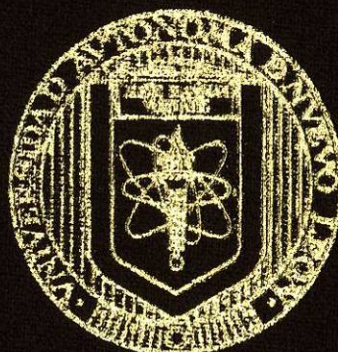


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



EXTRACCION DE CU CON
CO₂ SUPERCRITICO

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

CESAR ALEJANDRO CORDOVA ZUL

CD. UNIVERSITARIA

MARZO DE 2005

TL
QD63
.E88
C67
2005
c.1



1080170741

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



EXTRACCION DE CU CON
CO₂ SUPERCRITICO

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

CESAR ALEJANDRO CORDOVA ZUL

CD. UNIVERSITARIA

MARZO DE 2005



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CARRERA DE INGENIERO QUÍMICO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "*Extracción de Cu con CO₂ Supercrítico*" realizada por el joven César Alejandro Córdova Zul sea aceptada para su defensa como opción al título de Ingeniero Químico.

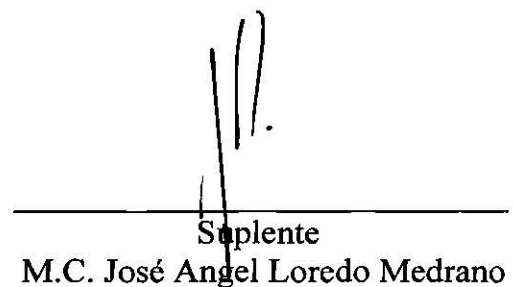
El Comité de Tesis



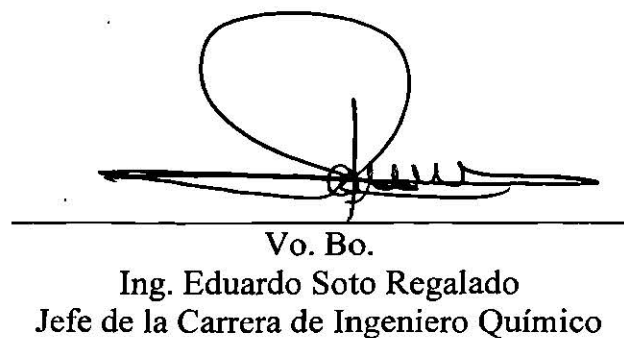
Presidente
Dr. Javier Rivera de la Rosa



Secretario
Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo



Suplente
M.C. José Angel Loredo Medrano



Vo. Bo.
Ing. Eduardo Soto Regalado
Jefe de la Carrera de Ingeniero Químico

DEDICADA A:

A la memoria de mi madre

A mi familia

***A mi Papá, mi hermana Jessica, mis hermanos Jesús, Enrique, mi hermana
Mónica y mi hermano Jahier.***

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la carrera de Ingeniero Químico de la Facultad de Ciencias Químicas.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Javier Rivera de la Rosa por su asesoría, apoyo incondicional, valiosos consejos y velar por mí.

Al Dr. Juan Manuel Barabarín Castillo por su gran calidad como investigador y por su apoyo para este trabajo.

A la Ing. Diana Bustos por apoyarme al inicio en el manejo del equipo de extracción.

Al Dr. Felipe Cerino Córdoba por su desinteresado apoyo y por creer en mí.

A mis maestros de alta calidad de la carrera de Ingeniero Químico por contribuir a que yo sea un Ingeniero.

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 2 TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO DE FASES	4
2.1 Introducción	4
2.2 Equilibrio de fases	4
2.3 Sistemas cerrados homogéneos	5
2.4 Sistemas abiertos homogéneos	7
2.5 Equilibrio en sistemas cerrados heterogéneos	9
2.6 Fugacidad y actividad	11
CAPÍTULO 3 ECUACIONES DE ESTADO	15
3.1 Introducción	15
3.2 Expresiones de las ecuaciones de estado	15
3.3 Propiedades termodinámicas en función de P y T como variables independientes	17
3.4 Fugacidad de un sólido o líquido puros	20
3.5 Propiedades termodinámicas en función de V y T como variables independientes	22
3.6 Ecuaciones cúbicas de estado	25
3.7 Ecuación cúbica de estado de Peng – Robinson	27
3.8 Reglas de mezclado	30
3.9 Coeficiente de fugacidad mediante la EDE de P-R	32
CAPÍTULO 4 EQUILIBRIO A ALTAS PRESIONES	35
4.1 Introducción	35
4.2 Solubilidad de sólidos en gases a alta presión	35
4.3 Extracción supercrítica	40
4.4 Tipos de extracción supercrítica	43
4.4.1 Extracción dinámica	43
4.4.2 Extracción estática	44
4.5 Extracción de metales pesados mediante CO_2 SC	44
4.6 Acido etilendiaminotetracético	48
4.7 Predicción y correlación de propiedades físicas	51
4.7.1 Presión de vapor	51
4.7.2 Punto de ebullición	53
4.7.3 Propiedades críticas	55
4.7.4 Factor acéntrico	57

CAPITULO 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	59
5.1 Introducción	59
5.2 Descripción del equipo	59
5.3 Preparación de las muestras	68
5.4 Metodología	68
CAPÍTULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
6.1 Introducción	71
6.2 Determinación de la eficiencia de extracción	71
6.3 Modelamiento de la solubilidad	74
6.3.1 Predicción de parámetros de componente puro	75
6.4 Determinación de la solubilidad del complejo metálico	79
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFÍA	88

RESUMEN

En este trabajo de tesis se hizo uso de la técnica de extracción que utiliza fluidos supercríticos para extraer metales contenidos en matrices sólidas, en particular el cobre. El fluido de extracción utilizado para este trabajo es el dióxido de carbono en condiciones supercríticas, CO₂ SC. La extracción consistió en la detección de la concentración de cobre antes y después de la extracción.

Las muestras analizadas se obtuvieron impregnando arenas de sílice, como matriz sólida de soporte, con una solución de cobre de concentración conocida. La extracción consistió en colocar las muestras impregnadas con cobre en la cámara de extracción, donde posteriormente el CO₂ SC es inyectado, llenado la cámara de extracción y permitiendo que se disuelvan los iones de cobre contenidos en las muestras. El fluido supercrítico lleva consigo los extractos hacia un contenedor donde se despresuriza y evapora, dejando los extractos. El análisis de los extractos se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro de ultravioleta, donde las concentraciones de los extractos fueron determinadas.

Se usó un agente modificador para analizar el efecto en la eficiencia de extracción al modificar la polaridad del fluido de extracción.

Se usó un agente acomplejante para darle una interfaz más orgánica a la extracción, además de modelar termodinámicamente la solubilidad del complejo metal – quelato, haciendo uso del método de estimación de parámetros para estimar las propiedades físicas no disponibles en literatura para el complejo.

El modelo utilizado para predecir la solubilidad del complejo metálico en CO₂ SC es la ecuación de estado de Peng – Robinson. De esta forma, con los parámetros estimados y el modelo termodinámico, se realizó una simulación en MATLAB para ajustar los valores experimentales al modelo prediciendo el coeficiente de interacción binaria, k_{ij} , como parámetro de ajuste para el sistema metal – quelato en CO₂ SC.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La elevada concentración de metales pesados en residuos industriales se ha convertido en la actualidad en un objetivo primordial para las estrictas legislaciones. Gran cantidad de tecnologías enfocadas a los procesos de separación han sido desarrolladas o se encuentran en desarrollo para tratar los residuos contaminados. Algunos ejemplos son el intercambio iónico, los procesos que utilizan membranas y operaciones electroquímicas. La extracción mediante solventes es otro tipo de tecnología que puede ser utilizada para remover metales de los residuos industriales [1, 2].

En esta técnica, el residuo industrial es mezclado con una fase orgánica que consiste de agentes quelatantes disueltos en un solvente adecuado. El pH es ajustado para acomplejar un metal en específico. Aunque se ha establecido que los iones metálicos pueden ser extraídos de manera efectiva mediante la extracción con solventes, ésta técnica tiene ciertas desventajas. El gran consumo de solventes orgánicos potencialmente dañinos en la extracción con solventes puede ser eliminada mediante la sustitución de fluidos supercríticos no tóxicos.

Entre los fluidos supercríticos más utilizados, la naturaleza no tóxica del dióxido de carbono y la relativamente baja presión y temperatura crítica, 73.8 bar y 31°C respectivamente, lo hacen una alternativa atractiva para esta aplicación. Otra notable ventaja del dióxido de carbono supercrítico (CO₂ SC) es que es no-inflamable, relativamente barato y es fácilmente adquirirlo comercialmente. Pero como el CO₂ es un compuesto no polar su aplicación para extraer iones metálicos directamente de matrices es poco eficiente [3], pero la eficiencia de extracción puede ser favorablemente modificada mediante el uso de un modificador o cosolvente, por ejemplo, metanol [4].

El hecho de que las características de solvente de los fluidos supercríticos pueden ser manipuladas con pequeños cambios en la temperatura y presión nos permite que éstas puedan ser explotadas en el desarrollo de esquemas de extracción selectiva.

Un ejemplo es la patente alemana utilizada para remover, selectivamente, la cafeína de los granos de café mediante el uso de CO_2 SC [5].

Como un resultado de estas propiedades favorables para disolver que poseen los fluidos supercríticos, algunos trabajos de investigación y desarrollo se han llevado a cabo en varios laboratorios, enfocándose en remover metales pesados de residuos industriales mediante el uso de agentes acomplejantes en CO_2 SC. Estos estudios comenzaron con el trabajo pionero de Laintz [6], que investigó la extracción de cobre(II) de soluciones acuosas y sólidas mediante el uso de bis(trifluoroetil) dithiocarbamato como un agente acomplejante utilizando un esquema de extracción dinámica.

Wang y Marshall desarrollaron una gran cantidad de medidas de solubilidad de complejos metal-quelato en CO_2 SC, investigando la extracción de zinc, cadmio y plomo de soluciones acuosas [7].

De cualquier forma, una alta solubilidad del complejo en la fase supercrítica no siempre se traduce en una alta eficiencia de extracción. La composición, temperatura, presión y pH del sistema debe además permitir la suficiente ionización del agente quelatante y la formación del complejo [8].

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la solubilidad del ión metálico Cu en la extracción con CO_2 SC y en CO_2 SC modificado con 5% en volumen de metanol, además de modelar termodinámicamente mediante la ecuación de estado de Peng – Robinson para predecir la solubilidad del complejo metálico cobre – ácido etilendiaminotetracético (CuEDTA) en CO_2 SC.

CAPITULO 2

TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO DE FASES

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se revisan brevemente los conceptos básicos de la descripción termodinámica clásica del equilibrio de fases. Se comienza con un enunciado que combina el primero y el segundo principios, aplicados a un sistema cerrado homogéneo, y se continúa con las leyes del equilibrio para un sistema abierto heterogéneo.

El capítulo continúa con algunos comentarios sobre la naturaleza del potencial químico y la necesidad de los estados estándar, y entonces se introducen las funciones auxiliares, fugacidad y actividad.

2.2 EQUILIBRIO DE FASES

Por estado de equilibrio se entiende aquel que no tiene tendencia alguna a ser abandonado espontáneamente, respecto a ciertos cambios o procesos permitidos, por ejemplo, transferencia de calor, trabajo de volumen y para sistemas abiertos, transferencia de masa a través de una interfase.

En un estado de equilibrio, las propiedades son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema; además son estables, es decir, no sufren cambios drásticos cuando las condiciones externas varían ligeramente. Un estado de equilibrio se distingue de un estado estacionario por que en el estado de equilibrio no hay flujos netos del tipo considerado (transferencia de calor, etc.) a través de una superficie plana colocada en cualquier parte del sistema.

En un proceso reversible el sistema se mantiene en un estado de equilibrio virtual durante todo el proceso; un proceso reversible es descrito, a veces, como una sucesión de cambios de equilibrio. Sin embargo, cualquier proceso real o natural ocurre de forma irreversible.

2.3 SISTEMAS CERRADOS HOMOGÉNEOS

En un sistema homogéneo todas las propiedades tienen un valor uniforme en todo el sistema; por ejemplo, una propiedad como la densidad tiene un mismo valor de un punto a otro, en un sentido macroscópico. Un sistema cerrado es aquel que no intercambia materia con el medio, aunque sí puede intercambiar energía.

Para un sistema cerrado homogéneo que puede interactuar con sus alrededores en forma de transferencia de calor y trabajo de volumen, se puede escribir de forma combinada el primero y segundo principios de la termodinámica como [9]:

$$dU \leq TdS - PdV \quad (2.1)$$

donde dU , dS y dV son pequeños cambios de energía, entropía y volumen del sistema, respectivamente, que resultan de esas interacciones; cada una de esas propiedades es una función de estado, cuyo valor en un determinado estado es independiente de la historia previa del sistema. Las variables T y P representan la temperatura y presión del sistema. La desigualdad de la ecuación 2.1 se refiere a un proceso natural (irreversible).

Si la interacción del sistema con los alrededores ocurre reversiblemente (transferencia reversible de calor y desplazamiento reversible de la interfase), se aplica la igualdad de la ecuación 2.1. Por consiguiente se puede reescribir la ecuación 2.1 como:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.2)$$

El primer término del segundo miembro es el calor absorbido por el sistema, y el segundo término es el trabajo realizado por el sistema. La forma de la ecuación implica que el sistema está caracterizado por dos variables independientes o grados de libertad, representados en la ecuación 2.2 por S y V .

Utilizando diferentes parejas de las cuatro variables, P , V , T , y S , como variables independientes en el segundo miembro de la ecuación 2.2, se pueden obtener otros potenciales termodinámicos extensivos para sistemas cerrados, y otros grupos fundamentales.

Por ejemplo, se desea intercambiar los papeles de P y V en la ecuación 2.2 para tener a P como variable independiente. Para ello, se define una nueva función, en otras palabras, la función original, U , menos el producto de las dos cantidades que van a ser intercambiadas, teniendo en cuenta el signo de la ecuación original. Así se define:

$$H \equiv U - (-PV) = U + PV \quad (2.3)$$

donde H es la *entalpía* del sistema, que es una función de estado definida en función de otras funciones de estado. Diferenciando la ecuación 2.3 y sustituyendo dU de la ecuación 2.2, se obtiene:

$$dH = TdS + VdP \quad (2.4)$$

donde las variables independientes son, ahora, S y P . De la misma forma, intercambiando T y S (pero no P y V) en la ecuación 2.2, se define la *energía Helmholtz*:

$$A \equiv U - TS \quad (2.5)$$

dando lugar a:

$$dA = -SdT - PdV \quad (2.6)$$

En este caso las variables independientes o restrictivas son T y V . Finalmente, intercambiando T y S , y P y V , simultáneamente, en la ecuación 2.2, con objeto de utilizar T y P como variables independientes, define la *energía Gibbs*:

$$G \equiv U - TS - (-PV) = H - TS \quad (2.7)$$

dando lugar a

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.8)$$

La tabla 2.1 resume las cuatro ecuaciones fundamentales y los papeles de U , H , A y G como potenciales termodinámicos. También se incluyen en la tabla una serie de identidades que resultan de las ecuaciones fundamentales y la serie de ecuaciones conocidas como *relaciones de Maxwell*. Estas relaciones se obtienen a partir de las ecuaciones fundamentales aplicando el teorema de reciprocidad de Euler que se aprovecha de la propiedad de las funciones continuas y sus derivadas, consiste en que el orden de diferenciación para obtener las segundas derivadas parciales es irrelevante [10].

Tabla 2.1 Relaciones termodinámicas importantes para un sistema cerrado homogéneo.

Relaciones de Maxwell resultantes de las ecuaciones fundamentales

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Relaciones resultantes de las ecuaciones fundamentales

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

2.4 SISTEMAS ABIERTOS HOMOGÉNEOS

Un sistema abierto puede intercambiar energía y masa con sus alrededores. Para un sistema cerrado homogéneo, la U se ha considerado una función de S y V , es decir:

$$U = U(S, V) \tag{2.9}$$

En un sistema abierto, sin embargo, hay variables independientes adicionales. Pueden utilizarse, por ejemplo, las cantidades de sustancia de los distintos componentes presentes. Debido a esto, hay que considerar U como una función:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (2.10)$$

donde m es el número de componentes. La diferencia total es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (2.11)$$

donde el subíndice n_i se refiere a todas las cantidades de sustancia, y el subíndice n_j a todas las cantidades de sustancia excepto la del componente i . Como las dos primeras derivadas de la ecuación 2.11 se refieren a un sistema cerrado, las igualdades de la tabla 2.1 pueden ser aplicadas a sistemas abiertos. Además, se define la función μ_i como:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad (2.12)$$

que permite escribirla ecuación 2.11 de la forma siguiente:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2.13)$$

La ecuación 2.13 es la ecuación fundamental de un sistema abierto, que se corresponde con la ecuación 2.2 para un sistema cerrado. La función μ_i es una magnitud intensiva que debe depender de la temperatura, la presión y la composición del sistema.

Puede deducirse de su posición en la ecuación 2.13 como coeficiente de dn_i que μ_i es una masa o potencial químico, de la misma manera que T (el coeficiente de dS) es un potencial térmico y P (el coeficiente de dV) es un potencial mecánico.

Haciendo uso de las definiciones de H , A y G , ecuaciones 2.3, 2.5 y 2.7, se puede sustituir la expresión de dU en la ecuación 2.13 en cada caso y llegar a las tres siguientes ecuaciones fundamentales para un sistema abierto:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.14)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2.15)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.16)$$

A partir de la definición de μ_i dada por la ecuación 2.12 y a partir de las ecuaciones 2.13 a 2.16, se obtiene:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.17)$$

Hay, por tanto cuatro expresiones para μ_i ; cada una de ellas es la derivada de una propiedad extensiva con respecto a la cantidad del componente que se considere, y cada una utiliza un grupo de variables fundamentales: U, S, V ; H, S, P ; A, T, V ; y G, T, P . La magnitud μ_i es la energía Gibbs molar parcial, pero no es la energía interna, entalpía o energía Helmholtz, molar parcial. Esto se debe a que las variables independientes T y P , elegidas para definir las magnitudes molares parciales, son también las variables independientes fundamentales de la energía de Gibbs, G .

2.5 EQUILIBRIO EN SISTEMAS CERRADOS HETEROGÉNEOS

Un sistema cerrado heterogéneo se compone de dos o más fases, cada una de las cuales se considera como un sistema abierto dentro del sistema cerrado global.

Se dispone de cuatro criterios de equilibrio en un sistema cerrado, en función de distintos juegos de variables, dados en el tercer juego de ecuaciones de la tabla 2.1, tomadas con el signo de igualdad de cada caso. Pero estos criterios están expresados en términos de

los cuatro potenciales termodinámicos extensivos U, H, A y G . También se pueden obtener criterios más útiles en función de las magnitudes extensivas T, P y μ_i .

Para tener un sistema en equilibrio térmico o mecánico es de esperar que la temperatura y la presión sean uniformes en toda la masa del sistema heterogéneo. Puesto que μ_i es el potencial intensivo que gobierna la transferencia de masa, se puede esperar que μ_i tenga un valor uniforme en todo el sistema heterogéneo en equilibrio con respecto a ese proceso.

Gibbs demostró este criterio utilizando la función U como punto de partida, refiriéndola a H, A o G , probablemente por la simetría de la expresión para dU en la ecuación 2.13; cada diferencial del segundo miembro es la diferencia de una magnitud extensiva, y cada coeficiente es una magnitud intensiva [11]. Esto significa que se puede probar la uniformidad de todos los potenciales intensivos, en el equilibrio, considerando únicamente la función U .

El resultado general, para un sistema heterogéneo compuesto por π fases y m componentes, es que, en el equilibrio con respecto a los procesos descritos, se cumple:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.18)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ &\vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Donde el superíndice entre paréntesis indica la fase y el subíndice se refiere al componente. Este juego de ecuaciones proporciona el criterio básico del equilibrio entre fases, para los propósitos de este trabajo.

2.6 FUGACIDAD Y ACTIVIDAD

Para una sustancia pura i , el potencial químico se relaciona con la temperatura y la presión por medio de la ecuación:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (2.21)$$

donde s_i es la entropía molar y v_i el volumen molar. El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico, y por ello es deseable expresar el potencial químico en relación con alguna función auxiliar que pueda ser identificada más fácilmente con la realidad física. Una función muy útil se obtiene a través del concepto fugacidad.

Al intentar simplificar la ecuación abstracta del equilibrio químico, G. N. Lewis consideró primero el potencial químico de un gas puro, y después generalizó el resultado obtenido a todos los sistemas [9].

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = v_i \quad (2.22)$$

sustituyendo la ecuación del gas ideal,

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad (2.23)$$

e integrando a temperatura constante,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (2.24)$$

El superíndice 0 en la ecuación anterior representa el estado de referencia o estándar.

La ecuación 2.24 dice que para un gas ideal, el cambio de potencial químico, al ir de la presión P^0 a la presión P , isotérmicamente es igual al producto de RT por el logaritmo de cociente de presiones P/P^0 .

Así, a temperatura constante, el cambio de la magnitud termodinámica abstracta, μ , es una simple función logarítmica de la magnitud física real, presión. El verdadero mérito de la ecuación 2.24 es que relaciona de modo simple una abstracción matemática con una magnitud intensiva común del mundo real.

Sin embargo, la ecuación 2.24 es solamente válida para gases ideales puros; para generalizarla, Lewis definió la función f , llamada fugacidad (del latín fuga, que significa huida o escape), escribiendo para el cambio isoterma de cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.25)$$

Aunque tanto μ_i^0 como f_i^0 son arbitrarios, no se pueden escoger las dos independientemente; cuando se escoge uno, el otro queda fijado.

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para el componente i de una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial $y_i P$. Puesto que todos los sistemas a muy bajas presiones, ya sean de un solo componente o mezclas, se acercan al comportamiento de gas ideal, la definición de fugacidad se completa con el límite

$$\frac{f_i}{y_i P} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0 \quad (2.26)$$

donde y_i es la fracción molar de i .

La relación entre la fugacidad y el potencial químico proporciona una ayuda conceptual al hacer la traslación desde las variables termodinámicas a las variables físicas. Visualizar el potencial químico es difícil, pero visualizar el concepto de fugacidad no lo es tanto.

La fugacidad es una “presión corregida”; para un componente de una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial de ese componente. El gas ideal no es sólo un caso límite conveniente en termodinámica, sino que, además, es un modelo físico bien desarrollado basado en la teoría cinética de la materia.

El concepto de fugacidad, por consiguiente, ayuda a llevar a cabo la transición desde la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares; si la fugacidad es una “presión corregida”, estas correcciones son debidas a la no idealidad que puede ser interpretada con consideraciones moleculares.

La fugacidad proporciona una transformación conveniente de la ecuación fundamental del equilibrio de fases, ecuación 2.20. Para dos fases α y β , respectivamente, la ecuación 2.25 es:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \quad (2.27)$$

y

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (2.28)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.27 y 2.28 en la condición de equilibrio, ecuación 2.20 se obtiene:

$$\mu_i^\alpha + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (2.29)$$

Considerando dos situaciones. Primero que los estados estándar de las dos fases son el mismo; es decir:

$$\mu_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta} \quad (2.30)$$

en este caso se cumple:

$$f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} \quad (2.31)$$

Las ecuaciones 2.29, 2.30 y 2.31 proporcionan una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.32)$$

En segundo lugar, los estados estándar de las dos fases están a la misma temperatura pero no a la misma presión y composición. En este caso, la relación exacta entre los dos estados estándar es:

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^{0\alpha}}{f_i^{0\beta}} \quad (2.33)$$

sustituyendo la ecuación 2.33 en la 2.29, se llega de nuevo a:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.32)$$

La ecuación 2.32 expresa un resultado muy útil. Significa que la condición de equilibrio en función de los potenciales químicos puede ser sustituida, sin pérdida de generalidad, por una ecuación que dice que para cualquier especie i , las fugacidades deben ser iguales en todas las fases.

La ecuación 2.32 es equivalente a la ecuación 2.20; desde un punto de vista estrictamente termodinámico, la una no es preferible a la otra. Sin embargo, desde el punto de vista del que desea aplicar la termodinámica a problemas físicos, una ecuación que establece la igualdad de fugacidades suele ser más conveniente que una que establece la igualdad de potenciales químicos.

CAPÍTULO 3

ECUACIONES DE ESTADO

3.1 INTRODUCCIÓN

La utilidad de relaciones entre propiedades termodinámicas depende de la disponibilidad de cierto número de datos. En realidad estos datos, en el caso de un número mínimo de propiedades, deben proporcionarse como entrada al conjunto de ecuaciones termodinámicas, si se espera que produzcan algún resultado cualitativo. Tales datos pueden almacenarse y mostrarse como tablas o gráficas, no obstante, la forma de representación más concisa y generalmente más útil se logra mediante una ecuación de estado (EDE).

Sin embargo los datos volumétricos suelen expresarse mediante una ecuación de estado que utilizan la temperatura y el volumen como variables independientes, y, por tanto, disponer de ecuaciones para las propiedades termodinámicas en función de T y V es una cuestión de importancia práctica.

3.2 EXPRESIONES DE LAS ECUACIONES DE ESTADO

Una ecuación de estado es una relación algebraica entre la presión, la temperatura y el volumen molar. Las ecuaciones de estado PVT comúnmente se clasifican como explícitas respecto al volumen,

$$V = F(T, P) \quad (3.1)$$

o como explícitas respecto a la presión

$$P = F(T, V) \quad (3.2)$$

La distinción es importante en las aplicaciones de estas ecuaciones, debido a que dicta el enfoque utilizado al evaluar las propiedades derivadas e influencia el nivel de complejidad de los cálculos numéricos.

Cuando son apropiadas, las ecuaciones explícitas respecto a V , son más utilizadas debido a que sus variables independientes (T , P) son las cantidades que se fijan en la mayoría de los cálculos científicos y de ingeniería. Desafortunadamente, la correlación precisa y la predicción de las propiedades volumétricas y derivadas de los fluidos frecuentemente requieren el uso de una ecuación de estado explícita respecto a la presión.

La mayoría de las ecuaciones de estado contienen uno o más parámetros. En sustancias puras, éstos son cantidades específicas de cada sustancia, dependientes de la temperatura cuyos valores numéricos varían de una sustancia a otra. En el caso de mezclas, los parámetros pueden depender también de la composición; en realidad, en la mayoría de las ecuaciones de estado, la composición entra únicamente a través de los parámetros y se expresa por medio de recetas algebraicas llamadas reglas de mezclado [12].

Por lo tanto, un parámetro EDE α tiene la forma funcional general $\alpha(T, x)$. Si la dependencia de la composición en su totalidad está incluida en los parámetros, entonces las ecuaciones genéricas (3.1) y (3.2) pueden escribirse con más precisión como:

$$V = F(T, P, \alpha(T, x), \beta(T, x), \dots) \quad (3.3)$$

$$P = F(T, V, \alpha(T, x), \beta(T, x), \dots) \quad (3.4)$$

El factor de compresibilidad z frecuentemente se utiliza como variable dependiente de las ecuaciones de estado. Por definición, z es la razón del volumen molar de una fase al valor que tendría en caso de que la fase fuera una mezcla de gas ideal a las mismas T , P y x : $z = V/V^{gi}$. Como $V^{gi} = RT/P$, esta definición se reduce al concepto ya conocido:

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (3.5)$$

de donde

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{RT/P} = \lim_{P \rightarrow 0} z = 1 \quad (3.6)$$

Lo cual se considera como una característica universal del comportamiento del fluido real. Este límite universal constituye un motivo importante para el uso de z . Otra ventaja es que z exhibe un intervalo de valores numéricos mucho más restringido que, por ejemplo, el volumen molar V . Para ciertas condiciones, los límites aproximados de z con respecto a P son 0 y 1, en tanto que V para las mismas condiciones asume un intervalo enorme de valores.

3.3 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN FUNCIÓN DE P Y T COMO VARIABLES INDEPENDIENTES

A temperatura y composición constantes, podemos utilizar las relaciones de Maxwell, ver tabla 2.1, para describir la dependencia con la presión de la entalpía y la entropía [9]:

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP \quad (3.7)$$

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} dP \quad (3.8)$$

Estas dos relaciones constituyen la base de la deducción de ecuaciones buscadas. Primero se obtienen las expresiones de la entalpía y la entropía. Las otras propiedades son después calculadas a partir de las definiciones de entalpía, energía Helmholtz y energía Gibbs.

Los resultados se dan en las ecuaciones 3.9 a 3.15. Se entiende que todas las integraciones se realizan a temperatura y composición constante. Todas las propiedades extensivas indicadas con las letras mayúsculas (V , U , H , S , A y G) representan la propiedad total para los n_T moles y, por tanto, no se refieren a un mol. Las propiedades extensivas

referidas a un mol se indican con letras minúsculas (v, u, h, s, a y g). En las ecuaciones 3.11 a 3.14, la presión P está en bars.

$$U = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - PV + \sum_i n_i h_i^0 \quad (3.9)$$

$$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP + \sum_i n_i h_i^0 \quad (3.10)$$

$$S = \int_0^P \left[\frac{n_T R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - R \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i s_i^0 \quad (3.11)$$

$$A = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P - PV + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.12)$$

$$G = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.13)$$

$$\mu_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln y_i P + h_i^0 - Ts_i^0 \quad (3.14)$$

y finalmente:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.15)$$

donde $\bar{v}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ es el volumen molar parcial de i. La relación adimensional $f_i / y_i P = \varphi_i$ se llama *coeficiente de fugacidad*. Para una mezcla de gases ideales, $\varphi_i = 1$.

Las ecuaciones 3.9 a 3.15 nos permiten calcular todas las propiedades termodinámicas deseadas para cualquier sustancia con respecto al estado del gas ideal a 1 bar y a la misma temperatura y composición, siempre y cuando se disponga de información sobre el comportamiento volumétrico, en la forma:

$$V = F(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (3.16)$$

Para calcular las integrales de las ecuaciones 3.9 a 3.15, la información volumétrica requerida en la función F debe estar disponible no sólo a la presión P , a la que se van a calcular las propiedades termodinámicas, sino para todo el intervalo de presiones desde 0 a P .

En las ecuaciones 3.9 a 3.12, la magnitud V que aparece en el producto PV es el volumen total del sistema a presión P y a la temperatura y composición utilizadas en el proceso. Este volumen se obtiene a partir de la ecuación de estado, ecuación 3.16.

Para un componente puro, $\bar{v}_i = v_i$, por lo que la ecuación 3.15 se simplifica a:

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i_{\text{puro}}} = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.17)$$

donde v_i es el volumen molar de i puro [10].

La fugacidad del componente i de una mezcla viene dada por la ecuación 3.15, que no sólo es una relación general y exacta sino que, además, es notablemente simple. Los problemas presentados al calcular fugacidades, y por consiguiente, al calcular las relaciones de equilibrio de fases no se encuentran en la ecuación 3.15 sino en la ecuación 3.16, donde se ha utilizado el símbolo definido F , indicando “alguna función”.

La función F no tiene que ser una función analítica; a veces, se dispone de datos volumétricos tabulados, que pueden ser diferenciados o integrados numéricamente para obtener las funciones termodinámicas deseadas. Pero no suele ser así, especialmente para mezclas. Normalmente se tiene que estimar el comportamiento volumétrico a partir de un limitado número de datos experimentales.

Desafortunadamente, no hay una ecuación de estado de validez que sea aplicable a un gran número de sustancias puras y sus mezclas, en un amplio intervalo de condiciones, incluyendo la fase líquida.

Hay algunas ecuaciones de estado buenas, útiles sólo para un limitado tipo de sustancias y para ciertas condiciones; sin embargo, estas ecuaciones son, casi siempre, explícitas en la presión en vez del volumen. Por consiguiente, es necesario expresar las funciones termodinámicas deducidas, en función de las variables independientes V y T , aunque estas variables sean menos convenientes.

3.4 FUGACIDAD DE UN SÓLIDO O LÍQUIDO PUROS

La deducción de la ecuación 3.17 es general y no está limitada a la fase vapor. Puede usarse para calcular la fugacidad de un líquido puro, o la de un sólido puro. Estas fugacidades son importantes en la termodinámica del equilibrio de fases, porque, muy frecuentemente, se utilizan fases condensadas puras como estados estándar para los coeficientes de actividad.

Para calcular la fugacidad de un sólido o líquido puro, a una temperatura T y presión P dadas, llevamos a cabo la integral de la ecuación 3.17 en dos etapas; la primera nos da la fugacidad del vapor saturado a T y P^s (presión de saturación), y la segunda, la corrección debida a la compresión de la fase condensada hasta la presión P . A la presión de saturación P^s , la fugacidad del vapor saturado es igual a la fugacidad del líquido (o sólido) saturado por que las fases saturadas están en equilibrio.

Utilizando los superíndices s y c para indicar saturación y fase condensada, respectivamente, ahora puede escribirse la ecuación 3.17 para un componente puro, como:

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = \int_0^{P_i^s} \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^s}^P \left(v_i^c - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.18)$$

El primer término del segundo miembro nos da la fugacidad del vapor saturado, que es igual a la de la fase condensada saturada.

La ecuación 3.18 se transforma en:

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = RT \ln \frac{f_i^s}{P_i^s} + \int_{P_i^s}^P v_i^c dP - RT \ln \frac{P}{P_i^s} \quad (3.19)$$

que puede ser reordenada:

$$f_i^c = P_i^s \varphi_i^s \exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^c}{RT} dP \right) \quad (3.20)$$

donde $\varphi_i^s = f_i^s / P_i^s$.

La ecuación 3.20 proporciona un resultado importante: la fugacidad de un componente puro i , condensado a T y P , es, en primera aproximación, igual a P_i^s , la presión (de vapor) de saturación a T . Se deben aplicar dos correcciones. Primero, el coeficiente de fugacidad φ_i^s corrige las desviaciones del vapor saturado del comportamiento de gas ideal. La segunda es la corrección exponencial; frecuentemente denominada *corrección de Poynting* [13] que tiene en cuenta que el líquido (o sólido) está a la presión P , diferente de P_i^s .

En general el volumen de líquido o sólido depende tanto de la temperatura como de la presión, pero en condiciones lejos del punto crítico, una fase condensada puede considerarse incompresible y, en este caso, la corrección de Poynting adopta la forma simple:

$$\exp = \left[\frac{v_i^c (P - P_i^s)}{RT} \right]$$

La corrección de Poynting es una función exponencial de la presión; su valor es pequeño a presiones bajas, pero puede hacerse grande a presiones altas o temperaturas bajas. Las dos correcciones son frecuentemente, aunque no siempre, pequeñas y a veces son

despreciables. Si la temperatura T es tal que la presión de saturación P_i^s es baja (por ejemplo, por debajo de 1 bar), entonces ϕ_i^s es muy próximo a la unidad.

3.5 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN FUNCIÓN DE V Y T COMO VARIABLES INDEPENDIENTES

En la sección 3.3 se dieron las expresiones de las propiedades termodinámicas en función de las variables independientes P y T . Puesto que las propiedades volumétricas de los fluidos se expresan frecuentemente (y de modo más simple) mediante ecuaciones de estado explícitas en presión, es más conveniente calcular las propiedades termodinámicas en función de las variables independientes V y T .

A temperatura y composición constantes, utilizaremos una de las relaciones de Maxwell, tabla 2.1, para expresar el efecto volumen sobre la energía y la entropía [9]:

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} - P \right] dV \quad (3.21)$$

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} dV \quad (3.22)$$

Primero se encuentran las expresiones para la energía y entropía. Las otras propiedades se calculan a partir de sus definiciones. Los resultados se dan en las ecuaciones 3.23 a 3.29. Como en la sección 3.3 se entiende que todas las integraciones se realizan a temperatura y composición constante. Los símbolos son los mismos que los definidos a continuación de la ecuación 2.25, con la adición:

$$u_i^0 = h_i^0 - RT = \text{energía molar de } i \text{ puro, como gas ideal, a la temperatura } T.$$

En las ecuaciones 3.25 a 3.28 las unidades de V/n_iRT son bar^{-1} . Como la variable independiente en las ecuaciones 3.23 a 3.25 es el volumen, para aplicar estas ecuaciones a una fase condensada, no hay que añadir términos adicionales debidos al cambio de fase (por ejemplo, la entalpía de vaporización).

$$U = \int_V^{\infty} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + \sum_i n_i u_i^0 \quad (3.23)$$

$$H = \int_V^{\infty} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + PV + \sum_i n_i u_i^0 \quad (3.24)$$

$$S = \int_V^{\infty} \left[\frac{n_T R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_i^0 \quad (3.25)$$

$$A = \int_V^{\infty} \left(P - \frac{n_T RT}{V} \right) dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.26)$$

$$G = \int_V^{\infty} \left(P - \frac{n_T RT}{V} \right) dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + PV + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.27)$$

$$\mu_i = \int_V^{\infty} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^0 - Ts_i^0 \quad (3.28)$$

y finalmente:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (3.29)$$

donde $z = Pv/RT$ es el factor de compresibilidad de la mezcla [10].

La ecuación 3.29 presenta la fugacidad del componente i en función de las variables independientes V y T ; y es similar a la ecuación 3.15 que da la fugacidad en función de las variables independientes P y T . Sin embargo, además de la diferencia de elección de las

variables independientes, hay otra diferencia menos obvia: mientras en la ecuación 3.15 el término clave es el volumen molar parcial de i , \bar{v}_i , en la ecuación 3.29 el término clave es $(\partial P / \partial n_i)_{T,V,n_j}$, que no es una magnitud molar parcial.

La definición de una magnitud molar parcial es aplicable sólo a propiedades extensivas, diferenciadas a temperatura y presión constantes. El volumen total de la mezcla está relacionado con los volúmenes molares parciales por medio de la suma: $V = \sum_i n_i (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$. La ecuación análoga para la presión total no es válida: $P \neq \sum_i n_i (\partial P / \partial n_i)_{T,V,n_j}$. La derivada $(\partial P / \partial n_i)_{T,V,n_j}$ no debe ser interpretada como una presión parcial; no tiene ningún significado análogo al del volumen molar parcial [9].

Las ecuaciones 3.23 a 3.29 permiten realizar el cálculo de todas las propiedades termodinámicas relativas a las propiedades de un gas ideal a 1 bar y a la misma temperatura y composición, siempre que se disponga de información volumétrica en la forma

$$P = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad (3.30)$$

La mayor parte de las ecuaciones de estado son explícitas en la presión ecuación 3.30 y unas pocas son explícitas en el volumen ecuación 3.16. Además, para los problemas de equilibrio de fases, la ecuación 3.29 es más útil que la ecuación 3.15.

Para utilizar la ecuación 3.29 en el cálculo de la fugacidad de un componente de una mezcla es preferible disponer de los datos volumétricos en la forma de una ecuación de estado, a la temperatura que se considere, y como una función de la composición y densidad; a partir de la densidad cero hasta la densidad de interés correspondiente al límite inferior de V en la integral [13].

La densidad molar de la mezcla, n_T/V , correspondiente al límite inferior de integración, se suele obtener a partir de la propia ecuación de estado; porque las condiciones especificadas suelen ser la temperatura, presión y composición, y la densidad normalmente no se especifica.

Este cálculo es tedioso, porque frecuentemente es por tanteo o aproximaciones sucesivas. Sin embargo, sea cual sea el número de componentes de la mezcla, el cálculo sólo hay que hacerlo una vez, para una determinada composición, temperatura y presión;

por que la magnitud V en la ecuación 3.29 es el volumen de toda la mezcla, y puede utilizarse para calcular las fugacidades de todos los componentes. Solamente si cambia la composición, la temperatura o la presión, habrá que repetir el cálculo por tanteo del volumen.

3.6 ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO

Para una descripción exacta del comportamiento PVT de los fluidos sobre intervalos amplios de temperatura y presión se requiere de una ecuación cúbica más completa que la ecuación del virial. Tal ecuación debe tener la generalidad suficiente para aplicarla a líquidos, además de gases y vapores. Aun así, no debe de ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas en su aplicación.

Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un acuerdo entre generalidad y simplicidad apropiado para muchos fines. Las ecuaciones cúbicas son, de hecho, las ecuaciones más sencillas capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores [14].

La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por Johannes Diderik van der Waals en 1873 [15], la cual tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.31)$$

En la ecuación anterior, a y b , son constantes positivas; cuando son cero, lo que se obtiene es la ecuación del gas ideal. Aún cuando los parámetros de una ecuación de estado empírica pueden tener interpretaciones (por ejemplo, moleculares), no tienen definiciones operacionales.

No se conoce una ecuación de estado empírica que con un conjunto único de parámetros pueda representar con precisión el comportamiento PVT de una sustancia en toda la extensión de temperaturas y presiones de interés práctico. Por lo tanto, si a y b en la ecuación 3.31 se considera como coeficiente de ajuste de curva, entonces sus valores dependen del conjunto de datos utilizados para deducirlas [12]. Es posible llegar a valores óptimos de a y b en el caso de un intervalo particular de valores de T y P mediante técnicas

de regresión numéricas como por ejemplo, el método de mínimos cuadrados; con lo cual se asegura el comportamiento local óptimo.

Dados los valores de a y b para un fluido en particular, puede calcularse P como una función de V para varios valores de T . La figura 3.1 es un diagrama PV donde se muestran tres de estas isotermas.

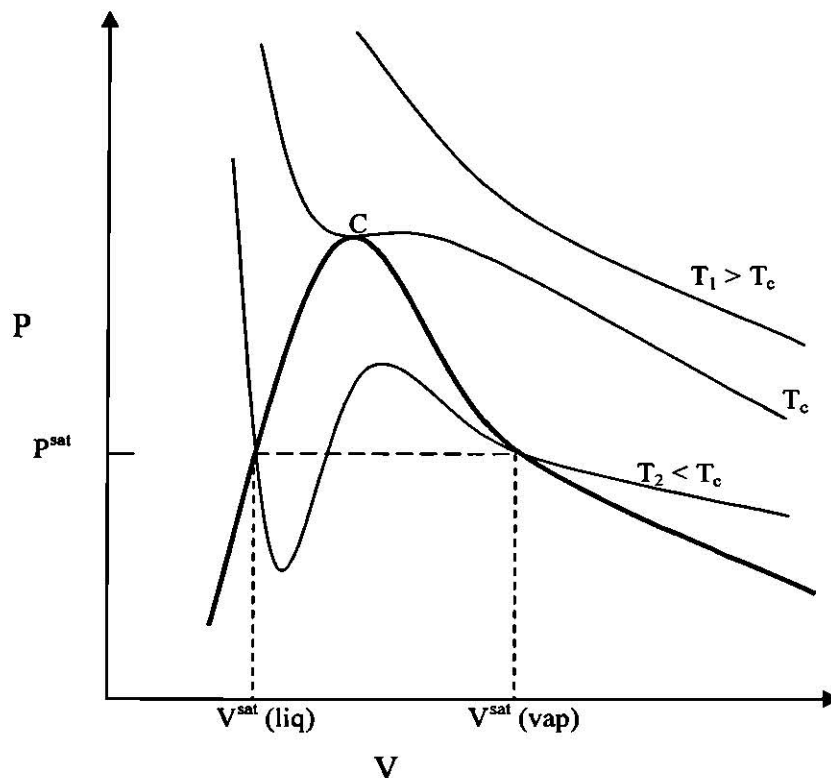


Figura 3.1 Isothermas dadas por una ecuación cúbica de estado.

La curva sobrepuesta representa los estados de líquido y vapor saturados. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función monótonamente decreciente con un volumen molar creciente. La isoterma crítica (que es la que está indicada por T_c) contiene el punto de inflexión horizontal en C , característico del punto crítico. Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión disminuye con rapidez en la región líquida con un aumento en V ; después de cruzar la línea de líquido saturado, la curva pasa por un mínimo, aumenta hasta un máximo y luego disminuye, cruzando la línea de vapor saturado y continuando hasta la región de vapor.

Las isothermas experimentales no exhiben esta transición suave de la región líquida a la de vapor; en su lugar, éstas contienen una línea horizontal dentro de la región de dos fases donde coexisten el líquido y el vapor saturado y en distintas proporciones a la presión de vapor o saturación. Este comportamiento, mostrado con líneas punteadas en la figura 3.1, no es analítico, y se acepta como un comportamiento inevitable y poco realista de las ecuaciones de estado en la región de dos fases.

El comportamiento PV predicho en esta región por ecuaciones cúbicas de estado apropiadas no es del todo ficticio. Cuando la presión disminuye en un líquido saturado sin que haya sitios de formación de núcleos de vapor en un experimento cuidadosamente controlado, la vaporización no se presenta y la fase líquida persiste sólo a presiones muy por debajo de la presión de vapor. De manera similar; el aumento de la presión en un vapor saturado en un experimento apropiado, no provocará condensación alguna, y el vapor persistirá a presiones muy por encima de la presión de vapor. Estos estados de no equilibrio o estados metaestables para el líquido supercalentado o para el vapor subenfriado están aproximados por aquellas partes de la isoterma PV que se encuentra en la región de dos fases adyacente a los estados de líquido y vapor saturados.

La ecuación de estado de van der Waals es la ecuación cúbica de estado prototipo; deducida por van der Waals en base a argumentos moleculares. Dada su simplicidad, proporciona una descripción cualitativa notablemente fiel del comportamiento PVT de fluidos reales. Sin embargo, por lo general, no es adecuada para trabajos numéricos precisos y ha sido suplantada en el caso de aplicaciones cuantitativas por otras ecuaciones cúbicas. Un ejemplo moderno es la ecuación de Peng–Robinson [16].

3.7 ECUACIÓN CÚBICA DE ESTADO DE PENG–ROBINSON

La predicción y correlación de las propiedades volumétricas de los fluidos a altas densidades y en la región líquida se logra con ecuaciones de estado empíricas más amplias. La clase general más simple de ecuaciones de estado comprende expresiones polinomiales en función del volumen; de éstas las muestras reales más simples son cúbicas.

Las ecuaciones cúbicas de estado generalmente expresan la presión como la suma de dos términos, una presión de repulsión P_R y una presión de atracción P_A [16].

$$P = P_R + P_A \quad (3.32)$$

La idea de que la presión de un fluido resulta de la suma de las fuerzas de atracción y repulsión fue propuesta por van der Waals en su ecuación. En la mayoría de las ecuaciones cúbicas de estado la presión de repulsión y de atracción están representadas mediante:

$$P_R = \frac{RT}{V-b} \quad (3.33)$$

$$P_A = -\frac{a}{g(V)} \quad (3.34)$$

donde $g(V)$ es una función del volumen molar, V , y la constante b .

La ecuación 3.33 produce solo una descripción cualitativa del comportamiento repulsivo de las moléculas. Sin embargo, las ecuaciones cúbicas pueden proporcionar buenos resultados, lo que significa que las contribuciones repulsivas y atractivas no están del todo separadas.

La ecuación de estado cúbica general puede escribirse en forma PVT como [13]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V^2 + ubV + wb^2)} \quad (3.35)$$

La ecuación de estado de Peng–Robinson [16] se obtiene de la ecuación 3.35 sustituyendo los valores de $u = 2$ y $w = -1$. La forma que adquiere la ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3.36)$$

o en su forma más conocida:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.37)$$

Los valores de las constantes a y b se para la ecuación 3.37 están dadas por las siguientes expresiones:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \quad (3.38)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.39)$$

El término ω es el factor acéntrico de Pitzer [17]. Una expresión equivalente de la ecuación 3.37 es la siguiente:

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.40)$$

donde

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.41)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.42)$$

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (3.43)$$

La ecuación 3.37 al igual que otras ecuaciones cúbicas de estado, tiene tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de V que tienen significado físico son siempre reales, positivos y mayores que la constante b . En la figura 3.1 se observa que cuando $T > T_c$, la solución de V para cualquier valor positivo de P proporciona sólo una raíz positiva real. Cuando $T = T_c$, esto también es cierto, excepto a la presión crítica, donde existen tres raíces, todas iguales a V_c . Para $T < T_c$, se tiene únicamente una raíz real positiva cuando la presión es alta, pero para un intervalo de presiones menores existen tres raíces reales positivas. En este caso la raíz intermedia no tiene significado; la raíz más pequeña es un líquido o un volumen similar al de un líquido, y la raíz más grande es un vapor o un volumen parecido a un vapor. Los volúmenes de líquido y vapor saturados están dados por las raíces más pequeña y más grande cuando P es la presión de saturación o de vapor.

3.8 REGLAS DE MEZCLADO

Generalmente las reglas de mezclado expresan un parámetro de mezcla, Q_m , en términos de la composición y de parámetros de componente puro de la manera siguiente:

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (3.44)$$

En la ecuación (3.44) las fracciones mol y_i y y_j se pueden aplicar a la fase líquida o vapor. Los parámetros Q_{ii} y Q_{ij} involucran propiedades de los componentes puros i y j . Por ejemplo, Q_{ii} puede ser la temperatura crítica del componente puro i . La dificultad surge cuando los términos de interacción Q_{ij} son considerados. Las reglas utilizadas para encontrar Q_{ij} son llamadas reglas de combinación. Si Q_{ij} se establece igual a la media aritmética o a la media geométrica, la doble sumatoria en la ecuación (3.44) se reduce a una simple sumatoria.

$$\text{Para } Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \quad Q_m = \sum_i y_i Q_i \quad (3.45)$$

$$\text{Para} \quad Q_{ij} = (Q_{ii}Q_{jj})^{1/2} \quad Q_m = \left(\sum_i y_i Q_i^{1/2} \right)^2 \quad (3.46)$$

Donde Q_{ii} y Q_i son la misma cantidad. Las ecuaciones (3.45) y (3.46) corresponden a las dos reglas de combinación y de mezclado que van der Waals originalmente propuso para su ecuación [15]. Para mejorar el rendimiento, es común agregar parámetros de interacción binaria, k_{ij} , a la expresión de Q_{ij} . Una posibilidad sería:

$$Q_{ij} = \frac{k_{ij}(Q_{ii} + Q_{jj})}{2} \quad (3.47)$$

Los valores de k_{ii} pueden ser tomados como la unidad y los valores de k_{ij} para todos los pares binarios posibles pueden ser determinados mediante regresión de datos experimentales de mezcla. Los valores de k_{ij} son más sensibles a las propiedades derivativas o parciales (como el coeficiente de fugacidad), que a propiedades totales (como el volumen molar de la mezcla). Por esta razón, los valores de k_{ij} deben ser determinados de datos de equilibrio líquido – vapor [13, 18].

En la ecuación 3.47 se esperaría obtener valores de k_{ij} cercanos a la unidad, lo cual sugeriría que el modelo original es razonable y solo una pequeña corrección es necesaria para dar el mejor ajuste de datos. Otras formas en las cuales k_{ij} y Q_{ij} se pueden expresar se encuentran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Relaciones entre k_{ij} y Q_{ij} .

Expresión	Valor de componente puro
$Q_{ij} = k_{ij}(Q_{ii}Q_{jj})^{1/2}$	$(k_{ii} = 1)$
$Q_{ij} = \frac{(1 - k_{ij})(Q_{ii} + Q_{jj})}{2}$	$(k_{ii} = 0)$
$Q_{ij} = (1 - k_{ij})(Q_{ii}Q_{jj})^{1/2}$	$(k_{ii} = 0)$

Generalmente se utiliza una media aritmética para los parámetros de tamaño de partícula y una media geométrica para los parámetros de energía.

Las reglas de mezclado recomendadas para todas las ecuaciones cúbicas de estado de dos constantes (por ejemplo, Peng – Robinson) son:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.48)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (3.49)$$

Algo muy importante que hay que tener presente al momento de hacer el ajuste de datos es que la base de todos los parámetros de interacción binaria es empírica y su objetivo es el de ayudar a superar las deficiencias presentadas en la teoría de los estados correspondientes o en la habilidad de algún modelo en particular de describir lo que es conocido como un comportamiento de los estados correspondientes [13, 19].

3.9 COEFICIENTE DE FUGACIDAD MEDIANTE LA EDE DE P-R

La ecuación de estado de Peng-Robinson se puede utilizar para mostrar la aplicación del coeficiente de fugacidad de un vapor, que es una función tanto de la temperatura como de la presión, en una mezcla cuyas propiedades volumétricas están descritas mediante una ecuación de estado. Expresando la ecuación del coeficiente fugacidad en función de las variables independientes V y T, ecuación 3.29:

$$RT \ln \varphi_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (3.29)$$

Para utilizar la ecuación de Peng – Robinson en la ecuación 3.29 primero hay que transformarla, sustituyendo el volumen molar por $V = V_t / n$, donde n es la cantidad total de la sustancia.

De esta forma la ecuación 3.37 se transforma en:

$$P = \frac{nRT}{(V_t - nb_m)} - \frac{n^2 a_m}{V_t(V_t + nb_m) + nb_m(V_t - nb_m)} \quad (3.50)$$

diferenciando la ecuación 3.50 con respecto a n_i , se obtiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right) = \left[\frac{RT}{(V_t - nb_m)} + \frac{nRT}{(V_t - nb_m)^2} \left(\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i}\right) \right] - \left[\frac{\left(\frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i}\right)}{(V_t + nb_m)^2 - (\sqrt{2}nb_m)^2} - \frac{2(n^2 a_m)[V_t b_i - nb_m b_i]}{\left[(V_t + nb_m)^2 - (\sqrt{2}nb_m)^2\right]^2} \right] \quad (3.51)$$

Utilizando las reglas de mezclado descritas en las ecuaciones 3.48 y 3.49 y expresándolas en términos de n y diferenciando se obtienen las relaciones siguientes:

$$n^2 a_m = \sum_i \sum_j n_i n_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.52)$$

$$nb_m = \sum_i n_i b_i \quad (3.53)$$

$$\left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i}\right) = 2 \sum_j n_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.54)$$

$$\left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i}\right) = b_i \quad (3.55)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.54 y 3.55 en la ecuación 3.51 se obtiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right) = \left[\frac{RT}{(V_i - nb_m)} + \frac{nRTb_i}{(V_i - nb_m)^2} \right] - \left[\frac{2 \sum_j^k n_j (a_j a_i)^{1/2} (1 - k_{ij})}{(V_i + nb_m)^2 - (\sqrt{2}nb_m)^2} - \frac{2(n^2 a_m)(V_i - nb_m)b_i}{[(V_i + nb_m)^2 - (\sqrt{2}nb_m)^2]^2} \right] \quad (3.56)$$

La ecuación 3.56 se sustituye en la ecuación 3.29. Resolviendo la integral y expresando nuevamente en términos del volumen molar resulta:

$$\ln|\phi_i| = \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) \left(\frac{b_i}{b_m}\right) - \ln \left| \frac{P(V - b_m)}{RT} \right| - \frac{(a_m)}{2\sqrt{2}RT(b_m)} \left(\frac{2 \sum_j^k y_j (a_j a_i)^{1/2} (1 - k_{ij})}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \left(\ln \left| \frac{V + (1 + \sqrt{2})b_m}{V + (1 - \sqrt{2})b_m} \right| \right) \right) \quad (3.57)$$

que a su vez se puede expresar de manera análoga mediante el factor de compresibilidad obteniendo:

$$\ln|\phi_i| = (Z - 1) \left(\frac{b_i}{b_m}\right) - \ln|Z - B| - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j^k y_j (a_j a_i)^{1/2} (1 - k_{ij})}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \left(\ln \left| \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right| \right) \right) \quad (3.58)$$

donde A, B y z están definidos de la ecuación 3.41 a la 3.43.

La ecuación 3.58 presenta el coeficiente de fugacidad del componente i en una mezcla predicho mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson.

CAPÍTULO 4

EQUILIBRIO A ALTAS PRESIONES

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se revisan brevemente los conceptos básicos necesarios para describir el equilibrio de fases a altas presiones. Primero se enuncian los principios termodinámicos aplicables para describir el equilibrio entre un sólido y un gas a alta presión. Esta solubilidad puede ser lo suficientemente alta cuando el gas comprimido se encuentra cerca de su punto crítico, propiciando una operación de separación denominada extracción supercrítica.

El capítulo continúa con algunos comentarios sobre la extracción supercrítica y su aplicación en la extracción de metales pesados.

4.2 SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS EN GASES A ALTA PRESIÓN

Los coeficientes de fugacidad en la fase gaseosa se requieren en todo cálculo de equilibrio de fases en el que una de las fases sea un gas a alta presión. Si el gas está a baja presión, el coeficiente de fugacidad suele ser próximo a la unidad, aunque hay algunas excepciones. Los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa son particularmente importantes para calcular la solubilidad de un sólido en un gas denso porque en estos casos la omisión de las correcciones de no idealidad de la fase gaseosa pueden suponer errores muy serios.

El equilibrio entre un gas comprimido y un sólido es muy simple porque la solubilidad de un gas en el sólido es, casi siempre, despreciable. Por tanto, la fase condensada puede ser considerada como una sustancia pura y la no idealidad del sistema puede atribuir enteramente a la fase vapor [20, 21].

Para calcular la solubilidad del componente sólido en la fase gaseosa a la temperatura T y presión P se asigna el subíndice 1 al componente más ligero (gas) y el 2 al más pesado (sólido).

De esta forma, la ecuación general de equilibrio para el componente 2 resultante es:

$$f_2^s = f_2^v \quad (4.1)$$

donde el superíndice s se refiere a la fase sólida.

Como la fase sólida es pura, la fugacidad del componente 2 viene dada por:

$$f_2^s = P_2^s \varphi_2^s \exp \left(\int_{P_2^s}^P \frac{v_2^s}{RT} dP \right) \quad (4.2)$$

Donde P_2^s es la presión (de vapor) de saturación del sólido puro, φ_2^s es el coeficiente de fugacidad a la presión de saturación P_2^s , y v_2^s es el volumen molar del sólido puro, todos ellos a la temperatura T.

Para la fugacidad de la fase vapor, se utiliza el coeficiente de fugacidad, φ_2 , recordando su definición:

$$\varphi_2 = \frac{f_2^v}{y_2 P} \quad (4.3)$$

Sustituyendo y resolviendo para y_2 se obtiene la expresión deseada de la solubilidad del componente pesado en la fase gaseosa

$$y_2 = \frac{P_2^s \varphi_2^s}{P \varphi_2} \exp \left(\int_{P_2^s}^P \frac{v_2^s}{RT} dP \right) \quad (4.4)$$

La expresión anterior tiene en cuenta tres términos correctores: φ_2^s tiene en cuenta la no idealidad del vapor saturado puro, el término exponencial tiene en cuenta el efecto de la presión sobre la fugacidad del sólido puro y φ_2 , es el coeficiente de fugacidad de la fase

gaseosa a la presión de la mezcla gaseosa. En la mayor parte de los casos la presión de saturación, P_2^s , del sólido es pequeña y, por ello, ϕ_2^s está próxima a la unidad [20, 21].

A muy altas densidades la ecuación del virial no es útil porque casi nunca se dispone de los cuartos coeficientes del virial (y superiores); el segundo coeficiente del virial puede estimarse bien, pero el tercero sólo puede ser estimado aproximadamente. Por tanto, si la densidad del gas es alta (próxima a la densidad crítica o superior), debe utilizarse una ecuación de estado, fundamentalmente empírica, para relacionar el coeficiente de fugacidad con la presión, temperatura y composición de la fase gaseosa. Para ilustrar esto, la figura 4.1 muestra las solubilidades experimentales y calculadas del 2, 3-dimetil naftaleno en CO_2 SC [20]. Los cálculos del equilibrio de fases mostrados en la figura 4.1 fueron realizados utilizando la ecuación de estado de Peng – Robinson.

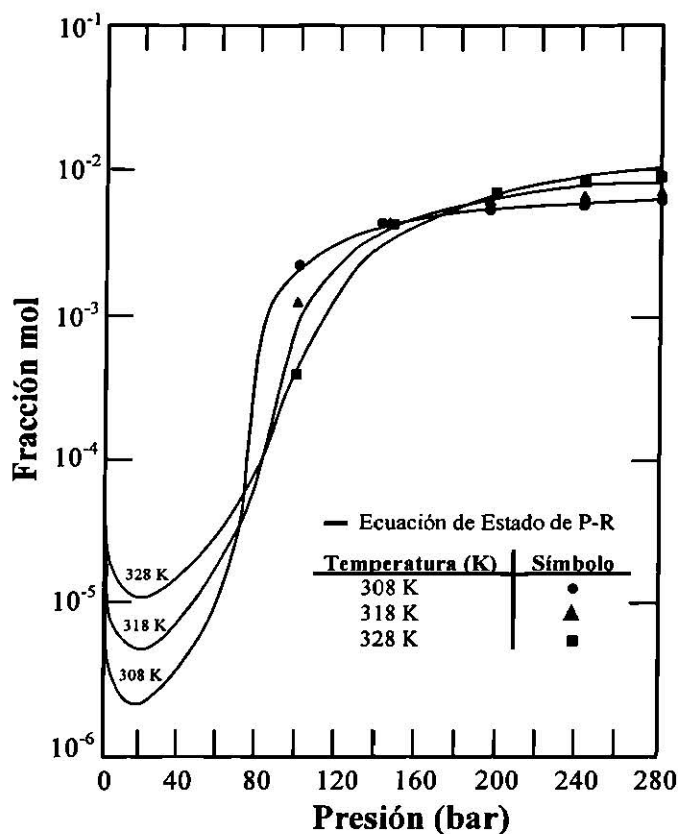


Figura 4.1 Solubilidad del 2,3-dimetil naftaleno en CO_2 SC.

Los resultados forman curvas en forma de S, cada una con un mínimo bien definido, a presiones moderadas, y un máximo bien definido, a presiones muy altas. El máximo tiene lugar a altas densidades cuando las fuerzas repulsivas entre el dióxido de carbono y el 2,3-dimetil naftaleno se hacen importantes; a medida que la densidad (o presión) aumenta, se expulsa más naftaleno de la disolución gaseosa.

La formulación original de la ecuación de Peng – Robinson incorpora el principio de la teoría de los estados correspondientes para determinar tanto el parámetro de atracción, a , como el de volumen, b . Esto presenta un problema en el modelamiento de sistemas supercríticos debido a que las propiedades críticas de varios de los compuestos no están disponibles en literatura.

Sin embargo, Cross et al. han propuesto utilizar, para la solubilidad de un complejo de cobre en CO₂ SC, las propiedades críticas y el coeficiente de interacción binaria como parámetros de ajuste a partir de datos experimentales [22]. Sus resultados se muestran en forma tabulada en la tabla 4.1 y de forma gráfica en la figura 4.2.

Tabla 4.1 Ajuste de T_c , P_c , k_{ij} utilizando diferente conjunto de datos

Conjunto de datos	k_{ij}	T_c (K)	P_c (bar)
308.15 K	0.1333	570.6	70.0
318.15 K	0.1968	570.2	50.2
328.15 K	0.1790	577.3	55.4
Todas las temperaturas	0.1529	556.2	59.6
Todas las temperaturas	k_{ij} (308.15 K) = 0.1609	556.2	59.6
	k_{ij} (318.15 K) = 0.1530	556.2	59.6
	k_{ij} (328.15 K) = 0.1324	556.2	59.6

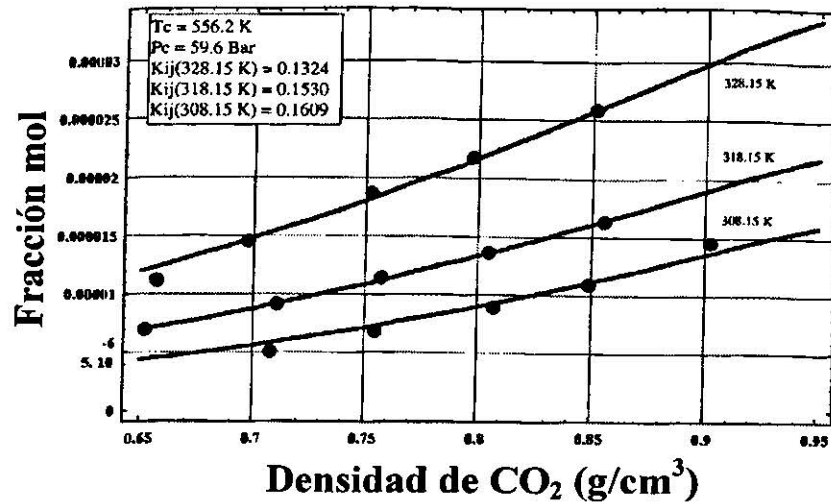


Figura 4.2 Ajuste para solubilidad de un complejo de cobre en CO₂ SC.

Para disminuir el número de parámetros a ajustar, Roggeman et al. han estimado la temperatura y la presión crítica mediante el método de contribución de grupos propuesto por Joback para modelar la solubilidad de un complejo de fierro en CO₂ SC [21]. Los resultados se muestran en forma tabulada en la tabla 4.2 y de forma gráfica en la figura 4.3.

Tabla 4.2 Parámetros de componente puro.

Componente	CO2	Complejo de fierro
T_c (K)	304.13	799.95 ⁺
P_c (bar)	73.78	19.56 ⁺
k_{12} (40°C)		0.1528 [*]
k_{12} (60°C)		0.1590 [*]

[+] parámetro estimado mediante el método de Joback, [*] parámetro obtenido por ajuste

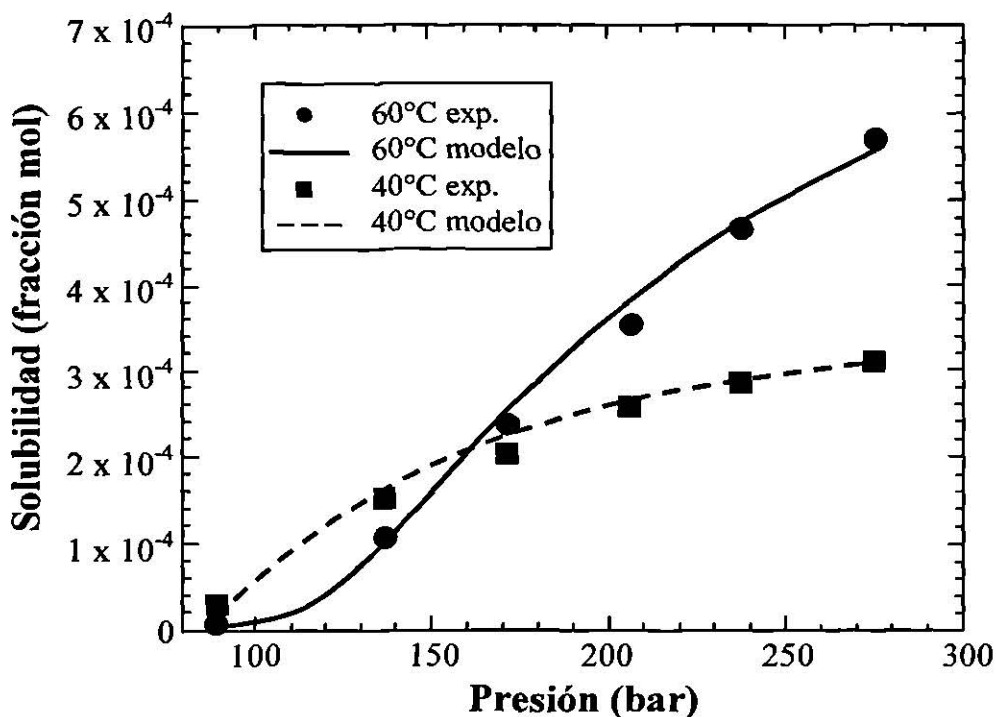


Figura 4.3 Solubilidad experimental de un complejo de hierro en CO₂ SC.

Para modelar la solubilidad de los complejos de cobre y hierro, Cross et al. y Rogemman et al. utilizaron la ecuación de Peng – Robinson y las reglas de mezclado de Van der Waals.

4.3 EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

La solubilidad de un sólido en un gas comprimido puede ser sorprendentemente alta cuando el gas comprimido está cerca de su punto crítico, proporcionando una operación de separación denominada extracción supercrítica. Cuando la densidad de la fase gaseosa se acerca a la crítica, la solubilidad del componente pesado es sensible a pequeños cambios de P y T porque, en la región crítica estos cambios pueden producir grandes efectos en la densidad de la fase gaseosa. Esta sensibilidad tiene aplicaciones en tecnologías de separación [5].

La figura 4.4 es un diagrama de fase que muestra las regiones subcríticas y supercríticas, las regiones en el diagrama son variables reducidas donde cada una representa el radio del valor actual con respecto al valor de su punto crítico. El punto crítico es la triple intersección, ubicada en el centro del diagrama, donde todas las variables reducidas son uno.

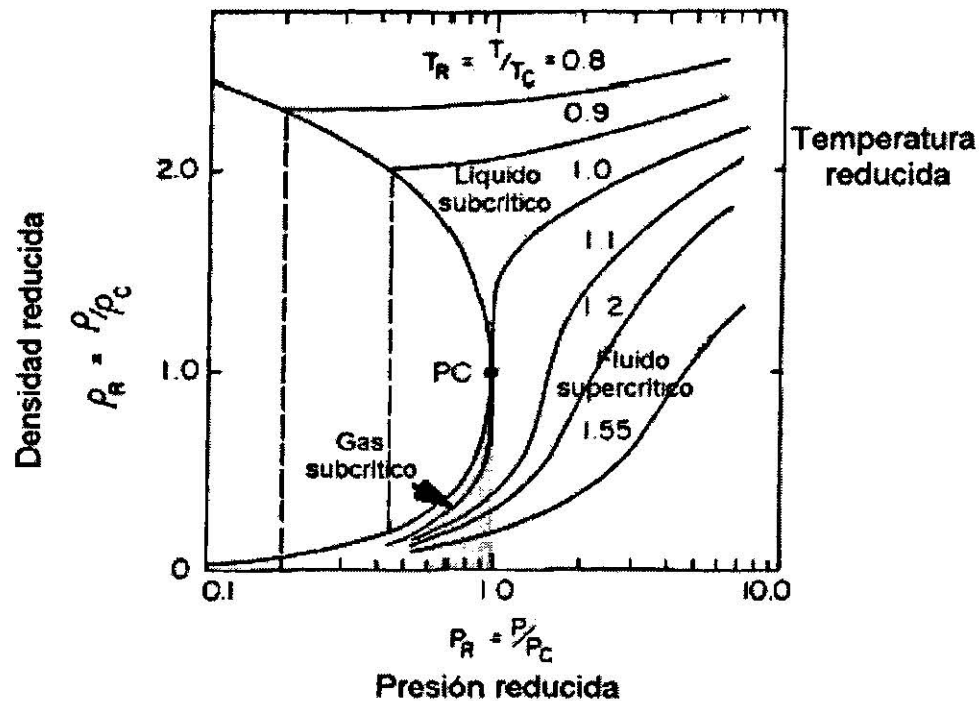


Figura 4.4 Diagrama de fase para las regiones subcrítica y supercrítica.

En la figura 4.4 se puede observar como un pequeño cambio en la presión produce un gran cambio en la densidad. Las curvas se van haciendo cada vez menos pronunciadas conforme se alejan del punto crítico. Un fluido que se encuentra en la región supercrítica no es un líquido y tampoco un gas, sino que posee las propiedades de ambos.

Gran cantidad de fluidos han sido utilizados en la extracción de fluidos supercríticos [3, 24]. La tabla 4.3 presenta los valores críticos, presión y temperatura, para algunos compuestos [13].

Tabla 4.3 Constantes críticas para algunos compuestos

Compuesto	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (bar)
Etileno	9.3	50.4
Dióxido de carbono	31.1	73.8
Etano	32.3	48.8
Oxido nitroso	36.5	72.7
Propileno	91.9	46.0
Propano	96.7	42.5
Amoniacó	132.4	113.5
Hexano	234.2	30.3
Agua	374.2	221.2

El agua se incluye en la tabla debido a que es el solvente más común, pero su aplicación para la extracción supercrítica no es recomendable debido a su alta temperatura y presión crítica. El amoniacó presenta un alto riesgo y tienen que tomarse gran cantidad de medidas de seguridad para poder manejarlo. Los hidrocarbónos presentan peligros de inflamabilidad y explosión. El óxido nitroso es un compuesto polar y los valores de presión y temperatura crítica son razonables, por lo cual ha sido utilizado por varios autores [23, 24], pero se ha encontrado que reacciona de manera explosiva y violenta en presencia de aceites y grasas.

El dióxido de carbono se convierte en un candidato atractivo para este tipo de extracción. El dióxido de carbono es no tóxico, no inflamable, relativamente barato y fácilmente adquirible y posee una temperatura crítica baja (31.1 °C) lo cual nos permite trabajar a una temperatura cercana a la ambiente.

En la figura 4.4 se observa que la presión es una forma efectiva de controlar la densidad y por consiguiente la fuerza del solvente. Aunque es más difícil, mediante la presión, modificar la densidad con un aumento de temperatura, sin embargo, un aumento en la temperatura también aumenta la fuerza del disolvente. De esta forma hay dos variables por controlar.

Para algunas extracciones, el rango de presión y temperatura no es suficiente para obtener una fuerza de solvente óptima. En estos casos se requiere la presencia de un agente modificador que permita cambiar las propiedades del solvente [4, 6, 17]. Una solución con un pequeño porcentaje de metanol, etanol o cloroformo en CO₂ no es totalmente supercrítica pero combina las propiedades de muy alta densidad del CO₂ y la naturaleza polar del modificador agregado.

4.4 TIPOS DE EXTRACCIÓN SUPERCRTICA

La extracción que utiliza fluidos supercríticos se puede realizar de varias maneras, puede ser una extracción de equilibrio (estática), dinámica, o una combinación de ambas, además en el diseño de la metodología se puede implementar que el solvente de extracción utilizado se consiga recuperar [21, 25].

4.4.1 Extracción dinámica

El fluido supercrítico es bombeado y pasa a través de la muestra sólo una vez, llevando consigo los extractos hacia un contenedor donde el fluido supercrítico se despresuriza y evapora, dejando los extractos, los cuales pueden ser recuperados mediante un solvente que enjuague el contenedor. La figura 4.5 muestra un esquema simplificado del proceso.



Figura 4.5 Diagrama simplificado que muestra la extracción dinámica.

Este es un proceso efectivo cuando los analitos son totalmente solubles y la matriz de soporte que contiene a los analitos es fácilmente penetrable.

4.4.2 Extracción estática

En este tipo de extracción la muestra es humedecida con el fluido de extracción y se mantiene durante un tiempo determinado en equilibrio, inciso a, después de que el tiempo de equilibrio termina el fluido es bombeado hacia un recipiente donde los extractos son concentrados, inciso b. La figura 4.6 muestra un esquema simplificado del proceso de extracción estática.

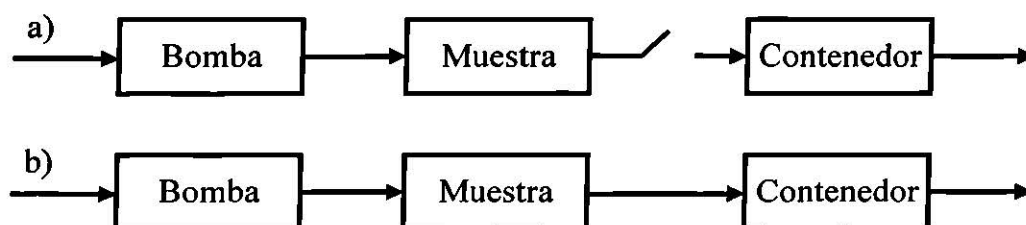


Figura 4.6 Diagrama simplificado que muestra la extracción estática.

El uso de un periodo de equilibrio es útil cuando los analitos no se separan de la matriz que los contiene rápidamente. La extracción estática es utilizada cuando hay una disolución lenta por parte de los analitos o cuando la matriz de soporte es muy densa [8].

4.5 EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE CO_2 SC

La extracción de compuestos orgánicos utilizando fluidos supercríticos ha sido el tema de varios estudios [26]. El CO_2 SC es particularmente útil debido a que es relativamente no tóxico, no reactivo y se puede encontrar con un alto índice de pureza a bajo costo, además de que posee moderadas constantes críticas ($T_c = 31.1^\circ C$, $P_c = 73.8$ bar).

Se encuentra muy poca información disponible en literatura enfocada a la extracción de iones metálicos utilizando fluidos supercríticos. Como la naturaleza del CO_2 es no polar, la extracción directa de iones metálicos utilizando CO_2 SC es altamente ineficiente, debido, a los requerimientos para neutralizar las cargas de los iones metálicos y las débiles interacciones del soluto con el solvente [6].

Si los iones metálicos son unidos a ligandos orgánicos, su solubilidad en CO₂ SC puede incrementarse significativamente. La selección del ligando es un parámetro clave en la determinación de la efectividad del proceso de separación.

La tabla 4.4 muestra la influencia del agente quelatante seleccionado en la eficiencia de extracción de varios metales divalentes utilizando un tiempo de extracción dinámica de 40 minutos a 45 °C y 160 bar [4].

Tabla 4.4 Influencia del quelato en la eficiencia de extracción (%)

	CO ₂	Cyanex		Aliquat	
		302	336	D ₂ EHPA	DiOPA
Pb	< 1	11	6	1	< 1
Zn	< 1	50	7	41	62
Cd	4	41	40	2	< 1
Cu	3	46	< 1	12	13
Hg	34	99	98	96	86

Una muy pequeña cantidad de iones metálicos se extraen cuando no se utilizan agentes quelatantes. La alta eficiencia de extracción del Hg²⁺ se debe probablemente a la alta volatilidad que posee el Hg²⁺. La extracción de metales pesados de matrices arenosas utilizando CO₂ SC es influenciada por el número de variables del proceso. Hay que considerar que en muestras más naturales la morfología de la partícula influencia el transporte de masa [4].

Un ligando adecuado para realizar extracción supercrítica muestra una alta formación del complejo con el metal y es altamente soluble en CO₂ SC. Para que los metales pesados puedan disolverse en CO₂ SC de manera óptima los metales deben encontrarse como complejos eléctricamente neutros. Cuando se combina con un agente acomplejante apropiado el CO₂ SC es un poderoso solvente con una alta difusividad y una baja viscosidad.

El incremento de la presión a una temperatura constante puede aumentar la solubilidad de los complejos metálicos en CO₂ SC y, por lo tanto, acelera las reacciones de

formación de complejos y amplía las fuerzas de transferencia de los complejos metálicos entre las partículas sólidas y el CO₂ SC.

La figura 4.7 muestra el porcentaje de extracción de Cu acomplejado con bis(trifluoroetil) ditiocarbamato, después de 1 hora de contacto a diferentes densidades de CO₂. La muestra tiene como matriz de soporte una superficie de sílice [6].

Como se puede observar en la figura 4.7, la eficiencia de la extracción aumenta rápidamente cuando la presión del CO₂ excede la presión crítica. El porcentaje de extracción alcanza un límite de 80 % del total de Cu contenido en la muestra a una densidad cercana a 0.6 g/cm³ y una temperatura de 35 °C.

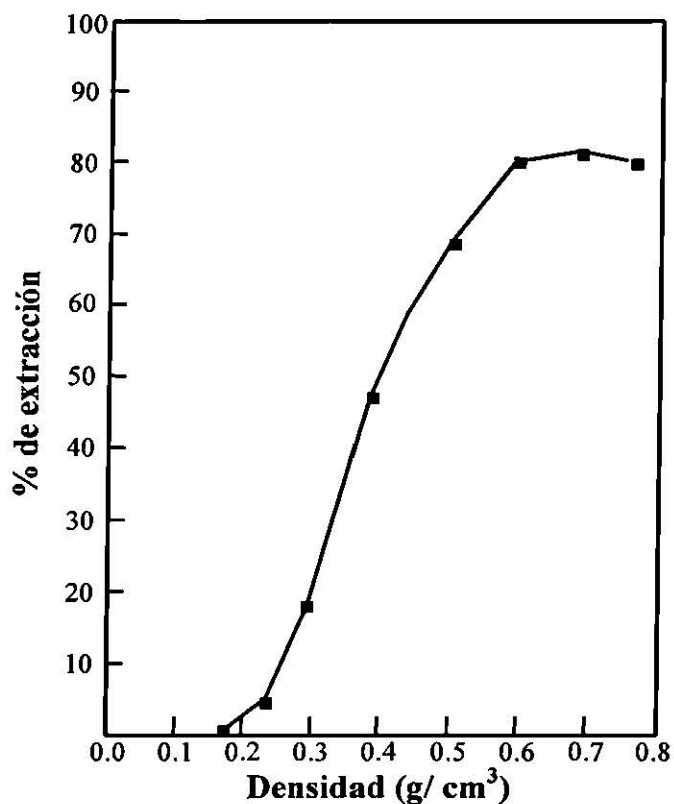


Figura 4.7 Extracción de Cu²⁺ como una función de la densidad a 35 °C.

De cualquier forma una alta solubilidad del complejo en la fase supercrítica no siempre se traduce en una alta eficiencia de extracción. La composición, temperatura, presión y pH debe también permitir la suficiente ionización del agente acomplejante y la formación del complejo metal–quelato [8].

Cuando el CO_2 SC no extrae suficientemente los analitos de una muestra por sí solo se puede deber a que la fuerza del solvente (densidad o polaridad) del CO_2 SC no es capaz de disolver los analitos contenidos en la muestra. En estos casos la adición de un agente modificador a la corriente de CO_2 es una opción recomendable [4, 21, 25].

La figura 4.8 muestra el efecto de la temperatura en la extracción de metales pesados conteniendo dietilamonio dietilditiocarbamato ($\text{Et}_2\text{-NH}_2\text{DDC}$) como agente quelatante. La extracción se realizó de forma dinámica durante 180 minutos utilizando una solución modificada de CO_2 SC, con etanol como agente modificador, en un rango de temperaturas de 35 °C a 50 °C y 20 MPa.

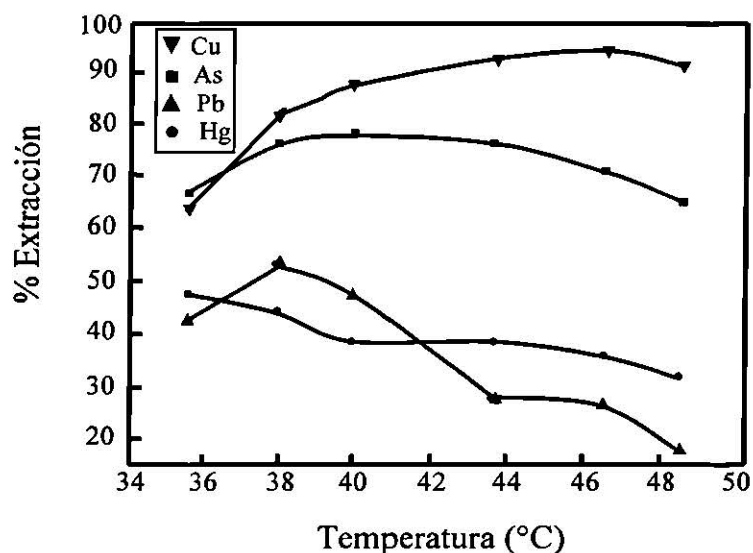


Figura 4.8 Efecto de la temperatura en la extracción de metales pesados

Las eficiencias de extracción para el plomo, arsénico y cobre mostrados en la figura 4.8 tienen un incremento inicialmente y después decrecen conforme la temperatura aumenta. El mercurio no presenta ninguna temperatura de extracción óptima entre el rango de 35 a 50 °C. Se puede observar en la figura 4.8 que la temperatura de extracción afecta la solubilidad del agente quelatante y los complejos metálicos en CO_2 SC.

En este trabajo el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) fue utilizado para estudiar la solubilidad del complejo metálico CuEDTA en CO_2 SC.

4.6 ACIDO ETILENDIAMINOTETRACÉTICO

Varias aminas terciarias que contienen grupos ácidos carboxílicos forman quelatos muy estables con numerosos iones metálicos. El resurgimiento en el interés por las propiedades complexométricas en este tipo de compuestos es atribuible a la solubilidad de varios tipos de quelatos en CO_2 SC. La discusión que sigue está basada en el ácido etilendiaminotetracético, que es sin duda, el reactivo quelatante más ampliamente utilizado y el más versátil.

El ácido etilendiaminotetracético (frecuentemente abreviado EDTA) tiene la estructura presentada en la figura 4.9.

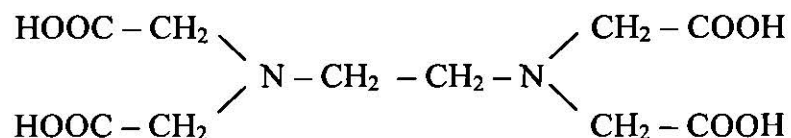
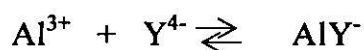
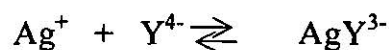


Figura 4.9 Estructura del ácido etilendiaminotetracético (EDTA)

Además de los cuatro hidrógenos ácidos, cada nitrógeno tiene un par de electrones no compartidos; la molécula tiene así seis puntos posibles para unirse con un metal y, por tanto, está clasificado como un ligando hexadentado [27, 28]. Las abreviaturas H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} se utilizarán por simplicidad para representar la disociación de los cuatro hidrógenos del EDTA.

Tanto el ácido libre, H_4Y , como la sal disódica, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, se pueden adquirir como reactivos de alta pureza.

El EDTA se combina con iones metálicos en una relación de 1:1 sin tener en cuenta la carga del catión. Así la formación de complejos de plata(I) y aluminio(III) se puede describir por las ecuaciones



El EDTA forma complejos con casi todos los cationes, la mayoría de los cuales son suficientemente estables. La estabilidad de estos complejos se debe a las seis posiciones de la molécula de EDTA que están disponibles para los enlaces de coordinación. La estructura de un complejo EDTA con un catión divalente se muestra en la figura 4.10. Se puede observar que los seis grupos ligandos de la molécula de origen están implicados en la unión con el catión.

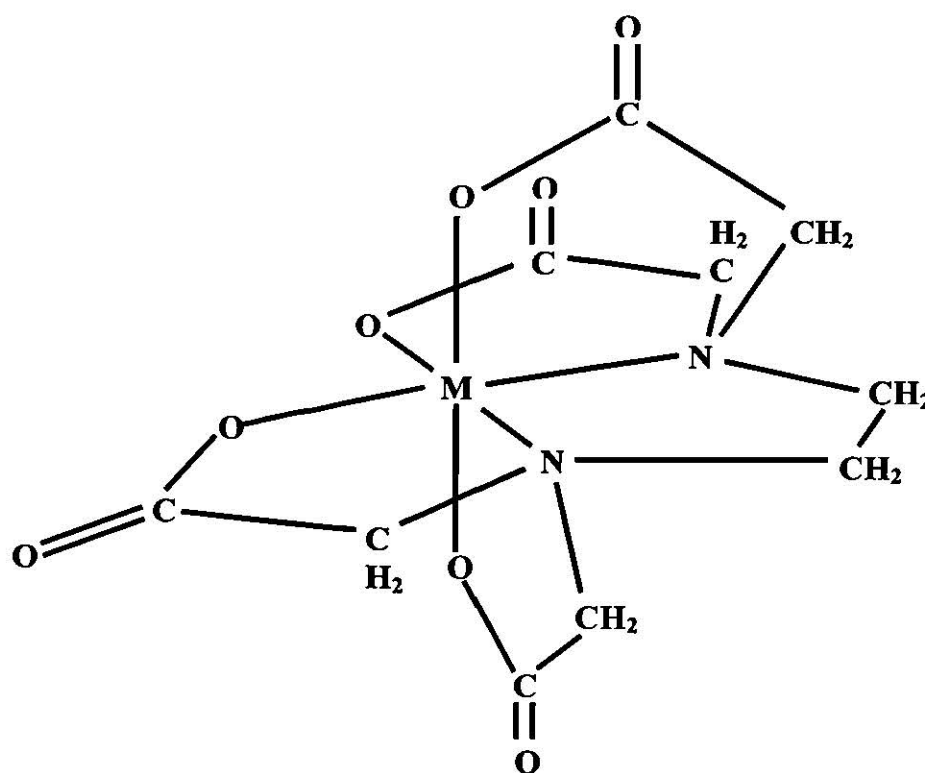


Figura 4.10 Estructura de un quelato de EDTA con un catión divalente.

El EDTA forma quelatos prácticamente con todos los cationes y se han desarrollado métodos basados en esta propiedad para el análisis de la mayoría de los cationes. A primera vista podría parecer que el reactivo carece totalmente de especificidad; no obstante se puede conseguir una notable selectividad regulando el pH del medio. La figura 4.11 muestra el pH mínimo que permite obtener valoraciones satisfactorias con diversos iones metálicos en ausencia de equilibrios de complejación secundarios [29].

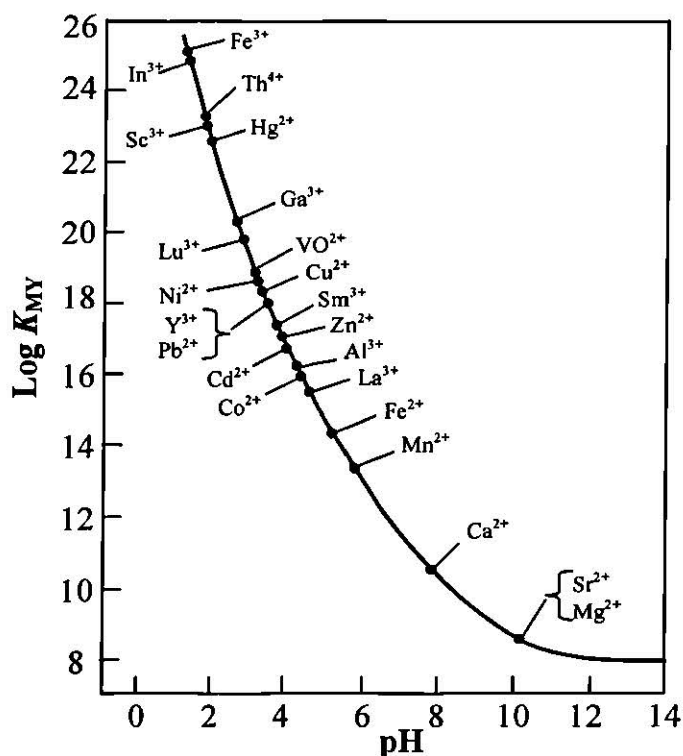


Figura 4.11 pH necesario para la valoración de varios cationes con EDTA.

En la figura 4.11 se observa que muchos cationes de metales pesados divalentes se pueden valorar en una solución moderadamente ácida y que con el hierro(III) se obtiene un punto final útil en un medio fuertemente ácido. Generalmente las valoraciones con EDTA se llevan a cabo en soluciones bien reguladas de pH conocido porque el control del pH permite una valoración selectiva de ciertos cationes en presencia de otros.

La solubilidad de los complejos metálicos en fluidos supercríticos se puede modelar mediante el uso de una ecuación de estado. La aproximación mediante una ecuación de estado ha mostrado ser una técnica viable en el modelamiento de la solubilidad de una gran variedad de solutos orgánicos en fluidos supercríticos [20].

El problema que se presenta al modelar la solubilidad de los complejos metálicos es que no existen datos en literatura acerca de las propiedades críticas de los mismos debido a que los compuestos generalmente se degradan en temperaturas alrededor de su punto de ebullición. Sin embargo, se pueden utilizar diversos métodos para predecir las propiedades físicas de los complejos metálicos.

4.7 PREDICCIÓN Y CORRELACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Si se dispone de ellos, deben de utilizarse datos experimentales fidedignos sobre las propiedades físicas. A falta de estos datos, se pueden hacer estimaciones suficientemente precisas para muchas aplicaciones de la ingeniería, con los métodos que se presentan. Estos últimos, que resultan también muy valiosos para interpolar, extrapolar y correlacionar datos experimentales, se escogieron como los mejores de entre todos los existentes en la actualidad.

4.7.1 Presión de vapor

Si se coloca una campana de cristal sobre un recipiente conteniendo un líquido, el espacio cerrado sobre el líquido se satura finalmente con vapor. A medida que el líquido se evapora las moléculas de vapor pasan al espacio cerrado sobre la superficie del líquido. Al continuar la evaporación, la concentración de vapor en la campana de cristal aumenta.

Algunas de estas moléculas de vapor bombardean las paredes de la campana, otras bombardean la superficie del agua y regresan al líquido, es decir, se condensan. Después de algún tiempo, la rapidez con que las moléculas cambian de líquido a gas iguala a la rapidez con que el gas cambia a líquido.

De esta forma, la rapidez de condensación es igual a la rapidez de evaporación y se dice entonces que existe condición de equilibrio entre el líquido y el vapor. Esta condición se representa en la figura 4.12.

En el equilibrio permanece constante la presión que ejerce el vapor (si la temperatura permanece constante). Por lo tanto: “la presión de vapor (o presión del vapor saturado) de un líquido es la presión que ejerce cuando el vapor está en equilibrio con el líquido”.

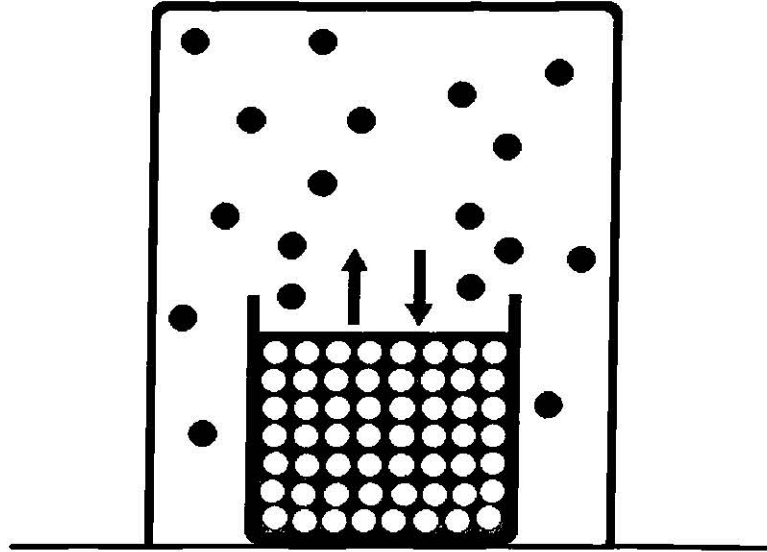


Figura 4.12 Condición de equilibrio entre un líquido y su vapor.

Para la mayoría de los compuestos se puede predecir la presión de vapor con la correlación analítica de Riedel [19, 30]:

$$\log\left(\frac{P_c}{P_v}\right) = 0.118B - 7\log T_r + (\alpha_c - 7)(0.0364B - \log T_r) \quad (4.5)$$

en donde:

$$B = \frac{36}{T_r} - 35 - (T_r)^6 + 42\ln T_r \quad (4.6)$$

El parámetro α_c (el factor de Riedel) se define por medio de:

$$\alpha_c \equiv \frac{d(\ln P_{vr})}{d(T_r)} \quad \text{en el punto crítico}$$

alternativamente (y de preferencia), se puede predecir el valor de α_c con la ecuación de Miller:

$$\alpha_c = 0.9076 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) \quad (4.7)$$

en donde P_c está en atm.

4.7.2 Punto de ebullición

Un líquido y su vapor solamente pueden estar en equilibrio si se encuentran en un envase cerrado. Las moléculas que se separan de la superficie del líquido tienen poca probabilidad de retornar, si el envase del líquido está abierto al aire. Cuando se expone un líquido al aire, desaparecerá gradualmente. Esta desaparición se debe al continuo escape de las moléculas de su superficie. Se dice entonces que el líquido se evapora.

A medida que aumenta la temperatura del líquido, la presión de vapor de ese líquido aumenta, debido a que la energía cinética de las moléculas aumenta. Eventualmente, la energía cinética de las moléculas se torna lo suficientemente grande como para sobreponerse a la presión interna del líquido. La presión interna se debe a la presión que la atmósfera ejerce sobre la superficie del líquido.

Cuando se vence esta presión las moléculas están chocando con la suficiente violencia como para separarse unas de otras. Logrando de esta forma alejarse lo suficiente como para formar burbujas de gas dentro del cuerpo del líquido. Estas burbujas salen del líquido por que el vapor del cual se componen es menos denso que el líquido que los rodea.

Las burbujas se elevan a la superficie sólo cuando la temperatura de toda el agua es lo bastante alta como para mantener una presión de vapor igual a la presión de la atmósfera, en este punto el líquido está hirviendo. Por lo tanto, el punto de ebullición de un líquido depende de la presión atmosférica.

El punto normal de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión atmosférica (101.325 kPa). El punto o temperatura de ebullición es una función de la presión. A presiones más bajas, el punto de ebullición es más bajo.

El punto normal de ebullición T_b se puede conocer, cuando no es así, se puede estimar mediante la ecuación de Meissner [30, 31]:

$$T_b = \frac{637[R_D]^{.47} + B}{[P]} \quad (4.8)$$

en donde T_b está en K y tanto la refracción molar $[R_D]$ como el paracoro $[P]$ se evalúan mediante la suma de contribuciones aditivas que se dan en la tabla 4.5:

Tabla 4.5 Contribución atómica y estructural a la refracción molar y el Paracoro

Estructura	Refracción molar [R_D]	Paracoro [P]
C (enlace simple)	2.418	9.2
H	1.100	15.4
-CH ₂ -	4.618	40.0
O (hidroxilo)	1.525	20
O (en éteres y ésteres)	1.643	20
O (carboxilo)	2.211	39
O ₂ (ésteres)	3.736	54.8
N (amina primaria)	2.322	17.5
N (amina secundaria)	2.502	17.5
N (amina terciaria)	2.840	17.5
N (nitrilos)	5.516	55.5
Enlace doble	1.733	19.0
Enlace doble semipolar	1.733	0
Enlace triple	2.398	38
Enlace en singlete	-----	-9.5

La evaluación de $[P]$ con la tabla 4.5 requiere una verificación de las constantes de tensión de paracoro. Un método más rápido implica la suma de las constantes aditivas de la

tabla 4.6 y la resta de 19 por el número de enlaces simples, dobles o triples que están presentes en el compuesto [30].

Tabla 4.6 Contribuciones del paracoro de McGowan

C	47.6	Be	59.1	Ge	93.3	Te	104.6
H	24.7	B	53.4	As	87.6	I	98.9
O	36.2	He	19.0	Se	81.9	Xe	93.2
N	41.9	F	30.5	Br	76.1	Pb	113.8
S	67.7	Ne	24.8	Kr	70.3	Bi	108.1
Cl	62.0	P	73.5	Sn	116.0	Po	102.4
Si	79.2	A	56.3	Sb	110.3	Rn	90.9

El valor de la constante B varía con el tipo de químico como se muestra en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Constante B en relación al tipo de químico

Tipo de compuesto	B
Acido (monocarboxílicos)	28,000
Aminas	
Primarias	6,500
Secundarias	2,000
Terciarias	-3,000
Esteres de ácidos monocarboxílicos y alcoholes monohidroxi	15,000
Ésteres de ácidos dibásicos y alcoholes monohidroxi	30,000
Éteres y mercaptanos	4,000

4.7.3 Propiedades críticas

El punto de ebullición es la temperatura de equilibrio a la cual el líquido cambia a gas y es también la temperatura en la que un gas se condensa. La condensación de las sustancias que normalmente son gases se llama licuefacción.

Un gas debe estar bajo cierta temperatura antes de que pueda ser licuado. El enfriamiento reduce la energía cinética de las moléculas al punto donde las atracciones de Van der Waals son suficientes para sujetar las moléculas entre sí. Es, también, necesario comprimir algunos gases.

Las fuerzas de Van der Waals son efectivas solo a cortas distancias. La compresión obliga a las moléculas de estos gases a estar lo suficientemente cerca para que las fuerzas de Van der Waals puedan sentirse.

Para cada gas hay una temperatura sobre la cual no importa cuánta presión se aplique, este solo puede existir como gas. Esta temperatura se denomina como temperatura crítica (T_c) del gas. La presión crítica (P_c) es aquella presión que permitirá que el gas se licue a la temperatura crítica.

La temperatura crítica de un gas es un índice de la intensidad de las fuerzas de atracción entre sus átomos o moléculas. La baja temperatura crítica indica que la fuerza entre las moléculas son débiles. La alta temperatura crítica indica la existencia de fuerzas de atracción de gran intensidad entre sus moléculas.

La presión y temperatura crítica representan dos de las constantes de componente puro más utilizadas. En caso que no se encuentren datos disponibles en literatura, el método de estimación de Ambrose resulta una excelente alternativa [13].

En este método, las propiedades críticas P_c y T_c son estimadas mediante una técnica de contribución de grupos utilizando las siguientes relaciones:

$$T_c = T_b \left[1 + (1.242 + \Sigma \Delta_T)^{-1} \right] \quad (4.9)$$

$$P_c = M(0.339 + \Sigma \Delta_P)^{-2} \quad (4.10)$$

Las unidades son Kelvin y bars. Las cantidades de Δ son evaluadas mediante la suma de contribuciones de varios átomos o grupos de átomos como se muestra en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Contribución de grupos de Ambrose para constantes críticas

	Valores de Δ para	
	T_c	P_c
Átomos de carbono en grupos alquilo:	0.138	0.226
Correcciones:		
>CH- (cada uno)	-0.043	-0.006
>C< (cada uno)	-0.120	-0.030
Grupos funcionales alifáticos:		
-O-	0.138	0.160
>CO	0.220	0.282
-CHO	0.220	0.220
-COOH	0.578	0.450
-CO-O-OC	1.156	0.900
-CO-O-	0.330	0.470
-NO ₂	0.370	0.420
-NH ₂	0.208	0.095
-NH-	0.208	0.135
>N-	0.088	0.170
Incrementos para compuestos con anillos:		
-CH ₂ -, >CH-, >C<	0.090	0.182

4.7.4 Factor acéntrico

Pitzer notó que todos los datos de presión de vapor para fluidos simples se encuentran sobre la misma línea cuando se hace una gráfica de ellos como $\log P_r^{sat}$ contra $1/T_r$ y que la línea pasa por $\log P_r^{sat} = -1.0$ en $T_r = 0.7$ [17, 32]. Los datos para otros fluidos definen otras líneas cuyas posiciones pueden fijarse, con respecto a línea de fluidos simples (FS), por la diferencia:

$$\log P_r^{sat} (\text{FS}) - \log P_r^{sat} \quad (4.11)$$

El factor acéntrico está definido como la diferencia evaluada en $T_r = 0.7$:

$$\omega \equiv -1.0 - \log P_r^{sat} |_{T_r=0.7} \quad (4.12)$$

Para fluidos simples, $\omega \approx 0$ y para fluidos más complejos, $\omega > 0$. El factor acéntrico se determina fácilmente a partir de un mínimo de información experimental; los datos necesarios son la presión de vapor reducida ($P_r = P/P_c$) a la temperatura reducida de 0.7 ($T_r = T/T_c = 0.7$).

El factor acéntrico, ω , representa la acentricidad, es decir, el carácter no central de las fuerzas intermoleculares. El valor de ω aumenta con la polaridad. Para hidrocarburos de alto peso molecular, ω aumenta. Actualmente, el factor acéntrico es ampliamente utilizado como un parámetro en el cual, de cierta manera, mide la complejidad de una molécula con respecto a la geometría así como con respecto a la polaridad [13].

Los valores altos de ω para algunos compuestos polares ($\omega > 0.4$) no son significativos en el contexto de la definición original de esta propiedad

Si se necesita el factor acéntrico de un compuesto no disponible en literatura la técnica usual es encontrar (o estimar) las constantes críticas T_c y P_c , y entonces determinar la presión de vapor a $T_r = 0.7$. Esta última estimación se puede realizar utilizando una correlación de presión de vapor reducida.

El valor de ω se puede estimar mediante la relación siguiente [13]:

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log P_c}{(T_c / T_b) - 1} \right] - 1 \quad (4.13)$$

en donde P_c está en atmósferas.

CAPITULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se describe el equipo de extracción de fluidos supercríticos y el material utilizado para realizar el análisis de las muestras. Se exponen las condiciones de operación y metodología de la experimentación y preparación de muestras para realizar la extracción de Cu con CO₂ supercrítico.

5.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Para poder realizar las extracciones se utilizó un extractor de fluidos supercríticos Hewlett-Packard modelo SFE 7680T, figura 5.1. El extractor utiliza dióxido de carbono supercrítico, solo o con un agente modificador, para realizar análisis de muestras.

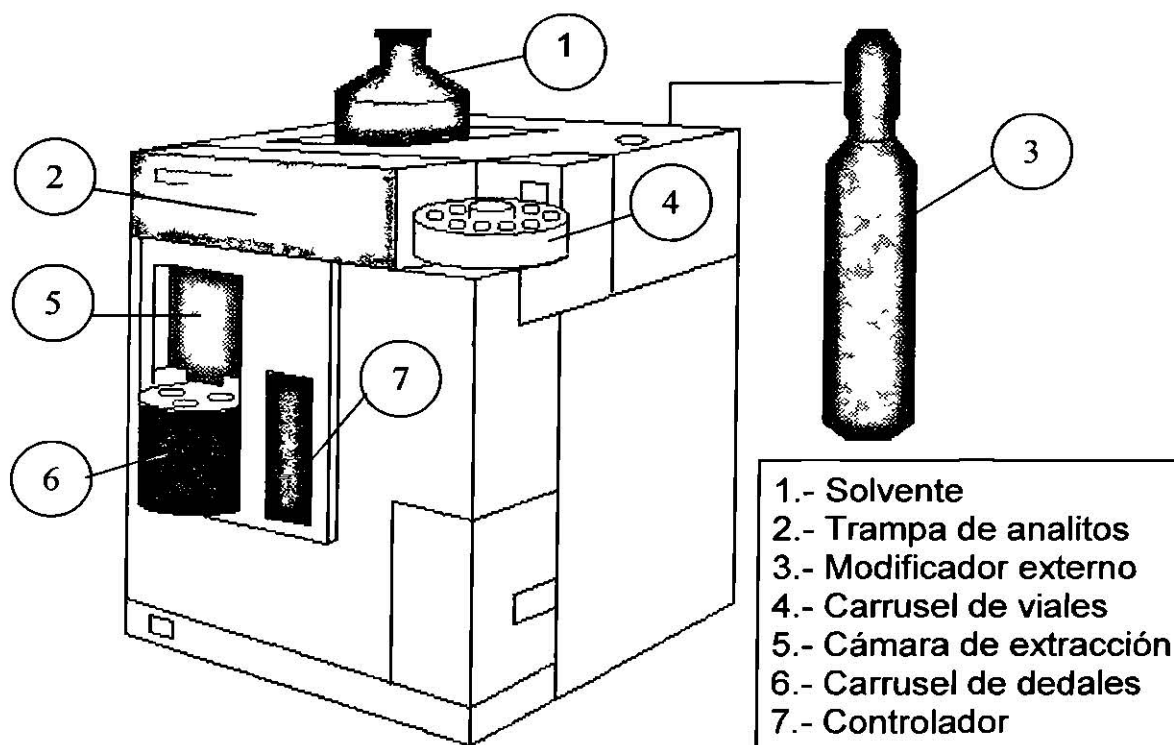


Figura 5.1 Extractor de fluidos supercríticos modelo SFE 7680T.

El análisis de las muestras se logra en cuatro pasos:

- 1.- El CO₂ líquido es bombeado y llevado a condiciones supercríticas mediante una bomba de alta presión.
- 2.- El fluido supercrítico extrae analitos (extractos) de la muestra.
- 3.- El fluido supercrítico es bombeado hacia la trampa de analitos donde se evapora, dejando los analitos sin ningún residuo.
- 4.- Un solvente enjuaga la trampa y disuelve los analitos para depositarlos en los viales.

En la figura 5.2 se muestra un esquema simplificado del proceso.

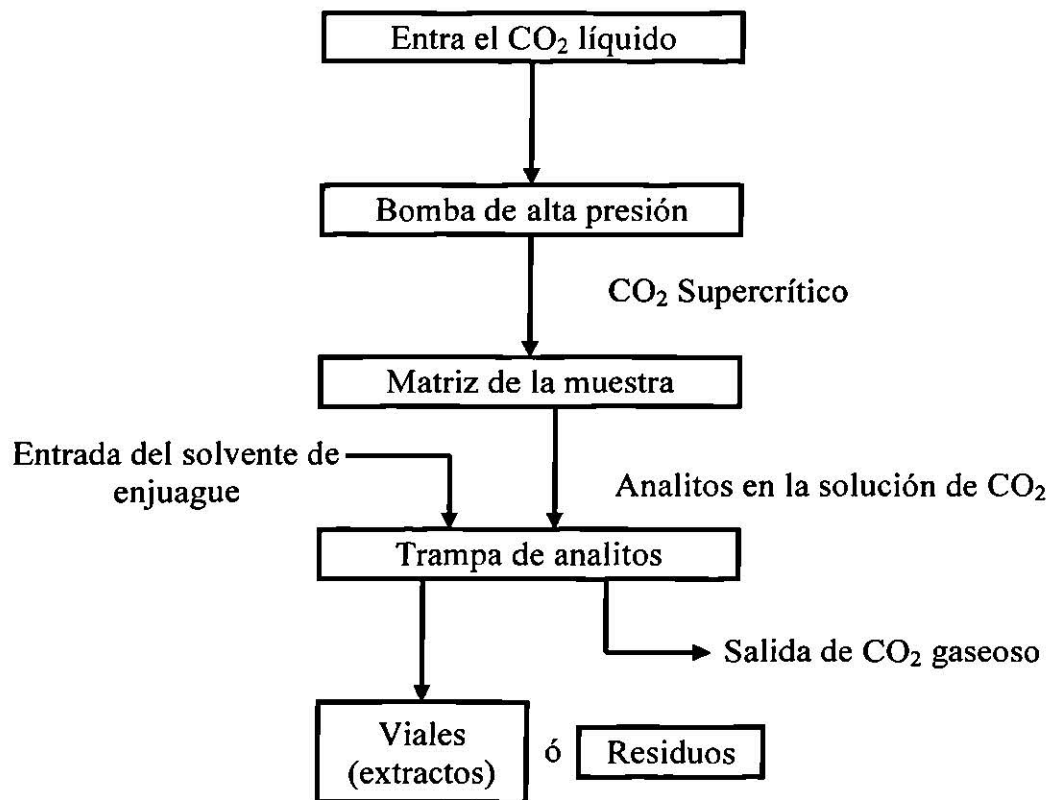


Figura 5.2 Diagrama del proceso de extracción del extractor HP SFE 7680T.

Al iniciar las pruebas se coloca la muestra en el dedal de muestras, el cual es llevado a la cámara de extracción. La cámara se cierra y se realiza una conexión de presión hermética en los extremos del dedal. El sistema de control de temperatura da inicio y las

válvulas de la cámara de extracción y de bypass se abren para dar paso al flujo de CO_2 .⁶¹ La figura 5.3 muestra un diagrama de bloques del proceso.

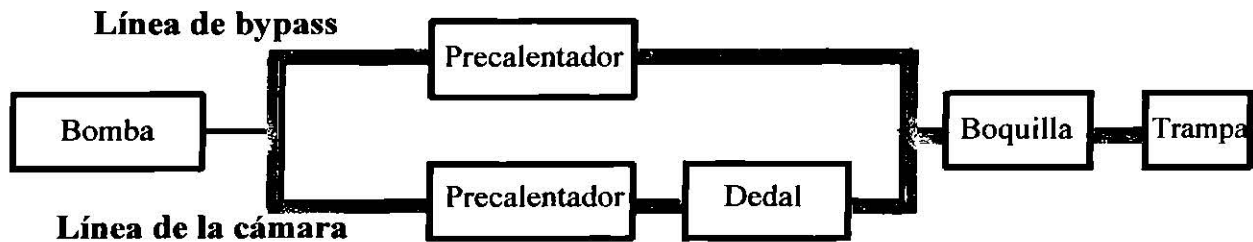


Figura 5.3 Diagrama de bloques para el bombeo de CO_2 SC al sistema.

El fluido de extracción fluye a través de ambas válvulas y llena el dedal por ambos extremos. Esto evita el paso del fluido a través de la muestra mientras la temperatura y presión apropiadas son alcanzadas.

Después de que la temperatura y presión son alcanzadas, la válvula de la cámara de extracción se cierra e impide el paso del fluido de extracción. La muestra se humedece con el CO_2 durante el tiempo de equilibrio deseado (extracción estática). La bomba sigue operando pero el fluido pasa a través de la línea de bypass. La figura 5.4 muestra la extracción estática mediante un diagrama de bloques simplificado.

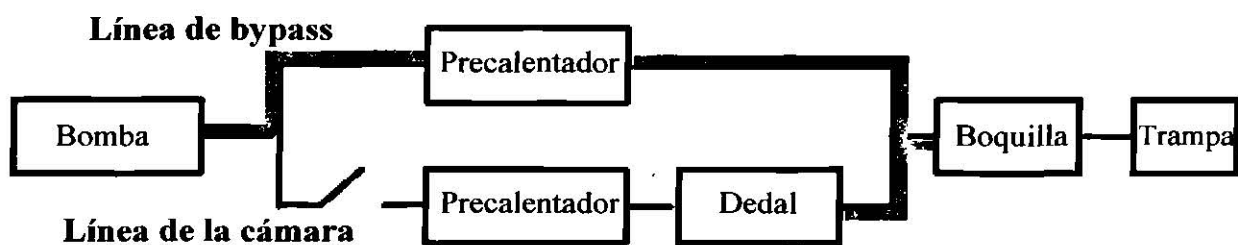


Figura 5.4 Diagrama de bloques que muestra la extracción estática.

Cuando el tiempo de equilibrio termina las válvulas cambian, permitiendo que el fluido de extracción fluya a través del dedal conteniendo la muestra, llevando los analitos (extractos) hacia la boquilla para que sean depositados en la trampa. En la figura 5.5 se puede observar un diagrama de bloques simplificado mostrando la extracción dinámica.

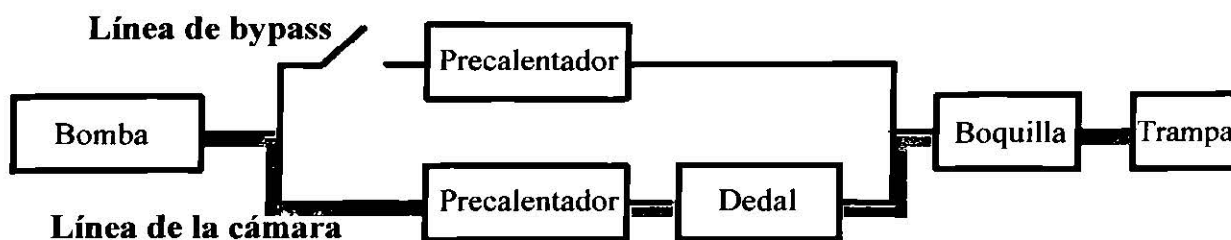


Figura 5.5 Diagrama de bloques para la extracción dinámica.

El fluido proveniente del dedal entra a la trampa a través de una válvula muy pequeña y una abertura denominada boquilla.

La repentina caída de presión cambia el fluido supercrítico a gas, el cual escapa a través de un orificio ubicado en la parte trasera del aparato. Los analitos (extractos) son depositados en el empaque de la trampa. Esto se puede observar en la figura 5.6.

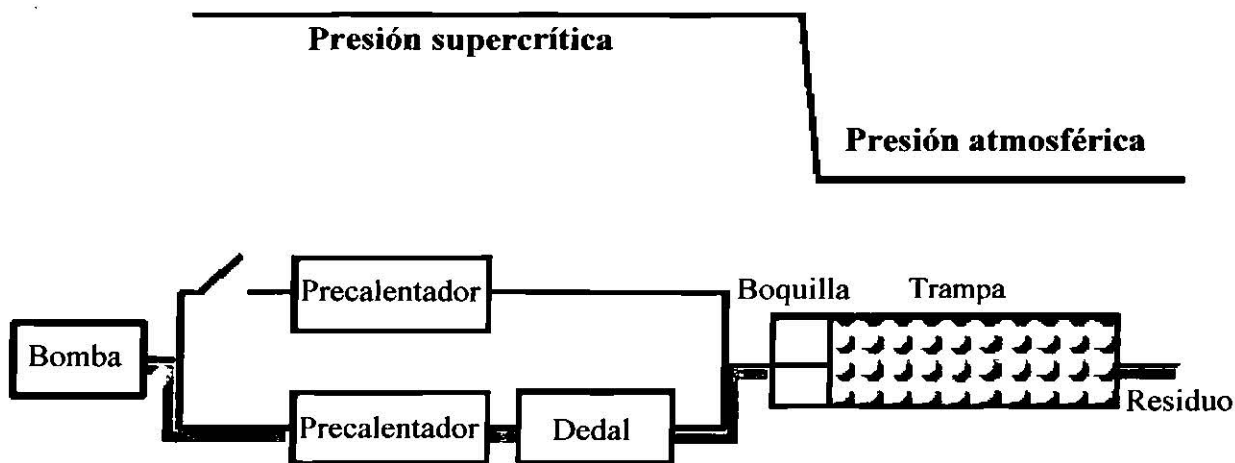


Figura 5.6 Diagrama de bloques que muestra el depósito de analitos en la trampa.

El empaque de la trampa difunde los analitos sobre una larga superficie y proporciona un buen contacto térmico. Los tipos de empaques más comunes son pequeñas esferas de acero inoxidable y Hypersil ODS (cadenas de octadecil unidas a esferas de sílice).

El siguiente paso es tomar o remover los analitos concentrados sobre la superficie del empaque de la trampa. Esto se realiza bombeando un solvente de enjuague a través de la trampa para disolver todo o parte de los analitos concentrados en la trampa. La figura 5.7 muestra un esquema simplificado del proceso.

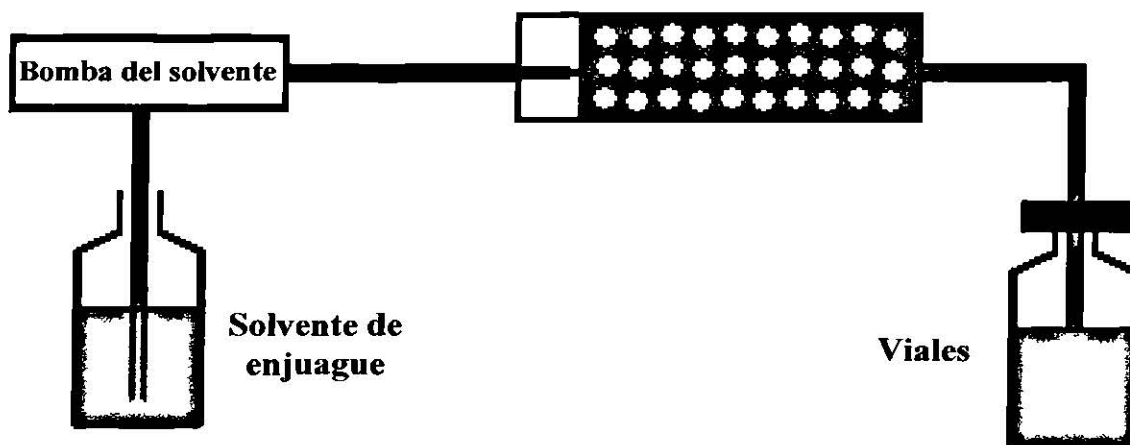


Figura 5.7 Diagrama de bloques donde se muestra en enjuague de la trampa.

La elección del solvente de enjuague, la temperatura, la velocidad de flujo y la cantidad de solvente bombeado hacia los viales son variables bajo el control del usuario.

En la figura 5.8 se presenta un esquema del aparato de extracción Hewlett–Packard modelo SFE 7680T.

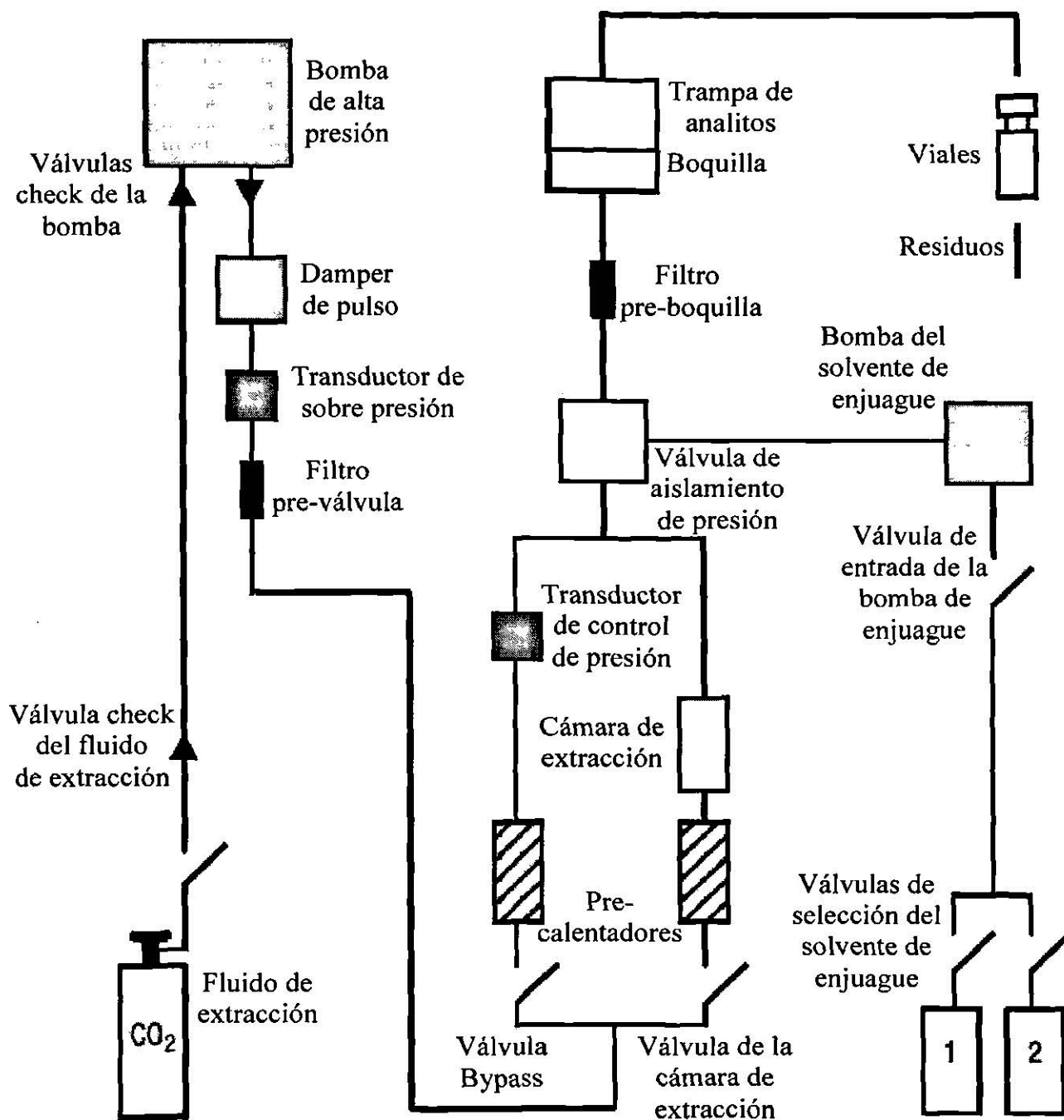


Figura 5.8 Diagrama detallado de los componentes del extractor HP SFE 7680T.

El rango de operación del aparato de muestra en la tabla 5.1:

Tabla 5.1 Rango de operación del extractor HP SFE 7680T

Fluido de extracción:	Dióxido de Carbono (CO ₂)
Velocidad de flujo de CO ₂ :	0.5 – 4.0 ml/min
Densidad CO ₂ :	0.15 – 0.99 g/ml
Temperatura de la cámara:	25 – 150 °C
Temperatura de la boquilla:	45 – 150 °C
Temperatura de la trampa:	-30 – 150 °C
Tiempo de equilibrio:	0.00 – 60.00 min
Tiempo de extracción:	0.00 – 300.00 min

Para este tipo de extracción, por las condiciones de presión supercrítica, los dedales utilizados consisten de tubos de acero inoxidable de pared gruesa con capacidad de 7 mL. Los tapones contienen una superficie biselada la cual mantiene la muestra en su lugar además de formar un sello de alta presión cuando la cámara se cierra.

En la figura 5.9 se puede observar el dedal cuando se encuentra cerrado (inciso a), las partes que componen tanto el dedal como el inyector del fluido de extracción (b) así como la representación del dedal dentro de la cámara de extracción (inciso c).

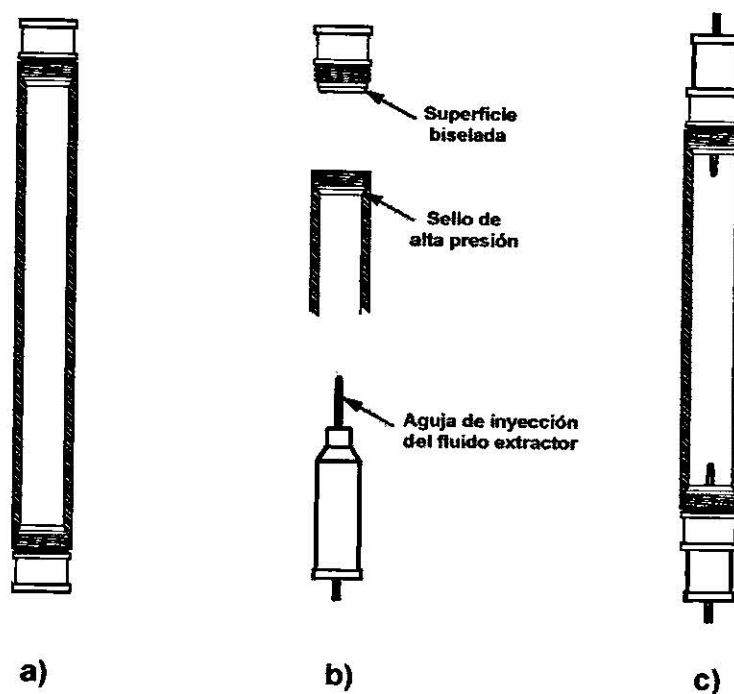


Figura 5.9 Dedal utilizado para realizar las extracciones.

El depósito de los extractos, analitos, se lleva a cabo en una trampa compuesta por ODS (cadenas de octadecil unidas a bolas de sílice de 30 a 40 μm de diámetro). Para remover los analitos de la trampa se utiliza un solvente de enjuague, en este caso agua desionizada, el cual disuelve los analitos contenidos en la trampa y los deposita en los viales, los cuales tienen un volumen máximo de 2 mL de extracto.

Para realizar el análisis de los extractos se utilizó un espectrofotómetro de ultravioleta portátil HACH modelo DR/2010. En la figura 5.10 se muestra una imagen del equipo.



Figura 5.10 Espectrofotómetro UV HACH modelo DR/2010

En la tabla 5.2 se enlistan las especificaciones del equipo.

Tabla 5.2 Especificaciones del espectrofotómetro UV

Voltaje:	110/220 V
Lámpara:	Tungsteno
Detector:	Fotodiodo de silicón
Longitud de onda:	400 – 900 nm
Precisión:	± 2 nm
Resolución:	± 1 nm
Desviación de luz:	< 1% a 400 nm

Las celdas utilizadas consisten en dos celdas de cuarzo de 10 mL para realizar el análisis de los extractos de cobre libre y 2 celdas de 25 mL para el análisis de cobre acomplejado. El rango de concentración permitido para realizar el análisis y lectura de los extractos se encuentra entre 0 y 5.0 mg/L de Cu. La longitud de onda utilizada es de 560 nm.

5.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras consisten de arenas de sílice, SiO_2 , impregnadas con una solución acuosa de sulfato de cobre. Esta concentración se determinó utilizando el espectrofotómetro portátil y representa la cantidad de cobre libre contenida en la solución.

Las muestras se prepararon tomando 1 gramo de arena de sílice y se le agregaron 2.2 mL de la solución de cobre. Por lo tanto:

$$x \text{ mg de Cu} = (C_{\text{ppm}})(L_{\text{solución}})$$

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{mg Cu}}{\text{mg de SiO}_2 + \text{mg de Cu}} \times 10^6$$

$$C_{\text{ppm}} = 203.46 \text{ ppm Cu}$$

De esta forma la concentración de cobre contenida en 1 gramo de sílice es aproximadamente 203.46 ppm. Esta muestra se llevará a secar por dos horas para que de esta forma se proceda a iniciar la extracción de cobre. Se tomaron 0.1 g de la muestra de sílice impregnada con Cu para realizar la extracción del metal.

5.4 METODOLOGIA

Se coloca la muestra en los dedales de extracción y se cierran cuidadosamente para así poder evitar cualquier tipo de fuga. Ya que está correctamente cerrado el dedal se coloca el mismo en la posición 1 en el carrusel de dedales, se dan de alta las condiciones a las cuales se llevará a cabo la extracción.

Ya que se han definido las condiciones de la extracción, se procede a dar de alta la secuencia para el dedal 1. El dedal se coloca en la posición 1 del carrusel de dedales, ver figura 6.1, donde es llevado a la cámara de extracción para que de esta forma los sellos de alta presión se ubiquen en ambos extremos del dedal.

En el instante en el cual el dedal se encuentra en la cámara de extracción, éste es llenado con el fluido de extracción seleccionado, en este caso CO_2 . El calentador y la

bomba de alta presión llevan al fluido y a la cámara a las condiciones de temperatura y densidad de CO₂ especificadas en el método de extracción.

Cuando las condiciones de extracción son alcanzadas comienza un tiempo para equilibrar el sistema (extracción estática). Durante este periodo la muestra es humedecida por el fluido de extracción.

Cuando el tiempo de equilibrio termina, las válvulas internas cambian para bombear así el fluido de extracción a través de la muestra a la velocidad de flujo y por el tiempo de extracción especificados en el método de extracción. El fluido de extracción transporta todo el material disuelto, analito, que ha sido extraído de la muestra hacia la boquilla y la trampa donde es depositado.

El fluido de extracción se expande y vaporiza cuando pasa a través de la boquilla, la cual es una variable dinámicamente limitada. Los analitos son depositados sobre un recipiente en la trampa. Las temperaturas tanto en la trampa como en la boquilla se pueden modificar de manera independiente.

Ya habiendo sido depositado el analito, se utiliza un solvente para enjuagar la trampa y así arrastrar todo el material depositado en la misma. Dicho material se coloca en viales y corresponde a los extractos, los cuales serán analizados mediante otra técnica.

El análisis de los extractos se llevó a cabo en un espectrofotómetro portátil HACH modelo DR/2010. El sistema óptico se muestra en la figura 5.11.

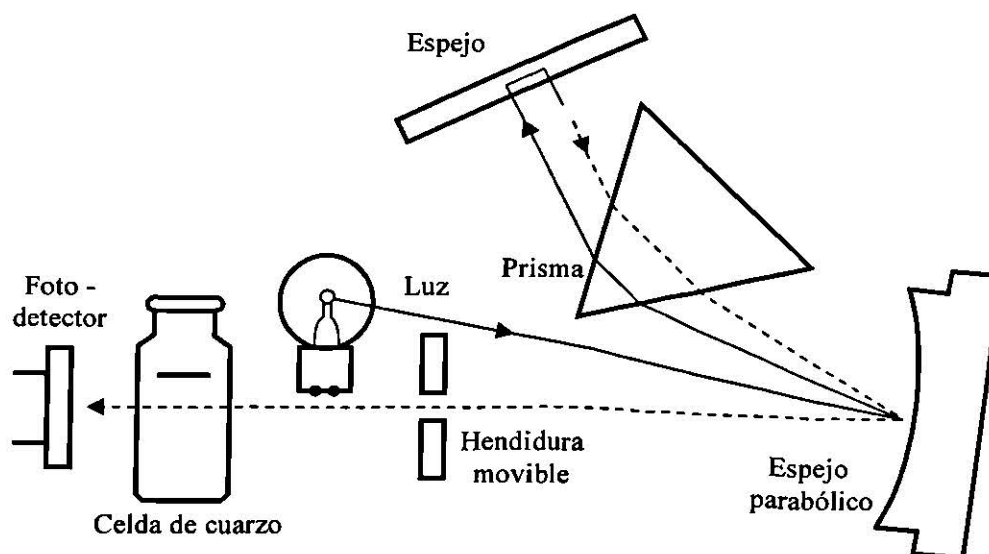


Figura 5.11 Sistema óptico del espectrofotómetro UV DR/2100

Luz proveniente de un bulbo de tungsteno es reflejado sobre un espejo parabólico y dispersado mediante un doble traspaso a través de un prisma de alta dispersión. La longitud de onda seleccionada es proyectada sobre una hendidura movable, asegurando un ancho de banda espectral más uniforme.

Se utilizan celdas de cuarzo y un reactivo para cobre. El reactivo de cobre contiene bicinconinato. El bicinconinato reacciona con el cobre (Cu^{1+}) para producir un complejo color púrpura. La intensidad del color púrpura varía dependiendo de la concentración de cobre contenida en la muestra. La reacción se muestra en la figura 5.12.

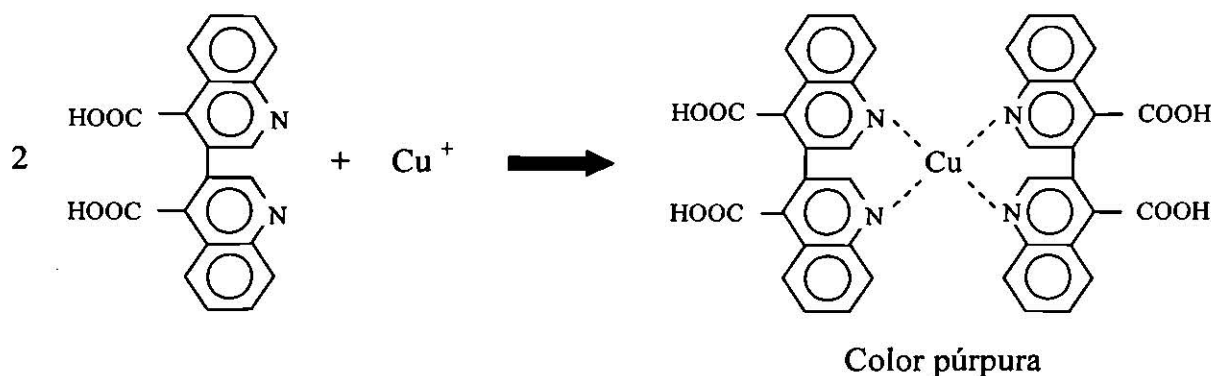


Figura 5.12 Reacción de Cu con ácido bicinconínico

El bicinconinato no reacciona directamente con el cobre II. La determinación de cobre II comienza reduciendo el cobre de Cu^{2+} a Cu^{1+} . Esto permite la evaluación y determinación de diferentes formas presentes de cobre libre disuelto en los extractos.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la extracción del ion metálico Cu^{2+} en CO_2 supercrítico y el efecto de la extracción mediante la adición de metanol como agente modificador en el flujo de CO_2 .

El ligando EDTA (ácido etilendiamino tetra-acético) se utilizó para estudiar la solubilidad de un complejo metal–quelato en la extracción del metal con CO_2 SC.

6.2 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN

La primera parte de los experimentos fue llevada a cabo para establecer la influencia de la densidad del CO_2 SC sobre la extracción de cobre a una temperatura dada. Esto se logra incrementando la presión. La tabla 6.1 muestra las condiciones de extracción utilizando CO_2 SC y CO_2 SC modificado con un 5 % en volumen de metanol.

Tabla 6.1 Condiciones de extracción

	CO_2	CO_2 + metanol
Temperatura de la cámara (°C)	40	40
Velocidad de flujo (ml/min.)	1	1
Tiempo de equilibrio (min.)	2	2
Tiempo de extracción (min.)	5	5
Temperatura de la boquilla (°C)	45	70
Temperatura de la trampa (°C)	40	75

Para disolver el modificador dentro de la fase supercrítica, el dióxido de carbono fue mezclado en la línea de suministro con el metanol antes de entrar a la cámara de extracción. La temperatura de la boquilla y de la trampa tiene que ser regulada para que no quede

ningún residuo impregnado en los extractos. Debido a esto, ambas temperaturas tienen que estar por arriba del punto de ebullición del fluido de extracción. Para el caso de CO₂ SC modificado con metanol, la temperatura debe ser mayor al punto de ebullición del metanol.

Las concentraciones de Cu determinadas en los extractos son presentadas en forma de porcentaje de extracción. El porcentaje de extracción fue definido como:

$$\% \text{ Extracción} = \frac{\text{Cu en extracto}}{\text{Cu inicial en la muestra}} \times 100$$

Los resultados promedio obtenidos se muestran en forma tabulada en la tabla 6.2 y en forma gráfica en la figura 6.2.

Tabla 6.2 Porcentajes de extracción de Cu en CO₂ SC

Presión (bar)	ρ (g/ml)	CO ₂	CO ₂ + metanol
76	0.25	0.988	1.77
91	0.5	3.841	4.43
114	0.7	1.623	3.54
134	0.75	1.247	2.66

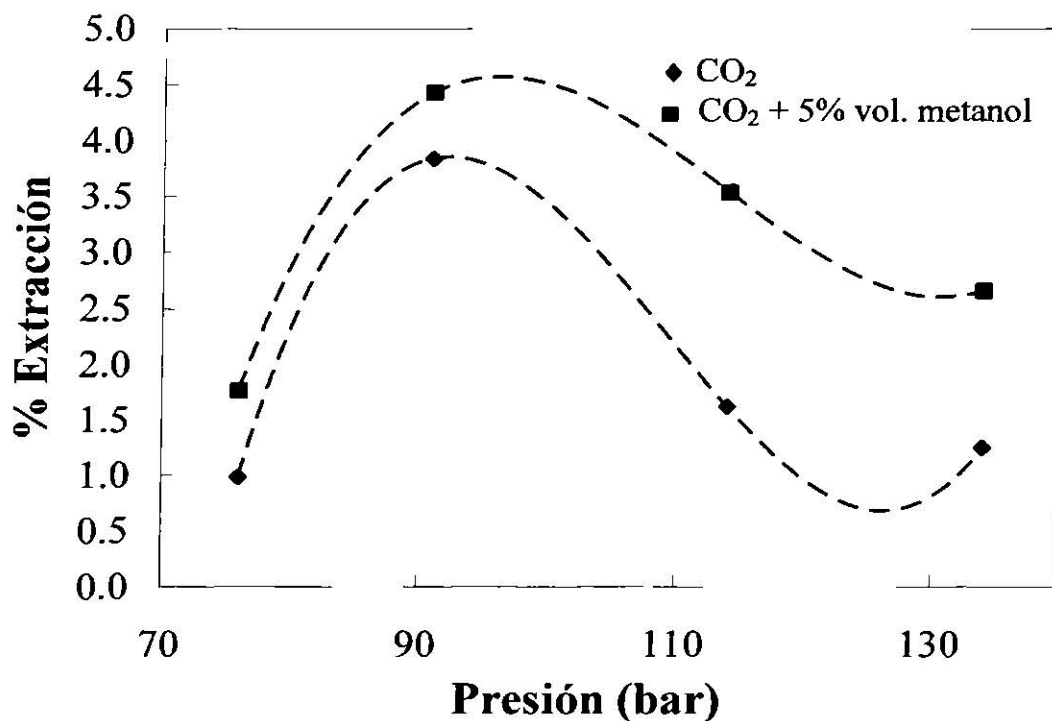


Figura 6.2 Efecto de la presión en la extracción de Cu.

En la figura 6.2 se puede observar que aumentando la presión se obtiene un máximo a 90 bar siendo el porcentaje de extracción de aproximadamente 3.5 %, a presiones mayores de 100 bar el porcentaje de extracción es apenas de 1.6 %. Los bajos porcentajes de extracción de Cu se deben a la naturaleza no polar del CO₂ y de su poca eficiencia de solubilizar los iones metálicos en la fase supercrítica, así como a los requerimientos para neutralizar las cargas de los iones metálicos y las débiles interacciones del soluto como el solvente. Por lo tanto, en el rango de densidades utilizadas, el CO₂ SC no presente una fuerza de solvente grande. Para aumentar la fuerza del CO₂ SC como solvente se adicionó metanol a la corriente de suministro.

La adición de metanol a un 5% en volumen se observa en la misma figura 6.2. La extracción de Cu con CO₂ SC y metanol como agente modificador aumenta comparada con solo utilizar CO₂ SC. Esto es debido a que la fuerza del solvente, densidad o polaridad, se ven modificadas con la presencia del metanol.

Aunque la solución contiene un pequeño porcentaje de metanol ésta no es en su totalidad supercrítica, pero ahora combina la fuerza de solvente del CO₂ SC en conjunto con la naturaleza polar del metanol. Esto se observa en la figura 6.2 donde la ganancia de la extracción utilizando metanol es mayor a presiones superiores de 110 bar, comparada con la curva de CO₂ SC solo.

6.3 MODELAMIENTO DE LA SOLUBILIDAD

La relación termodinámica aplicable para describir el equilibrio de una fracción mol de un soluto disuelto en un gas a alta presión está dada por la ecuación 4.4. La ecuación 4.4 puede ser escrita de una forma más sencilla realizando las siguientes simplificaciones:

- a) La solubilidad del fluido supercrítico en la fase sólida es despreciable.
- b) Debido a que la presión de vapor del sólido es baja, el coeficiente de fugacidad del vapor saturado es igual a 1.
- c) El volumen molar del sólido es independiente de la presión.

La relación resultante es la siguiente:

$$y_2 = \frac{P_2^s}{P\phi_2} \exp\left(\frac{v_2^s(P - P_2^s)}{RT}\right) \quad (6.1)$$

El valor de ϕ_2 se puede determinar mediante una ecuación de estado. En este trabajo, para predecir el coeficiente de fugacidad del componente 2, se utiliza la ecuación de estado (EDE) de Peng-Robinson (PR) con las reglas de mezclado de van der Waals. Las expresiones están dadas por las ecuaciones 3.48, 3.49 y 3.58.

La ecuación original de PR incorpora los principios de la teoría de los estados correspondientes para determinar tanto el parámetro de atracción, a , como el de volumen, b . Esto representa un problema en el modelamiento de los complejos metálicos, debido a que las propiedades críticas, necesarias para calcular a y b , no pueden ser medidas por que los compuestos usualmente se degradan a temperaturas cercanas al punto normal de

ebullición. Debido a esto, los parámetros de componente puro son estimados para reducir el número de incógnitas en este trabajo.

6.3.1 Predicción de parámetros de componente puro

Los parámetros de componente puro fueron estimados a partir de la molécula de EDTA. La figura 6.3 muestra un esquema de la molécula utilizada para realizar los cálculos.

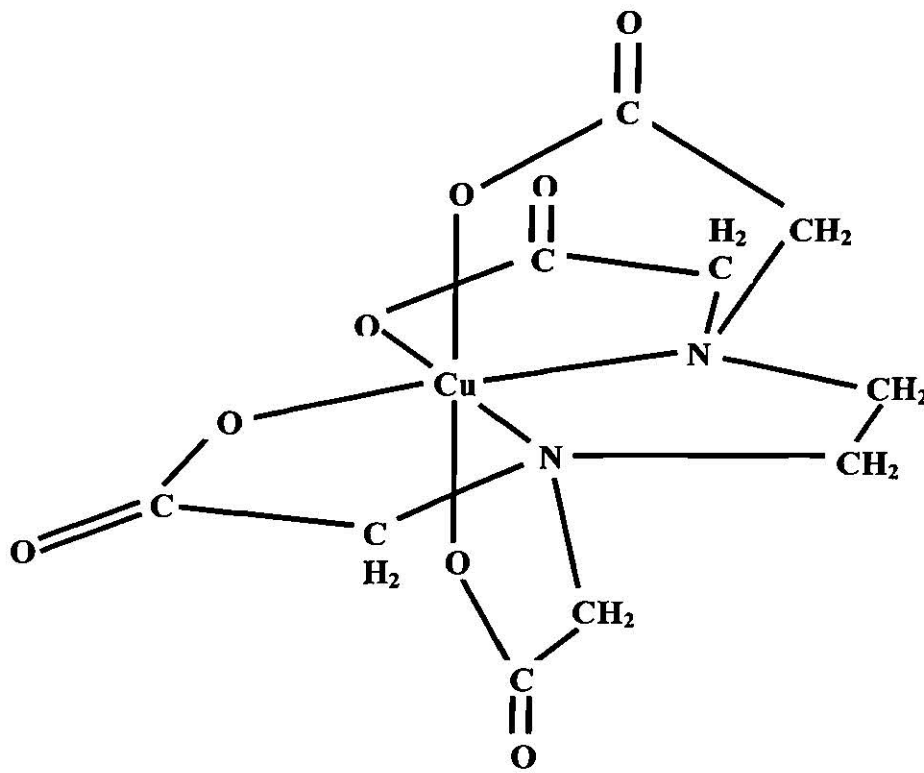


Figura 6.3 Estructura utilizada para realizar la estimación de parámetros.

Los resultados obtenidos a partir de la estimación de parámetros de componente puro se muestran a continuación:

Punto de ebullición

El punto normal de ebullición T_b se puede conocer, cuando no es así, se puede estimar mediante la ecuación de Meissner, ecuación 4.8.

$$T_b = \frac{637[R_D]^{1.47} + B}{[P]} \quad (4.8)$$

De la tabla 4.5 a 4.7 se obtiene:

$$[P] \approx \Sigma \Delta_{(\text{Contribuciones})} - (19) \text{ (número de enlaces)}$$

$$[P] \approx 10(\text{C}) + 12(\text{H}) + 8(\text{O}) + 2(\text{N}) - 19(35)$$

$$[P] \approx 480.8$$

$$[R_D] = \Sigma \Delta_{(\text{Contribuciones})}$$

$$[R_D] = 4(=\text{C}) + 8(\text{O}) + 6(-\text{CH}_2-) + 2(>\text{N}-)$$

$$[R_D] = 58.008$$

$$B = 28,000$$

$$T_b = \frac{637[R_D]^{1.47} + B}{[P]}$$

$$T_b = 576.44 \text{ K}$$

Propiedades críticas

La presión y temperatura crítica representan dos de las constantes de componente puro más utilizadas. En caso que no se encuentren datos disponibles en literatura se pueden estimar utilizando el método de Ambrose, ecuaciones 4.9 y 4.10.

$$T_c = T_b \left[1 + (1.242 + \Sigma \Delta_T)^{-1} \right] \quad (4.9)$$

$$P_c = M(0.339 + \Sigma \Delta_p)^{-2} \quad (4.10)$$

Calculando a partir de la tabla 4.8

$$\Sigma \Delta_T = 4(-\text{COO}-) + 6(-\text{CH}_2-) + 2(-\text{N}<)$$

$$\Sigma \Delta_T = 2.036$$

$$\Sigma \Delta_p = 4(-\text{COO}-) + 6(-\text{CH}_2-) + 2(-\text{N}<)$$

$$\Sigma \Delta_p = 3.312$$

$$T_c = T_b \left[1 + (1.242 + \Sigma \Delta_T)^{-1} \right]$$

$$P_c = M(0.339 + \Sigma \Delta_p)^{-2}$$

$$T_c = 752.31 \text{ K}$$

$$P_c = 26.37 \text{ bar}$$

Presión de vapor

Si se conoce el punto normal de ebullición y la temperatura y presión crítica, la presión de vapor se puede predecir mediante la correlación analítica de Riedel.

$$\log\left(\frac{P_c}{P_v}\right) = 0.118B - 7 \log T_r + (\alpha_c - 7)(0.0364B - \log T_r) \quad (4.5)$$

$$B = \frac{36}{T_r} - 35 - (T_r)^6 + 42 \ln T_r \quad (4.6)$$

$$\alpha_c = 0.9076 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) \quad (4.7)$$

Los valores de T_b , T_c y P_c calculados se utilizaron para obtener la presión de vapor reducida a una temperatura reducida de 0.7 mediante las ecuaciones 4.5 a 4.7. Los resultados se presentan a continuación:

$$\alpha_c = 10.6012$$

$$B = 1.3306$$

$$P_{vr} = 0.010634$$

Factor acéntrico

El valor de ω se puede calcular a partir de su definición, ecuación 4.12.

$$\omega \equiv -1.0 - \log P_r^{sat} |_{T_r=0.7} \quad (4.12)$$

$$\omega = 0.9733$$

6.4 DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL COMPLEJO METÁLICO

La solubilidad de la fracción mol del complejo metálico Cu(EDTA) se obtuvo experimentalmente a partir de la concentración de los extractos, el volumen de los dedales (7ml) y la densidad del CO₂ SC en los diferentes puntos. Debido a que la solubilidad del complejo Cu(EDTA) fue baja, la densidad de la mezcla se tomó como la densidad del CO₂ SC puro.

Los resultados promedio obtenidos se muestran en forma tabulada en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Solubilidad experimental de Cu(EDTA) en CO₂ SC

Presión (bar)	ρ (g/ml)	y_2
76	0.25	2.30E-08
91	0.5	2.35E-08
114	0.7	2.37E-08
134	0.75	2.93E-08

Para realizar la modelación de la solubilidad del complejo metálico Cu(EDTA) en CO₂ SC se utilizó una rutina de optimización en MATLAB. La función objetivo a minimizar es la desviación promedio absoluta entre las fracciones experimentales y las fracciones predichas mediante el ajuste del modelo.

$$funerr = \frac{1}{n} \sum_i^n ABS \left(\frac{y_{2,i}^{exp} - y_{2,i}^{pred}}{y_{2,i}^{exp}} \times 100 \right) \quad (6.2)$$

La figura 6.4 presenta un esquema de la simulación y la tabla 6.4 muestra la codificación en MATLAB del programa.

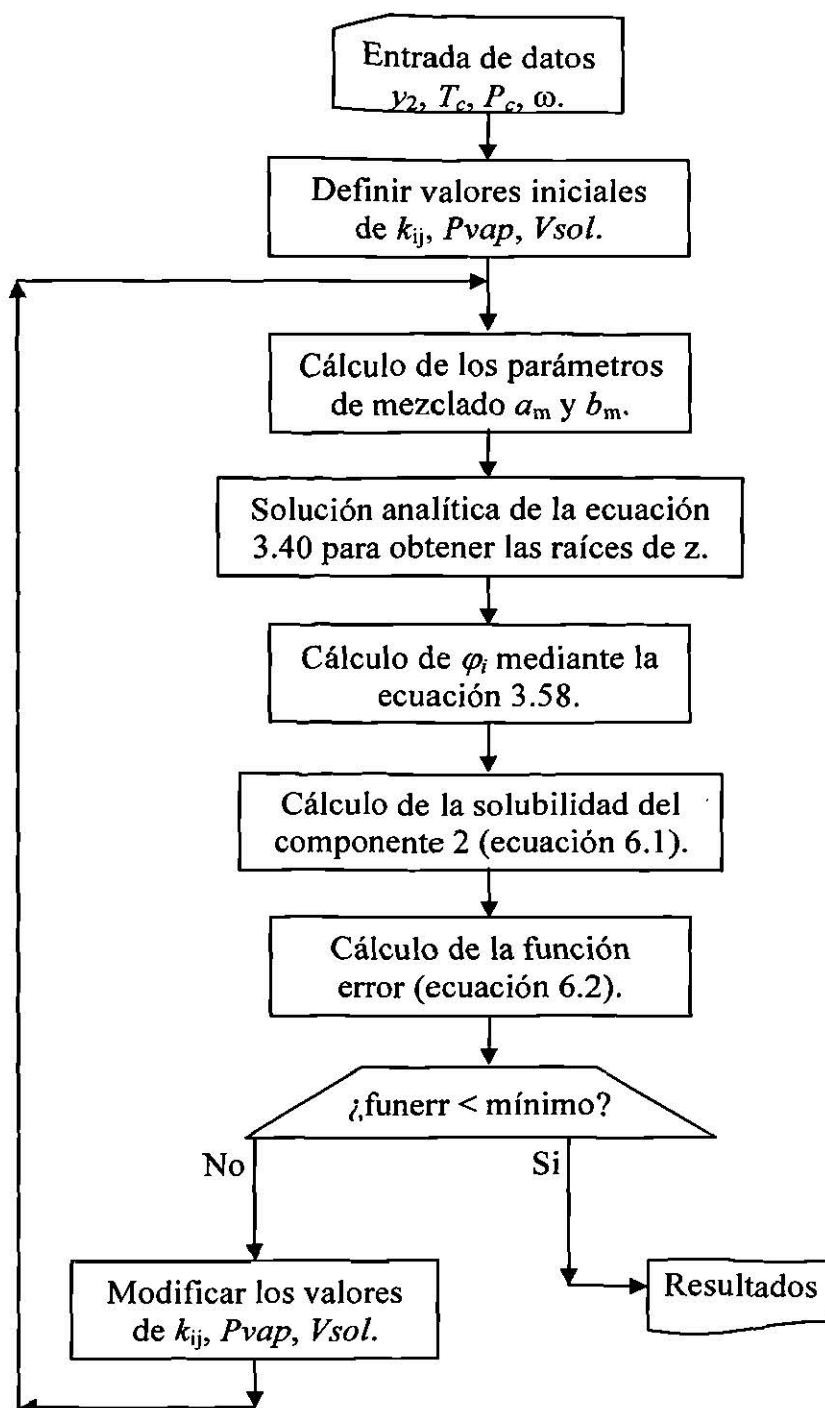


Figura 6.4 Algoritmo para calcular la solubilidad de un sólido en CO₂ SC.

Tabla 6.4 Codificación de la modelación de la solubilidad del complejo Cu(EDTA)

```

clc
clear all

global y2 y1 P2 T Tc Pc w Vsol R y2calc Poynting Pvpap err1

Tc(1)=304.13;Tc(2)=752.31; % K
Pc(1)=73.77;Pc(2)=26.37; % bar
w(1)=0.225;w(2)=0.9733;
R=83.14; % (bar-cm^3)/(mol-K)

y2=[2.3E-8 2.35E-8 2.37E-8 2.93E-8];
y1=1-y2;

T=313.15; % K

P2=[77 91 100 114];

K12(1)=0.669;
K12(2)=6.5E-9;
K12(3)=800;

[k12]=fminsearch('funerr4',K12);

fprintf(' Experimental Calculado \n')
for i=1:length(y2)
fprintf(' %6.4e',y2(i))
fprintf(' %6.4e \n',y2calc(i))
end

fprintf('\n k12 = %6.4f,k12)
fprintf('\n %% Error = %3.2f,err1)

plot(P2,y2,'k.',P2,y2calc,':');

axis([70 120 1e-8 5e-8]);
xlabel('Presion (bar)');
ylabel('Fraccion mol');
legend('Experimental','Ajuste')

```

```

function err1=funerr4(K12)

global y2 y1 P2 T Tc Pc w Vsol R y2calc Poynting Pvpap err1

k12=K12(1);
Pvap=K12(2);
Vsol=K12(3);

Tr=T./(Tc);

N=2;

% Calculo de propiedades de mezclado
am=0;
bm=0;

for i=1:N
fw(i)=(0.37464+1.54226*w(i)-0.26992*(w(i)^2));
a(i)=(0.45724*(R^2)*(Tc(i)^2)/Pc(i))*(1+fw(i)*(1-(Tr(i)^(1/2))))^2;
b(i)=0.0778*R*Tc(i)/Pc(i);
end

bm=y1*b(1)+y2*b(2);

a12=((a(1)*a(2))^(1/2))*(1-k12);

am=(y1.^2)*a(1)+2*(y1.*y2)*a12+(y2.^2)*a(2);

% Calculo de coeficientes para resolver una ecuacion cubica [(Z^3)+a1(Z^2)+a2(Z)+a3=0]
A=(am.*P2)/((R^2)*(T^2));
B=(bm.*P2)/(R*T);

a1=-(1+B-2*B);
a2=A-(B.^2)-(2*B)-2*(B.^2);
a3=-(A.*B)+(B.^2)+(B.^3);

% Rutina que permite resolver una ecuacion cubica
for i=1:length(y2)
z(i)=cubica(a1(i),a2(i),a3(i));
end

vol=z*R*T./P2;

```

```

% Calculo de los terminos de la ecuacion de fugacidad (Peng - Robinson)
ter1=(b(2)./bm).*(z-1)-log(z-B);
ter2=(y1*a12)+(y2*a(2));

logphi=ter1-(A./(sqrt(2)*2.*B)).*((2*ter2./am)-(b(2)./bm)).*log((z+2.414*B)/(z-
0.414*B));

phi=exp(logphi);

Poynting=exp((Vsol*(P2-Pvap))/(R*T));

y2calc=(Pvap*Poynting)/(phi.*P2);

err1=(sum(abs(100*(y2-y2calc)./y2)))/4;

function [z]=cubica(a1,a2,a3)

Q=(3*a2-a1^2)/9;
R=((9*a1*a2)-27*a3-2*(a1^3))/54;

D=(Q^3)+(R^2);

if (D>0) % 1 Raiz Real(raiz de interes)
    s=(R+(D^(1/2)));
    t=(R-(D^(1/2)));
    if (s<0)
        S=-(-s)^(1/3);
    end
    if (t<0)
        T=-(-t)^(1/3);
    end
    if (s>=0)
        S=(s)^(1/3);
    end
    if (t>=0)
        T=(t)^(1/3);
    end

    x(1)=S+T-(a1/3);
    x(2)=0;
    x(3)=0;
end
z=x(1);

```

Los resultados obtenidos de la simulación se muestran en forma tabulada en la tabla 6.4 y de manera gráfica en la figura 6.5.

Tabla 6.4 Porcentajes de extracción de Cu en CO₂ SC

Presión (bar)	ρ (g/ml)	y_2 experimental	y_2 calculado
76	0.25	2.30E-08	2.30E-08
91	0.5	2.35E-08	2.39E-08
114	0.7	2.37E-08	2.24E-08
134	0.75	2.93E-08	2.93E-08

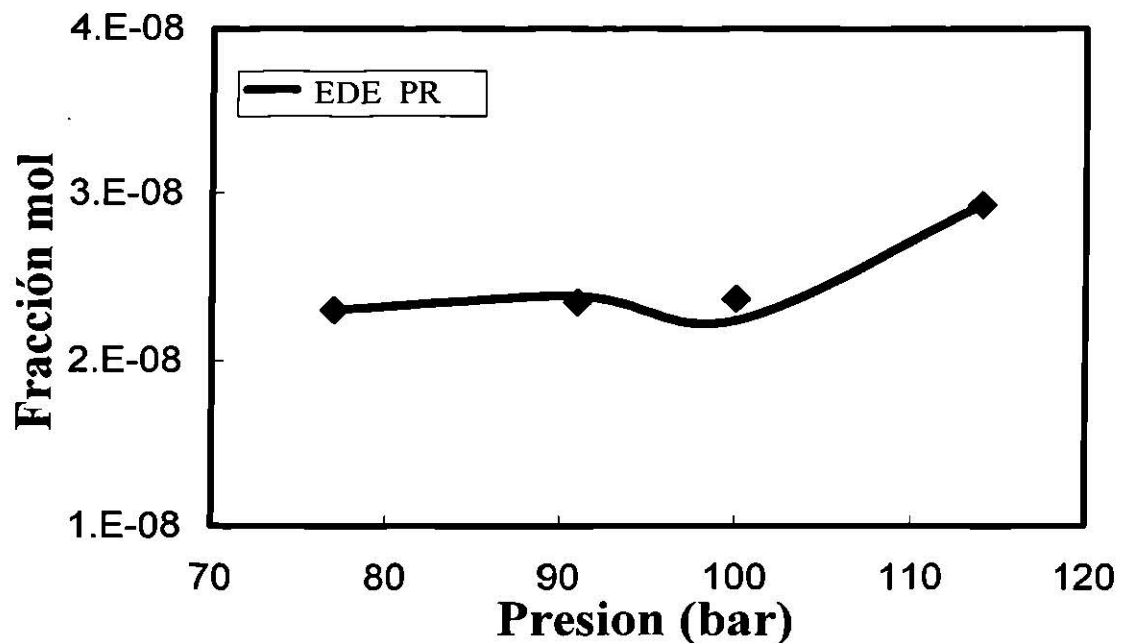


Figura 6.5 Solubilidad experimental de Cu(EDTA) en CO₂ SC.

Los resultados obtenidos predicen bien los valores experimentales. El error obtenido mediante la ecuación 6.2 es del 1.75 %. El máximo de solubilidad tiene lugar a altas densidades cuando las fuerzas repulsivas entre el dióxido de carbono y el complejo Cu(EDTA) se hacen importantes; a medida que la densidad (o presión) aumenta, se expulsa más Cu(EDTA) de la disolución gaseosa.

Los parámetros utilizados y los resultados obtenidos mediante el ajuste se presentan en la tabla 6.5.

Tabla 6.5 Parámetros de componente puro

Componente	CO2	Cu(EDTA)
T_b (K)		576.44 ⁺
T_c (K)	304.13	752.31 ⁺
P_c (bar)	73.78	26.37 ⁺
P_{vr} ($T_r=0.7$) (atm)		0.010634 ⁺
ω	0.225	0.9733
V_{sol} (cm ³ /mol)		1712.52 [*]
P_{vap} (bar)		6.61E-9 [*]
k_{12}		0.6772 [*]

[+] parámetro estimado, [*] parámetro simulado

El uso de un solo parámetro de interacción binaria entre el Cu(EDTA) y CO₂ produce una buena correlación de los datos experimentales.

Diferentes trabajos han utilizado la EOS de PR para predecir datos de solubilidad. Roggeman et al. han estimado las propiedades críticas (T_c , P_c) mediante el método de contribución de grupos propuesto por Joback para la solubilidad de un complejo de fierro en CO₂ SC [21]. Cross et al. para la solubilidad del complejo cobre-quelato en CO₂ SC utilizaron las propiedades críticas y el coeficiente de interacción binaria (k_{ij}) como parámetros de ajuste para simular los datos experimentales de solubilidad [22].

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Una nueva medida para remover metales pesados de muestras contaminadas ha sido presentada en este trabajo. El uso de fluidos supercríticos no se compara con la extracción convencional que utiliza solventes comunes en la extracción de metales pesados, ya que el CO₂ escapa a la atmósfera a temperatura ambiente cuando se desecha.

De esta forma se muestra que la extracción mediante fluidos supercríticos es una alternativa prometedora, ya que no genera ningún residuo. Se demostró a través de la extracción de Cu⁺² que la naturaleza no polar del CO₂ no permite la solubilidad de los iones metálicos, tales como el Cu⁺².

La adición de un 5% en volumen de metanol produce una solubilidad de Cu mayor a una presión dada, incrementándose por un factor cercano a 2. Esto nos ayuda a observar que la presencia de un compuesto orgánico, ya sea como co-contaminante así como introducido en la muestra en forma de un agente modificador, puede reducir el costo de la extracción de metales contaminantes utilizando fluidos supercríticos.

El complejo Cu(EDTA) muestra una modesta solubilidad en CO₂ supercrítico observando que conforme la presión aumenta, la solubilidad de este complejo aumenta mostrando una tendencia casi lineal.

Los resultados del modelamiento de la solubilidad del complejo Cu(EDTA) utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson con las reglas de mezclado de van der Waals y el parámetro de interacción binaria muestran un buen ajuste de los datos experimentales. La estimación de parámetros mediante contribución de grupos funcionales para predecir todos los parámetros no disponibles en literatura presenta un buen comportamiento al realizar el ajuste de datos experimentales.

Los valores de k_{ij} son empíricos, y su objetivo es el de ayudar a compensar la deficiencia presentada en la teoría de los estados correspondientes. Si no utilizamos los parámetros de interacción binaria, las reglas de mezclado utilizadas no pueden reflejar realmente las propiedades de mezclado. El valor obtenido de k_{ij} mediante el ajuste de datos experimentales fue de 0.6772.

Es mejor utilizar datos experimentales y ajustarlos, que a partir de un estado pseudocrítico (calculando T_{cm} , P_{cm} y V_{cm}), estimar las propiedades de mezclado para después predecir el comportamiento de la solubilidad de un sólido en un gas a alta presión.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Lo, T. C.; Baird, M. H. I.; Hansen, C. Handbook of Solvent Extraction; Wiley Interscience: New York, p 636,1983.
- 2.- Ritcey, G. M.; Ashbrook, A. W. Solvent Extraction; Elsevier: Amsterdam, Part I, 1984.
- 3.- Wai, C. M.; Wang, S. F. Supercritical Fluid Extraction: Metal as Complexes. *J. Chromatogr. A*, 785, 369, 1997.
- 4.- Kersch, C.; van Roosmalen, J. E.; Woerlee, G. F.; Witkamp, G. J.; Extraction of Heavy Metals from Fly Ash and Sand with Ligands and Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4670 – 4672, 2000.
- 5.- Vitzthum. O.; Hubert, P., German Patent 2357 590, 1975.
- 6.- Laintz, K. E.; Wai, C. M. ; Yonker, C. R.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* 1992, 64, 2875 – 2878.
- 7.- Wang, J.; Marshall, W. D.; *Anal. Chem.* 1994, 66, 1658 – 1663.
- 8.- Murphy, J. M.; Erkey, C. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 1674 – 1679.
- 9.- Prauznitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E.; Termodinámica molecular de los equilibrios de fases, 3^a ed., McGraw-Hill, 2000.
- 10.- Smith, J. M.; van Ness, H. C.; Abbott, M. M.; Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 6^a ed., McGraw-Hill, México, 2000.
- 11.- Gibbs, J., The Scientific Papers of J. William Gibbs, Vol. I, p. 55 – 100, Dover Publications
- 12.- Valderrama, J. O.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1603 – 1618, 2003.
- 13.- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E.; “The Properties of Gases and Liquids”, 4th ed.; McGraw-Hill, New York, 1987.
- 14.- Martin, J. J.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18, 81 – 97, 1979.
- 15.- van der Waals, J. D., On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Ph.D. Dissertation, Universiteit Leiden, Leiden, The Netherlands, 1873.
- 16.- Peng, D. Y.; Robinson, D. B., A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59, 1976
- 17.- Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.*, 7, 583, 1939.

- 18.- Chang, T.; Rousseau, R. W.; Ferrell, J. K.; *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 22, 462, 1983.
- 19.- Leland, T. W., Jr., Chappellear, P. S.; *Ind. Eng. Chem.*, 60(7), 15, 1968.
- 20.- Kurnik, R. T.; Holla, S. J.; Reid R. C.; Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene. *J. Chem. Eng. Data*, 26, 47 – 51, 1981.
- 21.- Roggeman, E. J.; Scurto, A. M.; Brennecke, J. F. Spectroscopy, Solubility, and Modeling of Cosolvent Effects on Metal Chelate Complexes in Supercritical Carbon Dioxide Solutions., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 980 – 989, 2001.
- 22.- Cross, W. C.; Akgerman, A.; Erkey, C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1765 – 1770, 1996.
- 23.- Cabañas, A; Pando, C; Menduïña, C; Renuncio, J. A. R.; *J. Supercritical Fluids*, 10, 75 – 86, 1997.
- 24.- Sakaki, K.; *J. Chem. Eng. Data*, 37, 249, 1992.
- 25.- Cui, H. Wang, T.; Shen, Z.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3659 – 3663, 2001.
- 26.- Howthorne, S. B; Krieger, M. S.; Miller, D. J.; *Anal. Chem.*, 61, 736 – 740, 1989.
- 27.- Richards, S.; Pedersen, B.; Silverton, J. V.; Hoard, J. L. *Inorg. Chem.*, 3, 27, 1964.
- 28.- Zubkowski, J. D.; Pery, D. L.; Valente, E. J.; Lott, S. *Inorg. Chem.*, 34, 6409, 1995; 35, 644, 1996.
- 29.- Reilley C. N.; Schmidt, R. W. *Anal. Chem.*, 30, 947, 1958.
- 30.- Perry, R. H.; Green D.; Perry's Chemical Engineers Handbook, 5th Edition. McGraw-Hill, New York.
- 31.- Meissner, *Chem. Eng. Progr.*, 45, 151, 1949.
- 32.- Pitzer , K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3427, 1955.

