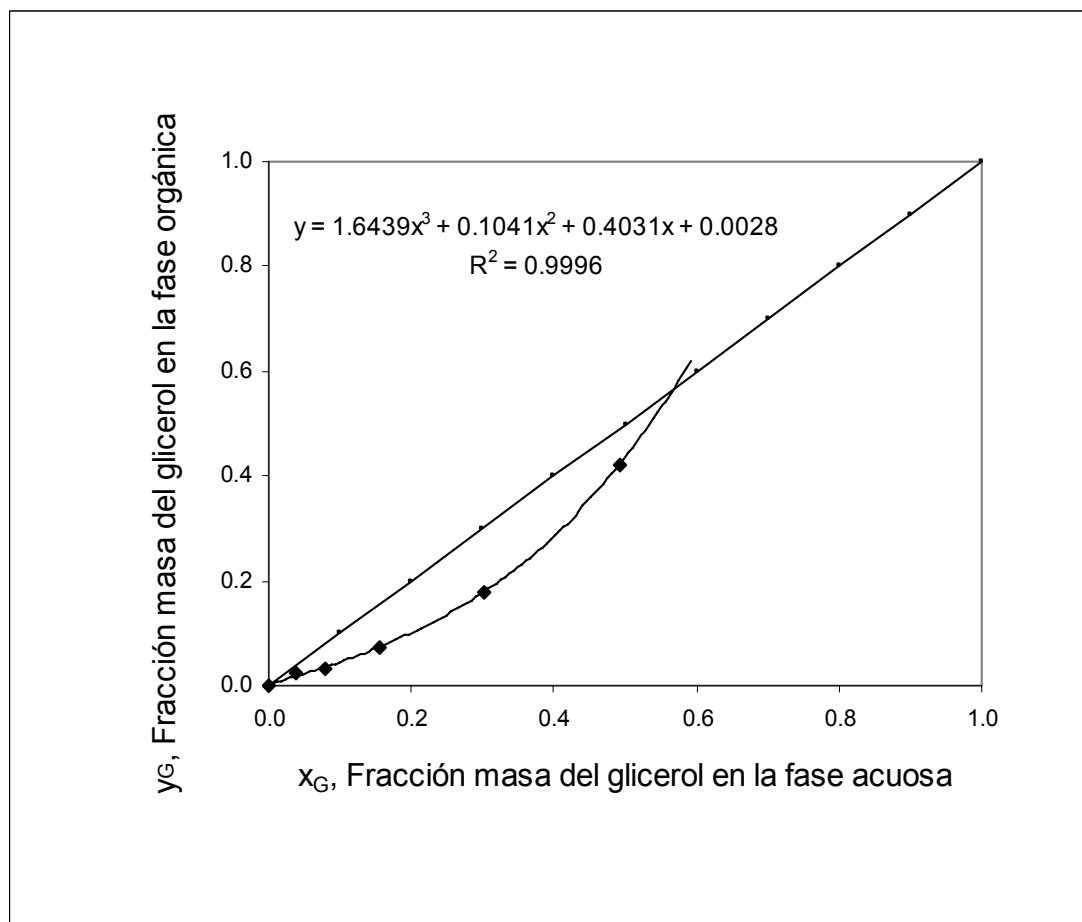


Figura 8. Diagrama de distribución del glicerol a $(X_{\text{Sal}} / (X_{\text{Sal}} + X_{\text{Agua}})) = 0.05$
(salmuera al 5 por ciento)

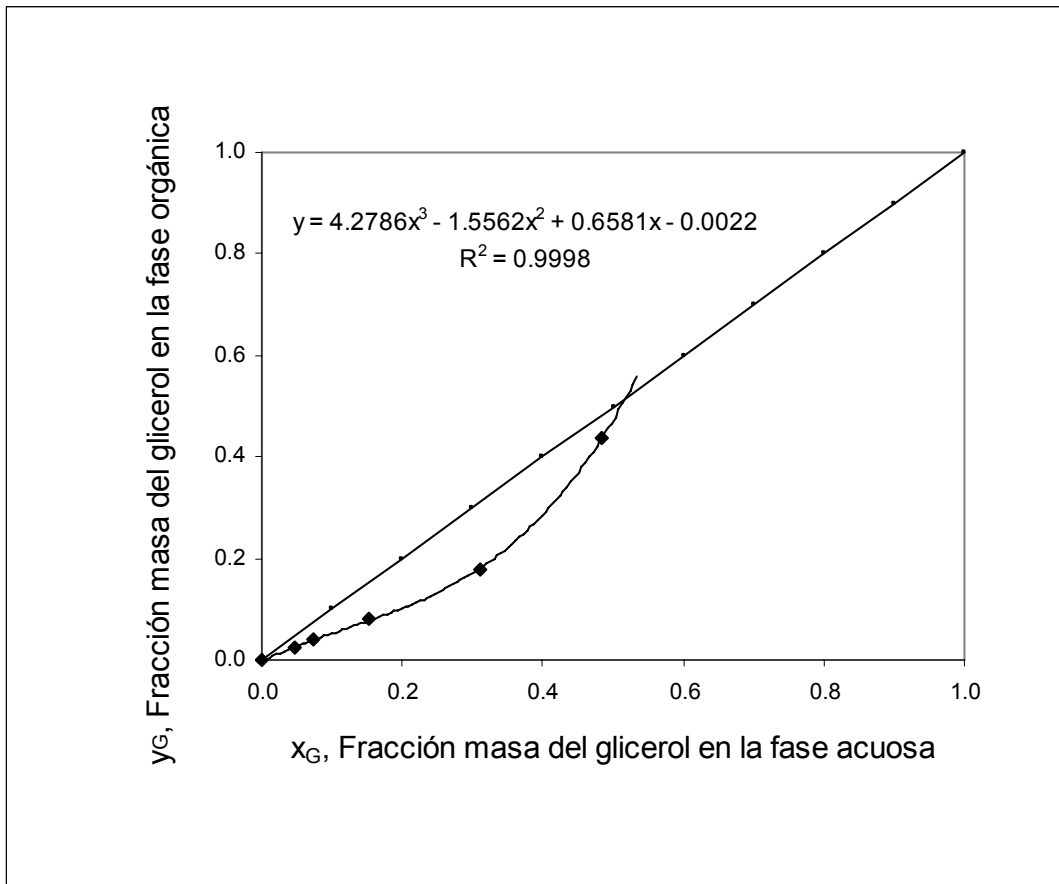


Figura 9 Diagrama de distribución del glicerol a $(X_{\text{Sal}} / (X_{\text{Sal}} + X_{\text{Agua}})) = 0.1$ (salmuera al 10 por ciento)

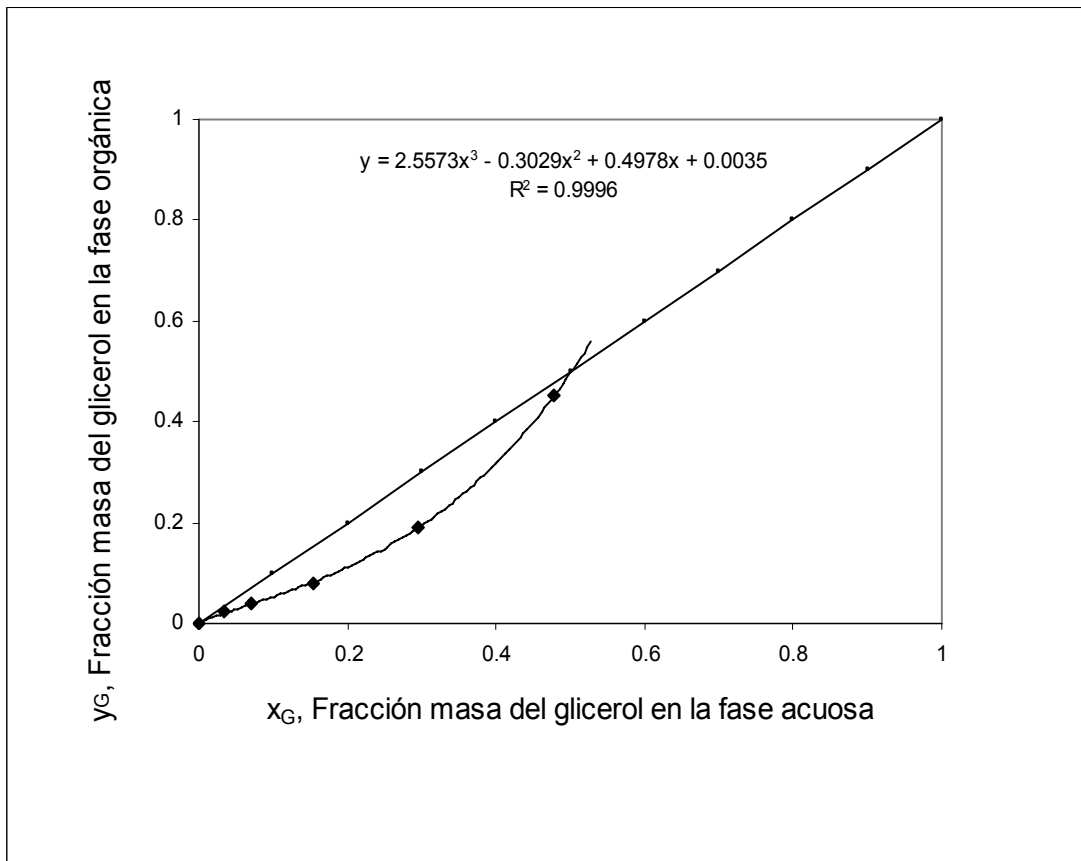


Figura 10 Diagrama de distribución del glicerol a $(X_{\text{Sal}} / (X_{\text{Sal}} + X_{\text{Agua}})) = 0.15$ (salmuera al 15 por ciento)

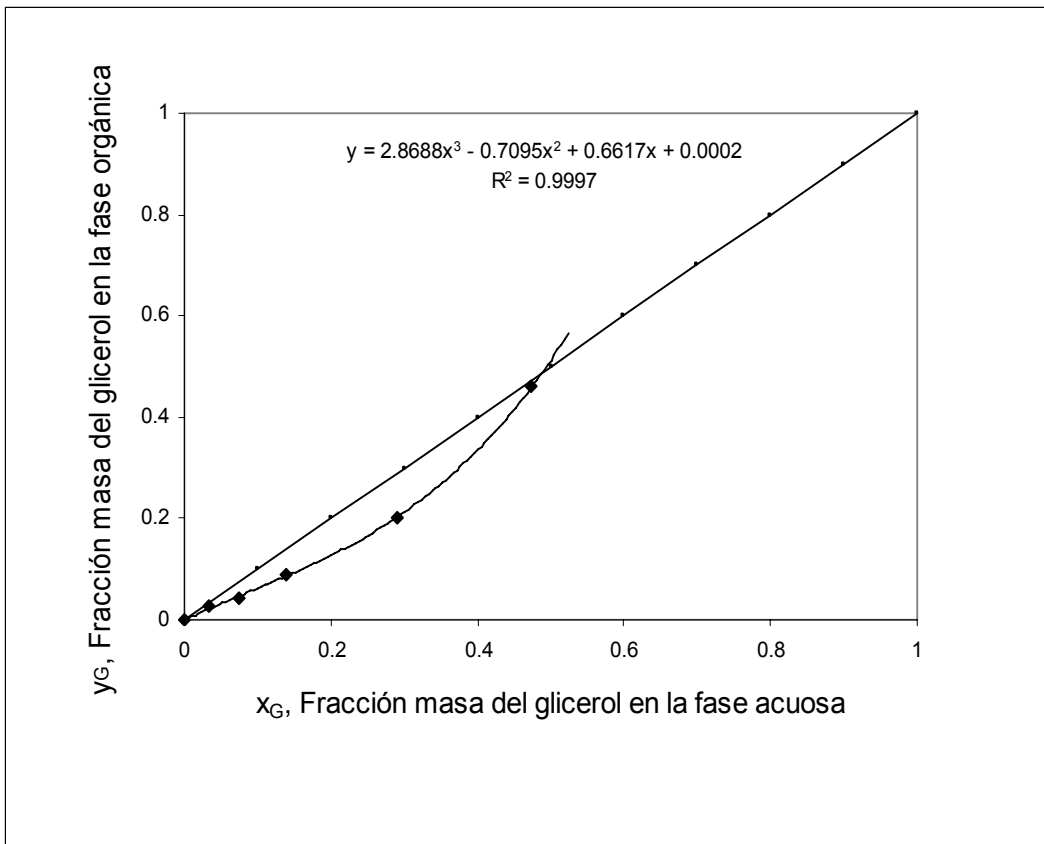
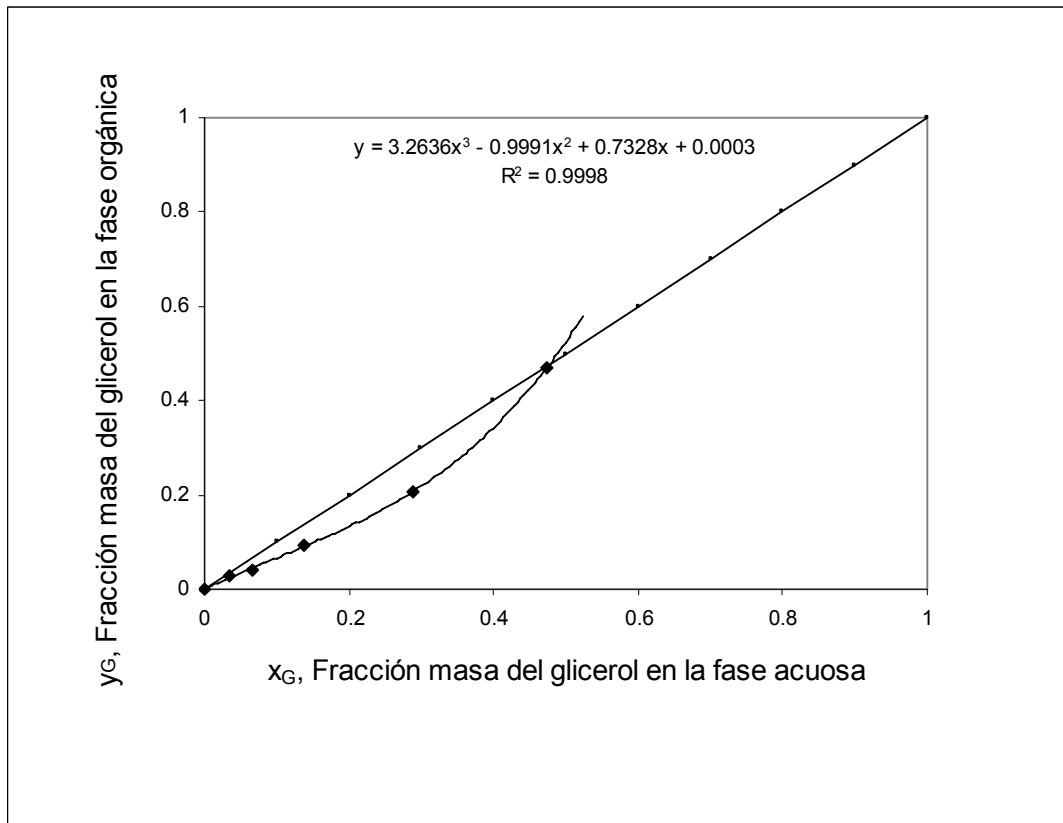


Figura 11 Diagrama de distribución del glicerol a $(X_{\text{Sal}} / (X_{\text{Sal}} + X_{\text{Agua}})) = 0.24$ (salmuera al 24 por ciento)



3.2 Coeficientes de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio

Tabla V. Coeficientes de distribución del glicerol

			Factor 2 (% sal en la salmuera)					Media de fila
			Niveles					
			0	5	10	15	24	
Factor 1 (% glicerol)	Niveles	3	0.6368	0.4762	0.7454	0.7316	0.7849	0.67498
		5	0.4266	0.5204	0.5419	0.5526	0.6275	0.5338
		11	0.4697	0.5282	0.5128	0.6443	0.6724	0.56548
		25	0.5961	0.5767	0.6488	0.6947	0.7149	0.64624
		48	0.858	0.9042	0.9445	0.9709	0.9915	0.93382
Media de columna			0.59744	0.60114	0.67868	0.71882	0.75824	Media global = 0.6709

3.3 Análisis de varianza para los coeficientes de distribución del glicerol

Tabla VI. Análisis de varianza para los coeficientes de distribución del glicerol

Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculado	F crítico = $F_{.99}$
Factor 1	1.494922122	4	0.373730531	36.5028166	3.74
Factor 2	0.303719297	4	0.075929824	7.416178826	3.74
Interacción	0.113078971	16	0.007067436	0.690286953	2.44
Residual	0.511920127	50	0.010238403		
Total	2.423640517	74			

3.4 Curvas de selectividad del 1-butanol

Figura 12 Curvas de selectividad del 1-butanol a distintas relaciones másicas sal/(sal+agua)

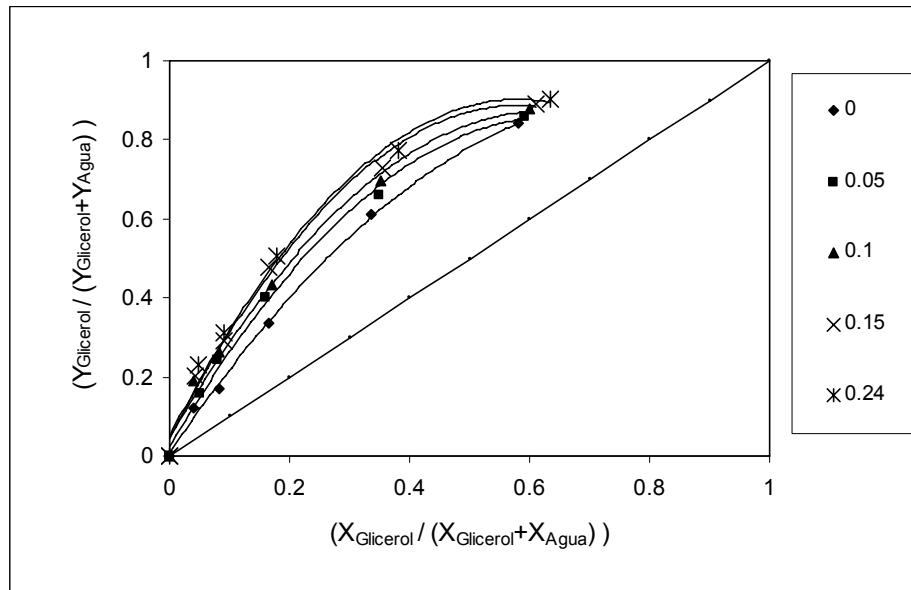


Tabla VII. Ecuaciones de las curvas de selectividad de la figura 12

$X_{\text{NaCL}} / (X_{\text{NaCL}} + X_{\text{Agua}})$	Ecuación para curva de selectividad	Coefficiente de correlación
0	$y = -1.3697x^2 + 2.227x + 0.0097$	0.9979
0.05	$y = -2.0043x^2 + 2.5872x + 0.00242$	0.9963
0.1	$y = -2.1094x^2 + 2.6419 + 0.043$	0.9914
0.15	$y = -2.5226x^2 + 2.9137x + 0.045$	0.9907
0.24	$y = -2.5314x^2 + 2.9367x + 0.0504$	0.9997

3.5 Selectividades del 1-butanol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio

Tabla VIII. Selectividades del 1-butanol

			Factor 2 (% sal en la salmuera)					Media de fila
			Niveles					
			0	5	10	15	24	
Factor 1 (% glicerol)	Niveles	3	3.0855	3.0296	4.8244	4.8513	4.8042	4.119
		5	2.0523	3.0245	3.2089	3.2459	3.4148	2.98928
		11	2.0168	2.4983	2.543	2.9117	2.835	2.56096
		25	1.813	1.8869	1.9798	2.0559	2.0209	1.9513
		48	1.4445	1.4548	1.464	1.4638	1.4214	1.4497
Media de columna			2.08242	2.37882	2.80402	2.90572	2.89926	Media global =2.6140

3.6 Análisis de varianza para las selectividades del 1-butanol

Tabla IX. Análisis de varianza para las selectividades del 1-butanol

Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculado	F crítico = F _{.99}
Factor 1	63.05158633	4	15.76289658	362.8889935	3.74
Factor 2	8.107025155	4	2.026756289	46.65941604	3.74
Interacción	8.309564723	16	0.519347795	11.95627959	2.44
Residual	2.171862038	50	0.043437241		
Total	81.64003824	74			

3.7 Distribución del cloruro de sodio

Figura 13 Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 5 por ciento)

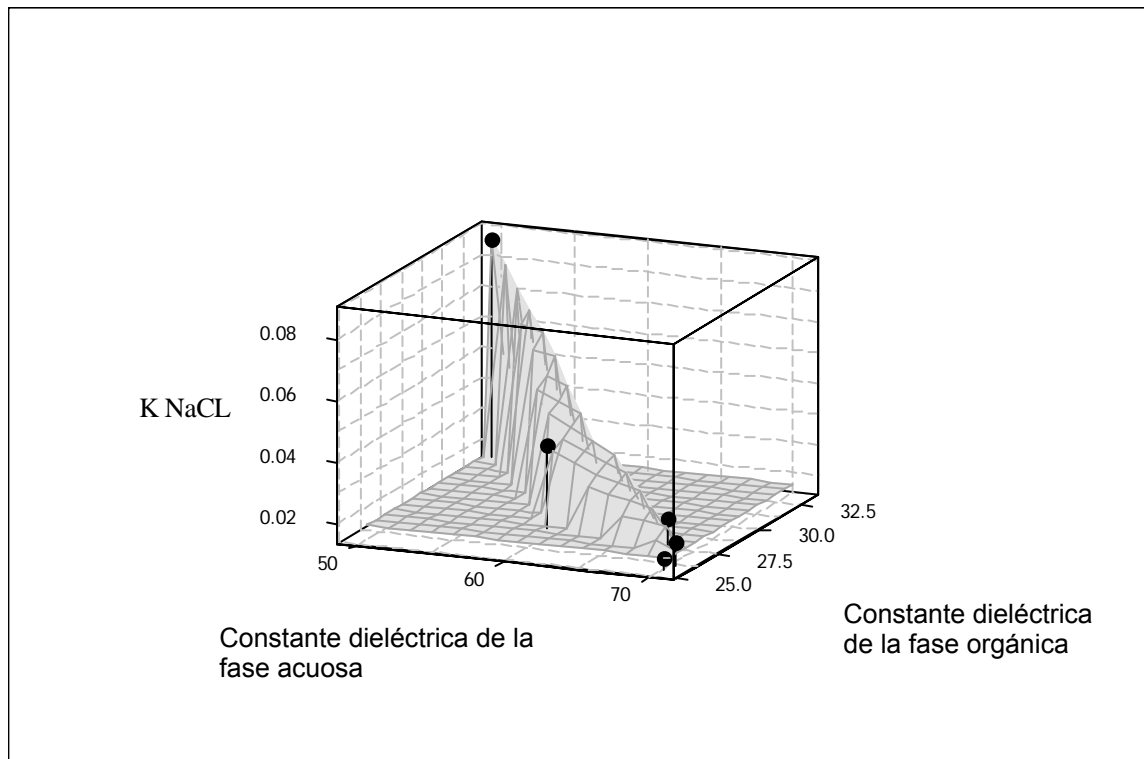


Figura 14 Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 10 por ciento)

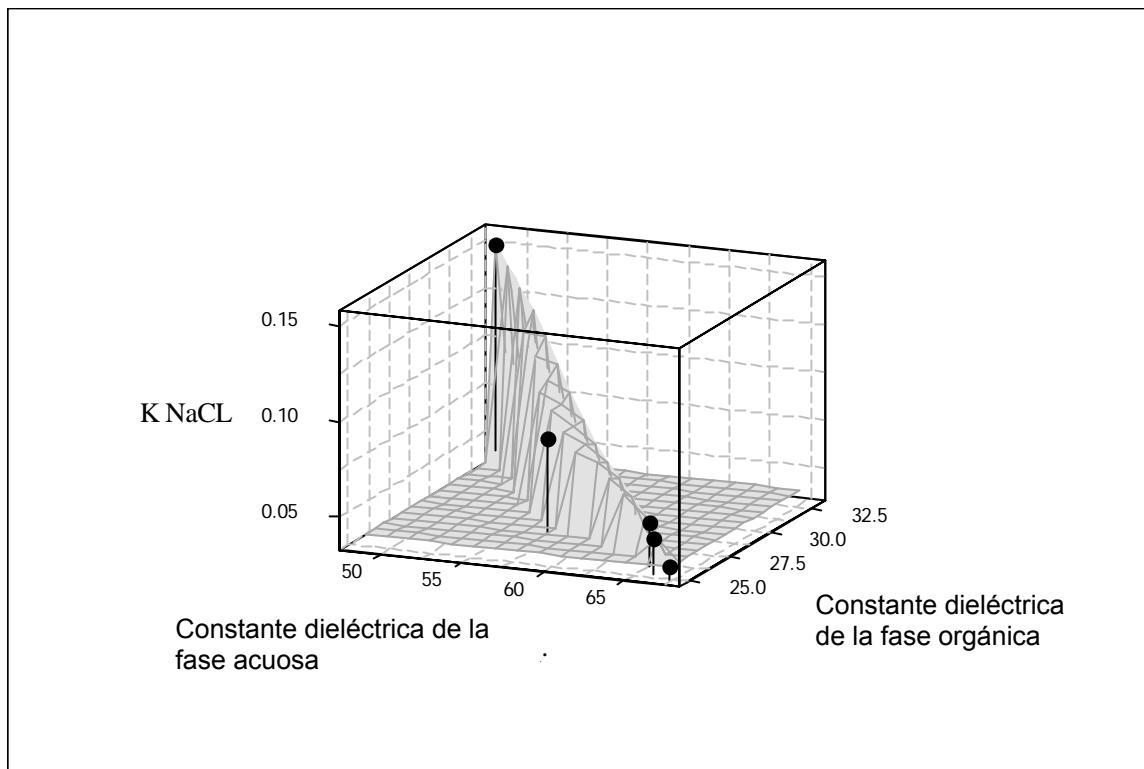


Figura 15 Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 15 por ciento)

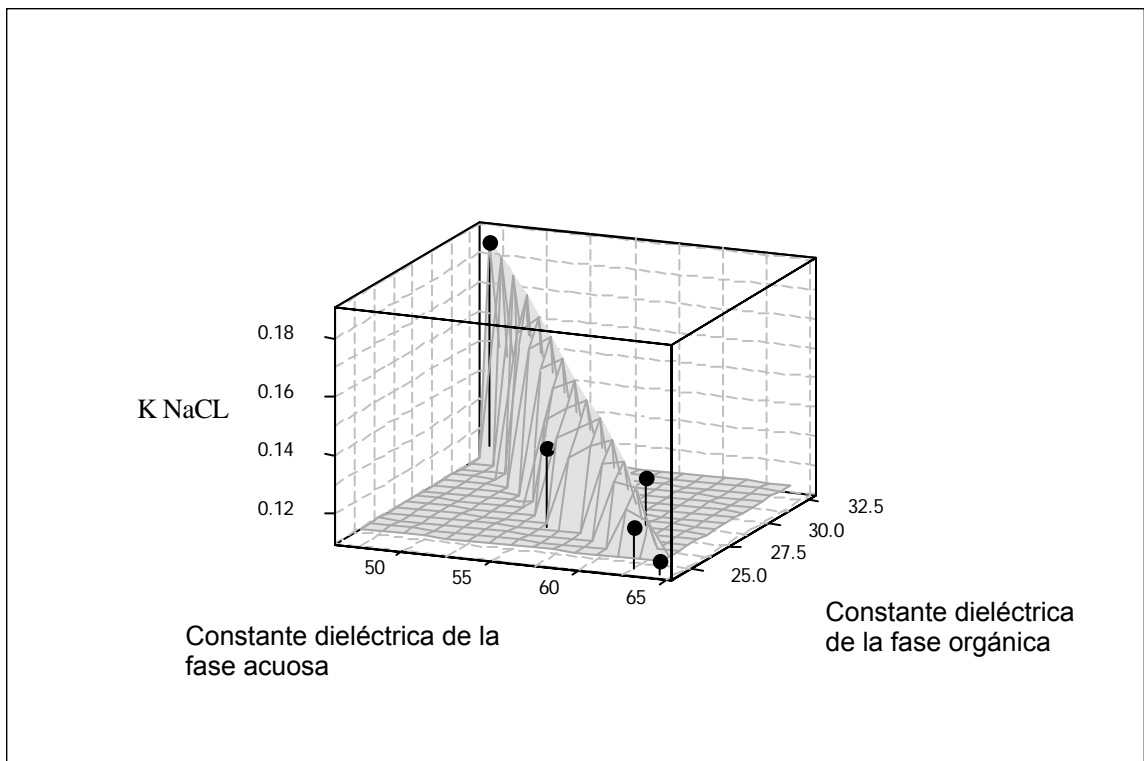
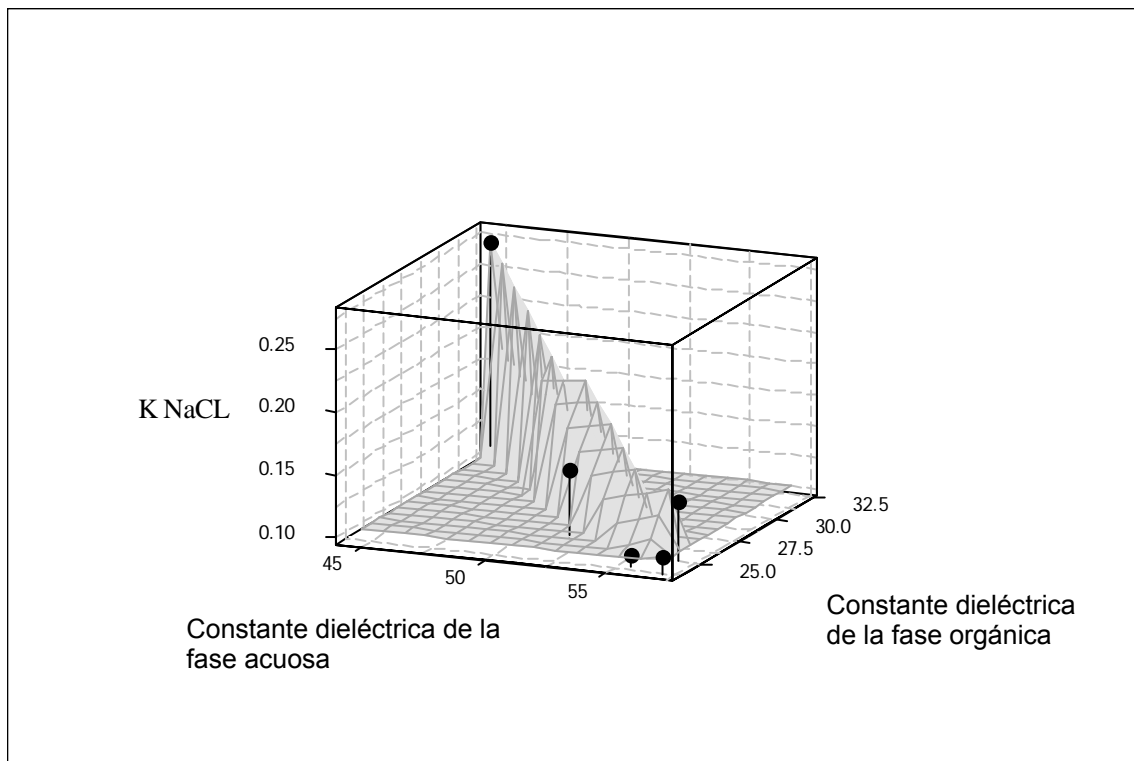


Figura 16 Distribución del cloruro de sodio en función de las constantes dieléctricas de las fases (salmuera al 24 por ciento)



3.8 Diagramas de fase

Figura 17. Diagrama de fase para el sistema ternario agua-glicerol-1-butanol

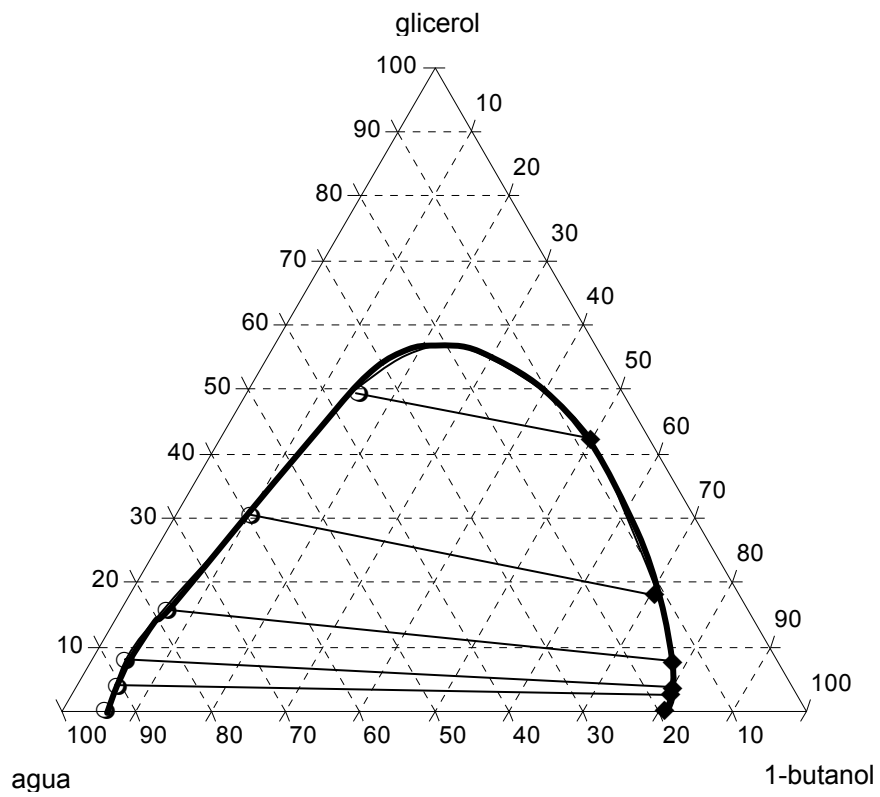
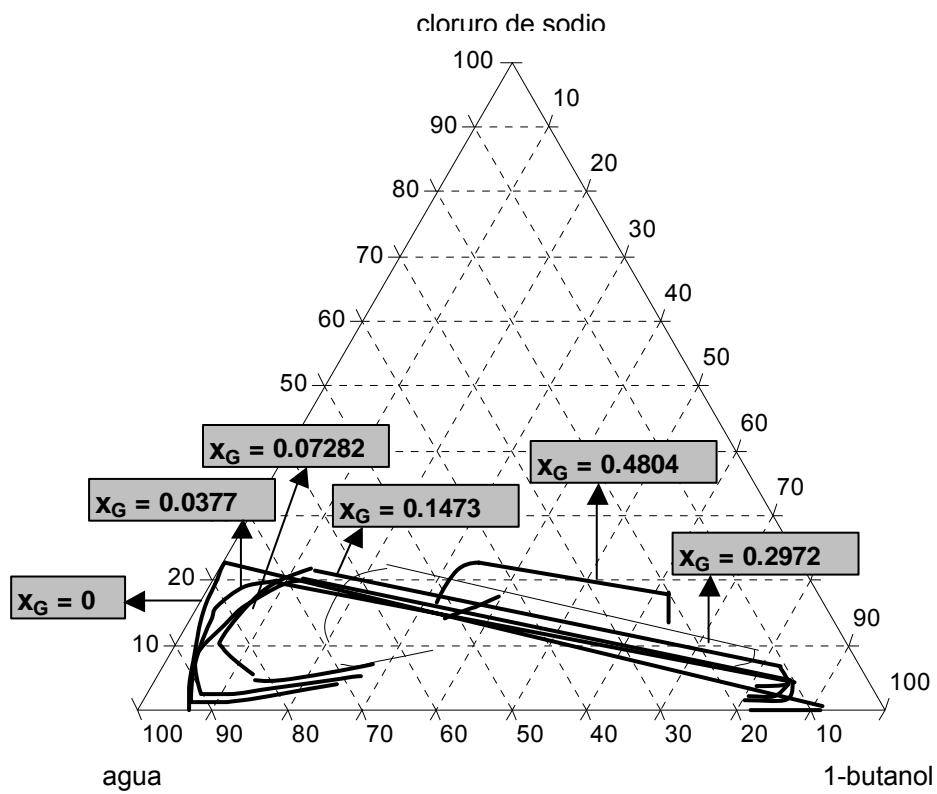


Figura 18. Diagrama de fase para el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio utilizando proyecciones ortogonales de distintos planos de concentración de glicerol en la fase acuosa constante



X_G = Fracción masa de glicerol en la fase acuosa.

3.9 Composición del extracto especificando distintas concentraciones de sal en la alimentación

Tabla X. Composición del extracto especificando distintas concentraciones de sal en la alimentación de un extractor a contracorriente

Composición de la lejía final (alimentación al extractor)					Composición del extracto usando 4,545.46 Kg/h de 1-butanol					
Flujo, Kg/h	x_{Sal}	x_{Agua}	$x_{Glicerol}$	Descripción	Flujo, Kg/h	x_{Sal}	x_{Agua}	$x_{1-Butanol}$	$x_{Glicerol}$	Selectividad
2272.73	0	0.78	0.22	Proceso teórico	5737.71	0	0.134	0.783	0.083	1.74
2272.73	0.12	0.66	0.22	Composición actual	5508.08	0.012	0.082	0.822	0.083	2.01
2272.73	0.14	0.64	0.22	Proceso teórico	5497.19	0.017	0.087	0.812	0.083	1.90

3.10 Etapas teóricas y demanda energética

Tabla XI. Número de etapas teóricas y demanda energética para distintos porcentajes de sal en la alimentación

x_{Sal} en la alimentación	No. Etapas teóricas	Consumo energético en el evaporador de efecto simple*	
		Cantidad de calor, J/h	% Ahorro energético**
0	5	2.88E+09	6.48
0.12	4	2.33E+09	24.33
0.14	3	2.37E+09	23.15

* = El cálculo de energía calorífica específica un licor con 90% de Glicerol

** = Comparando contra la evaporación del proceso actual sin extracción (Esto es 3.08E+09 J/h).

4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La región bifásica líquido-líquido del sistema cuaternario conformado por agua, glicerol, 1-butanol y cloruro de sodio, se caracteriza por una partición del glicerol con preferencia por la fase acuosa. Esto coincide con los coeficientes de distribución encontrados en la literatura para otros alcoholes polihidroxilados como el 2,3 butilenglicol y el etilenglicol, los cuales tienen valores numéricos a 26°C de 0.597 y 0.412, respectivamente, en sistemas ternarios donde el 1-butanol y el agua son los otros dos componentes.

En las figuras 7 a la 11, se han representado los diagramas de distribución para el glicerol a distintos valores de relación másica cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) en el sistema. Todos los niveles de salmuera evaluados muestran que la fracción másica del glicerol en la fase orgánica es directamente proporcional a la fracción másica del glicerol en la fase acuosa y que dicha relación puede ser modelada adecuadamente mediante un polinomio de tercer grado en cada caso.

El efecto de los factores fracción masa global de glicerol y relación másica cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) sobre el coeficiente de distribución del glicerol se resume en la tabla V donde se muestran los promedios obtenidos para el experimento realizado con tres repeticiones. En esta tabla puede observarse que el aumento de concentración de cloruro de sodio mejora el coeficiente de distribución del glicerol, variando desde un valor de 0.5974 usando 0 por ciento de cloruro de sodio, hasta un máximo de 0.7582 para salmuera al 24 por ciento.

El efecto de la concentración de glicerol es similar, aunque presenta un mínimo en el coeficiente de distribución para un 5 por ciento de glicerol en el sistema.

Luego de este 5 por ciento, el coeficiente aumenta al aumentar el porcentaje de glicerol y llega a un máximo cuando el porcentaje de glicerol es de 48 por ciento donde el coeficiente promedio tiene un valor de 0.9338.

El coeficiente de distribución promedio para todas las condiciones evaluadas del sistema es de 0.6709 a 25°C y 640 mmHg.

Para el sistema ternario agua-glicerol-1-butanol se tiene de acuerdo a la tabla V que el coeficiente de distribución promedio es de 0.5974. En la figura 17 se representa el diagrama de fases para este sistema. El resultado que el coeficiente de distribución sea menor a la unidad se traduce gráficamente en líneas de unión con pendiente negativa, indicando que en el equilibrio el glicerol prefiere la fase acuosa que la orgánica. Iguales conclusiones pueden derivarse de las líneas de unión del sistema cuaternario, las cuales han sido proyectadas sobre coordenadas rectangulares en la figura 18.

El hecho de que el coeficiente de distribución del glicerol sea menor que uno, puede ser explicado utilizando la teoría de solvatación. Los grupos hidroxilos de la molécula de glicerol forman puentes de hidrógeno con los hidrógenos de la molécula de agua. El puente de hidrógeno es un enlace secundario particularmente fuerte si se le compara con las fuerzas de Van der Waals que mantienen juntas las moléculas orgánicas en donde la fuerza eléctrica se debe solo a momentos dipolares momentáneos.

Otro factor determinante es el hecho de que las moléculas de agua son más pequeñas que las del 1-butanol. Esto le permite a las moléculas de agua un mejor acomodo alrededor de las moléculas de glicerol (solvatación) en comparación con las moléculas mayores de 1-butanol, que a pesar de tener un grupo hidroxilo, su mayor tamaño les dificulta poder acomodarse (impedimento estérico).

Cuando se adiciona cloruro de sodio, obteniéndose el sistema cuaternario, entra en competencia un nuevo tipo de enlace secundario, el enlace ion-dipolo. El agua como solvente prótico solvata efectivamente a los aniones y cationes, cloruros y sodios en este caso.

El cloruro de sodio y el glicerol compiten por las moléculas de agua disponibles. Cuando la concentración de ambos aumenta esta competencia se ve más marcada y de acuerdo a la tabla V el agua solvata mejor a los iones del cloruro de sodio que al glicerol dado a que el coeficiente de distribución aumenta al aumentar la cantidad de cloruro de sodio en el sistema.

La repartición del cloruro de sodio hacia la fase orgánica es tal que de acuerdo a las figuras 13 a la 16, puede establecerse que aumenta al aumentar la cantidad inicial de cloruro de sodio en el sistema. Al mismo tiempo la constante dieléctrica de la fase acuosa decrece al aumentar la cantidad inicial de cloruro de sodio como puede observarse en las mismas figuras. La constante dieléctrica de la fase orgánica, en cambio, permanece aproximadamente constante con los cambios iniciales de cloruro de sodio. El valor de la constante dieléctrica del medio determina la capacidad aislante de éste para separar los iones de carga opuesta y mantener mayor cantidad de estos en solución sin que se reúnan nuevamente como un retículo cristalino.

En este sentido si la constante dieléctrica de la fase acuosa disminuye al aumentar la cantidad inicial de cloruro de sodio en el sistema, es de esperarse que el cloruro de sodio ya no sea retenido tan fuertemente en la fase acuosa, pudiendo migrar hacia la fase orgánica donde también formará enlaces ión-dipolo con los grupos hidroxilos de cualquiera de los tres componentes a saber: glicerol, agua y 1-butanol. Según la tabla XVIII del apéndice 2 es factible tener soluciones orgánicas con 2.3 por ciento de cloruro de sodio para una constante dieléctrica promedio de 32.21. Esto contrasta con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio donde el porcentaje del mismo es de 26 por ciento para una constante dieléctrica del agua de 78.3.

En el análisis de varianza efectuado para los factores cloruro de sodio y glicerol se concluye que la hipótesis nula 1 y 2 pueden ser rechazadas y la hipótesis nula 3 puede aceptarse con 99 por ciento de confianza. La hipótesis alternativa 1 sería que sí existe diferencia en el coeficiente de distribución cuando se aumenta la concentración de glicerol en el sistema, aumentándose el coeficiente conforme aumenta el glicerol a partir de un 5 por ciento de glicerol en el sistema.

La hipótesis alternativa 2 se acepta e indica que sí existe diferencia en el coeficiente de distribución del glicerol cuando se aumenta la concentración de cloruro de sodio en el sistema, aumentando el coeficiente conforme aumenta la cantidad de cloruro de sodio.

La hipótesis nula 3 se acepta, indicando que no existe interacción entre los factores y que el efecto de un factor sólo puede ser aditivo sobre el otro.

Para el caso de la selectividad del 1-butanol, se evaluaron los mismos factores. Las curvas de selectividad obtenidas a distintos porcentajes de cloruro de sodio en la salmuera pueden observarse en la figura 12.

En la tabla VIII se exponen los resultados promedios en los distintos niveles de estudio. De la tabla puede concluirse que salvo para un 5 por ciento de glicerol en el sistema, el efecto del cloruro de sodio es tal que cuando se tiene una relación másica cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) igual a 15 por ciento se obtiene un óptimo en la selectividad. Esto concuerda con el análisis de varianza para el cual se rechaza la hipótesis nula 6, indicando esto que sí existe una interacción entre factores.

Las hipótesis 4 y 5 también se rechazan. Esto implica que sí existe diferencia en las selectividades cuando se varían las concentraciones de cloruro de sodio y glicerol en el sistema. Para el caso del factor glicerol se observa que conforme aumenta el porcentaje de éste en el sistema, la selectividad disminuye.

El factor cloruro de sodio es tal que muestra óptimos valores para el nivel de 15 por ciento, exceptuando el caso en que el porcentaje de glicerol del sistema es del 5 por ciento para el que se obtienen valores óptimos cuando el cloruro de sodio en la salmuera es de 24 por ciento.

Combinando los resultados de selectividad y coeficientes de distribución puede aceptarse la hipótesis general y concluirse que sí existe un nivel de cloruro de sodio en el sistema que permite la solubilización óptima de glicerol en la fase orgánica, siendo éste nivel la relación másica cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) = 15 por ciento para porcentajes de glicerol en el sistema distintos a 5 por ciento.

Usando los datos del equilibrio fue posible establecer teóricamente el diseño de un extractor continuo de varias etapas a contracorriente. Para esto se especificó una relación solvente/alimentación igual a 2.

Se evaluaron tres niveles de cloruro de sodio en la alimentación tal como se muestra en la tabla XI y para cada nivel se calculó el número de etapas teóricas necesarias para obtener un extracto con 8.3 por ciento de glicerol (grado de libertad especificado) así como los requerimientos energéticos para refinar el glicerol mediante evaporación de efecto simple.

De acuerdo a la tabla XI la alimentación que permite un consumo menor de energía calorífica en el evaporador es aquella con una fracción másica de cloruro de sodio de 0.12, o lo que es igual, una fracción cloruro de sodio/ (cloruro de sodio + agua) = 0.15. Por lo tanto el número óptimo de etapas que corresponden a este proceso teórico es de 4. Este arreglo específico de variables permitiría un ahorro de 24.33 por ciento en comparación con el consumo energético de una planta típica de recuperación de glicerina por el proceso convencional de evaporación.

CONCLUSIONES

1. El coeficiente de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio es directamente proporcional a la concentración de cloruro de sodio en el sistema.
2. El efecto del factor glicerol sobre el coeficiente de distribución del glicerol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio, es tal que pasa por un mínimo cuando el porcentaje de glicerol es de 5 por ciento, luego del cual aumenta al aumentar la cantidad de glicerol en el sistema.
3. El efecto de los factores cloruro de sodio y glicerol sobre el coeficiente de distribución del glicerol es aditivo.
4. La selectividad del 1-butanol en el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio es función del contenido de cloruro de sodio y de glicerol en el sistema, obteniéndose un valor óptimo de 4.85 cuando la relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) es de 15 por ciento y el porcentaje global de glicerol es de 3 por ciento.
5. La selectividad del 1-butanol es inversamente proporcional a la cantidad de glicerol en el sistema.

6. El número óptimo de etapas a contracorriente continua para recuperar el 90 por ciento de glicerol de un sistema compuesto por agua-glicerol-cloruro de sodio-1-butanol es igual a 4 y se obtiene cuando la alimentación al proceso tiene una relación cloruro de sodio/(cloruro de sodio + agua) igual a 15 por ciento.

7. El proceso alternativo de extracción líquido-líquido para recuperar glicerol de una lejía compuesta por agua, glicerol y cloruro de sodio a través del solvente 1-butanol conlleva un ahorro energético en la etapa de evaporación de 24.33 por ciento.

RECOMENDACIONES

1. Llevar a cabo un estudio a escala piloto de la extracción de glicerol de agua a través del uso de 1-butanol y utilizando el efecto *salting out* del cloruro de sodio a un nivel de 15 por ciento en la salmuera, para observar si los resultados se reproducen en una escala mayor y en condiciones de operación fuera del equilibrio químico.
2. Estudiar el sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio a diferentes temperaturas para determinar si existe una temperatura óptima que permita la máxima solubilización del glicerol en la fase orgánica.

REFERENCIAS

1. Ira Levine. **Fisicoquímica**. (España: Editorial McGraw-Hill, 1996) pp. 3, 352
2. Christie Geankoplis. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. (3a Edición; México: Editorial Continental, S.A. de C.V, 1998) p. 3
3. John Perry. **Manual del ingeniero químico**. (7a Edición; U.S.A: Editorial McGraw-Hill, 1999) . pp. 1-13 (tomo V)
4. Robert Treybal. **Liquid extraction**. (2a Edición; U.S.A: Editorial McGraw-Hill, 1963) p. 51
5. Robert Treybal. **Operaciones de transferencia de masa**. (2a Edición; México: Editorial McGraw-Hill, 1988) p.p. 511-529
6. Marcilla et al. "*Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-1-butanol-sodium chloride at 25°C*", **Fluid phase equilibria**, (105): 89. 1995.
7. Raymond Kirk. **Enciclopedia de tecnología química**. (México: Editorial Unión tipográfica hispano-americana, 1963). p.p. 781, 832. (tomo VIII)
8. George Austin. **Manual de procesos químicos en la industria**. (México: Editorial McGraw-Hill, 1988) p.615
9. Olaya et al. "*Liquid-liquid-solid equilibria for the quaternary system water+acetone+1-butano+sodium chloride at 25°C*", **Journal of Chemical & engineering DATA**, (41): 917, 1996.

BIBLIOGRAFÍA

1. Austin, George. **Manual de procesos químicos en la industria.** México: Editorial McGraw-Hill, 1988. 857p.p.
2. Cabezas, Horacio. **Metodología de la investigación.** Guatemala: Editorial Piedra Santa, 2002. 30p.p.
3. Felder, Richard. **Principios elementales de los procesos químicos.** 2ª ed. U.S.A: Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 1991. 723p.p.
4. Geankoplis, Christie. **Procesos de transporte y operaciones unitarias.** 3ª ed. México: Editorial Continental, S.A. de C.V, 1998. 1,007p.p.
5. Hualde, José. **TriDraw.** Versión 4.0 Reg. Net ID: 5109. Technical support, 20 de junio de 2003. <http://rt00323e.eresmas.net>
6. Kern, Donald. **Procesos de transferencia de calor.** México: Editorial Continental, S.A. de C.V, 1965. 977p.p.
7. Kirk, Raymond. **Enciclopedia de tecnología química.** (volumen VIII) México: Editorial Unión tipográfica hispano-americana, 1963. 3025p.p.
8. Levine, Ira. **Fisicoquímica.** (volumen I). España: Editorial McGraw-Hill, 1996. 427p.p.
9. Marcilla et. al. "*Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water- ethanol-1-butanol-sodium chloride at 25°C*" **Fluid phase equilibria.** (España) (105): 89. 1995.
10. Morrison, Robert. **Química orgánica.** México: Editorial Addison-Wesley-Longman, 1998. 1,465p.p.
11. Murray, Spiegel. **Estadística.** México: Editorial McGraw-Hill, 1991. 551p.p
12. Olaya et al. "*Liquid-liquid-solid equilibria for the quaternary system water+ acetone+1-butano+sodium chloride at 25°C*" **Journal of Chemical & engineering DATA.** (España) (41): 917. 1996.

13. Perry, John R. **Manual del ingeniero químico**. 7^a ed. (volumen V). U.S.A: Editorial McGraw-Hill, 1999. 4013p.p.
14. Smith, John. **Introducción a la termodinámica en ingeniería química**. 5^a ed. México: Editorial McGraw-Hill, 1997. 857 p.p.
15. Treybal, Robert. **Liquid extraction**. 2^a ed. U.S.A: Editorial McGraw-Hill, 1963. 621p.p.
16. Treybal, Robert. **Operaciones de transferencia de masa**. 2^a ed. México: Editorial McGraw-Hill, 1988. 853p.p.

APÉNDICE 1

Datos originales

Tabla XII. Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 0 por ciento de sal en la salmuera

Prueba			Mezcla inicial			Fases	
%sal promedio en salmuera	% glicerol promedio	Repetición #	Masa glicerol (g)	Masa butanol (g)	Masa agua (g)	Masa fase acuosa (g)	Masa fase orgánica (g)
0	3	1	1.229	20.0011	20.1972	17.842	23.5853
		2	1.2105	20.1061	20.2002	17.8965	23.6203
		3	1.2203	20.0574	20.1997	18.0254	23.452
0	5	1	2.251	20.2042	20.1691	18.489	24.1353
		2	2.2364	20.2001	20.1652	18.5214	24.0803
		3	2.2487	20.1987	20.1587	18.4932	24.1129
0	11	1	5.045	20.0101	20.054	21.263	23.8461
		2	5.0291	20.0638	20.0326	21.2401	23.8854
		3	5.1109	20.1406	20.1024	21.2769	24.077
0	25	1	13.3196	20.0272	20.4615	29.707	24.1013
		2	13.3025	20.1124	20.3897	29.6854	24.1192
		3	13.2897	20.0897	20.2479	29.8125	23.8148
0	48	1	35.541	20.0011	20.1176	51.35	24.3097
		2	35.5209	20.0257	20.0245	51.3324	24.2387
		3	35.6029	20.0119	20.2109	51.3067	24.519

Tabla XIII. Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 5 por ciento de sal en la salmuera

Prueba			Mezcla inicial				Fases	
%sal promedio en salmuera	% glicerol promedio	Repetición #	Masa glicerol (g)	Masa butanol (g)	Masa agua (g)	Masa NaCL (g)	Masa fase acuosa (g)	Masa fase orgánica (g)
5	3	1	1.3971	20.0607	18.9798	1.0242	18.9311	22.5307
		2	1.3905	20.0587	18.9915	1.0248	18.8857	22.5798
		3	1.3944	20.1104	19.0033	1.0254	18.9027	22.6308
5	5	1	2.3182	20.0224	18.9722	1.0238	18.8525	23.4841
		2	2.3069	20.0187	18.9761	1.0240	18.8376	23.4881
		3	2.3204	20.1047	18.9642	1.0233	18.8611	23.5515
5	11	1	5.0694	20.0417	18.9913	1.0248	20.1678	24.9594
		2	5.0604	20.0382	18.9914	1.0248	20.1544	24.9605
		3	5.0681	20.0449	18.9904	1.0247	20.1599	24.9682
5	25	1	13.4011	20.0772	18.9959	1.0251	29.0573	24.442
		2	13.3998	20.0764	19.0033	1.0254	29.0671	24.4378
		3	13.4102	20.0698	18.9938	1.0249	29.0441	24.4546
5	48	1	35.5316	20.1021	18.9959	1.0251	51.6111	24.0436
		2	35.5004	20.1137	18.9988	1.0252	51.5507	24.0874
		3	35.5474	20.0987	18.9947	1.0250	51.6744	23.9914

Tabla XIV. Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 10 por ciento de sal en la salmuera

Prueba			Mezcla inicial				Fases	
%sal promedio en salmuera	% glicerol promedio	Repetición #	Masa glicerol (g)	Masa butanol (g)	Masa agua (g)	Masa NaCL (g)	Masa fase acuosa (g)	Masa fase orgánica (g)
10	3	1	1.2315	20.0524	18.0538	2.0074	18.7064	22.6387
		2	1.2214	20.0521	18.0533	2.0073	18.7102	22.6239
		3	1.2298	20.0514	18.0547	2.0075	18.7111	22.6322
10	5	1	2.2692	20.0324	18.0006	2.0015	19.5232	22.7805
		2	2.2501	20.0331	17.9988	2.0013	19.5024	22.7809
		3	2.2587	20.0319	18.0001	2.0014	19.5136	22.7785
10	11	1	5.1101	20.1002	18.0168	2.0033	20.8561	24.3743
		2	5.1023	20.1236	18.0204	2.0037	20.8507	24.3993
		3	5.1069	20.1106	18.0156	2.0031	20.8614	24.3748
10	25	1	13.3464	20.0701	18.0538	2.0074	29.4602	24.0175
		2	13.3002	20.1003	18.0920	2.0116	29.4599	24.0442
		3	13.2987	20.0802	18.0618	2.0083	29.4706	23.9784
10	48	1	35.4791	20.0011	18.0366	2.0055	51.5902	23.9321
		2	35.4801	20.0024	18.0501	2.0070	51.6035	23.9361
		3	35.4777	20.0104	18.0290	2.0046	51.5899	23.9318

Tabla XV. Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 15 por ciento de sal en la salmuera

Prueba			Mezcla inicial				Fases	
%sal promedio en salmuera	% glicerol promedio	Repetición #	Masa glicerol (g)	Masa butanol (g)	Masa agua (g)	Masa NaCL (g)	Masa fase acuosa (g)	Masa fase orgánica (g)
15	3	1	1.2201	20.0951	17.0422	3.0779	18.5042	22.9311
		2	1.2187	20.1035	17.0367	3.0769	18.5114	22.9244
		3	1.2254	20.0999	17.0411	3.0776	18.5212	22.9228
15	5	1	2.4201	20.2455	17.1828	3.1033	19.9503	23.0014
		2	2.4198	20.2416	17.1981	3.1060	19.9057	23.0598
		3	2.4215	20.2367	17.1892	3.1044	19.9786	22.9732
15	11	2	5.0802	20.0141	16.9846	3.0675	20.5208	24.6256
		3	5.0976	20.1036	17.0787	3.0845	20.5297	24.8347
		1	5.0764	20.0625	17.0164	3.0732	20.5097	24.7188
15	25	3	13.3509	20.1644	17.0600	3.0811	28.9637	24.6927
		1	13.3624	20.1502	17.0334	3.0763	29.0026	24.6197
		2	13.3487	20.1469	17.0532	3.0798	28.9947	24.6339
15	48	1	35.5321	20.0491	16.9813	3.0668	51.5704	24.0589
		2	35.5029	20.1036	16.9829	3.0671	51.5569	24.0996
		3	35.5219	20.0336	16.9826	3.0671	51.5987	24.0065

Tabla XVI. Mezclas iniciales y tamaños de las fases para 24 por ciento de sal en la salmuera

Prueba			Mezcla inicial				Fases	
%sal promedio en salmuera	% glicerol promedio	Repetición #	Masa glicerol (g)	Masa butanol (g)	Masa agua (g)	Masa NaCL (g)	Masa fase acuosa (g)	Masa fase orgánica (g)
24	3	1	1.3052	20.1386	15.5111	4.8977	19.1524	22.7002
		2	1.3001	20.129	15.5147	4.8989	19.1437	22.6990
		3	1.3122	20.1305	15.4943	4.8924	19.1578	22.6716
24	5	1	2.2484	20.1325	15.2287	4.8085	19.9862	22.4319
		2	2.2503	20.1039	15.2343	4.8103	20.0024	22.3964
		3	2.2298	20.1047	15.2767	4.8237	19.9971	22.4378
24	11	2	5.0551	20.1428	15.2843	4.8261	20.0541	25.2542
		3	5.0632	20.1536	15.2914	4.8284	20.0666	25.2510
		1	5.1201	20.1764	15.2995	4.8309	20.1024	25.3245
24	25	3	13.3261	20.0131	15.2951	4.8295	28.5214	24.9424
		1	13.3028	20.0241	15.2800	4.8247	28.6097	24.8219
		2	13.3201	20.0144	15.2934	4.8290	28.5514	24.9055
24	48	1	35.8124	20.0514	15.2173	4.8049	51.7104	24.1756
		2	35.7996	20.1034	15.2040	4.8007	51.8625	24.0452
		3	35.8214	20.0791	15.279138	4.82446238	51.5599	24.4442

Tabla XVII. Alícuotas y volúmenes de titulante para los análisis

Prueba			Alícuotas			Volúmenes		
%Sal promedio en Salmuera	% Glicerol promedio	Repetición #	Masa Acuosa para determinar Glicerol (g)	Masa Acuosa para determinar Cloruros (g)	Masa Orgánica para determinar Agua (g)	mL NaOH 0.1N (Análisis de Glicerol)	mL AgNO3 0.102N (Análisis de Cloruros)	mL KF (Análisis de Agua)
0	3	1	5.8070		0.0176	36.01		0.75
		2	5.8138		0.0176	31.90		0.74
		3	5.9085		0.0176	32.20		0.76
0	5	1	3.2855		0.0176	34.69		0.72
		2	3.3127		0.0176	36.71		0.73
		3	3.2896		0.0176	35.08		0.72
0	11	1	1.8859		0.0176	35.34		0.63
		2	1.8894		0.0176	36.43		0.65
		3	1.8652		0.0176	35.78		0.63
0	25	1	0.8921		0.0176	35.15		0.49
		2	0.8926		0.0176	37.06		0.49
		3	0.8973		0.0176	36.31		0.54
0	48	1	0.5719		0.0176	38.26		0.34
		2	0.5781		0.0176	38.58		0.36
		3	0.5784		0.0176	38.26		0.35
5	3	1	5.4201	0.5545	0.0176	35.46	4.87	0.53
		2	5.4328	0.5529	0.0176	35.88	4.96	0.54
		3	5.4225	0.5530	0.0176	34.41	4.94	0.51
5	5	1	3.2530	0.5524	0.0176	33.07	4.85	0.53
		2	3.2663	0.5519	0.0176	34.74	4.95	0.54
		3	3.2514	0.5529	0.0176	33.84	4.89	0.52
5	11	1	1.5913	0.5904	0.0176	33.42	4.73	0.52
		2	1.5931	0.5900	0.0176	34.14	4.84	0.53
		3	1.5911	0.5902	0.0176	33.76	4.96	0.53
5	25	1	0.8673	0.8504	0.0176	36.59	5.00	0.40
		2	0.8677	0.8504	0.0176	37.01	4.86	0.42
		3	0.8653	0.8501	0.0176	36.53	4.72	0.40
5	48	1	0.5810	1.5105	0.0176	37.81	4.73	0.30
		2	0.5808	1.5085	0.0176	38.24	4.78	0.32
		3	0.5815	1.5124	0.0176	38.05	4.99	0.31
10	3	1	6.0760	0.2796	0.0176	28.61	4.69	0.47
		2	6.1275	0.2796	0.0176	31.52	4.84	0.48
		3	6.0829	0.2796	0.0176	31.09	4.87	0.48
10	5	1	3.4414	0.2926	0.0176	33.62	4.62	0.47
		2	3.4669	0.2924	0.0176	34.76	4.84	0.48
		3	3.4557	0.2925	0.0176	34.26	4.76	0.47
10	11	1	1.6325	0.3123	0.0176	34.45	4.81	0.44
		2	1.6346	0.3122	0.0176	35.03	4.83	0.46
		3	1.6340	0.3124	0.0176	34.56	4.72	0.45
10	25	1	0.8829	0.4403	0.0176	35.73	4.43	0.35
		2	0.8860	0.4383	0.0176	36.21	4.82	0.38
		3	0.8854	0.4402	0.0176	36.00	4.86	0.37
10	48	1	0.5816	0.7717	0.0176	37.56	4.41	0.28
		2	0.5818	0.7714	0.0176	37.95	4.78	0.29
		3	0.5817	0.7721	0.0176	37.60	4.93	0.28
15	3	1	6.0665	0.1804	0.0176	29.97	4.32	0.43
		2	6.0758	0.1805	0.0176	30.45	4.46	0.45
		3	6.0456	0.1805	0.0176	30.37	4.43	0.44
15	5	1	3.2974	0.1929	0.0176	33.24	4.35	0.43
		2	3.2905	0.1923	0.0176	34.51	4.44	0.44
		3	3.3002	0.1931	0.0176	34.31	4.40	0.44
15	11	1	1.6157	0.2007	0.0176	31.89	4.31	0.40
		2	1.6109	0.1997	0.0176	32.43	4.38	0.45
		3	1.6161	0.2002	0.0176	31.59	4.26	0.44
15	25	1	0.8678	0.2820	0.0176	34.51	4.40	0.32
		2	0.8682	0.2828	0.0176	34.90	4.60	0.33
		3	0.8688	0.2824	0.0176	34.98	4.50	0.33
15	48	1	0.5805	0.5045	0.0176	37.21	4.40	0.23
		2	0.5809	0.5043	0.0176	37.58	4.84	0.26
		3	0.5810	0.5047	0.0176	37.44	4.65	0.24
24	3	1	5.8696	0.1173	0.0176	29.04	4.37	0.40
		2	5.8699	0.1172	0.0176	31.42	4.52	0.42
		3	5.8399	0.1175	0.0176	29.51	4.49	0.41
24	5	1	3.5556	0.1247	0.0176	31.05	4.47	0.39
		2	3.5555	0.1247	0.0176	34.53	4.84	0.41

Tabla XIX. Proyecciones ortogonales de las composiciones de equilibrio promedio sobre el plano agua-cloruro de sodio-1-butanol

Proyección ortogonal					
X agua	X sal	X butanol	Y agua	Y sal	Y butanol
Proyección $X_G = 0.037796$ *					
0.918549	0.012467	0.06898419	0.178839	0.007939	0.81322242
0.875346	0.068773	0.05588078	0.127577	0.00834	0.8640829
0.845443	0.113933	0.04062365	0.116997	0.012651	0.87035244
0.808459	0.157227	0.03431408	0.108547	0.025083	0.8663695
0.712034	0.192867	0.09509979	0.101706	0.031036	0.86725828
Proyección $X_G = 0.07282$					
0.901676	0.026067	0.07225747	0.17602	0.01112	0.81285954
0.880278	0.077767	0.04195555	0.134141	0.01407	0.85178948
0.819861	0.120433	0.05970538	0.120763	0.017849	0.86138841
0.771991	0.1609	0.06710878	0.11255	0.030438	0.85701194
0.680938	0.1915	0.12756184	0.105605	0.036105	0.8582892
Proyección $X_G = 0.14734$					
0.832326	0.0518	0.11587373	0.169333	0.024333	0.80633412
0.844461	0.099967	0.05557231	0.146467	0.028005	0.8255289
0.795258	0.141267	0.06347538	0.128587	0.031194	0.84021871
0.75626	0.175233	0.06850639	0.127983	0.047247	0.82477034
0.670769	0.206	0.12323081	0.119497	0.052497	0.82800618
Proyección $X_G = 0.29722$					
0.696199	0.100733	0.20306762	0.175049	0.060049	0.76490195
0.680032	0.137633	0.18233472	0.151707	0.061116	0.78717685
0.643567	0.162667	0.19376646	0.147482	0.069277	0.78324063
0.622174	0.1916	0.18622617	0.141391	0.080282	0.77832686
0.561222	0.212733	0.22604497	0.129321	0.083621	0.78705895
Proyección $X_G = 0.48044$					
0.517863	0.164067	0.31807079	0.220978	0.140778	0.63824365
0.496363	0.180567	0.32307002	0.217198	0.147632	0.63516981
0.479663	0.1958	0.32453689	0.213759	0.155882	0.63035834
0.461505	0.212867	0.32562855	0.208877	0.163485	0.6276377
0.428683	0.225633	0.34568405	0.206299	0.168799	0.62490226

* X_G = fracción masa de glicerol en la fase acuosa

Figura XIX. Cálculo gráfico de la línea de operación para un proceso a contracorriente de tres componentes: agua-glicerol-1-butanol

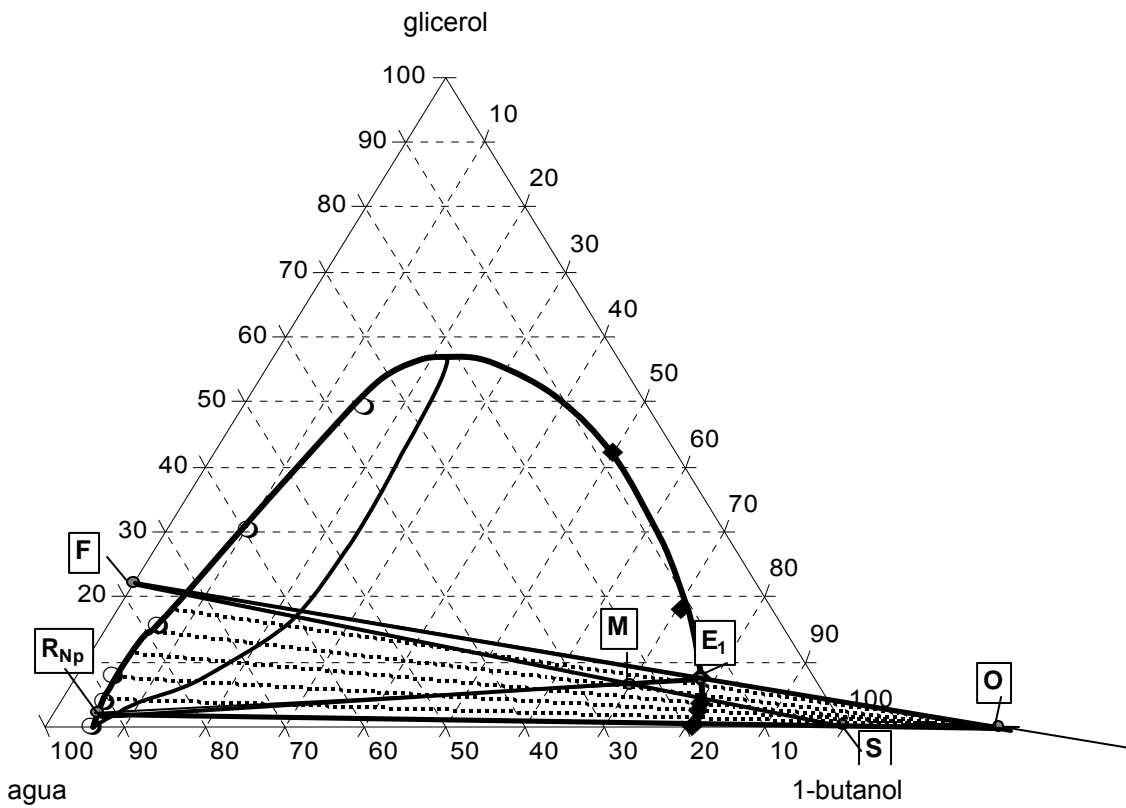


Figura XX. Cálculo gráfico del número de etapas a contracorriente necesarias para la separación del glicerol del sistema ternario agua-glicerol-1-butanol

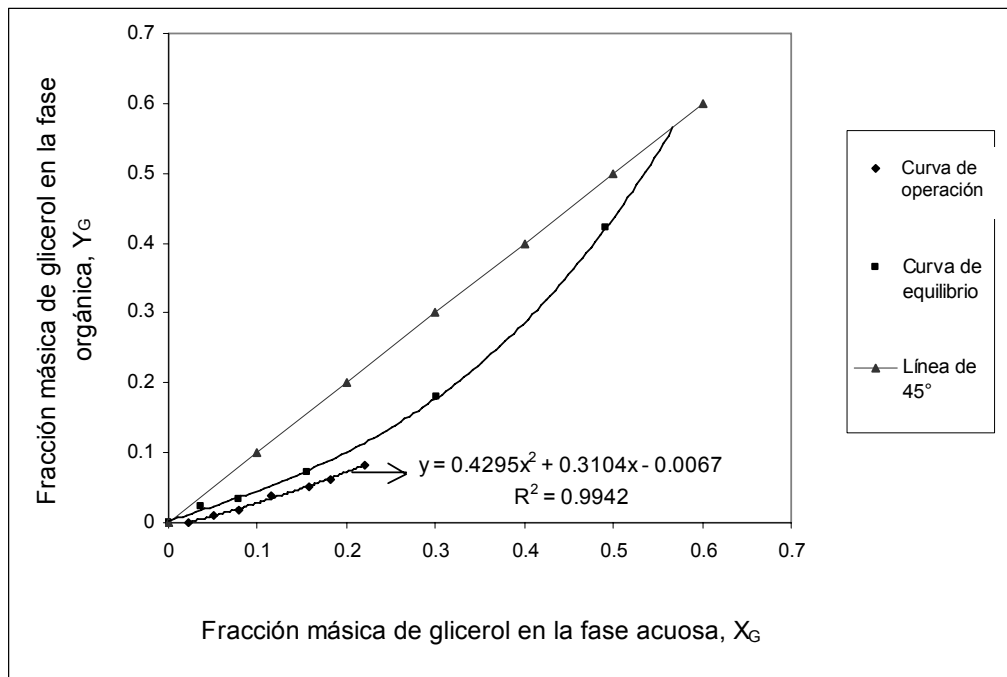


Figura XXI. Cálculo gráfico del número de etapas teóricas a contracorriente para separar el glicerol del sistema cuaternario agua-glicerol-cloruro de sodio-1-butanol usando una alimentación con 12 por ciento de sal

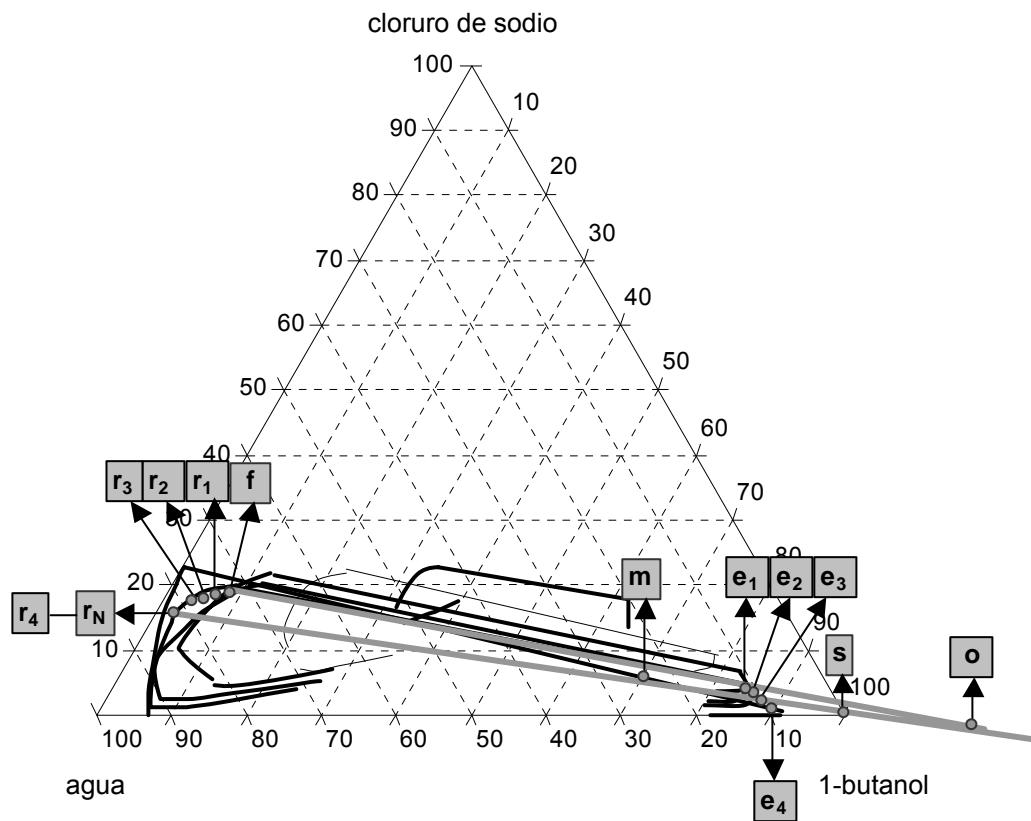


Figura XXII. Cálculo gráfico del número de etapas teóricas a contracorriente para separar el glicerol del sistema cuaternario agua-glicerol-cloruro de sodio-1-butanol usando una alimentación con 14 por ciento de sal

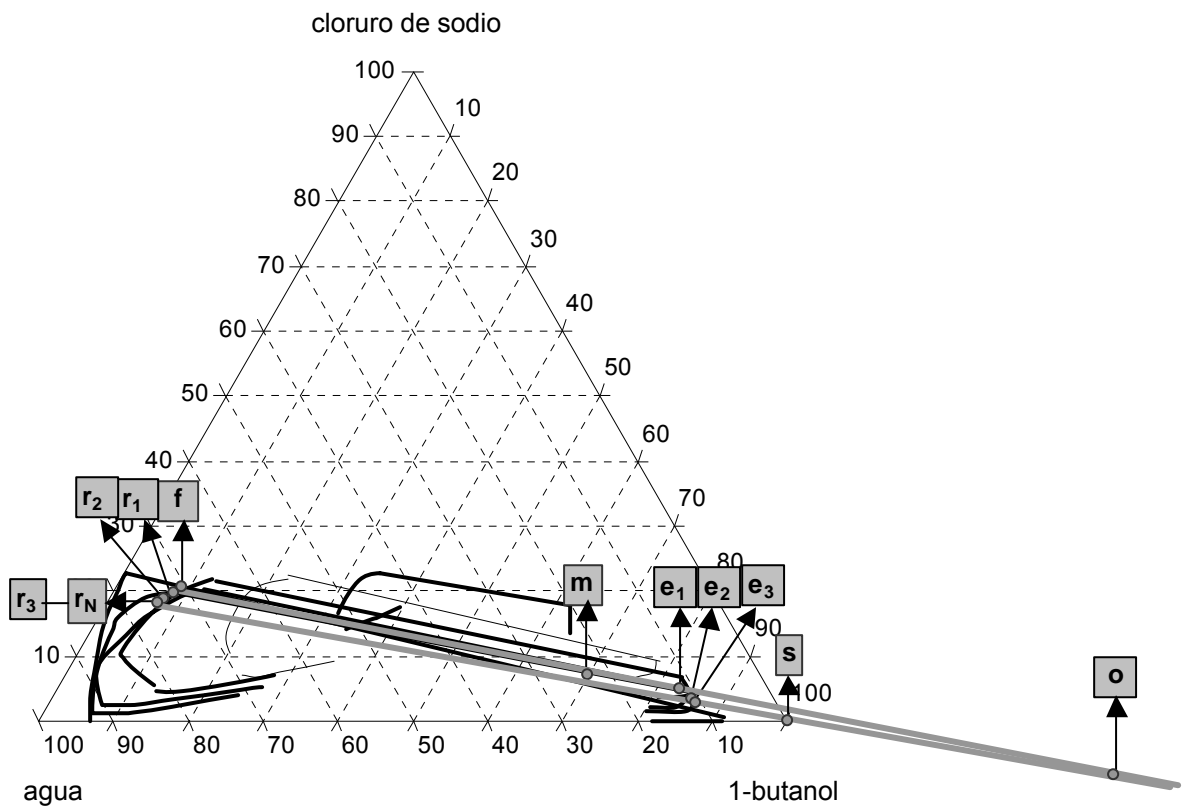


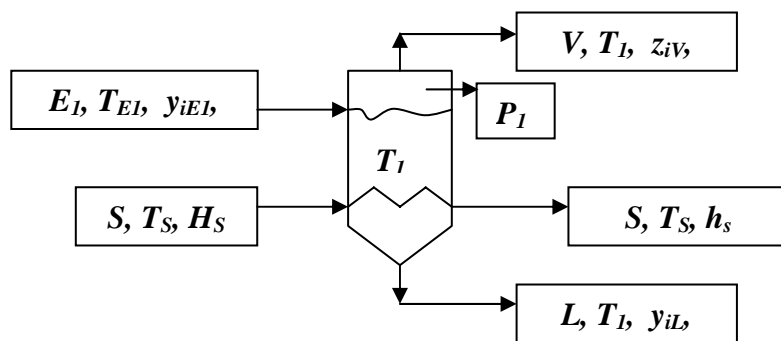
Tabla XX. Distribución del cloruro de sodio

Prueba		Distribución del cloruro de sodio		
%sal promedio en salmuera	% glicerol promedio	k_{NaCl}	Constante dieléctrica de la fase acuosa, $\Phi_{Aq.}$	Constante dieléctrica de la fase orgánica, $\Phi_{Org.}$
5	3	0.0179	70.1365	25.6111
5	5	0.0214	70.4806	26.0869
5	11	0.0255	68.7760	27.0404
5	25	0.0419	59.8940	27.8551
5	48	0.0866	49.9282	33.1119
10	3	0.0397	67.2971	24.9323
10	5	0.0523	66.0604	25.2009
10	11	0.0559	65.0784	25.8814
10	25	0.0847	57.1200	27.5637
10	48	0.1516	48.5812	32.9071
15	3	0.1140	64.2665	24.1998
15	5	0.1239	62.4832	24.5155
15	11	0.1366	62.0817	25.6792
15	25	0.1379	55.1618	27.1380
15	48	0.1862	47.1320	32.5621
24	3	0.1081	57.0126	23.6587
24	5	0.1050	55.5330	23.9887
24	11	0.1423	56.7473	25.1334
24	25	0.1476	51.5608	26.2542
24	48	0.2735	44.6642	32.2183

APÉNDICE 3

Cálculo de la cantidad de calor teórica necesaria para concentrar el glicerol en la fase extracto

Figura XXIII. Balance de calor y de masa para un evaporador de efecto simple



Fuente: Christie Geankoplis. Procesos de transporte. Pág. 553

En esta figura E_1 representa la fase extracto procedente de la primera etapa de la columna de extracción, en Kg/h; S se refiere al flujo de vapor saturado que condensará en el serpentín del evaporador para ceder su calor latente y concentrar la solución extracto, en Kg/h; V y L son las fases vapor y líquido concentrado, respectivamente, también en Kg/h; y_i y z_i simbolizan las fracciones másicas del i -ésimo componente en la fase líquida y vapor, respectivamente; H_i y h_i se refieren a las entalpías específicas del i -ésimo componente en la fase vapor y fase líquido, respectivamente, en KJ/Kg. T_1 es la temperatura a la que ebulle la solución, en Kelvin y P_1 es la presión, expresada en Pascales, del vapor en equilibrio con la solución a T_1 .

Llevando a cabo un balance de calor en el evaporador se tiene que el calor total que entra = calor total que sale. Utilizando la simbología anterior esto se puede expresar de la siguiente forma:

$$E_1 h_{E1} + SH_S = Lh_L + VH_V + Sh_S \quad (\text{Ec. 15})$$

En esta ecuación $H_S - h_S = \lambda$ = calor latente del vapor de agua cedido en el serpentín a la temperatura de saturación T_S , en KJ/Kg. El producto $S\lambda$ con unidades en KJ, corresponde a la cantidad de energía calorífica necesaria para concentrar la solución.

Para el cálculo de las entalpías se toma como temperatura base la temperatura T_1 lo que implica que $h_L = 0$ dado a que L está a esa temperatura. Si se especifica que la presión del evaporador sea la atmosférica, T_1 puede aproximarse como el promedio de los puntos de ebullición normales de los componentes que se evaporan.

Se tomará como muestra de cálculo el extracto obtenido con una alimentación con 12 por ciento de contenido salino. La composición de esta fase puede observarse en la tabla X.

El punto de ebullición de esta mezcla se tomará como el promedio entre el punto de ebullición normal del 1-butanol y el punto de ebullición normal de la salmuera. Éste último valor puede estimarse de acuerdo a Perry(3) mediante la siguiente correlación:

$$BPR = 104.9N_2^{1.14} \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde $BPR = \text{Boiling Point Rise}$ (elevación del punto de ebullición), en °F y N_2 es la fracción molar del cloruro de sodio en la solución.

Para desarrollar los términos de la ecuación 15 serán necesarias las propiedades termodinámicas de los componentes del sistema. Éstas pueden encontrarse en la tabla que se presenta a continuación.

Tabla XXI. Propiedades termodinámicas de los componentes del sistema cuaternario agua-glicerol-1-butanol-cloruro de sodio

Componente	Capacidad Calorífica, J/Kmol-K	Calor Latente,	Tc, K	Tb, K
Agua	$2.7637\dot{E} - 2.0901\dot{E}T + 8.125\dot{E}T^2 - 1.4116\dot{E}T^3 + 9.3701\dot{E}T^4$	$5.2053E^7 x(1-Tr)^{0.3199 - 0.212xTr + 0.25795xTrxTr}$	647.13	373.15
1-Butanol	$1.9120\dot{E} - 7.3040\dot{E}T + 2.2998\dot{E}T^2$	$6.7390E^7 x(1-Tr)^{0.173 + 0.2915xTr}$	563.05	391.15
Glicerol	$2.93E^5$ a 26°C			563.15
Salmuera a 25°C	3% NaCl 7.47E+04 7% NaCL 7.27E+04 24% NaCL 7.35E+04			

Nota: Tr = Temperatura reducida = T/Tc, Tc = Temperatura crítica y Tb = Punto normal de ebullición

Para desarrollar el término h_{E1} de la ecuación 15 se tiene que calcular la capacidad calorífica promedio del extracto E_1 entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición, es decir, T_1 .

Esta temperatura es el promedio entre el punto de ebullición del 1-butanol a presión atmosférica (391.15 K) y el del agua con 12% de sal (373.55 K), es decir $T_1 = 382.35$ K.

Con esta temperatura y usando las fórmulas de la tabla 21 se tiene que la capacidad calorífica promedio de la salmuera entre $T = 298.15 \text{ K}$ y $T = 382.35 \text{ K}$, aproximándola como la del agua entre el mismo rango de temperatura es de $4,212.09 \text{ KJ/Kg-K}$ y para el 1-butanol la capacidad calorífica promedio es $2,878.44 \text{ KJ/Kg-K}$.

La capacidad calorífica promedio del glicerol se aproximará como la reportada en la tabla 21 como $3,181.67 \text{ KJ/Kg-K}$.

El promedio ponderado de la capacidad calorífica de la solución en estudio se calcula usando las fracciones masa como pesos:

$$\hat{C}_{P,Sol} = (x_{Agua+Sal})(\hat{C}_{P,Agua}) + (x_{Glicerol})(\hat{C}_{P,Glicerol}) + (x_{1-Butanol})(\hat{C}_{P,1-Butanol}) \quad (\text{Ec. 17})$$

El resultado es $\hat{C}_{P,Sol} = 3,029.86 \text{ KJ/Kg-K}$. El término de entalpía del extracto, h_{E1} , se calcula con la siguiente ecuación:

$$h_{E1} = \hat{C}_{P,Sol}(T_1 - T_0) \quad (\text{Ec. 18})$$

Sustituyendo los datos calculados, y tomando como referencia $T_0 = 298.15 \text{ K}$, se tiene que $h_{E1} = 255,109.141 \text{ KJ/Kg}$.

El término H_V se aproxima como el calor latente promedio ponderado entre el agua y el 1-Butanol a T_1 , que de acuerdo a las ecuaciones de la tabla 17 es de $747,103.059 \text{ KJ/Kg}$

El término V , se calcula llevando a cabo un balance de masa para el glicerol, especificando como criterio de diseño que la fracción másica de glicerol en el licor concentrado sea de 0.9. El resultado es $V = 5000.11 \text{ Kg}$ de vapor.

Sustituyendo valores en la ecuación 15 y despejando el término $S(H_s - h_s) = S\lambda =$ calor requerido en el evaporador, se tiene que $S\lambda = 2.33E+09$ J/h.

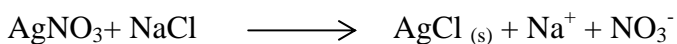
APÉNDICE 4

Determinación de cloruros

a) **Método de referencia:** SPI-LAB 3012/Colgate-Palmolive, S.A.

b) Principio

La muestra se titula con nitrato de plata 0.1 N. Los iones plata se combinan con los iones cloruros para formar el compuesto insoluble cloruro de plata. A medida que se alcanza el punto final, el potencial eléctrico de la solución va cambiando por lo que el punto final puede ser detectado con un titulador potenciométrico. La reacción es:



c) Aparatos

- Titulador Metrohm 751GDP
- Electrodo indicador de plata Metrohm 6.0350.100
- Electrodo de referencia de plata, cloruro de plata, Metrhom 6.0123.100
- Balanza Analítica Mettler Toledo AB104

d) Procedimiento

- Pesar 0.2g de la muestra

- Disolver la muestra en 100ml de agua destilada.
- Presionar *enter* en el programa de cloruros del titulador.
- El aparato detecta el punto final y calcula el porcentaje de cloruros

e) Cálculos

El programa calcula automáticamente el porcentaje de cloruros, basándose en la siguiente ecuación:

$$\% \text{Cloruros} = \frac{\text{ml AgNO}_3 \times \text{concentración AgNO}_3 \times \text{Factor esteq. AgNO}_3 \times 100}{\text{Peso de la muestra (g)}} \quad (\text{Ec. 19})$$

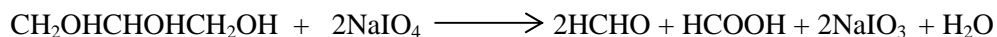
APÉNDICE 5

Determinación de glicerol

a) **Método de referencia:** SPI-LAB 3016/Colgate-Palmolive, S.A.

b) Principio

El glicerol reacciona con peryodato de sodio en soluciones ácidas formando aldehídos y ácido fórmico. El resultado es una medida de glicerina en la muestra. En este método, la muestra, después de ajustado el pH, es tratada con una solución de peryodato de sodio. El ácido fórmico es titulado con una solución estándar alcalina, utilizando un potenciómetro para determinar el punto final. La reacción es:



c) Aparatos

- Potenciómetro OORION Modelo 250.
- Balanza analítica Mettler Toledo AB104.

d) Procedimiento

- Pesar una cantidad de muestra que tenga entre 0.4g y 0.5g de glicerol.
- Adicionar 50ml de agua y mezclar hasta disolución.

- Agregar de 5 a 7 gotas de azul de bromotimol y acidificar con ácido sulfúrico 0.2N hasta un color verde o verde amarillo.
- Neutralizar la solución con hidróxido de sodio 0.05N hasta que la solución se torne azul.
- Agregar 50 mL de agua a un segundo beaker de 600 mL y preparar simultáneamente y de la misma manera que la muestra. Este es el blanco.
- Añadir exactamente 50 mL de peryodato de sodio tanto a la muestra como al blanco. Agitar suavemente para asegurar una mezcla completa. Tapar con un vidrio de reloj y dejar reposar en la oscuridad por 30 minutos a temperatura ambiente. Si la temperatura ambiente excede de 35°C, las soluciones deben ser enfriadas a 35°C o menos antes de mezclarlas y deben mantenerse a esa temperatura hasta la titulación.
- Agregar 10 mL de etilenglicol 50 por ciento y dejar reposar por 20 minutos.
- Diluir la solución a 300 mL y titular con potenciómetro utilizando como titulante hidróxido de sodio 0.125N agitando continuamente la muestra. El punto final del blanco se alcanza cuando se llega a un pH de 6.5 +/- 0.1 y para las muestras de 8.1 +/- 0.1. Cuando se esté cerca del punto final, adicionar el hidróxido gota a gota. Anotar la lectura de la bureta con una precisión lo más cercana a 0.01 mL.

e) Cálculos

$$\frac{(ml\ NaOH\ muestra - ml\ NaOH\ blanco) * N * 9.209}{Peso\ de\ la\ Muestra\ (Paso\ 1)} = \% \text{ Glicerina} \quad (Ec. 20)$$

APÉNDICE 6

Determinación de agua por el método de Karl Fischer

a) **Método de referencia:** SPI-LAB 2290-06/Colgate-Palmolive, S.A.

b) Principio

La muestra que contiene entre 50 mg y 100 mg de agua, se disuelve en Metanol y se titula con reactivo Karl Fischer comercial libre de piridina. Las reacciones para el reactivo Karl Fischer en soluciones metanólicas son:



c) Aparatos

- Titulador Metrohm 751 GDP.
- Electrodo de platino, Metrohm 6.0338.100
- Balanza analítica Mettler Toledo AB104

d) Procedimiento

- Pesar una muestra de 0.5g.
- Disolver la muestra en metanol grado reactivo.

- Presionar *enter* en el aparato y esperar a que éste detecte el punto final de la titulación. El programa calculará automáticamente la concentración de agua.

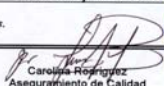
e) Cálculos


El programa calcula automáticamente el porcentaje de agua, basándose en la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Agua} = \frac{\text{ml Reactivo KF} \times \text{Factor esteq. KF} \times 100}{\text{Peso de la muestra (mg)}} \quad (\text{Ec. 21})$$

ANEXO 1

Figura XXIV. Certificado de calidad de la glicerina utilizada en las pruebas experimentales


UNILEVER DE CENTRO AMERICA			
GLYCERINE USP 25— QUALITY ASSURANCE CERTIFICATE <i>GLICERINA – CERTIFICADO DE GARANTIA DE CALIDAD</i>		LOT NO./ LOTE No. 280703 A1	
CLIENT: <i>CLIENTE: COLGATE PALMOLIVE (CA) S.A</i>			
Requirements <i>Propiedades</i>	Limits <i>Límites</i>	Results <i>Resultados</i>	Methods <i>Metodos</i>
Glycerol <i>Glicerol</i>	99.50 % Min.	99.83 %	Chromatography <i>Cromatografo</i>
Specific Gravity (20/20 °C) <i>Densidad Relativa(20/20 °C)</i>	1.26234 g/ml Min.	1.473488	USP PT 221
Color <i>Color</i>	20 APHA Max.	< 10	USP
Residue on Ignition <i>Residuo por Ignición</i>	0.01 % Max.	0.001 %	USP CT 281
Sulphates (sulfuric acid comparison STD) <i>Sulfatos (comparacion Sol. STD de acido sulfurico)</i>	0.002 % Max.	N/R	USP CT 221
Chlorides (hydrochloric acid comparison STD) <i>Cloruros (comparación sol. STD de acido clorhidrico)</i>	10 ppm Max.	< 10ppm	USP CT 221
Water <i>Agua</i>	0.5 % Max.	0.0974%	Karl Fischer
Heavy Metals <i>Metales Pesados</i>	5 ppm Max.	< 5 ppm	USP CT 231
Fatty Acids and Esters <i>Acidos Grasos y Esteres</i>	1.0 ml NaOH 0.5 N Max.	0.30609%	USP
Chlorinated Compounds <i>Compuestos Halogenados</i>	0.003 % Cl Max.	< 0.003 %	USP
Odour <i>Olor</i>	Odorless Inodoro	Odorless Inodoro	
Volatile Organic Impurities <i>Impurezas Organicas Volátiles</i>	Pass Pasa	N/R	USP CT 467
Statement <i>Declaración</i>			
<p>We, from Unilever de Centroamérica, CIC, based on the knowledge we have of our own process and taking into account the controlled storage and handling of the raw materials involved in the production of our GLYCERINE USP hereby state that there is no potencial for the following solvents: Benzene, Chloroform, 1,4-Dioxane, Methylene Chloride and Trichloroethylene to the present and that our product if tested, will comply with the established standards for organic volatile impurities and all other standards as stated in the USP XXV.</p> <p><i>Nosotros, en Unilever de Centroamérica, CIC, basados en el conocimiento que tenemos de nuestro propio proceso y tomando en cuenta el almacenamiento y manejo de la materia prima involucrada en la producción de nuestro GLICERINA USP declaramos que no existe la posibilidad de la presencia de los siguientes solventes: Benceno, Cloroformo, 1,4-Dioxano, Cloruro de Metileno, Tricloroetileno hasta el presente y que nuestro producto, si es analizado, se encuentra dentro de los límites establecidos de impurezas orgánicas volátiles y con todas las otras normas establecidas por USP XXV.</i></p>			
Manufacturing Date <i>Fecha de Manufactura</i>	29/Julio/ 2003	Shelf Life – 24 Months <i>Vida de Anaque – 24 Meses</i>	
Total Net Weight Shipped (Peso Neto Total Enviado) 12 Barriles Metálicos.			
Address: <i>Dirección:</i>	Unilever de Centroamérica, C.I.C., Palmerola, frente a base aérea Soto Cano, Comayagua, Honduras.	Issued by: <i>Aprobación:</i>	 Carolina Rodríguez Aseguramiento de Calidad



ANEXO 2

Figura XXV. Certificado de calidad del 1-butanol utilizado en las pruebas experimentales

05/08/2003 15:02 FAX 502 4342954 MERCK QUIMICOS 004

Certificate of Analysis 

<http://certificates.merck.de>

Date of print: 08.05.2003

1.01990.0000 1-Butanol GR for analysis ACS,ISO
Batch K30214290

	Batch Values	
Purity (GC)	min 99,5	%
Identity (IR)	conforms	
Colour	max 10	Hazen
Free acid (as CH ₃ COOH)	max 0.005	%
2-Butanol (GC)	max 0.05	%
Butyraldehyde (GC)	max 0.01	%
Dibutyl ether (GC)	max 0.10	%
Isobutanol (GC)	max 0.15	%
Aldehydes	conforms	
Carbonyl compounds (as CO)	max 0.01	%
Matter discoloured by sulphuric acid	conforms	
Evaporation residue	max 0.001	%
Water	max 0.1	%
Al (Aluminium)	max 0.00005	%
B (Boron)	max 0.000002	%
Ba (Barium)	max 0.00001	%
Ca (Calcium)	max 0.00005	%
Cd (Cadmium)	max 0.000005	%
Co (Cobalt)	max 0.000002	%
Cr (Chromium)	max 0.000002	%
Cu (Copper)	max 0.000002	%
Fe (Iron)	max 0.00001	%
Mg (Magnesium)	max 0.00001	%
Mn (Manganese)	max 0.000002	%
Ni (Nickel)	max 0.000002	%
Pb (Lead)	max 0.00001	%
Sn (Tin)	max 0.00001	%
Zn (Zinc)	max 0.00001	%

Merck KGaA 64271 Darmstadt Tel. (06151)72-0 Page 1 of 2