

Un método para generar mezclas CO₂ + etanol en estado supercrítico

Noelia A. Palacios¹, Rodrigo R. Rodríguez² & José L. Zacur³

(1) *Laboratorio de Fluidos Supercríticos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy.*

noe34606@hotmail.com

(2) *Laboratorio PRONOA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy.*

tinirodriguez@hotmail.com

(3) *Laboratorio de Fluidos Supercríticos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy.*

jlzacur@fi.unju.edu.ar

RESUMEN: Se presenta un método para obtener mezclas de CO₂ + Etanol en el estado supercrítico, con el propósito de generar mezclas modificadas que permitan la extracción de solutos polares naturales de interés. El método está basado en la solubilización de etanol en CO₂ supercrítico por pasaje de éste último a través de un lecho que contiene al primero. El procedimiento implica la determinación de las condiciones de temperatura, presión, flujo de mezcla y masa inicial de etanol en el lecho para lograr una mezcla supercrítica miscible en todo el rango de composición y constancia temporal de ésta durante la extracción. Los resultados indican que es posible obtener mezclas supercríticas CO₂ + Etanol mediante este procedimiento, entendiéndose que éstas serán aptas para extracciones de solutos polares naturales.

1 INTRODUCCIÓN

Un proceso SFE (Supercritical Fluid Extraction) emplea fluidos en condiciones supercríticas o cuasi-críticas en procesos de separación o en operaciones extractivas. Los parámetros de operación más relevantes, son la presión, (que permite el control de la densidad y por lo tanto de la capacidad solvente a temperatura constante), la temperatura (que afecta la densidad del fluido supercrítico y la volatilidad de los extractos), la velocidad de flujo del fluido supercrítico y el tiempo de extracción.

La SFE de productos naturales, ha ganado importancia en la industria de alimentos, de aromas y fragancias, farmacéutica, cosmética, pesticida, obtención de nutracéuticos y de química fina, (Reverchon, 2006).

El uso práctico del CO₂ como fluido supercrítico, está justificado por su bajo costo, seguridad ambiental, accesibilidad, baja temperatura y presión crítica.

Sin embargo, no siempre los valores de T_c y P_c del CO₂, pueden ser los adecuados para una separación o extracción en condiciones cercanas al punto crítico, donde se manifiestan las mayores ventajas en el uso de un fluido supercrítico. La débil capacidad de disolución de compuestos

orgánicos polares que presenta, es su principal obstáculo para una aplicación más amplia. En todo proceso de extracción mediante un fluido a alta presión, es deseable aumentar la solubilidad del o de los solutos de interés en la fase fluida, con el propósito de incrementar rendimientos y/o mejorar el comportamiento del equipo de separación y/o mejorar sus parámetros de diseño. La concentración de componentes de baja volatilidad en la fase fluida, puede ser incrementada utilizando una mezcla supercrítica modificada, por el agregado de un co-solvente o modificador.

El co-solvente es un segundo solvente que se agrega a un fluido supercrítico, con el propósito de modificar su capacidad solvente, la dependencia de esta capacidad con la temperatura y la presión y la selectividad (Brunner, 1996).

Se ha demostrado que el uso de mezclas modificadas mejora la eficiencia de procesos SFE (Joshi, 1984; Yoon, 1993).

Debido a la mayor capacidad solvente de la mezcla fluida, podría alcanzarse una alta carga de soluto, a comparativamente menores presiones respecto al fluido supercrítico puro. Una mayor dependencia de la solubilidad con la presión y la temperatura, podría permitir la regeneración del

solvente con menores cambios en la temperatura y en la presión.

La influencia del co-solvente sobre la selectividad o el factor de separación hace que procesos de difícil separación sean factibles.

El potencial de las mezclas modificadas es atrayente, ya que su uso aumenta tanto la carga como la selectividad del proceso de extracción. Estas mezclas, que presentan compuestos capaces de interacciones específicas en condiciones supercríticas, muestran habilidad para diferenciar entre especies de soluto sobre la base de su estructura química. Esto es especialmente importante en la extracción y/o separación selectiva de solutos polares de origen natural de interés (Glüçü-Ustündağ, 2005).

Uno de los modificadores más utilizados es el etanol, por su disponibilidad, polaridad y solubilidad en CO₂ supercrítico (Abdulagatov, 2007).

En el presente trabajo se presenta un método para la generación de una mezcla modificadora CO₂ + Etanol en estado supercrítico. Se propone la generación de la misma por solubilización de etanol líquido en CO₂ supercrítico al pasar este último a través de un lecho que contiene al primero. La composición de la mezcla obtenida es evaluada por despresurización de la misma y separación de sus componentes. El etanol separado se colecta en una masa conocida de agua, midiéndose su concentración mediante determinaciones del índice de refracción de la solución. La cantidad de CO₂ separado de la mezcla se evalúa por medición de su flujo volumétrico, su conversión a flujo másico, en un intervalo de tiempo conocido del experimento. Se efectúan muestreos secuenciales a intervalos de tiempo prefijados, determinándose, en cada uno de ellos, las cantidades de ambos componentes. Se verifica su constancia a lo largo de la experiencia según las condiciones del proceso. La constancia en la composición de la mezcla es fundamental para asegurar la capacidad solvente de ésta, durante experimentos futuros de extracción de solutos naturales de interés.

2 METODOLOGÍA

El método experimental propuesto para la obtención de una mezcla supercrítica está basado en un procedimiento dinámico. En este procedimiento, el CO₂ es bombeado continuamente a una celda termostatazada. La presión se mantiene constante durante el experimento mediante el control de flujo del efluente. La condición de obtención es, por lo tanto, a presión y temperatura constante.

Sólo una de las fases intervinientes fluye, en tanto que la otra (etanol líquido) permanece estacionaria en la celda de equilibrio, por lo que el método es de semi-flujo o semi-continuo.

El flujo de CO₂ supercrítico, al atravesar el lecho que contiene el etanol, solubiliza a este último, obteniéndose así la mezcla deseada. Con el propósito de determinar su composición, se reduce la presión del efluente en fase vapor y se dirige éste, a una trampa que contiene agua en donde el etanol es colectado. La cantidad de gas que sale de la trampa se determina volumétricamente. Solamente se determina la composición de la fase vapor efluente. No se toma ninguna muestra de la fase contenida en el lecho.

Para la generación de la mezcla, se utiliza un extractor Spe-ed SFE™ NP (Applied Separations, Allentown, PA, USA; KONIK Group). La configuración de este equipo se muestra en la Fig. 1.

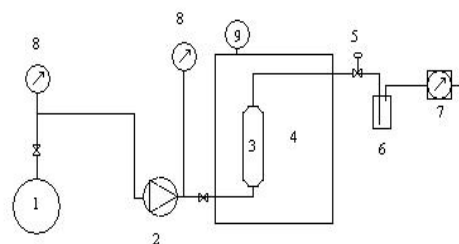


Figura 1. Configuración del equipo: 1. Botella de Gas 2. Bomba de alta presión 3. celda de extracción 4. Cámara termostatazada 5. Válvula de expansión 6. Recipiente colector 7. Medidor de flujo 8. Medidor de presión 9. Medidor de temperatura

Este equipo permite operar con presiones hasta 680 bar y temperaturas hasta 250 °C, efectuando experimentos, con flujos desde 0 a 50 Lmin⁻¹ de gas expandido. Cuenta con válvulas de expansión termostatazadas para evitar posibles oclusiones durante este proceso. Este equipo maneja un único solvente por experimento, no siendo posible la dosificación de un segundo fluido para la formación de mezclas solventes. Esta restricción lleva a la propuesta del método descrito en el presente trabajo.

Se emplea una celda de extracción con una capacidad de 50 mL, cuyos extremos se cierran mediante un filtro de poliestireno.

En cada experiencia, se rellena el recipiente con un soporte de origen natural, configurando un lecho de partículas sólidas. Este soporte es un

vidrio volcánico, procesado térmicamente, amorfo, con un contenido aproximado de 73% SiO₂, 13,5% Al₂O₃ y 4,5 % Na + K (como óxidos) perteneciendo, como tipo litológico, a la clase de Riolitas. El material, sometido a un proceso térmico a alta temperatura, pierde agua y expande su volumen. El producto se conoce como perlita expandida (PE) y ha sido descrito por Destefanis (1987).

La morfología de la perlita expandida (PE) se muestra en la Fig. 2.

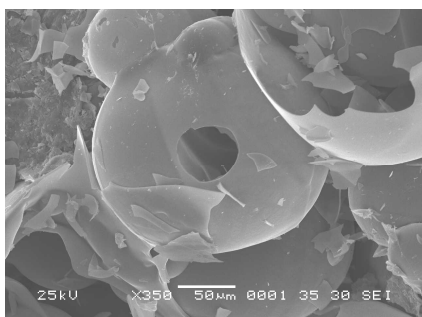


Figura 2. Fotomicrografía de la Perlita expandida (PE), obtenida por Microscopía electrónica

Se utiliza aproximadamente 20 g de PE, el que es cargado mediante un embudo para sólidos y compactado con la ayuda de una barra metálica. Se introduce en el tercio inferior de la celda etanol absoluto líquido.

Este tercio inferior del lecho queda así impregnado en el modificador actuando como reservorio de mismo. El volumen restante se rellena con PE y sus extremos se obturan con el filtro de poliestireno.

La presión y la temperatura de extracción se mantienen en el rango de $P \pm 1$ bar y $T \pm 1$ K. La temperatura de la válvula termostatazada se fija entre 80 K por encima de la temperatura de operación.

El flujo volumétrico de gas expandido (mLs^{-1}), luego del recipiente de colección, se determina con un caudalímetro de burbuja (KROMXPEK), midiendo el tiempo (s) necesario para un desplazamiento de la burbuja, en un volumen fijo de 50 mL, con un cronómetro (MANHART $\pm 0,1$ s).

La temperatura del efluente gaseoso expandido se mide mediante un termómetro digital ($\text{CE} \pm 0,1\text{K}$). El flujo másico de fluido (gmin^{-1}) se calcula mediante la ecuación de los gases ideales, a partir del flujo volumétrico, a la temperatura del efluente y presión ambiental. La cantidad de CO₂, en cada muestreo se calcula conocido dicho flujo y el intervalo de tiempo prefijado (Zacur, 2008).

La composición de etanol obtenido se determina por medición de índice de refracción de las soluciones de etanol + agua contenidas en los recipientes de recolección. En cada muestreo se separa el vial y se determina la composición. La curva de calibración utilizada se muestra en la Fig. 3.

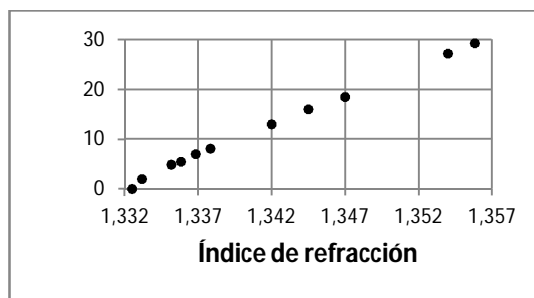


Figura 3. Curva de calibración para las mediciones del índice de refracción de soluciones Etanol + Agua a 20°C

La cantidad colectada de etanol en cada muestreo se determina conocida la composición en etanol en el vial separado y la masa de agua destilada contenida inicialmente en el mismo.

No se consideran posibles pérdidas de líquido por evaporación durante el experimento

Las condiciones de operación, T, P, caudal de la mezcla supercrítica y masa del reservorio de modificador fueron determinadas *a priori* en cada experimento

La temperatura elegida (40°C) es superior a la T_c del CO₂ y lo suficientemente baja para evitar la termolabilidad de los solutos naturales de interés. La presión de proceso es fijada de modo de lograr una mezcla supercrítica CO₂ + Etanol totalmente miscible en todo el rango de composiciones posibles.

Se utiliza el software: Global Phase Equilibrium Calculations, GPEC, (Phasety, 2013) para determinar esta presión. Este software permite calcular equilibrios de fases por resolución de un sistema de ecuaciones no lineales resultantes de balances de masa y de relaciones de equifugacidad. La presión seleccionada es de 120 bar.

El valor objetivo del flujo volumétrico de gas expandido, luego de experimentos preliminares, se fija en 0.40 mLs^{-1} . Este valor es lo suficientemente bajo para evitar el arrastre mecánico del etanol contenido en el reservorio.

La masa inicial de etanol en dicho reservorio, luego de experimentos preliminares, es fijada en 7 g. Esta cantidad minimiza la impregnación de las capas de lecho superiores debido a la volatilidad

del alcohol, evitando así contenidos iniciales altos en el flujo de la mezcla al iniciar el experimento, provocados por el flujo hidráulico. Asimismo asegura una provisión adecuada de modificador en el tiempo total del experimento

La composición de Etanol de la mezcla supercrítica, en cada muestreo, se calcula según las ecuaciones (1), (2) y (3)

$$n_{Etanol} = \frac{m}{(100-m) M_{Etanol}} m_{agua} \quad (1)$$

$$n_{CO2} = \frac{P_{amb} \dot{V} 60 \Delta t}{RT_{amb}} \quad (2)$$

$$x_{Etanol} = \frac{n_{Etanol}}{n_{Etanol} + n_{CO2}} \quad (3)$$

donde:

m : % (g/g) de Etanol determinado a partir del índice de refracción de la solución y la curva de calibración (Fig. 3)

m_{agua} : masa de agua inicial en el vial en cada intervalo de tiempo (g)

M_{Etanol} : masa molecular del Etanol (g mol^{-1})

P_{amb} : Presión ambiental durante el experimento (bar)

\dot{V} : flujo volumétrico de gas expandido (mL s^{-1})

Δt : intervalo de tiempo entre muestreos (min)

R : constante de los gases ($\text{mL bar K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

x_{Etanol} : fracción molar de etanol en la mezcla supercrítica.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Además de las corridas preliminares para establecer condiciones, se realizan tres experimentos (E_1 , E_2 y E_3). Los resultados de éstos últimos se indican en la Tabla 1.

El intervalo de tiempo (Δt) entre muestreos es de 5 min.

La aplicación de las ecuaciones (1), (2) y (3) conduce a la obtención de las fracciones molares de etanol en cada muestreo para los tres experimentos, los que se grafican en la Fig. 4.

Se observa constancia de composición en etanol en los tres experimentos.

Los valores máximo y mínimo de la x_{Etanol} obtenidos son 0,90 y 0,72 respectivamente ;el promedio de x_{Etanol} en los tres experimentos es de 0,83 con una desviación estándar de 0,040.

Tabla 1. Composición de etanol en el vial colector (m) y flujo volumétrico de gas expandido (\dot{V}) en cada muestreo t (min) para los 3 experimentos.

t	E_1		E_2		E_3	
	m	\dot{V}	m	\dot{V}	m	\dot{V}
5	3,14	0,45	3,14	0,43	2,53	0,35
10	3,14	0,42	3,14	0,36	2,53	0,28
15	3,14	0,48	2,53	0,49	2,53	0,33
20	3,14	0,45	3,14	0,43	2,53	0,42
25	2,53	0,45	3,14	0,40	1,93	0,42
30	3,14	0,38	3,74	0,41	2,53	0,54
35	3,14	0,39	3,14	0,37	2,53	0,45
40	3,14	0,39	3,74	0,37	2,41	0,45
45	3,14	0,37	3,74	0,34	2,53	0,38
50	2,53	0,38	4,35	0,41	3,74	0,33
55	3,14	0,39	5,56	0,36	3,14	0,37
60	3,14	0,41	4,95	0,39	3,14	0,39
65	3,14	0,41	4,95	0,39	3,74	0,43
70	3,14	0,45	4,35	0,40	3,74	0,38
75	3,14	0,41	4,35	0,48	3,74	0,36
80	3,14	0,43	5,56	0,41	3,74	0,37
85	2,53	0,43	5,56	0,41	4,35	0,37
90	3,74	0,42	5,56	0,42	3,74	0,40

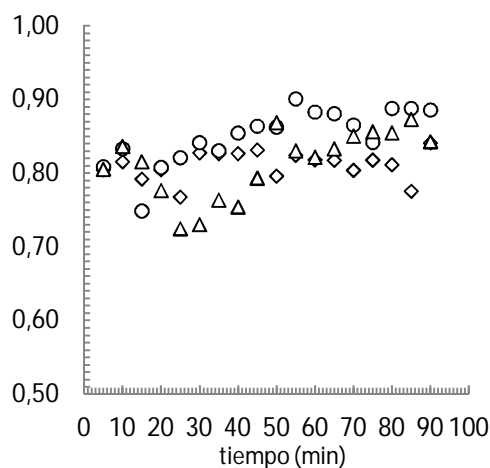


Figura 4. Fracción molar de Etanol vs tiempo (min); \circ : E_1 \diamond : E_2 Δ : E_3

En las Fig. 5 y Fig. 6 se observa el escenario de fase correspondiente a estos resultados. La figura

5 corresponde a un diagrama tridimensional PTx para el sistema CO₂ + Etanol.

En ella se aprecia la superficie correspondiente a una temperatura de 313.2 K (40°C). La Fig. 6 es una representación de esta superficie (Pxy) en donde se ha indicado la x_{Etanol} de la mezcla obtenida. Ambas Figuras se obtienen utilizando GPEC, siendo la ecuación de estado utilizada, la de Peng-Robinson (PR-EoS).

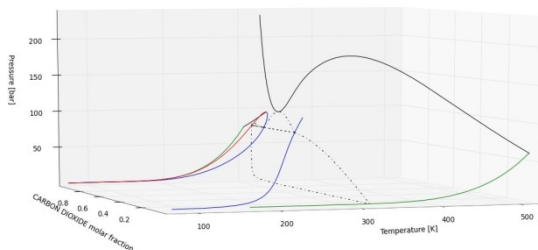


Fig. 5: Diagrama PTx para el sistema CO₂ + Etanol. Obtenido mediante GPEC (PR-EoS)

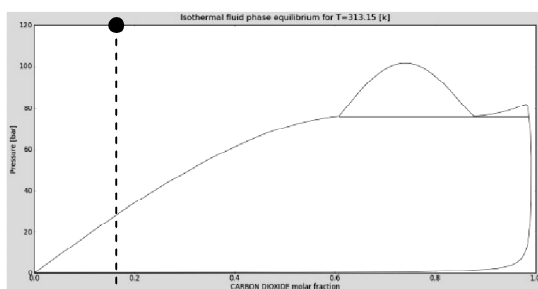


Fig. 6: Diagrama Pxy para el sistema CO₂ + Etanol a 40°C. Obtenido mediante GPEC (PR-EoS). Se indican las condiciones de las mezclas experimentales, valor promedio (●)

Según el escenario de fases determinado por el modelo, la mezcla será totalmente miscible en todo el rango de composición.

4 CONCLUSIÓN

Se presenta un método para obtener mezclas de CO₂ + Etanol en el estado supercrítico, con el propósito de generar mezclas modificadas que permitan la extracción de solutos polares naturales de interés. Los resultados indican que es posible obtener mezclas supercríticas CO₂ + Etanol mediante este procedimiento. La composición de la misma se mantiene constante en el tiempo de experimentación, entendiéndose que estas serán aptas para extracciones de solutos polares naturales. Futuros trabajos estarán

orientados a un mayor manejo del rango de composiciones y a la verificación de la mencionada aptitud.

5 REFERENCIAS

- Abdulagatov, A., G. Stepanov & I. Abdulagatov, *The critical properties of binary mixtures containing carbon dioxide: Experimental Data*, High Temperature, 45, 85–126, 2007.
- Brunner G., *Gas Extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*, Steinkopff Darmstadt Springer Ed. N.Y. USA, 1994.
- Destefanis, H.A., E. Erdmann & J.G. Viramonte, *Characterization of expansive volcanic material (Perlites) by IR Spectroscopy and Thermic Analysis (TG y DTA) Techniques*. Lat. Am. J Chem. Eng Appl. Chem., 17, 301-313 1987.
- Gliçü-Ustündağ O. & F. Temelli, *Solubility behavior of ternary systems of lipids, co-solvents and supercritical carbon dioxide and processing aspects*, Journal of Supercritical Fluids, 36, 1–15, 2005.
- Joshi D. & D. Prausnitz, *Supercritical Fluid Extraction with mixed solvents*. AIChE Journal, 30, 522-525, 1984.
- Phasety, phasety.com/1/proyectos/gpec/, agosto, 2013
- Reverchon, E. & I.de Marco, *Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter*, Journal of Supercritical Fluids, 38, 146-166, 2006.
- Yoon, J-H., H.S. Lee & H. Lee, *High-pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Methanol, Carbon Dioxide + Ethanol, and Carbon Dioxide + Methanol + Ethanol*, J. Chem. Eng. Data, 38, 53-55, 1993.
- Zacur J. L. *Extracción supercrítica de Productos Naturales*, Tesis doctoral, Facultad de Ingeniería, UNSa, Salta, 2008.