



**UNIVERSIDAD DE BURGOS**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA**  
**Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS**  
**ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE ÁCIDO VALÉRICO Y  
 $\alpha$ -FENILGLICINA DE DISOLUCIONES ACUOSAS  
POR EXTRACCIÓN REACTIVA  
CON EXTRACTANTE LIBRE Y SOPORTADO**

**TESIS DOCTORAL**

**MARÍA OLGA RUIZ PÉREZ**

Julio 2000



ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE ÁCIDO VALÉRICO Y  
 $\alpha$ -FENILGLICINA DE DISOLUCIONES ACUOSAS  
POR EXTRACCIÓN REACTIVA  
CON EXTRACTANTE LIBRE Y SOPORTADO

Memoria que para optar al grado de Doctor en  
Ciencias Químicas presenta la licenciada MARÍA  
OLGA RUIZ PÉREZ

**Burgos, Julio 2000**





**UNIVERSIDAD DE BURGOS**  
FACULTAD DE CIENCIAS  
SECRETARIA

---

La presente Tesis Doctoral queda registrada en el folio nº \_\_\_\_\_ del correspondiente Libro de Registros, con el nº \_\_\_\_\_.

Burgos, a            de            del 2000

El Encargado del Registro





## UNIVERSIDAD DE BURGOS

FACULTAD DE CIENCIAS

*DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS  
ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA*

DRA. ISABEL ESCUDERO BARBERO,  
PROFESORA TITULAR DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA  
UNIVERSIDAD DE BURGOS

DR. JOSE LUIS CABEZAS JUAN,  
PROFESOR TITULAR DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA  
UNIVERSIDAD DE BURGOS

CERTIFICAN:

Que la memoria titulada «ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE ÁCIDO VALÉRICO Y  $\alpha$ -FENILGLICINA DE DISOLUCIONES ACUOSAS POR EXTRACCIÓN REACTIVA CON EXTRACTANTE LIBRE Y SOPORTADO», que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas presenta Dña. MARÍA OLGA RUIZ PÉREZ, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos (Área de Ingeniería Química) de la Universidad de Burgos.

Burgos a 11 de Mayo del 2000

Fdo. José Luis Cabezas Juan

Fdo. Isabel Escudero Barbero





UNIVERSIDAD DE BURGOS  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA  
Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS  
*ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA*

D. MANUEL PÉREZ MATEOS, CATEDRÁTICO Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

CERTIFICA:

Que la memoria titulada «ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE ÁCIDO VALÉRICO Y  $\alpha$ -FENILGLICINA DE DISOLUCIONES ACUOSAS POR EXTRACCIÓN REACTIVA CON EXTRACTANTE LIBRE Y SOPORTADO», que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas presenta Dña. MARÍA OLGA RUIZ PÉREZ, ha sido realizada en el Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos (Área de Ingeniería Química) de la Universidad de Burgos, bajo la dirección de los doctores Isabel Escudero Barbero y José Luis Cabezas Juan.

El consejo de Departamento, reunido el 5 Mayo del 2000, ha considerado que la Memoria reúne los requisitos exigidos por la legislación vigente.

Burgos a 11 de Mayo del 2000

Fdo. Manuel Pérez Mateos

Director del Departamento



A mi familia

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Luis Cabezas Juan director de ésta Tesis Doctoral por su constante seguimiento a lo largo del trabajo, por sus enseñanzas en Ingeniería Química y por su inestimable apoyo y consejos durante el desarrollo del mismo.

A la Dra. Isabel Escudero Barbero directora de ésta Tesis Doctoral por brindarme la oportunidad de trabajar en un proyecto de alto interés científico, por las horas de trabajo en común, por su colaboración en el tratamiento numérico de los datos y por su inestimable apoyo, consejos, enseñanzas y dedicación durante el desarrollo del mismo.

Al Catedrático José Coca Prados, que ha supervisado científicamente este trabajo, por las ideas, consejos, enseñanzas y ayuda aportada durante su desarrollo.

A todos los compañeros y amigos del Área de Ingeniería Química que con su amistad y ayuda han contribuido a su finalización.

A la Universidad de Burgos y a la Junta de Castilla y León que han subvencionado este trabajo.

A Alejandro, por su colaboración en los ensayos de laboratorio y las horas de estudio compartidas, además de por su constante apoyo, estímulo y cariño.

A mi madre y hermana por la ayuda, estímulo y cariño recibido durante estos años de trabajo.

# ÍNDICE

RESUMEN	
ABSTRACT	
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>19</b>
1.1. OBJETIVOS .....	20
<b>2. ÁCIDOS ORGÁNICOS: IMPORTANCIA Y PROPIEDADES</b> .....	<b>7</b>
2.1. CONSIDERACIONES GENERALES .....	7
2.2. ÁCIDO VALÉRICO .....	11
<b>3. AMINOÁCIDOS: IMPORTANCIA Y PROPIEDADES</b> .....	<b>15</b>
3.1. CONSIDERACIONES GENERALES .....	15
3.2. $\alpha$ -FENILGLININA .....	20
<b>4. EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO</b> .....	<b>23</b>
4.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES .....	23
4.1.1. <i>Conceptos generales</i> .....	23
4.1.2. <i>Diagrama de flujo</i> .....	25
4.1.3. <i>Características del disolvente</i> .....	26
4.1.4. <i>Pérdidas de disolvente</i> .....	28
4.2. EQUILIBRIOS DE EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y AMINOÁCIDOS.....	30
4.2.1. <i>Extracción con hidrocarbonados y derivados con enlaces C=O</i> .....	31
4.2.2. <i>Extracción por formación de pares iónicos</i> .....	33
4.2.3. <i>Extracción con compuestos organofosforados</i> .....	41
4.2.4. <i>Coextracción de agua</i> .....	44
4.2.5. <i>Influencia de la temperatura</i> .....	45
4.3. PROCESOS DE REEXTRACCIÓN .....	45
4.3.1. <i>Reextracción química</i> .....	45
4.3.2. <i>Reextracción con cambio de temperatura</i> .....	47
4.3.3. <i>Reextracción con cambio de diluyente</i> .....	48
4.3.4. <i>Estudio comparativo de las distintas técnicas de reextracción</i> .....	50
4.4. PARTE EXPERIMENTAL .....	53
4.4.1. <i>Productos utilizados</i> .....	53
4.4.2. <i>Dispositivos experimentales</i> .....	54
4.4.3. <i>Procedimientos experimentales para la extracción de ácido valérico</i> .....	55
4.4.4. <i>Procedimientos experimentales para la extracción de <math>\alpha</math>-fenilglicina</i> .....	58
4.5. ÁCIDO VALÉRICO: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN .....	62
4.5.1. <i>Equilibrio de extracción</i> .....	62
4.6. $\alpha$ -FENILGLICINA: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	93
4.6.1. <i>Equilibrio de extracción</i> .....	93
4.7. CONCLUSIONES .....	132
4.7.1. <i>Ácido valérico</i> .....	132
4.7.2. <i><math>\alpha</math>-Fenilglicina</i> .....	133
4.8. BIBLIOGRAFÍA .....	135
4.9. NOMENCLATURA.....	145
<b>5. PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON RESINAS MACROPOROSAS SIN IMPREGNAR E IMPREGNADAS DE EXTRACTANTE (RIE)</b> .....	<b>147</b>
5.1. CONSIDERACIONES GENERALES DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN.....	147

5.1.1.	<i>Fuerzas de interacción:</i> .....	149
5.1.2.	<i>Características de las resinas Amberlita del tipo XAD</i> .....	152
5.2.	EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN: ISOTERMAS .....	154
5.3.	CINÉTICAS DE ADSORCIÓN .....	157
5.4.	ADSORCIÓN EN LECHO FIJO .....	165
5.5.	PARTE EXPERIMENTAL .....	169
5.5.1.	<i>Productos utilizados</i> .....	169
5.5.2.	<i>Dispositivos experimentales</i> .....	170
5.5.3.	<i>Procedimientos experimentales para la extracción de ácido valérico</i> .....	172
5.5.4.	<i>Procedimientos experimentales para la extracción de <math>\alpha</math>-fenilglicina</i> .....	176
5.6.	ÁCIDO VALÉRICO: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	234
5.6.1.	<i>Equilibrio de extracción de ácido valérico con RIE</i> .....	234
5.6.2.	<i>Cinéticas de separación de ácido valérico con RIE en baños agitados</i> .....	243
5.6.3.	<i>Extracción de ácido valérico en columnas de lecho fijo de RIE</i> .....	261
5.7.	$\alpha$ -FENILGLICINA: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	284
5.7.1.	<i>Equilibrio de extracción de <math>\alpha</math>-fenilglicina con RIE</i> .....	284
5.7.2.	<i>Cinética de separación de <math>\alpha</math>-fenilglicina con RIE en baños agitados</i> .....	301
5.7.3.	<i>Extracción de <math>\alpha</math>-fenilglicina en columnas de lecho fijo con RIE</i> .....	322
5.8.	CONCLUSIONES .....	357
5.8.1.	<i>Ácido valérico</i> .....	357
5.8.2.	<i><math>\alpha</math>-Fenilglicina</i> .....	358
5.9.	BIBLIOGRAFÍA .....	360
5.10.	NOMENCLATURA .....	365

## RESUMEN

En esta memoria, se presenta el estudio sobre la recuperación de ácido valérico y  $\alpha$ -fenilglicina a partir de disoluciones acuosas diluidas, empleando como técnica de separación la extracción reactiva con disolventes utilizando el extractante libre e inmovilizado en un sólido macroporoso, con vistas a la recuperación de ambos solutos de corrientes residuales industriales.

La extracción reactiva emplea extractantes que interaccionan selectivamente con los aminoácidos y ácidos orgánicos, mediante enlaces solvatantes fuertes, asociaciones de tipo iónico o incluso reacciones de intercambio iónico. Estos extractantes, alquilaminas y compuestos organofosforados, se caracterizan por su elevada capacidad, selectividad y su baja solubilidad en fase acuosa, que reduce las pérdidas de disolvente con las consiguientes ventajas económicas.

En la primera parte de la memoria se presentan los procesos de extracción con disolventes y se divide en dos partes, una teórica que recoge los aspectos fundamentales de la aplicación de esta técnica a la separación de ácidos carboxílicos y aminoácidos y otra experimental sobre la aplicación de esta técnica a la separación de ácido valérico y  $\alpha$ -fenilglicina de disoluciones acuosas.

Se seleccionaron como disolventes tri-n-butilfosfato (TBP) disuelto en queroseno para la separación de ácido valérico y cloruro de tri-alquilmetilamonio (Tomac) disuelto en queroseno y en tolueno para la separación de  $\alpha$ -fenilglicina.

Tras la optimización de los parámetros de operación más importantes, tales como la velocidad de agitación, tiempo de extracción, pH, temperatura y concentración de extractante en el disolvente, se procedió al estudio de los equilibrios de extracción y su modelización. Se propone un modelo de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina que combina la extracción del aminoácido y la coextracción de los iones hidroxilo presentes en el medio acuoso y un modelo de extracción de ácido valérico que combina la extracción física y la reactiva debida al TBP. Los modelos de equilibrio son modelos fenomenológicos que tratan, no sólo de ajustar los resultados experimentales, sino de explicar los mecanismos que intervienen en el proceso de extracción.

Asimismo, los estudios de reextracción química condujeron al empleo de disoluciones de hidróxido de sodio como agente reextractante de ácido valérico y de disoluciones de ácido clorhídrico como agente reextractante de  $\alpha$ -fenilglicina.

En la segunda parte de la memoria se aborda el estudio de las técnicas de extracción con resinas macroporosas impregnadas de extractante, presentándose inicialmente una parte teórica y seguidamente la parte experimental, utilizando Amberlita XAD-4 impregnada con TBP para la separación de ácido valérico y Amberlita XAD-4 impregnada con Tomac para la separación de  $\alpha$ -fenilglicina. El estudio experimental aborda secuencialmente las etapas de impregnación, equilibrio, cinéticas en tanques agitados y en lechos fijos y la etapa última de reextracción y regeneración del lecho.

Tras la determinación experimental de los equilibrios de separación de  $\alpha$ -fenilglicina y ácido valérico con resinas impregnadas de extractante, se propone, en ambos casos, un modelo de equilibrio análogo al modelo propuesto en la extracción con disolventes.

Los resultados cinéticos en baños agitados para la separación de  $\alpha$ -fenilglicina y ácido valérico con resinas impregnadas de extractante se trataron con un modelo basado en la segunda ley de Fick que considera la difusividad intrapartícula como etapa limitante del proceso de transferencia de materia.

Finalmente, se estudiaron los procesos de separación de ambos solutos en lechos fijos de resina impregnada de extractante. Se evaluó el efecto de la velocidad de la alimentación, de la concentración de soluto en la misma y de la carga de extractante en la resina. La evolución, forma y perfil de las curvas de ruptura son congruentes con los resultados de equilibrio y cinéticos evaluados anteriormente.

Las curvas de ruptura se ajustaron mediante el modelo teórico de Rosen (*Rosen J. B., 1952; Rosen J. B., 1954; Ruthvens D. M., 1984*) que considera como etapas controlantes del proceso la resistencia en la película líquida externa y la difusividad intrapartícula, siendo esta última al menos cinco ordenes de magnitud inferior y por tanto la más limitante del proceso.

La regeneración del lecho se realizó con ciclos sucesivos de vaciado de líquido, reextracción y lavado. Se sugiere un proceso químico análogo al de reextracción líquido-líquido, que emplea disoluciones de hidróxido de sodio como agente de reextracción del ácido valérico y ácido clorhídrico como agente de reextracción del aminoácido. Los estudios de separación en ciclos sucesivos demostraron que bajo las condiciones estudiadas, la regeneración del lecho es rápida y completa.

## ABSTRACT

A study on the recovery of valeric acid (n-pentanoic acid) and  $\alpha$ -phenylglycine from aqueous solutions was carried out. Liquid-liquid extraction and sorption with extractant-impregnated macroporous resins were selected as separation techniques in order to recover them from industrial wastewater.

Physical extraction of carboxylic acids and amino acids from aqueous solutions is not efficient because of their low activities in aqueous solutions, resulting in very low distribution coefficients. The extraction process can be greatly improved by reactive extraction using extractants (organophosphorous compounds, aliphatic amines, ammonium salt) which can form ion-pair or solvation complexes with the carboxylic acids or the amino acids.

In this work, tri-n-butylphosphate (TBP) dissolved in kerosene was investigated for the recovery of valeric acid from aqueous solutions in a range of concentration from 0 to 0.4 mol/l. Equilibrium data are reported at 25 and 50 °C and a simple model for the extraction with TBP is proposed. Data of the back-extraction from the organic phase are also studied.

Reactive extraction of  $\alpha$ -phenylglycine from sodium hydroxide solutions at 30 °C with tri-alkylmethylammonium chloride (Tomac) dissolved in kerosene or in toluene was studied. Equilibrium isotherms were determined for an initial amino acid concentration ranging from 3 to 24.5 mmol/l, initial pHs of 11.16 and 12.08 in the aqueous phase, and 160.016 and 182.463 mmol/l of Tomac in the diluent.

At a pH higher than  $pK_{a2}$ ,  $\alpha$ -phenylglycine is preferentially found in its anionic form, and the extraction and coextraction of hydroxyl anions take place simultaneously by ion exchange reactions with Tomac. The extraction performance is discussed as a function of the  $\alpha$ -phenylglycine concentration in the aqueous phase, extractant concentration in the organic phase and pH. The modelling of non-ideal behavior of both aqueous and organic phases has led to an equilibrium model which satisfactorily correlates the experimental data. The effect of the diluent was specially noticeable at lower amino acid concentrations and six parameters were necessary, three for the extraction and three for the coextraction, in the range of experimental conditions tested. They were dependent on the type of diluent, the Tomac concentration and the pH.

Extractant-impregnated resins (EIR) is a kind of novel separation process which combines the advantages of ion-exchange resins for processing very dilute liquors with the high capacity and selectivity distinctive of solvent extraction processes. In EIR, the ion exchange behavior of the reagent in the resin is expected to resemble solvent extraction, provided that the reagent is not chemically bonded to the polymer matrix.

The equilibrium of the valeric acid extraction with TBP impregnated on Amberlite XAD-4 resin at 25 °C has been studied. An equilibrium model, which considers the synergy effect of the sorption process by the resin (Freundlich isotherm) and the reactive extraction by TBP has provided a good correlation of experimental data.

The uptake of  $\alpha$ -phenylglycine from sodium hydroxide aqueous solutions at pH = 11 and 12 with Tomac-impregnated macroporous resin, Amberlite XAD-4, has been studied. Experimental data were correlated by the same equilibrium model as in liquid extraction.

The kinetics of the  $\alpha$ -phenylglycine and the valeric acid sorption with extractant-impregnated macroporous resin, EIR, in finite bath have been studied. A mathematical model based on Fick's second law has been applied in the determination of the apparent diffusion coefficients for design calculations.

Finally, sorption of valeric acid and  $\alpha$ -phenylglycine in fixed-bed columns of impregnated macroporous resins was studied. The breakthrough curves were measured under different conditions of feed flow rate, solute concentration in the feed solution and extractant load in the resin phase. Theoretical models were applied for the simulation of the breakthrough curves. Desorption was also studied.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los aminoácidos y ácidos orgánicos se encuentran frecuentemente en corrientes residuales de industrias biotecnológicas, farmacéuticas y alimentarias, en baja concentración y en presencia de un elevado número de compuestos químicos similares, junto con productos resultantes de degradaciones químicas producidas durante el proceso productivo.

La recuperación de los ácidos carboxílicos y aminoácidos de corrientes residuales, presentan interés por razones económicas y medioambientales (*Golob J. et al., 1981; Eyal A. M. et al., 1993*). En concreto, el aminoácido  $\alpha$ -fenilglicina se encuentra presente en partes por millón como subproducto en las corrientes de proceso de fabricación de antibióticos. El interés de su recuperación se centra en su reutilización por ser un compuesto de alto valor, a la vez que se eliminan riesgos de contaminación medioambiental ya que su vertido puede producir la eutrofización del cauce receptor. Por otra parte, el ácido valérico se encuentra en solución acuosa como subproducto del proceso de obtención del ácido adípico, producto intermedio en la fabricación del nylon. Su concentración es del orden del 0,6% en peso y su separación del resto de sustancias presentes, en menor concentración, en la misma corriente es una etapa que requiere una solución adecuada en la optimización del proceso de fabricación del nylon.

Un proceso de recuperación de ácidos carboxílicos y aminoácidos comienza, generalmente, con una etapa de preconcentración, a la que siguen diversas etapas de separación. Entre las técnicas de separación susceptibles de emplearse a tal efecto, se pueden destacar la filtración, centrifugación, precipitación, adsorción, destilación, extracción con disolventes y procesos con membranas tales como pervaporación, electrodiálisis, micro y ultrafiltración.

Los procesos de filtración, centrifugación y precipitación resultan con frecuencia poco selectivos y la adsorción en carbón activo o adsorbentes convencionales no suele ser lo bastante eficaz. Los procesos con membranas poseen la desventaja del ensuciamiento, y la extracción con disolventes del tipo hidrocarburos y sus derivados, generalmente, proporciona bajos coeficientes de reparto y una elevada pérdida de estos disolventes orgánicos en la fase acuosa. La destilación como proceso de separación aplicado a disoluciones altamente diluidas conlleva un elevado coste energético debido a la gran cantidad de agua que debe retirarse como componente mayoritario por cabeza de la torre.

Como alternativa a los procesos convencionales, las operaciones con reacción química, ofrecen la posibilidad de una separación selectiva del soluto mediante interacciones

específicas, dando lugar a un producto puro y concentrado. Este es el caso de la *extracción reactiva*, técnica de separación en que se combinan extracción y reacción química, empleándose extractantes que interaccionan selectivamente con los aminoácidos y ácidos orgánicos, mediante enlaces solvatantes fuertes, asociaciones de tipo iónico o incluso reacciones de intercambio iónico. Estos extractantes, alquilaminas y compuestos organofosforados, se caracterizan por su elevada capacidad, selectividad y su baja solubilidad en fase acuosa, lo que reduce las pérdidas de disolvente con las consiguientes ventajas económicas. Otra ventaja importante de la extracción reactiva es su menor coste energético que el implicado en operaciones de destilación o evaporación.

Otra alternativa para la recuperación de aminoácidos y ácidos orgánicos es la extracción reactiva con extractantes soportados en sólidos poliméricos macroporosos, técnica de separación que combina adsorción y la extracción química. Esta nueva tecnología es capaz de reunir en un proceso híbrido las ventajas que ofrecen los procesos de adsorción sobre matrices sólidas, aplicables a disoluciones muy diluidas, con la elevada capacidad y selectividad que ofrecen las técnicas de extracción reactiva, utilizando además un equipo sencillo y económico.

### **1.1.OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO**

El presente trabajo está enfocado al estudio de la separación de ácido valérico y  $\alpha$ -fenilglicina de disoluciones acuosas diluidas mediante extracción reactiva utilizando el extractante libre y soportado en una resina macroporosa, tratando de cubrir los siguientes objetivos:

- I. Selección del sistema extractante-diluyente más adecuado para realizar la separación de los solutos de interés y determinación de las condiciones óptimas de operación.
- II. Determinación experimental y modelización de los equilibrios de extracción.
- III. Estudio de la viabilidad técnica del proceso de reextracción y propuesta de un diagrama de flujo de un proceso de extracción-reextracción.
- IV. Estudio del proceso de impregnación de la resina con el extractante para la determinación de la concentración máxima de extractante que admite el sólido.
- V. Determinación experimental y modelización de los equilibrios de separación con resinas impregnadas de extractante.

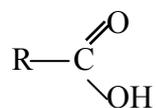
- VI. Determinación de las cinéticas de separación con resinas impregnadas de extractante en baños agitados, modelización y obtención de los parámetros cinéticos.
- VII. Estudio de los procesos dinámicos de separación en lechos fijos de resina impregnada de extractante y modelización de los mismos.
- VIII. Establecimiento de las condiciones óptimas de regeneración del lecho y estudio de la pérdida de capacidad del lecho en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.



## 2. ÁCIDOS ORGÁNICOS: IMPORTANCIA Y PROPIEDADES

### 2.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Los ácidos carboxílicos alifáticos tienen la siguiente fórmula general:



donde R es un protón o una cadena alquímica lineal o ramificada. Los ácidos que contienen doce o más átomos de carbono tienen unas características peculiares, y se denominan ácidos grasos.

La creciente importancia científica y valor comercial de los ácidos que contienen de cuatro a once átomos de carbono, y particularmente de sus sales y ésteres, se basa en sus aplicaciones en síntesis orgánica.

La mayoría de los ácidos carboxílicos se obtuvieron por primera vez en el siglo XIX a partir de fuentes naturales, junto con otros muchos productos, sin embargo estas fuentes se han reemplazado actualmente por diversos procesos industriales de síntesis (*Riemenshneider W., 1986*).

**Propiedades físicas y químicas.** Los ácidos carboxílicos son generalmente incoloros, los n- e isoalcano-carboxílicos de hasta nueve átomos de carbono son líquidos a temperatura ambiente. La volatilidad y olor característico de los ácidos carboxílicos decrece al aumentar su peso molecular. El olor de los ácidos butírico y valérico resulta desagradable; los compuestos de mayor número de átomos de carbono y las mezclas comerciales tienen olores casi imperceptibles. Los primeros ácidos saturados de la serie son solubles en agua, pero esta solubilidad decrece rápidamente a partir del ácido valérico y los de mayor número de átomos de carbono son prácticamente insolubles en agua, aunque solubles en la

mayoría de los disolventes orgánicos. En disolventes polares se encuentran parcialmente asociados. En fase acuosa se comportan como ácidos débiles, cuya fuerza varía ligeramente con el peso molecular. Los valores de las constantes de disociación ( $K_a$ ) se encuentran comprendidas en el intervalo  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$  (Riemenshneider W., 1986).

Las sales de los ácidos orgánicos son solubles en agua. Las de los metales alcalinos se obtienen normalmente por neutralización y experimentan únicamente hidrólisis parcial en disoluciones acuosas, las cuales son prácticamente neutras. Las sales de ácidos carboxílicos que contienen metales alcalinos son muy poco solubles en disolventes orgánicos y las de metales pesados son, sin embargo, solubles en disolventes orgánicos y pueden obtenerse a partir de las sales alcalinas. Los ácidos carboxílicos forman ésteres con alcoholes, generalmente mediante una reacción catalizada por ácidos. A causa de impedimentos estéricos, la esterificación es más difícil cuanto mayor es la longitud o la ramificación de la cadena carbonada. Por otro lado, la adición de acetileno a ácidos carboxílicos origina ésteres vinílicos susceptibles de polimerización (Riemenshneider W., 1986).

En presencia de compuestos halogenantes, se forman haluros de ácido, muy inestables y reactivos, que constituyen productos intermedios de síntesis de elevado valor. Mediante reacción con amoníaco o aminas se obtienen amidas, con alcoholes se producen ésteres y con ácidos carboxílicos, anhídridos. Todos estos derivados también se obtienen directamente de los ácidos, sin pasar por el intermedio halogenado (Riemenshneider W., 1986).

De los ácidos o anhídridos de los primeros elementos de la serie se obtienen cetonas por pirólisis. En presencia de catalizadores adecuados, se forman cetonas de un átomo menos de carbono que el ácido original, eliminándose agua y dióxido de carbono.

Las reacciones que implican un átomo no sustituido de la cadena carbonada requieren, generalmente, condiciones más severas.

**Fuentes naturales, fabricación y procesado.** Los ácidos orgánicos se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza en bajas concentraciones. Los ácidos libres se hallan en plantas y frutas, y son metabolitos importantes en la rotura de carbohidratos, grasas y proteínas, en el llamado *ciclo del ácido cítrico*. Los ésteres de los ácidos se encuentran más frecuentemente en fuentes naturales, siendo importantes constituyentes de perfumes y aceites esenciales. De todas formas, las fuentes naturales de ácidos carboxílicos de hasta once átomos de carbono tienen poca o ninguna importancia comercial, porque la concentración de éstos es muy baja y su separación resulta complicada (Riemenshneider W., 1986).

Los métodos comerciales para la producción de ácidos carboxílicos son la oxidación de aldehídos o parfinas, la carboxilación de olefinas y la reacción de alcoholes con ácidos.

**Aspectos medioambientales, riesgo y toxicidad.** El fuerte y desagradable olor de muchos ácidos carboxílicos exige tomar medidas adecuadas en los procesos productivos. Por ejemplo, el límite de detección del ácido n-butírico es de  $8,8 \cdot 10^{-13}$  g/l. Los ácidos se eliminan de corrientes gaseosas residuales, procedentes de tanques de almacenamiento y de plantas de proceso, mediante lavado alcalino. Mezclas con aldehídos (por ejemplo, de síntesis oxo) se eliminan por combustión (Riemenshneider W., 1986).

El tratamiento biológico de los ácidos puede alcanzar degradaciones del 95 % en 10-15 días con valores de DBO que oscilan entre 10 y 1200 según el tipo cadena carbonada (*Riemenshneider W., 1986*).

La mayoría de los ácidos carboxílicos alifáticos son corrosivos e inflamables, por lo cual se han de almacenar y transportar en materiales resistentes a la corrosión, normalmente se emplea acero inoxidable y aluminio. Para los ácidos de cadena corta, se pueden emplear envases de polietileno recubiertos interiormente con una capa metálica (*Riemenshneider W., 1986*).

La temperatura de ignición de los ácidos orgánicos oscila entre 320 y 495 °C, y su punto de inflamación, entre 59 y 150 °C, en función de las ramificaciones y número de átomos de carbono de la cadena principal (*Riemenshneider W., 1986*).

Los ácidos carboxílicos de cadena alifática saturada que contienen de cuatro a once átomos de carbono no son tóxicos para el hombre, aunque en dosis elevadas pueden resultar perjudiciales si se aplican localmente. Con el incremento del número de átomos de carbono y la disminución de su solubilidad en agua, se vuelven menos irritantes. Es posible detectarlos, incluso a bajas concentraciones, por su olor. La inhalación de concentraciones elevadas puede causar dificultades respiratorias y edema pulmonar. Por todo ello, están considerados sustancias peligrosas. La cloración incrementa la fuerza ácida y la toxicidad, requiriendo especiales precauciones para su manejo (*Riemenshneider W., 1986*).

Las dosis letales LD<sub>50</sub> (mg/kg) para ratas oscilan entre poco más de 100 y 3200. No se han establecido valores MAK (concentración máxima en el lugar de trabajo) ni TLV (valor límite de tolerancia), lo cual indica que no se alcanzan concentraciones peligrosas en los puestos de trabajo.

**Métodos de análisis.** La valoración con álcalis acuosos resulta satisfactoria en la mayoría de los casos, siendo la fenolftaleína uno de los indicadores más adecuados. Los ácidos menos solubles se valoran en metanol o etanol acuoso con disolución de hidróxido de potasio en etanol. La valoración potenciométrica con electrodo de calomelanos también da excelentes resultados (*Riemenshneider W., 1986*). Las mezclas de ácidos carboxílicos pueden analizarse mediante métodos cromatográficos o espectrofotométricos.

**Aplicaciones.** Los ácidos carboxílicos se pueden llevar a cabo muchas reacciones y tienen una amplia variedad de aplicaciones. Los ésteres, particularmente de ácidos con cadenas carbonadas ramificadas, se emplean ampliamente como disolventes, poseyendo baja polaridad y solubilidad en agua. En grandes cantidades se utilizan en perfumes. Por su sabor y aroma, los ésteres de los primeros miembros de la serie se conocen como ésteres de frutas.

Los ácidos carboxílicos también se emplean como aditivos de plásticos. La mayoría de los ácidos producidos por oxidación de aldehídos se utilizan en la fabricación de resinas alquílicas. Los ácidos carboxílicos de cadena larga aumentan la solubilidad en disolventes orgánicos, la compatibilidad con agentes suavizantes, la flexibilidad y la dureza de dichas resinas.

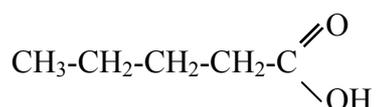
Las sales de cobre de ácidos con cadena ramificada son importantes como conservantes. Las sales de cobre y zinc se emplean como fungicidas e insecticidas. Las de cobre, plomo, hierro y manganeso se utilizan como agentes de secado para tintes de pintura. Dada su buena miscibilidad con disolventes y agentes enlazantes, los ácidos que provienen de

procesos oxo constituyen agentes de secado con mayor contenido en metales que el que proporcionan los ácidos nafténicos.

Los ácidos carboxílicos se emplean también como intermediarios de productos para la industria textil, de colorantes, drogas, plásticos y productos de la agricultura. Las amidas y otros derivados se utilizan como inhibidores de corrosión, detergentes, coadyuvantes en flotación y aditivos de aceites (*Riemenshneider W., 1986*).

## 2.2. ÁCIDO VALÉRICO

El ácido valérico o n-pentanóico es un ácido monocarboxílico, de fórmula molecular  $C_5H_{10}O_2$  y cuya fórmula estructural es:



A temperatura ambiente es un líquido incoloro de olor desagradable. Su miscibilidad en agua es limitada, pero es totalmente soluble en disolventes orgánicos comunes. Algunas propiedades físicas y químicas del ácido valérico se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1** Propiedades físico – químicas del ácido valérico (*Riddick J. A., 1986; Weast R. C., 1994-1995*).

Propiedades	Condiciones	Valor
Peso molecular, m.w. (g/mol)	---	102,13
Punto de fusión (°C)	---	-33,83
Punto de ebullición (°C)	0,1013 MPa	186,05
	0,0133 MPa	128,99
	0,0040 MPa	102,92
	0,0013 MPa	82,7
	0,00013 MPa	48,1
Punto de inflamación (°C)	---	86
Temperatura de ignición (°C)	---	360
Densidad, $d_t^4$ (kg/m <sup>3</sup> )	20 °C	939,14
	25 °C	934,58
	30 °C	930,02
Índice de refracción, $n_D$	20 °C	1,40846
	25 °C	1,40640
	30 °C	1,40200
Viscosidad, $\eta$ (cP)	15 °C	2,3590
	20 °C	1,9750
	30 °C	1,7740
Tensión superficial (N/m)	20 °C	0,02725
	30 °C	0,02642

## Ácido Valérico

40 °C

0,02548

**Tabla 1** Propiedades físico – químicas del ácido valérico (*Riddick J. A., 1986; Weast R. C., 1994-1995*) (continuación).

Propiedades	Condiciones	Valor
solubilidad (kg/kg) en	Agua, 10 °C	0,024
	Agua, 20 °C	0,037
	Agua, 30 °C	0,057
	Etanol	∞
	Éter	∞
	Tetracloruro de carbono	∞
	Benceno	∞
	n- Heptano	∞
pK <sub>a</sub>	15 °C	4,83
	25 °C	4,84
	35 °C	4,86
Arrhenius (calculado)	A	4,40
	E <sub>a</sub> / R	0,0015
Constante dieléctrica	---	2,574
Calor latente de fusión (kJ/kg)	---	116,44
Calor latente de vaporización (kJ/kg)	25 °C	678,23
	0,0040 MPa	581,70
	Punto de ebullición	487,14
Densidad crítica (g/l)	---	352
Volumen crítico (m <sup>3</sup> /kg)	---	0,00284
Temperatura crítica (°C)	---	379
Presión crítica (MPa)	---	4,672

El consumo en 1980 fue de 1000 Tm en Europa Occidental, de 6800 Tm en EEUU y 50 Tm en Japón.

El ácido valérico es industrialmente producido por oxidación del n-pentanal con oxígeno o por fermentación. También puede encontrarse como subproducto en la fabricación de polímeros (*Ruiz M. O. et al., 1994*).

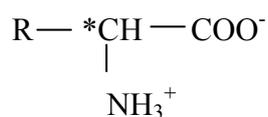
Muchos ésteres del ácido valérico con alcoholes de cadena corta se utilizan como disolventes y en aromas y perfumes. Los ésteres del ácido valérico con alcoholes de cadena larga se emplean como suavizantes (*Riemenshneider W., 1986*).

### 3. AMINOÁCIDOS: IMPORTANCIA Y PROPIEDADES

#### 3.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Los aminoácidos son los componentes principales de las proteínas, aproximadamente veinte aminoácidos constituyen comúnmente las proteínas. En 1820 se aisló de la gelatina, el aminoácido más simple, la glicina, y en 1935 se aisló la L-treonina, de importancia nutricional por estar asociada al crecimiento. Algunos aminoácidos se obtienen a partir de las proteínas, así, por hidrólisis ácida se obtienen los hidroxilados (por ejemplo 4-hidroxiprolina) y los n-metilados (por ejemplo n-metilhistidina), y en la descarboxilación espontánea de moléculas de proteínas con ácido  $\gamma$ -carboxiglutámico aparece el L-glutamato (*Kirk-Othmer, 1992*).

En general la fórmula de un  $\alpha$ - aminoácido se puede escribir como:



donde el asterisco significa la existencia de un carbono asimétrico y por lo tanto todos los aminoácidos, excepto la glicina, tienen dos isómeros ópticamente activos designados por D y L. Los aminoácidos de las proteínas son todos de la forma L. Además, las moléculas de aminoácidos tienen dos cargas eléctricas iguales, de signo opuesto debidas al grupo amino y al carboxilo.

Los aminoácidos son los componentes esenciales de los nutrientes de los organismos vivos, diez son esenciales para la vida humana y deben ser ingeridos en la dieta y otros diez son no esenciales pero necesarios para el buen funcionamiento del organismo.

Los valores nutricionales de una proteína, están gobernados por el balance cuantitativo y cualitativo de cada aminoácido esencial, estos valores se mejoran adicionando los aminoácidos que la proteína posea en baja concentración.

Las proteínas son metabolizadas continuamente por todos los organismos vivos, y están en equilibrio dinámico en la vida celular. La mayoría de los aminoácidos son absorbidos a través de la digestión de las proteínas y utilizados para restablecer las proteínas del cuerpo. La porción remanente es metabolizada principalmente en el hígado obteniéndose una gran variedad de metabolitos fisiológicamente importantes, tales como hormonas, urea, lípidos, dióxido de carbono, pirimidinas, o precursores del ADN y del RNA; o bien consumido como fuente de energía.

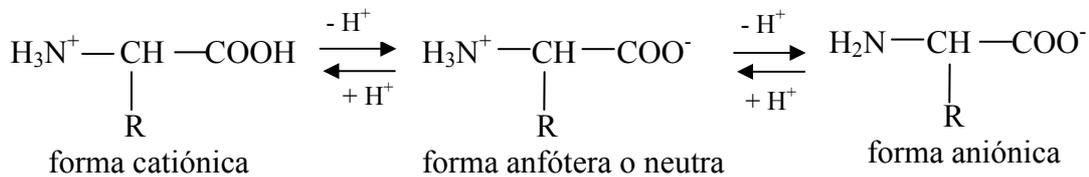
Todos los aminoácidos de las proteínas están disponibles comercialmente y su interés comercial es creciente principalmente debido a su uso como saborizadas y edulcorantes en la industria alimentaria y como precursores de antibióticos en la industria farmacéutica.

**Propiedades físicas y químicas.** Los aminoácidos son sólidos, forman estructuras cristalinas muy variadas, tienen puntos de fusión elevados entre 200 y 300 °C, y generalmente se descomponen antes de alcanzar el punto de fusión.

Todos los  $\alpha$  - aminoácidos, excepto la glicina, contienen al menos un átomo de carbono asimétrico y se les puede caracterizar por su capacidad para hacer girar la luz a la derecha (+) o a la izquierda (-), dependiendo del disolvente y del grado de ionización.

La solubilidad de los aminoácidos en agua es muy variada, depende del pH de la disolución y aumenta al aumentar la temperatura. Los aminoácidos que tienen grupos polares adicionales, por ejemplo -OH, -SH, -COOH, -NH<sub>2</sub> son más solubles en agua.

En disolución acuosa, los aminoácidos sufren una disociación dependiente del pH:



Las constantes de disociación del aminoácido se expresan mediante la siguientes relaciones de equilibrio:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}]} \quad (3.1)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{NCH}(\text{R})\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COO}^-]} \quad (3.2)$$

Generalmente, se expresan en términos de pK, y pueden tener dos o más pKs dependiendo del número de grupos de disociación en la molécula. La separación o fraccionamiento de

los aminoácidos puede realizarse por técnicas de intercambio iónico, normalmente cromatográficas, que requieren el conocimiento de los pKs.

Muchos aminoácidos en solución están presentes en su forma anfotérica y el pH al cual la carga eléctrica neta de una molécula de aminoácido es cero se denomina punto isoeléctrico, pI, y se expresa como:

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \quad (3.3)$$

La solubilidad de cada aminoácido es mínima en su pI.

**Aspectos medioambientales, riesgo y toxicidad de los  $\alpha$ -aminoácidos.** Las dosis letales LD<sub>50</sub> (mg/kg) para ratas oscilan entre de 1600 y 6800. Se ha observado que la L-lisina y L-arginina son antagónicas, la adición de un exceso de uno reduce los valores biológicos de la proteína y solamente la adición del otro contrarresta el efecto. Otro antagonismo ocurre entre los aminoácidos de cadena ramificada, tales como, L-isoleucina, L-leucina y L-valina (*Kirk-Othmer, 1992*).

No se han establecido valores MAK (concentración máxima en el lugar de trabajo) ni TLV (valor límite de tolerancia), lo cual indica que no se alcanzan concentraciones peligrosas en los puestos de trabajo

**Métodos de análisis.** Se han desarrollado métodos de análisis para la determinación de aminoácidos libres en sangre y alimentos. Tras la hidrólisis de las proteínas, se produce la separación y el análisis de la mezcla de aminoácidos por cromatografía de intercambio iónico.

Para el análisis de mezclas de aminoácidos (D, L o DL-aminoácidos) se utiliza con éxito la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). En la identificación, cuantificación de pureza y en la obtención de información estructural de los aminoácidos se utiliza la cromatografía de gases con detectores de masas. En determinadas situaciones se utilizan también métodos de análisis colorimétricos, fluorimétricos y espectroscópicos.

**Fuentes naturales, fabricación y procesado.** Después del descubrimiento de los aminoácidos en las proteínas de animales y plantas en el siglo XIX, la mayoría de los aminoácidos se han extraído de proteínas hidrolizadas. Sin embargo, existen todavía problemas en el aislamiento de los aminoácidos en forma pura.

Se han establecido diversos métodos químicos para la síntesis de  $\alpha$ -aminoácidos, por ejemplo, la aminación de ácidos carboxílicos  $\alpha$ -halogenados o de  $\alpha$ -cetoácidos. De esta manera se han logrado sintetizar químicamente con éxito diversos aminoácidos como DL-alanina, glicina y DL-metionina.

Sin embargo, en muchos casos, la síntesis química proporciona solamente la mezcla racémica DL del  $\alpha$ -aminoácidos, así, es preciso realizar la resolución óptica.

La resolución óptica puede realizarse de dos formas: por *métodos físicos o químicos* que aplican las propiedades de los estereoisómeros, tales como los métodos cromatográficos o los métodos de cristalización, y por *métodos biológicos* tales como fermentación o procesos enzimáticos, basados en el comportamiento característico de los aminoácidos en

las células vivas en presencia de enzimas. En los procesos enzimáticos, los substratos sintetizados químicamente se convierten en el aminoácido correspondiente por acción catalítica de un enzima. Los métodos enzimáticos no proporcionan elevados rendimientos y no siempre se obtienen los aminoácidos con la pureza necesaria para su uso final. Entre otros muchos, algunos aminoácidos obtenidos por métodos enzimáticos son la L-alanina, ácido L-aspartico, L-metionina, D-fenilglicina, etc (*Kirk-Othmer, 1992*).

**Aplicaciones.** Los aminoácidos se utilizan en nutrición, medicina, cosméticos y como materias primas en la industria química.

Los piensos para animales domésticos pueden ser muy variados tales como, maíz, arroz, trigo, cebada, girasol, tapioca, carne, huesos, preparados de pescado, etc. Estos piensos no siempre contienen los aminoácidos esenciales requeridos para un crecimiento equilibrado de los animales y normalmente requieren introducir en la dieta suplementos alimenticios que contengan los aminoácidos esenciales no presentes en estos piensos, los más frecuentes son: DL-metionina, L-lisina, L-treonina (*Kirk-Othmer, 1992*).

En las industrias alimentarias se han utilizado aminoácidos o sus derivados para edulcorar, salar, modificar o aumentar el sabor de los alimentos. Cada aminoácido y derivados tiene un sabor característico: dulce, amargo, agrio, salado. El L-glutamato de monosodio (MSG) se utiliza para realzar el sabor de algunos condimentos o comidas preparadas, el D-glutamato es insípido y los ésteres de metil o etil glicina poseen un sabor muy salado. La glicina y L-alanina son débilmente dulces pero el éster de metil L-aspartil-L-fenilalanina (aspartamo) es 200 veces más dulce que la sacarosa utilizándose como edulcorante artificial. Recientemente ha aumentado el consumo de L-fenilalanina y ácido L-aspartico como materias primas para la síntesis de este éster. También la D-alanina es un componente de un edulcorante (*Kirk-Othmer, 1992*).

En medicina, en pre y postoperatorios, se han utilizado transfusiones de aminoácidos para mantener el nivel de nitrógeno necesario para el funcionamiento metabólico. Se ha demostrado clínicamente que la proporción óptima entre aminoácidos esenciales y no esenciales de estos preparados de aminoácidos es 1/1. Además, se han desarrollado distintas mezclas de aminoácidos especiales para el tratamiento de muchas enfermedades (*Kirk-Othmer, 1992*).

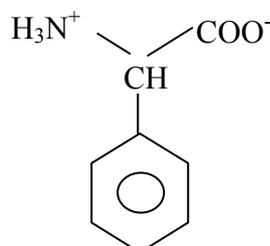
En la industria farmacéutica se utilizan con distintos fines. La L-glutamina y sus derivados se utilizan como remedio en úlceras de estómago o duodenales, el L-DOPA (L-3-(3,4-dihidroxifenil)alanina) es una droga muy efectiva en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson, el L-triptófano y el 5-hidroxi-L-triptófano se emplean como antidepresivos, se ha demostrado, en animales, que producen sueño. El aspartato de potasio se utiliza para mejorar el equilibrio salino del metabolismo y el aspartato de calcio para suplir las deficiencias de calcio en el organismo. El ácido glutámico hidroclorado es un acidificante gástrico y se utiliza para eliminar las deficiencias de ácido clorhídrico en los jugos gástricos. La p-hidroxil-D-fenilglicina, D-fenilglicina, D-cisteína y el ácido D-aspartico son importantes como precursores de antibióticos de las familias de las penicilinas o cefalosporinas (*Kirk-Othmer, 1992*).

En la industria de cosméticos, los aminoácidos y sus derivados se utilizan para controlar o neutralizar las variaciones de pH en la piel y los efectos bacterianos. La serina es uno de los componentes de las cremas o lociones faciales y el glutamato de glucosa como compuesto humectante del pelo y de la piel (*Kirk-Othmer, 1992*).

En la industria química los aminoácidos se emplean en campos muy diversos. Actualmente en relación a la protección del medioambiente, se presta especial atención a los poli-aminoácidos, que son polímeros biodegradables. Entre otras utilidades estos polímeros se utilizan en la producción del cuero sintético. Algunos derivados de aminoácidos se emplean como surfactantes, en concreto, derivados del ácido glutámico se utilizan en la eliminación de aceites de efluentes industriales. (*Kirk-Othmer, 1992*).

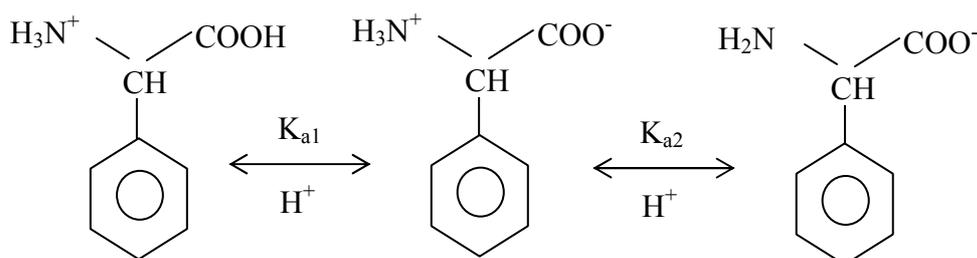
### 3.2. $\alpha$ -FENILGLININA

La  $\alpha$ -fenilglicina o ácido  $\alpha$ -aminofenilacético, es un aminoácido de fórmula molecular  $C_8H_9NO_2$  y cuya fórmula estructural es:



A temperatura ambiente es un sólido de color blanco, de peso molecular 151,16 g/mol, que contiene un 63,56% de carbono, un 6,00% de hidrógeno, 9,27% de nitrógeno y un 21,17% de oxígeno.

En disolución acuosa la  $\alpha$ -fenilglicina, como todos los aminoácidos, sufre una disociación dependiente del pH que se puede representar por el siguiente equilibrio químico:



Así, la concentración total de  $\alpha$ -fenilglicina, es suma de la concentración de las tres especies presentes en disolución acuosa. La contribución de la forma aniónica del aminoácido es despreciable en disoluciones acuosas con un pH mucho menor que el  $pK_{a1}$  y la catiónica es despreciable cuando el pH es mucho mayor que el  $pK_{a2}$ .

La DL-fenilglicina sublima a 255 °C. Su miscibilidad en agua es limitada y depende de la temperatura de operación y del pH. Además, es levemente soluble en disolventes orgánicos comunes y soluble en álcalis.

Se dispone comercialmente de los isómeros D y L, así como de su mezcla racémica (DL).

La  $\alpha$ -fenilglicina es industrialmente producida por hidrólisis de  $\alpha$ -aminofenilacetoniitrilo con ácido clorhídrico diluido o por fermentación. Además, con métodos de fermentación adecuados se obtiene el isómero D de la  $\alpha$ -fenilglicina a partir de la mezcla racémica (DL) (Kirk-Othmer, 1992; Kim M. G. et al., 1996).

El principal consumo de  $\alpha$ -fenilglicina y derivados se atribuye a la industria farmacéutica para la producción de antibióticos tipo penicilinas o cefalosporinas. Actualmente, se están empleando en tratamientos odontológicos (Kirk-Othmer, 1992; Kim M. G. et al., 1996; Tambe A. S., 1996).

## 4. EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO

### 4.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES

#### 4.1.1. Conceptos generales

La extracción líquido-líquido o extracción con disolventes, es una técnica de separación ampliamente utilizada, tanto a nivel de laboratorio como industrial, para la separación y concentración de productos y bioproductos de procesos de fermentación y corrientes residuales (Eyal A. M. et al., 1995; Kertes A. S. et al., 1986; Tamada J. A. et al., 1990 a-c). Se presenta como una alternativa a los procesos de separación convencionales. Las ventajas de utilizar un proceso de extracción con disolventes dependen de encontrar un disolvente selectivo para el producto de interés que implique, además, mínimas pérdidas del mismo en la fase de refinado, seguido de un proceso adecuado para su recuperación desde la fase de extracto, con el menor coste económico.

En este proceso de separación se pone en contacto una mezcla o disolución en estado líquido con un segundo líquido, denominado *disolvente*, inmisible o parcialmente miscible con la disolución, provocando que el o los componentes deseados de la mezcla se transfieran preferentemente al disolvente. A continuación, ambas fases se decantan y posteriormente los compuestos extraídos se separan de la fase disolvente mediante destilación, reextracción con otro disolvente u otras técnicas.

La extracción con disolventes se emplea en procesos industriales cuando es el único posible o bien resulta el más económico. Su uso queda restringido a las separaciones que no pueden llevarse a cabo de forma adecuada en una única etapa, ya que esta técnica precisa de una segunda etapa de separación para recuperar los componentes extraídos de la fase disolvente. (Hampe M. J., 1986; Kertes A. S. et al., 1986).

Cuando un soluto A se distribuye entre dos fases líquidas, su concentración en las fases en equilibrio está relacionada por el *coeficiente de reparto*, D:

$$D = \frac{C_{A(o)}}{C_{A(w)}} \quad (4.1)$$

donde  $C_{A(o)}$  es la concentración del soluto en el **extracto** o fase orgánica y  $C_{A(w)}$  en el **refinado** o fase acuosa.

Puesto que la actividad de cada componente debe ser la misma en ambas fases en el equilibrio, se cumple que:

$$\gamma_{A(o)}C_{A(o)} = \gamma_{A(w)}C_{A(w)} \quad (4.2)$$

siendo  $\gamma_{A(o)}$  y  $\gamma_{A(w)}$  los coeficientes de actividad en las fases extracto y refinado, respectivamente. Por tanto,

$$D = \frac{\gamma_{A(w)}}{\gamma_{A(o)}} \quad (4.3)$$

Aunque pueden emplearse los procesos de extracción con disolventes en sistemas con coeficientes de distribución menores de la unidad, en los que se precisa trabajar con relaciones elevadas de disolvente / alimentación, resulta más ventajoso que los valores de  $D$  sean razonablemente elevados, empleando una relación volumétrica disolvente/alimentación menor que la unidad y permitiendo simultáneamente la separación y concentración de los productos extraídos. (*King C. J. et al., 1988; Cockrem M. C. M. et al., 1989*).

El fundamento de la extracción con disolventes es la interacción, en mayor o menor grado, entre el soluto y el disolvente. La existencia de un coeficiente de actividad diferente en la fase extracto indica algún grado de interacción molecular entre ambos. Aunque no existe una línea divisoria clara, se pueden clasificar dichas interacciones en dos grandes categorías:

- **Interacciones físicas**, que implican puentes de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo.
- **Interacciones químicas**, que suponen la formación de uno o más compuestos químicos de estequiometría definida.

Cuando la interacción es de naturaleza puramente física, la recuperación del soluto del extracto se realiza generalmente por un método físico, destilación normalmente, modificándose la miscibilidad relativa de las dos fases en función de la concentración de soluto.

Cuando la interacción es química, la extracción tiene lugar en virtud de la formación de compuestos de estequiometría definida, hay una limitación en el grado de extracción (o cantidad máxima que puede ser extraída con una cantidad dada de disolvente) que corresponde al agotamiento del disolvente. Este hecho conduce a isothermas de extracción con las características generales mostradas en la Fig. 1. En este caso, la recuperación del

soluto exige invertir la interacción o desplazar el equilibrio de reacción, lo que suele llevarse a cabo modificando las condiciones químicas, por ejemplo, poniendo en contacto el extracto con una fase acuosa de diferente pH o bien modificando la temperatura. En el aspecto económico, esta forma de recuperación del disolvente suele ser más costosa que el proceso térmico.

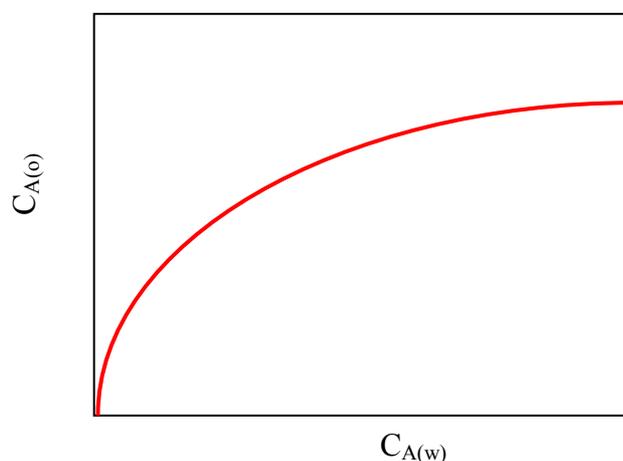


Fig. 1: Isoterma de reparto de un proceso de extracción con disolventes.

### 4.1.2. Diagrama de flujo

Un **diagrama de flujo** general, para un proceso de extracción con disolventes, se indica en la Fig. 2. La corriente de alimentación, normalmente acuosa, que contiene el soluto o solutos de interés y el disolvente se introducen en una etapa de mezcla, generalmente en contracorriente, donde se produce la transferencia del soluto desde la fase alimentación a la fase disolvente. Posteriormente, ambas fases se separan mediante un proceso de sedimentación y decantación.

La fase acuosa o refinado se separa y se trata para recuperar otras sustancias de interés presentes en dicha fase o se recircula a algún punto del proceso productivo, o bien se desecha, previo tratamiento pre-vertido. En este último caso pueden ser necesarias algunas etapas previas de tratamiento con fines anticontaminantes.

La fase disolvente cargada con el soluto, procedente de la etapa de extracción, puede someterse a una etapa de lavado, para eliminar las impurezas coextraídas con los productos de interés, recirculándose el refinado de esta etapa a algún punto del proceso productivo.

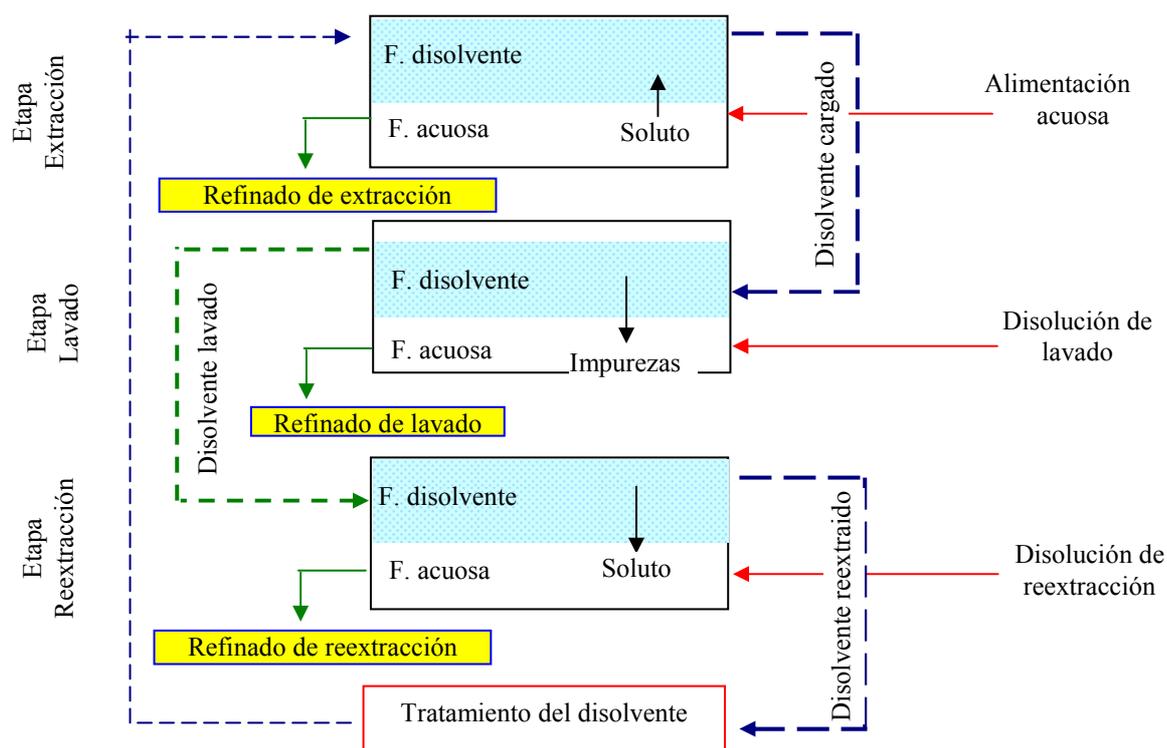


Fig. 2: Diagrama de flujo de un proceso de extracción con disolventes.

Después del lavado, el disolvente orgánico, cargado con el soluto, pasa a otra etapa de reextracción, análoga a la de extracción, en la cual mediante el empleo de un volumen reducido de una disolución acuosa de características apropiadas (pH, temperatura, etc.) el soluto se transfiere desde la fase orgánica a la acuosa y se concentra. Finalmente, la fase disolvente procedente de esta etapa se recircula a la etapa de extracción, siendo en ocasiones necesario algún tipo de tratamiento previo.

Cada una de las etapas descritas pueden constar, en la práctica, de una o de más etapas.

### 4.1.3. Características del disolvente

El disolvente a utilizar puede ser una especie química sencilla, aunque no suele ser el caso más frecuente en extracción líquido-líquido, ya que es difícil encontrar un disolvente puro que reúna la capacidad de extraer selectivamente al soluto y las propiedades físicas necesarias para producir una adecuada separación de las fases y la posterior reextracción del soluto (Munson C. L. et al., 1984).

Generalmente, la especie activa se emplea disuelta en otro líquido, denominándose *extractante* al compuesto activo y *diluyente* a la sustancia que lo disuelve. La disolución de extractante en el diluyente es el *disolvente* y constituye la fase orgánica (Tamada J. A. et al., 1990 c; Baldwin W. H. et al., 1974).

El diluyente debe disolver selectivamente, no sólo al extractante, sino también a la especie soluto – extractante formada durante la extracción, evitando la aparición de una tercera fase. La formación de esta depende de las características del extractante, del diluyente y del soluto a extraer y, en cualquier caso, es más frecuente que se produzca a valores elevados de soluto en el disolvente. En el caso que este problema no pueda evitarse mediante la elección de otro diluyente, es posible adicionar un tercer componente que mejore la solubilidad y que se conoce con el nombre de **modificador** (Hartl J. et al., 1990).

Otro parámetro de gran importancia en muchas aplicaciones es la **selectividad** del extractante, de forma que no es suficiente un disolvente con elevada capacidad de extracción, sino que éste ha de proporcionar además cierto grado de separación o purificación del producto de interés con respecto a otros solutos presentes.

La selectividad del extractante por un soluto A frente a otro B se mide mediante el factor de separación,  $\beta$ :

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} = \frac{\gamma_{A(w)} \gamma_{B(o)}}{\gamma_{A(o)} \gamma_{B(w)}} \quad (4.4)$$

El factor de separación puede variar significativamente si se modifican las concentraciones de los solutos. Este es el caso de sistemas que implican interacciones químicas, cuando la cantidad total de solutos en el sistema es elevada y superior al extractante presente, entonces, se produce una competencia entre los solutos por el extractante disponible.

Los procesos de extracción pueden clasificarse atendiendo *al mecanismo de la reacción de extracción o a la naturaleza del extractante o disolvente* (Kertes A. S. et al., 1986; Schügerl K. et al., 1992).

La selección del disolvente para una determinada aplicación, en muchos casos, implica un compromiso entre propiedades de naturaleza muy diferente resultando difícil encontrar el disolvente adecuado (Hanson C., 1979). La importancia relativa de los diversos factores varía según sea la aplicación (Hampe M. J., 1986). Algunos de los parámetros que deben considerarse en la selección de un disolvente son los siguientes:

- **Capacidad.** Determinada por el valor del coeficiente de reparto. Generalmente, se seleccionan los disolventes que pueden cargar elevadas concentraciones de soluto, para reducir la cantidad de disolvente a emplear, el tamaño del equipo e incluso disminuir los costes de su recuperación.
- **Selectividad.** El disolvente debe ser selectivo para el soluto deseado, evitando la coextracción de impurezas. Así se reduce o elimina la etapa de lavado de la fase extracto.
- **Solubilidad.** El disolvente debe ser insoluble o poco soluble con la fase refinado y debe formar un complejo con el soluto soluble en el diluyente y evitar la formación de terceras fases.
- **Reversibilidad.** Debe ser posible invertir el proceso de extracción para recuperar el disolvente, bien sea por métodos físicos o químicos. Este parámetro es bastante importante desde el punto de vista económico.
- **Disponibilidad.** El disolvente debe estar disponible en cualquier momento y tener más de un suministrador.

- **Propiedades física.** Un valor razonablemente elevado de la tensión superficial mejora la separación de las fases. Por otro lado, una viscosidad baja proporciona mejor transferencia de materia y buena separación reduciendo, además, la energía requerida para el bombeo de las fases.
- **Seguridad.** Toxicidad e inflamabilidad son parámetros a tener en cuenta.
- **Coste.** El disolvente debe ser lo más barato posible. De todas formas, esto no suele ser crítico ya que algunos de los otros factores pueden tener una influencia mucho mayor sobre los costes globales, por ejemplo los costes de reactivos para el acondicionamiento químico. Este factor, aunque de gran importancia, no puede ser el determinante de la elección, ya que los aspectos técnicos mencionados anteriormente pueden ser limitantes en la selección.

### 4.1.4. Pérdidas de disolvente

El disolvente contenido en la fase refinado encarece el proceso de extracción y puede ser tóxico. Es por tanto necesario tanto que la cantidad de disolvente perdido en el refinado sea pequeña, como que la separación y recuperación de este disolvente sea un proceso fácil y barato y esto requiere que el valor del disolvente perdido en la fase de refinado sea bastante inferior al valor del soluto. Cockrem *et al.* cuantifican este dato en un 5 % (Cockrem M. C. M. *et al.*, 1989).

Para reducir las pérdidas de disolvente es necesario que el disolvente sea poco soluble en agua. En general, la solubilidad de una sustancia orgánica en agua aumenta con al polaridad de la molécula. Hay que tener en cuenta que cuando existen fuertes interacciones entre un extractante y un soluto, la solubilidad del complejo puede ser mayor que la del disolvente puro.

Cockrem *et al.* en un estudio sobre los factores que intervienen en la selección de un disolvente para la extracción de solutos de disoluciones acuosas, relaciona la miscibilidad de las fases con la solubilidad del disolvente en agua y con la selectividad, demostrando que cuando las pérdidas de disolvente son bajas, es decir para disolventes poco solubles en agua, la solubilidad del agua en el disolvente es también baja y por tanto el coeficiente de distribución para el agua será pequeño, y la selectividad elevada. En este mismo trabajo, los autores consideran que las pérdidas de disolvente y el coeficiente de distribución para el soluto son los dos principales factores a considerar en la selección del disolvente, mientras que la selectividad solamente tiene importancia en el caso de que dicho coeficiente de distribución sea bajo. Asimismo, contemplan que la selectividad es un parámetro importante en el diseño del equipo de secado del extracto (Cockrem M. C. M. *et al.*, 1989).

La recuperación del disolvente contenido en la fase de refinado se puede realizar por diversos métodos. Los más frecuentes se exponen a continuación brevemente:

- **Desorción con vapor de agua a presión atmosférica:** Se utiliza cuando el disolvente es suficientemente volátil, obteniéndose una corriente por cabezas que

es una solución acuosa concentrada en el disolvente, apta para ser recirculada al proceso de extracción.

- **Desorción con vapor de agua empleando vacío:** El coste extra del proceso a vacío puede ser compensado por la economía que supone el no precalentar el refinado, como en el caso anterior. Su uso está justificado porque frecuentemente la volatilidad relativa de los disolventes respecto del agua, es mayor a baja temperatura.
- **Desorción con gas inerte:** Evita el consumo energético que supone el proceso con vapor.
- **Reextracción con un disolvente no polar:** Requiere un nuevo proceso de extracción con un nuevo disolvente que presente baja solubilidad con el agua, pero elevada capacidad por el primer disolvente.

### 4.2. EQUILIBRIOS DE EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y AMINOÁCIDOS

Los sistemas de extracción, para la recuperación de ácidos carboxílicos y aminoácidos de corrientes acuosas, pueden clasificarse en función de la naturaleza del extractante y del tipo de interacciones que éste ocasiona:

- **Extracción mediante solvatación con agentes hidrocarbonados que poseen átomos de oxígeno en su molécula.** Se incluyen dentro de esta categoría los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, dada la similitud de los procesos involucrados.
- **Extracción mediante solvatación con extractantes organofosforados que poseen átomos de oxígeno en su molécula.** Los extractantes son óxidos de fosfina, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos y ésteres fosfóricos, fosfónicos y fosfinicos.
- **Extracción mediante formación de pares iónicos o transferencia de protones.** Los extractantes son aminas alifáticas de elevado peso molecular (aminas primarias, secundarias, terciarias de cadena larga y sales de amonio).

La última categoría supone interacciones iónicas entre el extractante y el soluto y por tanto la existencia de una reacción química, mientras que las dos primeras implican la solvatación del soluto mediante enlaces donadores, los cuales deben diferenciarse de los enlaces covalentes fuertes y de las interacciones iónicas. Las diferencias entre las dos primeras categorías residen en la intensidad de los enlaces solvatantes y en la especificidad de éstos, así los extractantes organofosforados producen enlaces solvatantes fuertes y específicos, pudiéndose considerar la existencia de una reacción química con el soluto de interés (*Abbasian K. et al., 1989*).

Los estudios publicados (*Kertes A. S. et al., 1986; Schügerl K. et al., 1992*) indican que los sistemas convencionales de extracción, que utilizan alcoholes, cetonas o ésteres inmiscibles en agua, son relativamente ineficaces para la recuperación de aminoácidos y ácidos de disoluciones acuosas diluidas, como son los caldos de fermentación, las corrientes residuales, etc.

Un buen punto de partida para el desarrollo de nuevos procesos de extracción es la identificación de nuevos y más potentes extractantes. En este grupo se pueden incluir los compuestos organofosforados y las aminas alifáticas de elevado peso molecular, desarrollados inicialmente para la separación de metales en la industria nuclear (*Baldwin W. H. et al., 1974*), y de uso reciente en la recuperación de ácidos carboxílicos (*Clark G. A. et al., 1987*) y en la eliminación de contaminantes de efluentes industriales y de alcantarillado (*Salazar E. et al., 1992*).

Por medio de la extracción reactiva con organofosforados y aminas alifáticas de elevado peso molecular, puede aumentarse considerablemente el coeficiente de distribución y el rendimiento de diversos procesos de recuperación. Sus ventajas son (*Schügerl K., 1987*):

- La capacidad de carga del disolvente puede incrementarse considerablemente, permitiendo el uso de menores relaciones de flujo disolvente/agua.
- La selectividad de la recuperación puede aumentar.

- Todas las corrientes implicadas en el proceso son líquidas.
- Las velocidades de extracción son elevadas, requiriéndose equipos de pequeño tamaño para lograr rendimientos importantes.
- Los productos de interés pueden concentrarse hasta un punto que haga económicamente viable su purificación posterior.

Una ventaja adicional introducida por algunos extractantes (*Amberlita LA-2, Tomac, TBP, TOPO, Alamina 336, etc*) es su baja solubilidad en agua, que evita un tratamiento térmico o químico adicional del refinado de extracción. (*Golob J. et al., 1981*)

### 4.2.1. Extracción con hidrocarbonados y derivados con enlaces C=O

Los aminoácidos no pueden extraerse eficazmente con disolventes no polares, ya que en fase acuosa las especies del aminoácido presentan carga, positiva la especie catiónica, negativa la especie aniónica o ambas la especie anfótera, reduciéndose considerablemente la solubilización del aminoácido en el disolvente no polar (*Schügerl K. et al., 1992*).

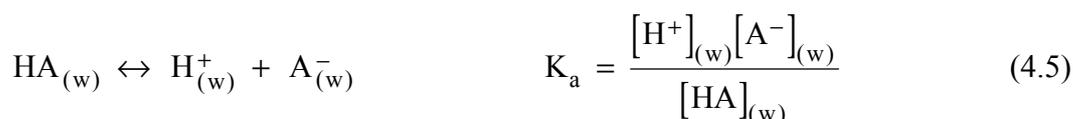
La extracción de ácidos carboxílicos con disolventes convencionales tales como alcoholes, cetonas, éteres e hidrocarburos no es eficiente, cuando se aplica a disoluciones diluidas, debido a los valores bajos del coeficiente de actividad del ácido en fase acuosa, resultando los coeficientes de distribución bajos (*Yang S. T. et al., 1991; Malmay G. Y. et al., 1993*).

La distribución de un ácido carboxílico en estos sistemas, puede considerarse como una distribución física del ácido debido a una diferencia en la solubilidad. La distribución del ácido tiene en cuenta la disociación parcial del ácido en fase acuosa y su posterior agregación en fase orgánica.

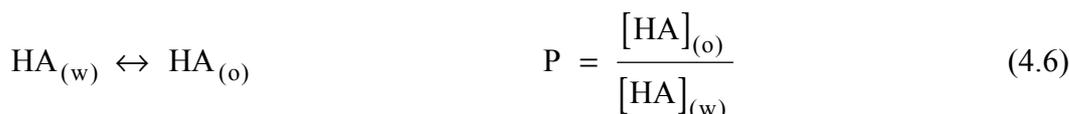
En algunas aplicaciones prácticas, las actividades de las especies en fase orgánica se suponen proporcionales a sus concentraciones, incluyéndose las constantes de proporcionalidad (los coeficientes de actividad) en la constante de equilibrio. La actividad del ácido en fase acuosa se supone proporcional a la concentración de ácido no disociado en el equilibrio. Por tanto, para muchas reacciones químicas se emplean sus constantes aparentes en lugar de las constantes verdaderas (termodinámicas) de equilibrio.

El conjunto de reacciones químicas, que describen la transferencia de un ácido orgánico débil (monocarboxílico) desde una fase acuosa a un disolvente orgánico con el cual el ácido no interacciona para formar especies de solvatación específicas, incluye (*Luque S. et al., 1995*):

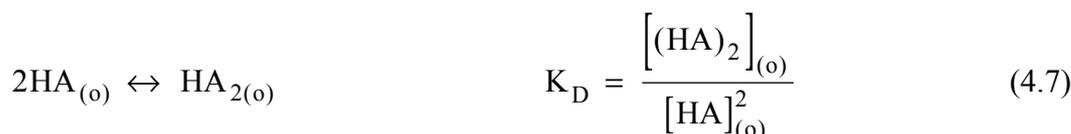
- i) Ionización del ácido en fase acuosa:



- ii) Distribución del ácido no disociado entre las dos fases, acuosa (w) y orgánica (o):



iii) Dimerización del ácido en fase orgánica:



El coeficiente de distribución D, expresado en términos de concentraciones molares y definido en la Ec. (4.1) como la relación entre la concentración total del ácido en todas sus formas posibles en fase orgánica y en la fase acuosa, se formula de acuerdo con lo anterior como:

$$D = \frac{P + 2 P^2 K_D [\text{HA}]_{(w)}}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{(w)}}} \quad (4.8)$$

Los corchetes expresan concentración molar. Si en las disoluciones diluidas el término  $K_a/[\text{H}^+]_{(w)}$  es despreciable, a partir de la Ec. (4.8) se obtienen fácilmente P y  $K_D$  a partir de la concentración de ácido no disociado,  $[\text{HA}]_{(w)}$ , la cual se determina con los valores de la concentración total de ácido en fase acuosa y de su constante de disociación (*Kertes A. S. et al., 1986; Luque S. et al., 1995*).

Los valores obtenidos, en la forma descrita anteriormente, se refieren al equilibrio que se establece entre dos fases mutuamente saturadas. Por ejemplo, los valores de  $K_D$  son generalmente mayores en disolventes anhídridos que en disolventes húmedos (saturados de agua), probablemente por la competencia de la solvatación entre el agua y el ácido en la fase orgánica. Sin embargo, si la concentración de ácido se mantiene a niveles bajos y la solubilidad mutua de ambas fases es baja, los valores de P y  $K_D$  no experimentan gran variación con respecto a los correspondientes en medios puros (*Kertes A. S. et al., 1986*).

Con las aproximaciones consideradas, la Ec. (4.8) puede aplicarse para evaluar las funciones P y  $K_D$  de ácidos di- y tricarbónicos, si se desprecia el efecto de la segunda y tercera disociación, las cuales, son generalmente, dos o tres órdenes de magnitud menores que la primera (*Kertes A. S. et al., 1986*).

Una expresión termodinámica estricta del proceso de distribución representado por la Ec. (4.8) requiere conocer las actividades del producto distribuido, es decir, los coeficientes de actividad de las especies en ambas fases y expresar P en términos de fracción molar.

La solubilidad mutua entre una disolución acuosa y un disolvente, a una determinada temperatura, está afectada por la naturaleza de la especie distribuida entre ambas fases y su concentración total en el sistema. Con ácidos orgánicos débiles, como especies distribuidas, las solubilidades mutuas causan importantes cambios de volumen. La tendencia es que el volumen de la fase orgánica crece a expensas de la fase acuosa, a medida que la concentración total de ácido aumenta.

La temperatura afecta fuertemente a la solubilidad mutua entre agua y disolvente en ausencia de ácido. Generalmente, las solubilidades mutuas se incrementan ligeramente al aumentar la temperatura (*Kertes A. S. et al., 1986*).

Los factores más importantes que afectan a la extracción de los ácidos son el número y fuerza de los grupos carboxílicos, el número de grupos funcionales adicionales (cetoácidos, hidroxiácidos, etc.) en la molécula, y el tamaño de hidratación del anión. Dado que únicamente se extrae el ácido no disociado, los valores experimentales de  $D$  dependen en gran medida de la fuerza del ácido. En el caso de ácidos policarboxílicos, es esencialmente la constante de la primera disociación la que determina la fuerza del ácido, siendo la contribución de las otras despreciable. No obstante, los ácidos monocarboxílicos se extraen mejor que los di- o policarboxílicos de igual número de átomos de carbono, debido al incremento del carácter hidrofílico de los ácidos con dos o más grupos funcionales (*Kertes A. S. et al., 1986; Scott K. et al., 1992*).

Existe una estrecha relación entre  $P$ ,  $K_D$  y el disolvente orgánico. La naturaleza química del extractante se caracteriza, en particular, por su capacidad donadora-aceptora de protones, especialmente centrada en su interacción con el grupo carboxílico (*Kertes A. S. et al., 1986*).

La distribución de solutos entre fases inmiscibles se debe a la competencia entre fuerzas de solvatación en la fase acuosa y en el disolvente orgánico. Para sustancias polares no iónicas, las interacciones principales con el soluto son del tipo ion/dipolo, dipolo/dipolo y enlaces de hidrógeno. Los disolventes, por tanto, se caracterizan como donadores de protones, aceptores de protones y promotores de interacciones dipolo/dipolo (*Puttemans M. et al., 1985*).

Los disolventes alifáticos y aromáticos, incluidos hidrocarburos sustituidos, se caracterizan por su bajo grado de extracción del ácido. Sistemas con valores bajos de  $P$  poseen elevados valores de  $K_D$ , y viceversa (*Kertes A. S. et al., 1986*).

### 4.2.2. Extracción por formación de pares iónicos.

En este apartado se incluyen los sistemas donde se produce una interacción entre especies neutras o aniónicas, en fase acuosa, y la sal de una base orgánica o su catión, en fase orgánica. La extracción debida a tales interacciones se considera una extracción de asociados iónicos (*Marcus Y. et al., 1969; Marcus Y. et al., 1982*).

#### 4.2.2.1. Aminas de elevado peso molecular: consideraciones generales

Las aminas de elevado peso molecular se emplean como extractantes debido a que el grupo polar amino se orienta hacia la fase acuosa, mientras que la parte orgánica mantiene la amina solubilizada en la fase orgánica. Dado que el átomo de nitrógeno posee pares electrónicos no compartidos, se protona fácilmente en medio ácido, y la amina protonada

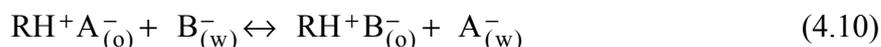
con carga positiva puede formar sales o complejos con aniones procedentes de la fase acuosa (*Tivnan P. A. et al., 1982; King C. J., 1983*).

En la extracción de ácidos con aminas de elevado peso molecular, se considera que se transfiere un protón, formándose un par iónico ácido-amina o la sal de amonio, según la reacción:



donde R es una alquilamina de elevado peso molecular, insoluble en agua y la sal de amonio  $RH^+A^-$  es un par iónico ácido-amina, polar con una elevada constante de asociación iónica, característica de pares iónicos, formado por iones voluminosos no hidratados en un medio no iónico. (*Puttermans M. et al., 1984 a-c; Puttermans M. et al., 1985*)

La sal de amonio puede intervenir, en condiciones experimentales adecuadas, en reacciones de intercambio iónico con otros solutos de interés en forma aniónica de la siguiente manera:



Esta reacción de intercambio tiene lugar fácilmente en disoluciones ácidas y bajo ciertas condiciones, en disoluciones neutras o incluso básicas dependiendo del valor de la constante de disociación de los solutos y siempre que el complejo formado sea lo suficientemente fuerte para evitar la hidrólisis del catión amonio. Por otro lado, si la concentración de soluto en fase orgánica es elevada, se producen asociaciones moleculares más complejas, produciéndose agregados dipolares, que hacen necesario modelos más complejos para describir el proceso de extracción (*Tamada J. A. et al., 1990 a-b; Wardell J. M. et al., 1978*).

Las aminas primarias alifáticas saturadas de peso molecular elevado son sólidos de bajo punto de fusión. Las secundarias presentan puntos de fusión y ebullición más elevados. Las aminas secundarias simétricas tienen puntos de congelación más elevados que las correspondientes aminas terciarias. Las aminas terciarias asimétricas son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. La mayoría de las aminas se descomponen al calentar, sólo los compuestos inferiores de la serie pueden purificarse por destilación sin que se descompongan.

El problema de la utilización de aminas primarias de bajo peso molecular es que son bastante solubles en agua y las de peso molecular superior, aunque son insolubles en agua, sus disoluciones en disolventes orgánicos (inmiscibles en agua) disuelven cantidades importantes de agua a temperatura ambiente (*Yang S. T. et al., 1991*). Las aminas primarias como otras aminas, se han utilizado con éxito en la desmineralización de aguas saladas mediante extracción con disolventes. Las aminas primarias alifáticas de cadena ramificada presentan buenas propiedades físicas, tales como elevada solubilidad en hidrocarburos y casi completa inmiscibilidad en agua; se han utilizado con considerable éxito en extracción de metales.

Las aminas secundarias presentan dos cadenas alifáticas. La presencia de esta segunda cadena alifáticas reduce bastante la solubilidad de las aminas secundarias en disolventes polares y aumenta la solubilidad en los no polares, en comparación con las aminas primarias.

Las aminas primarias y secundarias forman asociaciones moleculares: dímeros, trímeros, etc., mediante enlaces por puentes de hidrógeno a través del grupo  $-NH$ . Estas asociaciones son más frecuentes en las aminas primarias y dependen del disolvente, concentración, temperatura y longitud de la cadena alifática. Además, hay que considerar que si se producen asociaciones moleculares de la amina se deben utilizar procesos de destilación en la regeneración del extractante (Yang S. T. et al., 1991).

Las aminas terciarias, incluso las que tienen cadenas alifáticas no ramificadas, son altamente insolubles en agua. La solubilidad es inferior a 5 ppm para las aminas con más de ocho átomos de carbono por cadena. Estas aminas son completamente miscibles con disolventes no polares a temperatura ambiente y muy poco solubles en alcoholes y otros disolventes polares.

Las constantes de protonación de aminas de elevado peso molecular indican que las aminas secundarias son bases más fuertes que las primarias y terciarias, y que, mientras la basicidad de las primarias y secundarias cambia muy poco con el aumento de la longitud de la cadena en la molécula, en las terciarias aumenta con el número de átomos de carbono.

Las aminas terciarias son extractantes efectivos, pero generalmente dan valores del coeficiente de reparto,  $D$ , menores que las aminas secundarias. Por lo general las aminas alifáticas con menos de seis átomos de carbono por cadena y las aromáticas no son buenos extractantes.

Las sales de amonio, en concreto las cuaternarias, proporcionan elevados coeficientes de distribución, sin embargo, conforme se incrementa la carga de la fase orgánica, la tendencia a formar emulsiones aumenta. Dado que todas ellas son compuestos costosos, es muy importante que sus pérdidas debidas a su solubilidad en la fase acuosa, sean bajas (Schügerl K., 1987; Schügerl K. et al., 1992; Tivnan P. A. et al., 1982; Wardell J. M. et al., 1978).

#### 4.2.2.2. *Extracción con aminas alifáticas de cadena larga: primarias, secundarias y terciarias.*

Las aminas presentan, en general, elevada capacidad de extracción de ácidos orgánicos, esto se debe al hecho de que las aminas, con elevado carácter básico, compiten favorablemente con el anión orgánico del soluto por el protón. Por tanto, los ácidos se extraen con mayor facilidad al aumentar su fuerza ácida o disminuir la basicidad del anión conjugado. Así, los ácidos minerales se extraen mucho mejor que los ácidos carboxílicos y sus derivados (Tamada J. A. et al., 1990 b-c).

El grado de basicidad del anión es el factor principal que afecta a la extracción de los ácidos, todos los demás factores como tamaño del anión, momento dipolar del par iónico extraído, grado de hidratación del protón, contribuyen favorablemente al proceso de extracción del ácido orgánico (Schügerl K. et al., 1992).

Los aminoácidos prácticamente no se extraen con aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias, ya que el mecanismo de extracción implica la transferencia previa del protón y posteriormente la extracción del anión del aminoácido, proceso imposibilitado por el carácter anfotérico de los aminoácidos en disolución acuosa. Así, el único enlace de hidrógeno que pueden formar el átomo de nitrógeno de la amina y el grupo ácido del

aminoácido, sin previa transferencia de protón, es demasiado débil para producir la transferencia del aminoácido de la fase acuosa a la orgánica (*Schügerl K. et al., 1992*).

Las aminas alifáticas de cadena larga son extractantes efectivos para la separación de ácidos carboxílicos. Generalmente se disuelven en diluyentes adecuados para obtener la concentración deseada de extractante y controlar la densidad, la tensión superficial y la viscosidad del disolvente (*Kertes A. S. et al., 1986*).

El principal efecto del diluyente es aumentar la baja solubilidad del complejo ácido-amina en el disolvente y así mantener al complejo en disolución. La eficiencia del diluyente aumenta con su polaridad. Los alcoholes proporcionan coeficientes de distribución altos, pero pueden formar ésteres con el ácido. Los coeficientes de distribución de los ácidos, en los distintos tipos de diluyentes, disminuyen en el siguiente orden: alcoholes > cetonas > ésteres > hidrocarburos. La composición óptima del disolvente (extractante – diluyente) es aquella que proporcione un alto coeficiente de distribución y una baja solubilidad en la fase acuosa. Los coeficientes de distribución pueden mejorar, si la fase orgánica está compuesta por extractante, diluyente y modificador. Además la presencia del modificador en el disolvente puede aumentar la solubilidad del complejo ácido-amina en la fase orgánica y por tanto evitar la formación de terceras fases (*Schügerl K. et al., 1992; Procházka J. et al., 1997*).

Los principales factores implicados en el equilibrio de extracción de estos sistemas son: naturaleza y concentración del ácido extraído, concentración del extractante, tipo de diluyente y temperatura de operación. El grado de extracción del ácido depende más de la composición de la fase orgánica que de las condiciones de la fase acuosa (*Puttermans M. et al., 1984 a-c; Puttermans M. et al., 1985; Schügerl K., 1987; Tamada J. A. et al., 1990 a; Tamada J. A. et al., 1990 c; Tivnan P. A. et al., 1982*).

Si las interacciones químicas entre los componentes del complejo son fuertes, comparadas con las interacciones físicas en el sistema, el equilibrio se puede modelar considerando la formación de varios complejos de estequiometría definida ácido y amina (*Connors K. A., 1987*). Esta descripción de un sistema como una serie de reacciones estequiométricas, mediante la ley de acción de masas, se denomina **modelo químico**.

Considerando la extracción del ácido HA, con una fase orgánica que contiene una alquilamina, R, el equilibrio de extracción se puede representar por la siguiente ecuación:



Para la mayor parte de las condiciones en las que se lleva a cabo la extracción, se puede suponer que las actividades de las especies orgánicas son proporcionales a las concentraciones, por tanto, los coeficientes de actividad permanecen constantes y pueden englobarse en la constante de equilibrio. La constante de equilibrio aparente para la reacción global de extracción puede escribirse como:

$$K_s = \frac{[\text{RHA}]_{(o)}}{[\text{R}]_{(o)} [\text{HA}]_{(w)}} \quad (4.12)$$

en donde los corchetes indican concentraciones molares de las especies. La concentración de ácido no disociado en el equilibrio,  $[HA]_{(w)}$ , se calcula a partir de la concentración total de ácido en fase acuosa,  $C_{HA(w)}$ , y la constante de disociación del ácido, Ec. (4.5).

$K_s$  depende en gran medida de la naturaleza del diluyente, ya que las alquilaminas presentan una elevada capacidad de extracción por los ácidos.

Por otra parte, algunos autores (*Abbasian K. et al., 1989; Schügerl K. et al., 1992*) consideran que el proceso de extracción consta de las siguientes etapas:

i) Protonación de la amina



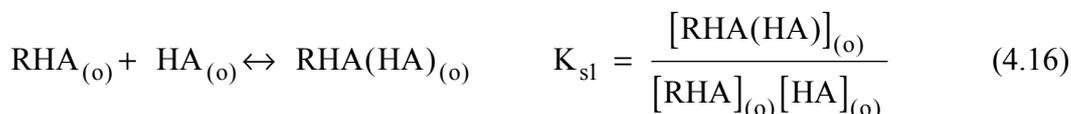
ii) Extracción de la base conjugada del ácido,  $A_{(w)}^-$ , con la amina y formación del complejo amina – ácido en fase orgánica



iii) Reacción del ácido no disociado con la amina para formar también el complejo amina - ácido en fase orgánica



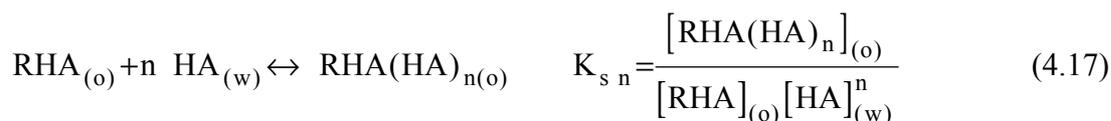
iv) Reacción del complejo amina-ácido con moléculas de ácido libre en fase orgánica:



Según este modelo, a valores bajos de pH, el ácido se encuentra en fase acuosa fundamentalmente en su forma no disociada, por lo que se extrae físicamente por el diluyente de la fase orgánica y por la formación del complejo ácido-amina con la amina no protonada detallada en la Ec. (4.15). A medida que aumenta el pH, el ácido va disociándose gradualmente, incrementándose el grado de extracción de éste por la amina (ec. (5.14)) (*Schügerl K. et al., 1992*).

Estos dos modelos de transferencia se han aplicado para su comprobación a diferentes sistemas de extracción. Se observan resultados muy similares, tanto si se considera la distribución del ácido no disociado como si se considera la distribución simultánea del ácido no disociado y de su base conjugada con el protón correspondiente (*Bízek V. et al., 1992 a; Bízek V. et al., 1992 b; Chen F. et al., 1989; Kertes A. S. et al., 1986; Schügerl K., 1987*).

Los sistemas de extracción con aminas alifáticas de cadena larga presentan en algunos casos un comportamiento peculiar ya que la fase orgánica extrae más ácido del estequiométricamente necesario para la neutralización de la amina. A pesar de que se desconoce la naturaleza química de este fenómeno y la no idealidad de la fase orgánica en estas condiciones, los datos de distribución se interpretan en términos de la ley de acción de masas en la forma:



El grado con que una fase orgánica puede cargarse con ácido se expresa en función de la *relación de carga, Z*:

$$Z = \frac{C_{\text{HA}(o)}}{C_{\text{R}(o)}} \quad (4.18)$$

donde  $C_{\text{HA}(o)}$  es la concentración de ácido en la fase orgánica en el equilibrio extraída por la amina y  $C_{\text{R}(o)}$  es la concentración de amina en el disolvente, expresadas ambas en mol/l.

La formación de los complejos (1,1) y (2,1) están controladas por mecanismos diferentes. La complejación (2,1) ocurre por la formación de un enlace de hidrógeno con el complejo (1,1), y no depende directamente de la fuerza de ionización del ácido. La formación del complejo (1,1) está controlada por una reacción ácido-base y depende estrechamente del  $pK_a$ . Por tanto, la constante de formación del primer complejo (1,1)  $K_{s1}$ , será mayor para un ácido con menor  $pK_a$  que la constante de formación del segundo complejo (2,1)  $K_{s2}$ , (*Tamada J. A. et al., 1990 b*).

El valor de  $Z$  depende de la fuerza de interacción ácido - base y de la concentración acuosa del ácido y es independiente de la concentración de amina en el diluyente, si éste es inerte. Si se emplean diluyentes que disuelven cantidades importantes de ácido, la concentración de ácido en la fase orgánica en el equilibrio,  $C_{\text{HA}(o)}$ , debe corregirse para eliminar el ácido extraído por el diluyente.

Si la fase orgánica no está muy concentrada, con relaciones de carga inferiores a la unidad, se puede considerar que todo el ácido extraído con la amina forma el complejo (1,1) y que la concentración de amina inicial es suma de la amina que reacciona para producir el complejo (1,1) y la libre, así la constante  $K_s$  de la Ec. (4.12) puede expresarse en función de  $Z$ :

$$\frac{Z}{1-Z} = K_s [\text{HA}]_{(w)} \quad (4.19)$$

y el comportamiento casi ideal del sistema puede demostrarse mediante un representación lineal de  $Z / (1-Z)$  frente a la concentración de ácido no disociado en la fase acuosa en equilibrio  $[\text{HA}]_{(w)}$ , obteniéndose  $K_s$  a partir de la pendiente.

Cuando las relaciones de carga son superiores a la unidad indican que se forman complejos con más de un ácido por amina. Este efecto se conoce por el nombre de *sobrecarga*. La concentración de amina total no afecta a la relación de carga para los sistemas con sólo una amina por complejo. Si hay más de una amina por complejo y bajas concentraciones de ácido,  $Z$  aumenta con la concentración de amina. Los sistemas que presentan agregaciones, formación de complejos con gran número de moléculas de ácido y amina, muestran un aumento brusco de  $Z$ , para una concentración crítica de ácido (*Tamada J. A. et al., 1990 a; Kertes K. et al., 1986; San Martín M. et al., 1992*).

Los ácidos di y tricarbónicos cuando se extraen con aminas muestran una tendencia más pronunciada a la formación de terceras fases y agregados moleculares que los ácidos monocarbónicos, ya que poseen dos o más lugares potenciales para formar enlaces,

pudiendo servir de unión entre otros ácidos y aminos para dar lugar a grandes agregados, mientras que los ácidos monocarboxílicos con sólo una posición para formar enlaces no pueden servir de unión entre dos aminos.

En el tratamiento cuantitativo de datos de extracción para disoluciones orgánicas concentradas donde la Ec. (4.19) no es válida, debe de tenerse en cuenta el proceso de agregación:

$$q \text{ RHA}_{(o)} \leftrightarrow (\text{RHA})_{q(o)} \quad \beta_q = \frac{[(\text{RHA})_q]_{(o)}}{[\text{RHA}]_{(o)}^q} \quad (4.20)$$

donde  $q$  depende de la naturaleza química y concentración del complejo RHA, de la naturaleza del diluyente y de la temperatura (*Tamada J. A. et al., 1990 a - b*).

Esta agregación provoca, a veces, la formación de una tercera fase, rica en complejo y en agua, de densidad intermedia entre la fase acuosa y orgánica (*Tivnan P. A. et al., 1982*).

### 4.2.2.3. Extracción con sales de amonio

Las sales de amonio, son altamente insolubles en agua, producen reacciones de intercambio iónico y son extractantes eficientes en la recuperación de especies aniónicas tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  vanadio, iridio, sales de ácidos minerales, enzimas, hormonas. (*Galan B. et al., 1994*) y aminoácidos (*Schügerl K. et al., 1992; Haensel R. et al., 1986; Thien M. P. et al., 1988; Chan C. C. et al., 1993, Escalante H. et al., 1998; Uddin M. S. et al., 1990; Uddin M. S. et al., 1992*). Generalmente, poseen baja selectividad, ya que pueden producir varias reacciones de intercambio iónico simultáneas con diferentes especies aniónicas presentes en la fase acuosa (*Salazar E. et al., 1992*).

La extracción de especies aniónicas, con sales de amonio, depende de la concentración de extractante - diluyente, de la temperatura del proceso y especialmente del pH y de la concentración total de soluto en fase acuosa. El pH tiene un efecto relevante en la distribución de las especies aniónicas y es la variable principal que permite dirigir, en función del pK del soluto, la afinidad del extractante por un soluto determinado (*Salazar E. et al., 1992*).

En disolución acuosa, tanto los aminoácidos como los ácidos sufren una disociación dependiente del pH. Así, a pHs menores o iguales a su  $\text{pK}_{a1}$  los aminoácidos se encuentran preferentemente en forma catiónica y a pHs mayores a su  $\text{pK}_{a2}$  preferentemente en su forma aniónica. Los ácidos en fase acuosa a pH inferior al  $\text{pK}_a$  se encuentran fundamentalmente en su forma no disociada.

Por tanto, para que la reacción de intercambio iónico tenga lugar es necesario tamponar o basificar la disolución acuosa y obtener mayoritariamente la especie aniónica del aminoácido o del ácido. Es aconsejable, que el valor del pH de la fase acuosa, en todo el proceso de extracción, sea al menos dos unidades superior al pK del aminoácido o del ácido (*Schügerl K. et al., 1992*).

Algunos autores (*Schügerl K. et al., 1992; Haensel R. et al., 1986; Galan B. et al., 1994; Escalante H. et al., 1998*) consideran que el proceso de extracción de un aminoácido o ácido, HA, con una sal de amonio,  $R^+X^-$ , consta de las siguientes etapas:

i) Ionización del soluto en fase acuosa tamponada o basificada a pH superior al pK:



ii) Reacción de intercambio iónico del soluto con el extractante:



iii) Coextracción de los iones hidroxilo ( $OH^-$ ) o de otras especies aniónicas ( $P^-$ ) presentes en la fase acuosa:



Las constantes de equilibrio de las Ecs. (4.22) y (4.23) se expresan en función de las actividades de las especies y son las siguientes:

$$K_{ep} = \frac{a_{R^+A^-_{(o)}} a_{X^-_{(w)}}}{a_{R^+X^-_{(o)}} a_{A^-_{(w)}}} = K_p K_{\gamma p} \quad (4.24)$$

$$K_{eh} = \frac{a_{R^+P^-_{(o)}} a_{X^-_{(w)}}}{a_{R^+X^-_{(o)}} a_{P^-_{(w)}}} = K_h K_{\gamma h} \quad (4.25)$$

donde  $K_p$  y  $K_h$  son las relaciones de equilibrio expresadas en términos de concentración definidas como:

$$K_p = \frac{[R^+A^-]_{(o)} [X^-]_{(w)}}{[R^+X^-]_{(o)} [A^-]_{(w)}} \quad (4.26)$$

$$K_h = \frac{[R^+P^-]_{(o)} [X^-]_{(w)}}{[R^+X^-]_{(o)} [P^-]_{(w)}} \quad (4.27)$$

y  $K_{\gamma p}$  y  $K_{\gamma h}$  son las relaciones de los coeficientes de actividad según se muestra a continuación:

$$K_{\gamma p} = \frac{\gamma_{R^+A^-_{(o)}} \gamma_{X^-_{(w)}}}{\gamma_{R^+X^-_{(o)}} \gamma_{A^-_{(w)}}} \quad (4.28)$$

$$K_{\gamma h} = \frac{\gamma_{R^+P_{(o)}^-} \gamma_{X_{(w)}^-}}{\gamma_{R^+X_{(o)}^-} \gamma_{P_{(w)}^-}} \quad (4.29)$$

Algunos trabajos recogidos en la bibliografía (*Haensel R. et al., 1986; Calvarin L. et al., 1992; Molinari R. et al., 1992; Yang S. T. et al., 1991*) suponen que las actividades de las especies orgánicas son proporcionales a las concentraciones, por tanto, los coeficientes de actividad permanecen constantes y pueden englobarse en la constante de equilibrio. En este supuesto, las constantes de equilibrio aparentes para las reacciones globales de extracción pueden escribirse en términos de concentración como se muestra en las Ecs. (4.26) y (4.27). Los modelos químicos de extracción son idénticos a los detallados en el apartado 4.2.2.2., en los que se supone la agregación de las especies en la fase orgánica. Aplicando la ley de acción de masas al equilibrio de agregación, se obtiene un modelo químico concordante con los datos experimentales. Los diluyentes, pueden afectar significativamente al comportamiento de la sal de amonio (*Bizek V. et al., 1993*), produciéndose la agregación de complejos primarios ácido-amina, en el caso de diluyentes no donadores de protones como el benceno, tolueno, xileno, etc.

Otros autores, en la descripción del equilibrio de extracción con sales de amonio, consideran la no idealidad de ambas fases, acuosa y orgánica, así como la influencia del diluyente orgánico (*Galan B. et al., 1994; Cerná M. et al., 1993; Salazar E. et al., 1993*). Los modelos matemáticos de equilibrio consideran los coeficientes de actividad de las especies en ambas fases. Se han desarrollado distintas expresiones para evaluar los coeficientes de actividad en la fase acuosa, mientras los coeficientes de actividad en fase orgánica se suelen considerar funciones empíricas, de uno o varios parámetros, de la fracción molar de extractante libre en el equilibrio.

La descripción del comportamiento de extracción, de las sales de amonio, es muy compleja. En la literatura, se aplican indistintamente las dos aproximaciones.

### 4.2.3. Extracción con compuestos organofosforados

Los compuestos organofosforados se han aplicado extensamente en la extracción de metales de aguas residuales ácidas procedentes de las industrias nucleares, etc. (*Clark G. A. et al., 1987; Zhang Y. et al., 1989; Jörger R. et al., 1993*).

La aplicación de estos compuestos a la extracción de ácidos orgánicos débiles y aminoácidos proporciona coeficientes de reparto,  $D$ , más elevados que los extractantes con átomos de oxígeno donadores unidos a carbonos. Esto se debe a que son bases de Lewis más fuertes, debido al carácter fuertemente polar del enlace fósforo-oxígeno (*Wardell J. M. et al., 1978; Schügerl K. et al., 1992; Abbasian K. et al., 1989*).

La basicidad del oxígeno del grupo fosforilo varía en el orden siguiente: trialquil fosfatos  $[(RO)_3P=O] <$  dialquil fosfonatos  $[(RO)_2RP=O] <$  alquil dialquil fosfinatos  $[(RO)R_2P=O] <$  óxidos de trialquilfosfina  $[R_3P=O]$ . Los coeficientes de reparto se ven afectados por el diluyente y la concentración del soluto; cuanto mayor es esta, menor es el coeficiente de reparto (*Abbasian K. et al., 1989; Schügerl K. et al., 1992; Wardell J. M. et al., 1978*).

Asimismo, se ha demostrado que su capacidad de extracción es mayor para ácidos orgánicos que para ácidos minerales, y dentro de los ácidos orgánicos son más extraíbles los ácidos monocarboxílicos que los dicarboxílicos, ya que los grupos hidroxilo disminuyen drásticamente el grado de extracción de la molécula ácida (*Kertes A. S. et al., 1986*).

Un proceso de extracción de un ácido monocarboxílico, HA, con un extractante de fuerte poder solvatante, S, tal como los compuestos organofosforados, se puede representar de la siguiente forma (*Clark G. A. et al., 1987; Zhang Y. et al., 1989; Kertes A. S. et al., 1986, Abbasian K. et al., 1989*):

i) Disociación del ácido en fase acuosa:



ii) Reacción del ácido con el extractante:



Por lo general, en la extracción con organofosforados, se puede suponer que las actividades de las especies orgánicas son proporcionales a las concentraciones, por tanto, los coeficientes de actividad permanecen constantes y pueden englobarse en la constante de equilibrio. De esta manera, la constante de equilibrio aparente para la reacción global de extracción pueden escribirse en términos de concentración, mediante la siguiente ecuación:

$$K_C = \frac{[HAS_p]_{(o)}}{[HA]_{(w)}[S]_{(o)}^p} \quad (4.32)$$

La extracción de aminoácidos con extractantes ácidos P-O es posible siempre que simultáneamente exista transferencia de protones. Por lo general, los aminoácidos en disolución acuosa a pH menor o igual al  $pK_{a1}$  se pueden extraer con extractantes catiónicos, como por ejemplo el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA), produciéndose en la interfase una reacción de intercambio iónico entre la forma catiónica del aminoácido y el protón del extractante catiónico (*Itoh H. et al., 1990; Kelly N. A. et al., 1998*). A pHs intermedios, donde predomina la forma anfótera del aminoácido, se pueden extraer con extractantes básicos como los fosfatos (*Schügerl K. et al., 1992*), cumpliéndose la misma secuencia de extracción, mostrada anteriormente en las Ecs. (4.30) y (4.31).

El coeficiente de reparto, D, del ácido en el equilibrio se expresa como la relación entre la concentración total de ácido, en todas sus posibles formas, en fase orgánica y acuosa, expresadas en unidades de mol/l.

$$D = \frac{C_{HA(o)}}{C_{HA(w)}} = \frac{[HAS_p]_{(o)}}{[HA]_{(w)} + [A^-]_{(w)}} = \frac{K_C [S]_{(o)}^p}{1 + \frac{K_a}{[H^+]_{(w)}}} \quad (4.33)$$

siendo  $[S]_{(o)}$  la concentración de extractante libre, es decir, no solvatado, en el equilibrio

$$[S]_{(o)} = C_{S(o)} - p [HA]_{(o)} \quad (4.34)$$

En el caso de que el término  $K_a/[H^+]_{(w)}$  permanezca constante o sea despreciablemente pequeño, el número de solvatación,  $p$ , y la constante de solvatación,  $K_C$ , se pueden obtener a partir de la representación gráfica de la siguiente ecuación:

$$\log D = \log K_C + p \log [S]_{(o)} \quad (4.35)$$

donde  $p$  es la pendiente y  $\log K_C$  es la ordenada en el origen. Aunque  $p$  y  $K_C$  dependen de las concentraciones de soluto y de extractante, generalmente permanecen razonablemente constantes dentro de un intervalo de concentración.

Cuando la concentración de soluto es alta, sólo una fracción de moléculas de extractante puede estar enlazada con el ácido o aminoácido, dando valores bajos del número de solvatación,  $p$ , y la representación gráfica de la Ec. (4.35) se desviará de la linealidad. En el caso de concentraciones muy bajas de soluto, casi todo el extractante está libre, lo cual también produce desviaciones de la linealidad en la representación gráfica de la ec. (4.35).

Las dos ecuaciones anteriores, (4.30) y (4.31), constituyen una versión simplificada, aunque realista, del modelo más general y estrictamente termodinámico que incluye los coeficientes de actividad y/o simultánea formación de dos, o tres, solvatos diferentes, dependiendo de la carga de la fase orgánica. Además, se desprecia el equilibrio de distribución del ácido no disociado, Ec. (4.6), y su dimerización en fase orgánica, Ec. (4.7), al suponer que, en presencia de agentes solvatantes fuertes, no hay especies no solvatadas ni se pueden formar dímeros del ácido, dado que el agente extractante  $S$  es un aceptor mucho más fuerte que el oxígeno carboxílico del ácido. En ciertas condiciones experimentales, sin embargo, esta simplificación no está justificada. Así, por ejemplo, cuando hay menor cantidad de agente solvatante  $S$  que la estequiométricamente necesaria en el sistema ( $[S]_{(o)} \cong 0$ ), la expresión para el coeficiente de reparto requiere la adición de términos apropiados que tengan en cuenta la extracción del ácido por el diluyente y su dimerización (*Kertes A. S. et al., 1986; Schügerl K., 1987*).

La extracción de estas especies aumenta considerablemente con el número de enlaces directos C-P. Así, se observa que las uniones del ácido con TOPO (óxido de trioctilfosfina) son unas cien veces más estables que con TBP (tri-*n*-butilfosfato), por lo tanto son extractantes más fuertes los óxidos de trialquilfosfina que los trialquilfosfatos (*Kertes A. S. et al., 1986; Abbasian K. et al., 1989*).

Los coeficientes de distribución de ácidos monocarboxílicos de cadena alifática aumentan con la longitud de la cadena del ácido. Un incremento de grupos metilo en la estructura del ácido produce una disminución mucho más rápida de la solubilidad del ácido en fase acuosa que en orgánica (*Clark G. A. et al., 1987*).

Los números de solvatación,  $p$ , de los ácidos suelen tener el mismo valor que el número de grupos COOH en la molécula del ácido, lo cual indica una asociación estequiométrica (1,1) entre grupos fosforilo y grupos carboxilo, mostrando el efecto que tiene la concentración de extractante sobre los coeficientes de distribución (*Kertes A. S. et al., 1986; Gatrone R. C. et al., 1987; Abbasian K. et al., 1989*).

Algunos autores indican la presencia de distintos complejos de solvatación extractante/ácido en fase orgánica, en función de los grupos COOH que posea el ácido. Así, los ácidos monocarboxílicos forman únicamente complejos (1,1), los dicarboxílicos pueden formar predominantemente los complejos (2,1) además de los (1,1) y, los tricarboxílicos pueden

formar predominantemente los (3,1) además de los (2,1) y (1,1) (Clark G. A. et al., 1987; Gatrone R. C. et al., 1987).

Los cambios de volumen, debido a la solubilidad mutua de las fases, dependen de la concentración de ácido en la disolución inicial y pueden llegar a ser tan importantes como para dar lugar a la formación de una tercera fase a concentraciones elevadas de ácido. Actualmente, hay evidencias de que el efecto del diluyente en las propiedades extractivas de los alquilfosfatos es mucho menos marcado que el que sería previsible sobre la base de los efectos del disolvente discutidos con anterioridad. Con TOPO, los alcoholes presentan un mal comportamiento, incluso peor que cuando se emplean compuestos aromáticos como diluyentes, esto puede deberse a que los alcoholes forman un enlace de hidrógeno con el oxígeno del grupo fosforilo, bloqueando el acceso al mismo del ácido orgánico (King C. J., 1983)

A pesar de todo, la elección del diluyente es importante por su efecto sobre la coextracción de agua y por tanto sobre la selectividad del proceso de extracción y también afecta en la aparición de emulsiones o terceras fases (Abbasian K. et al., 1987; Wardell J. M. et al., 1978).

El valor de los coeficientes de reparto, depende del proceso de competencia del grupo fosforilo solvatante por moléculas de agua en la interfase, resultando que las uniones formadas en la fase orgánica con alquilfosfatos se hidratan con una o más moléculas de agua. Es interesante destacar que el número de hidratación suele permanecer constante en un amplio intervalo de concentración, tanto de ácido como de extractante. El efecto bastante significativo de la temperatura sobre el coeficiente de distribución puede relacionarse, al menos en parte, con un cambio en el número de hidratación de las especies extraídas (Kertes A. S. et al., 1986).

Al aumentar la temperatura, el coeficiente de reparto disminuye considerablemente. Este efecto se emplea algunas veces para reextraer el ácido de la fase orgánica (Schügerl K., 1987; Zhang Y. et al., 1989; Schügerl K. et al., 1992).

#### 4.2.4. Coextracción de agua

La coextracción de agua, es decir, el agua que se transfiere a la fase orgánica con el soluto, puede afectar de forma importante al proceso de extracción.

Considerables cantidades de agua pueden coextraerse con el ácido o aminoácido. La tendencia general en la coextracción de agua es que crece al aumentar la concentración de sal de amonio en fase orgánica. Algunos autores (Tamada J. A. et al., 1990 c) proponen que la extracción de agua ocurre mediante la formación de un anión de la sal de amonio. Las aminas primarias y sales de amonio cuaternarias son las que presentan mayor tendencia a coextraer agua. En algunos casos, por razones económicas, se prefiere emplear un diluyente o modificador que, aunque proporcione valores menores del coeficiente de reparto, disminuye la coextracción de agua (King C. J., 1983).

Si se comparan distintos diluyentes, se observa que la coextracción de agua disminuye al disminuir su solubilidad en el diluyente (Baniel A. M. et al., 1981). Aparentemente, las fuerzas que permiten al diluyente solvatar moléculas de agua, también le permiten solvatar las moléculas de agua que rodean o están unidas al complejo.

Si se compara la coextracción de agua para un mismo diluyente y distintos ácidos, se observa que los ácidos monocarboxílicos transportan menos agua a la fase orgánica que los dicarboxílicos. Esto puede explicar que las moléculas de agua coextraídas tiendan a asociarse con el grupo carboxilato (*Tamada J. A. et al., 1990 c*).

Por otra parte, la temperatura no parece afectar de forma importante a la coextracción de agua.

En cualquier caso, el agua coextraída resulta mínima, si se compara con la cantidad de agua empleada en una reextracción acuosa, por lo que prácticamente no influye en la viabilidad del proceso.

### 4.2.5. Influencia de la temperatura

Algunos autores (*Baniel A. M. et al., 1987; Tamada J. A. et al., 1990 c*) han estudiado el efecto de la temperatura sobre la extracción de ácidos orgánicos, observando que el coeficiente de distribución del ácido disminuye bruscamente al aumentar la temperatura, de forma que es posible reextraer el ácido del disolvente con una fase acuosa fresca mediante un aumento de temperatura.

El efecto de la temperatura en la extracción de ácido valérico y  $\alpha$ -fenilglicina con aminas o compuestos organofosforados no se ha encontrado en la bibliografía. En este trabajo se ha comprobado experimentalmente que el coeficiente de distribución del ácido valérico y del aminoácido disminuye levemente al aumentar la temperatura, de forma que no es posible reextraer el ácido del disolvente con una fase acuosa fresca, mediante aumento de la temperatura.

## 4.3. PROCESOS DE REEXTRACCIÓN

Un proceso práctico de recuperación de un soluto, empleando como técnica de separación la extracción con disolventes, se ha de realizar, al menos, en dos etapas. La primera corresponde a la extracción del ácido para obtener un extracto, cargado con el soluto, y un refinado acuoso relativamente libre de ácido. La segunda consiste en transferir el ácido desde el extracto a otra fase producto (stripping), regenerando la fase disolvente que se recircula a la etapa anterior.

A continuación se indicarán diversas alternativas posibles para la reextracción de ácidos en sistemas de extracción tanto ácido–amina como ácido–compuesto organofosforado.

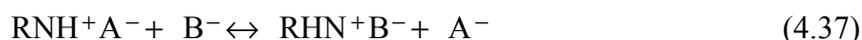
### 4.3.1. Reextracción química

Como ya se ha indicado el complejo soluto-sal de amonio ( $R^+A^-$ ), en fase orgánica puede sufrir una reacción de intercambio iónico con un ácido fuerte, según la reacción:



donde  $B^-$  es la especie no protonada de un ácido fuerte. La reextracción del soluto de interés y la regeneración del extractante es simultánea, empleando ácidos fuertes que posean el contra-ion de la sal de amonio.

Los complejos ácido-organofosforado (SHA) y ácido-amina primaria, secundaria o terciaria ( $RH^+A^-$ ), en fase orgánica pueden sufrir una reacción de intercambio, según las ecuaciones siguientes:



donde HB y  $B^-$  son la especie protonada y no protonada de cualquier ácido con mayor capacidad de extracción que el ácido que se desea recuperar.

Cuando el extractante es una amina, como disolución de reextracción se puede utilizar, por tanto cualquier ácido inorgánico fuerte (ácido clorhídrico por ejemplo) (*Koga K. et al., 1983*). En ambos casos el problema principal radica en la regeneración del disolvente, que sólo resulta posible empleando una base fuerte como por ejemplo hidróxido de sodio. Esto ocasiona pérdidas de disolvente y reactivos.

Una alternativa es utilizar, como disolución de reextracción, ácidos carboxílicos volátiles, como el ácido fórmico y el acético, que hacen posible la regeneración del disolvente por destilación. En las Figs. 3 y 4 se muestran respectivamente el diagrama de flujo y las curvas de equilibrio de un proceso de extracción – reextracción, que utiliza una disolución de un ácido carboxílico volátil como agente de reextracción. (*Bauer U. et al., 1988*).

Otra vía de reextracción es utilizar como disolución de reextracción una disolución concentrada de hidróxido de sodio, para producir la sal sódica del soluto ácido soluble en agua, y su posterior recuperación de la disolución acuosa concentrada, por adición de ácido sulfúrico apareciendo dos fases, una de ácido puro insoluble en agua y otra acuosa saturada del soluto ácido.

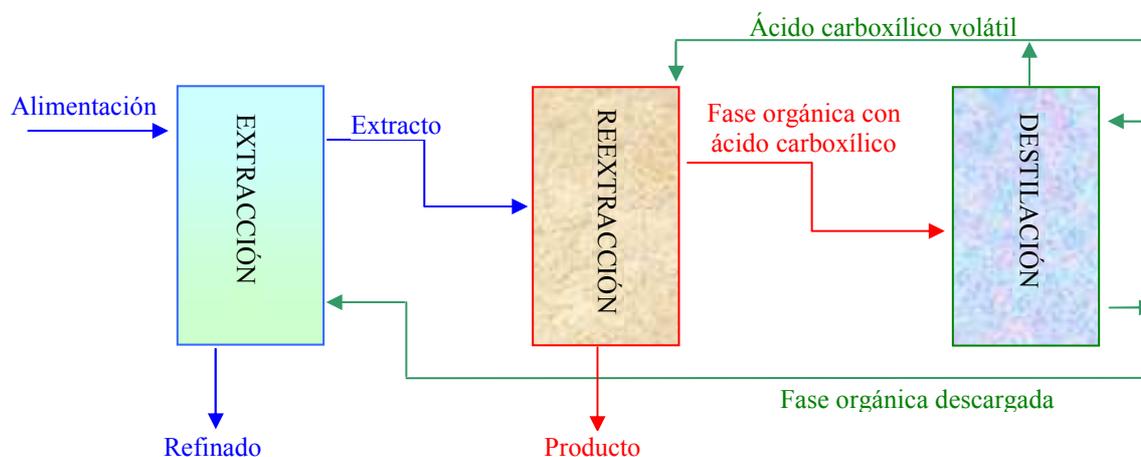


Fig. 3: Proceso de extracción –reextracción – destilación: diagrama de flujo

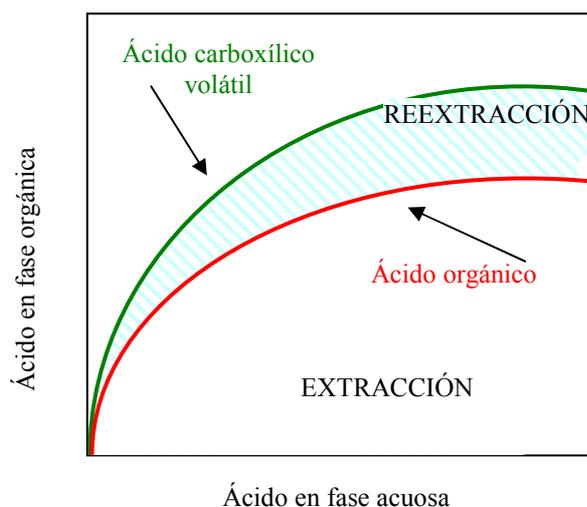


Fig. 4: Proceso de extracción –reextracción – destilación: diagrama de equilibrio

#### 4.3.2. Reextracción con cambio de temperatura

Otra posibilidad para llevar a cabo la reextracción es poner en contacto el extracto con agua a una temperatura elevada, de manera que el coeficiente de distribución del ácido disminuya. Un diagrama de flujo empleando un proceso de reextracción por cambio de temperatura se muestra en la Fig. 5. El diagrama de McCabe – Thiele, para un proceso de este tipo, se muestra en la Fig. 6. Durante la etapa de extracción la curva de equilibrio debe encontrarse por encima de la línea de operación. Para velocidades de flujo de disolvente bajas se obtienen pendientes de la línea de operación relativamente elevadas. Por tanto, se precisan valores elevados de los coeficientes de distribución del ácido, al objeto de conseguir una buena recuperación del producto, para velocidades de flujo de la fase disolvente razonables.

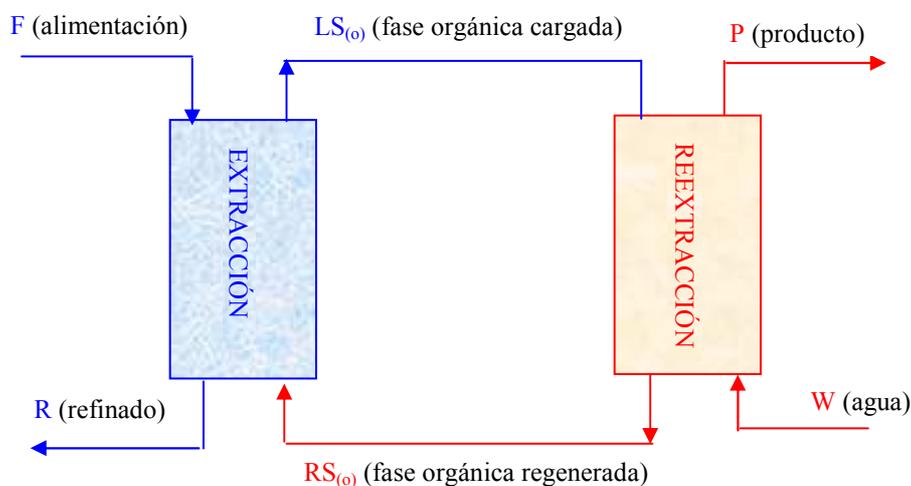


Fig. 5: Proceso de extracción/ regeneración con reextracción a temperatura elevada: diagrama de flujo

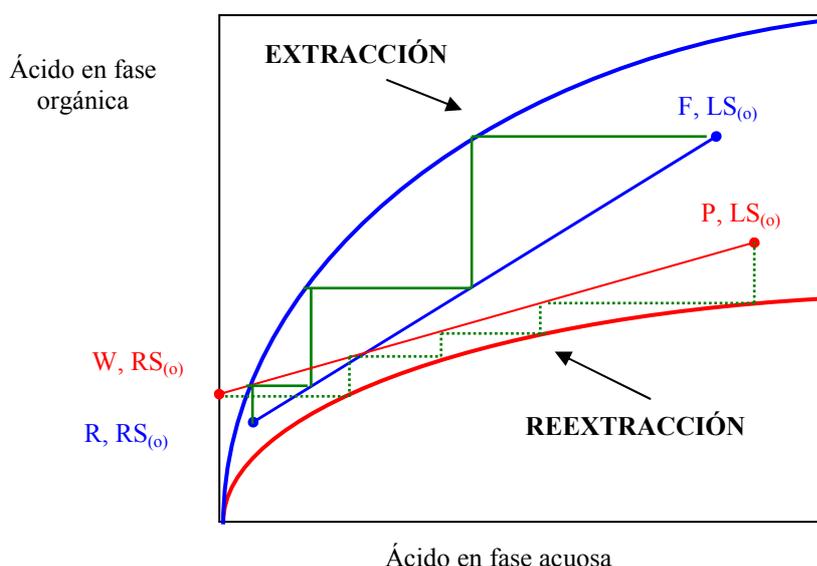


Fig. 6: Proceso de extracción/ regeneración con reextracción a temperatura elevada: diagrama de McCabe – Thiele

En el proceso de reextracción la situación se invierte y la curva de equilibrio tiene que estar por debajo de la línea de operación. Si se desea recuperar apropiadamente el soluto en forma concentrada, la pendiente de la línea de operación en la reextracción debe ser inferior a la de extracción. Esta situación corresponde a valores bajos de las velocidades de flujo de la fase acuosa y de los coeficientes de distribución del ácido en la fase orgánica. De todas formas, lo más importante es una buena separación de las curvas de equilibrio de extracción y reextracción. (Tamada J. A. et al., 1990 c)

#### 4.3.3. Reextracción con cambio de diluyente

En un proceso de este tipo, la fase orgánica cargada con el ácido, que sale de la etapa de extracción, se trata al objeto de modificar su composición, bien separando el diluyente o añadiendo otro diluyente distinto. Con esto se consigue que, en la etapa de reextracción, el ácido se distribuya favorablemente hacia la fase acuosa. La composición de la fase orgánica, que abandona la etapa de reextracción, debe ajustarse de manera apropiada previamente a su recirculación a la etapa de extracción (Baniel A. M. et al., 1981).

Este tipo de reextracción resulta adecuado en sistemas que presentan valores muy distintos para los coeficientes de distribución del ácido cuando se emplean distintos diluyentes. En la Fig. 7 se muestran los diagramas de distribución para un sistema de este tipo en función del contenido en diluyente activo, el que resulta más eficaz para la extracción.

Asimismo, en la Fig. 8 se indica el diagrama de flujo de los procesos de extracción y reextracción con cambio de diluyente. En ella se muestra un proceso de extracción realizado con una fase orgánica constituida por el extractante y una mezcla de diluyentes, activo e inerte. Antes de la etapa de reextracción, el diluyente activo se separa de la fase orgánica cargada con el ácido por destilación.

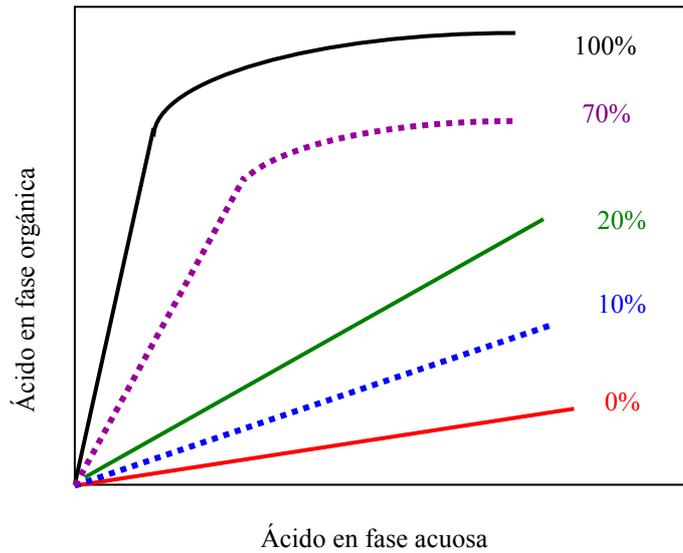


Fig. 7: Diagrama de distribución en función del contenido en diluyente activo.

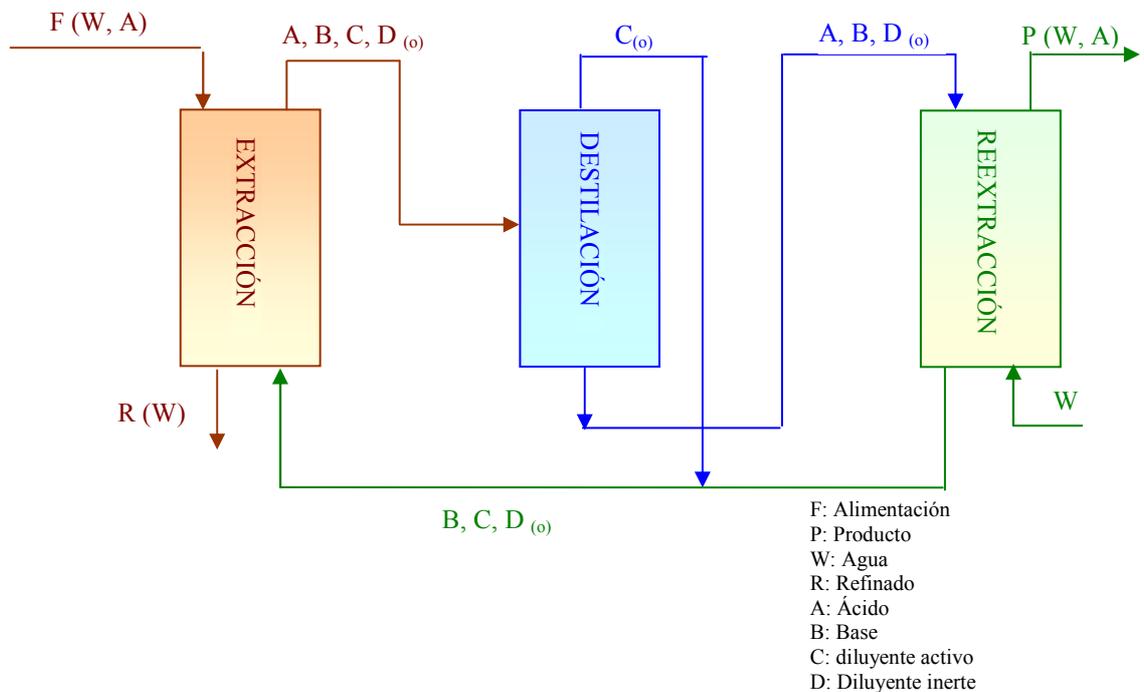


Fig. 8: Proceso de extracción/reextracción con cambio de diluyente.

### 4.3.4. Estudio comparativo de las distintas técnicas de reextracción

Cada proceso de reextracción tiene sus ventajas e inconvenientes, dependiendo del sistema que se trate. Así, para algunos autores (*Baniel A. M. et al., 1981*), si las concentraciones de soluto en la alimentación son bajas, la reextracción por cambio de diluyente favorece la concentración del soluto, mientras que para alimentaciones con concentraciones elevadas de soluto es mejor la reextracción por cambio de temperatura.

Los costes del equipo para la reextracción por cambio de temperatura son menores que para el resto de los procesos (cambio de diluyente, reextracción química), ya que estos implican una etapa de destilación.

El consumo energético, para un proceso de reextracción con cambio de temperatura, se debe a la necesidad de calentar las corrientes que entran en la etapa de reextracción. Este consumo energético se ve favorecido por la entalpía de la reacción de complejación.

Además, por otra parte hay que considerar que, en los procesos de cambio de temperatura, la solubilidad del disolvente en agua aumenta al incrementarse la temperatura, con las consiguientes pérdidas del mismo.

En la reextracción con cambio de diluyente, la velocidad de flujo del disolvente es el factor determinante de los costes energéticos.

Además, los costes energéticos adicionales de la destilación, comparados con un sencillo cambio de temperatura, pueden verse compensados con la obtención de un producto más concentrado.

### 4.4. PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.4.1. Productos utilizados

Todos los productos fueron de grado reactivo y se emplearon sin purificación previa. Se utilizó agua Milli-Q para todos los ensayos con  $\alpha$ -fenilglicina y agua destilada para los de ácido valérico.

La procedencia de los productos utilizados y sus características se detallan en la siguiente relación:

- **Ácido valérico, valeriánico o n-pentanoico** fue suministrado por Aldrich con una pureza superior al 99%. A temperatura ambiente es un líquido incoloro, combustible y tóxico con un aroma desagradable. Es altamente inmisible en agua y soluble en etanol, éter, benceno y n-heptano. Sus propiedades físicas y químicas se recogen en la tabla 1.
- **DL  $\alpha$ -fenilglicina o ácido  $\alpha$ -amino-fenilacético** es un aminoácido, suministrado por Sigma con una pureza superior al 99,8%. A temperatura ambiente es un sólido blanco, altamente inmisible en agua y soluble en álcalis. Sus propiedades físicas y químicas se detallan en el apartado 3.2.
- **Queroseno** empleado como diluyente es un combustible líquido, no polar de color amarillo pálido, suministrado por Aldrich con una composición del 64% en alcanos, 26% en cicloparafinas no aromáticas, 9,8 % de aromáticos y 0,2% de azufre. El punto de ebullición oscila de 155 a 240 °C, el punto de inflamación es de 51 °C, presenta una densidad de 800 kg / m<sup>3</sup> a 15 °C y viscosidad a 40 °C de 2,6 10<sup>-4</sup> Pa s (Yang S. T. et al., 1991).
- **Tolueno**, empleado como diluyente fue suministrado por Fluka con una pureza mayor del 99,9%. Es un líquido incoloro, presenta una densidad a 25 °C de 862,19 kg/m<sup>3</sup> y a 30 °C de 857,54 kg/m<sup>3</sup>, una viscosidad a 25 °C de 5,525 10<sup>-4</sup> Pa s y a 35 °C de 4,928 10<sup>-4</sup> Pa s. El punto de ebullición es de 110,63 °C y el punto de inflamación de 12 °C. Contiene un porcentaje en volumen de aromáticos mayor del 99,9% y un índice de refracción a 20 °C de 1,4969. Su solubilidad en agua a 25 °C es de 0,0515 % en peso y del agua en el tolueno a 25 °C es de 0,0334% en peso (Riddick J. A., 1986; Weast R. C., 1994-1995).
- **n-Heptano**, empleado como diluyente fue suministrado por Merck con una pureza superior al 99,9. Es un líquido incoloro, presenta una densidad de 694 kg/m<sup>3</sup> a 15 °C, un punto de ebullición de 95 °C y una viscosidad 3,8 10<sup>-4</sup> Pa s a 40 °C. Contiene un porcentaje en volumen de aromáticos menor de 0,1% y una solubilidad en agua inferior a 5 ppm (Riddick J. A., 1986; Weast R. C., 1994-1995).

- ***o-Xileno*** empleado como diluyente, fue suministrado por Fluka. Es un líquido incoloro, presenta una densidad de  $876,4 \text{ kg/m}^3$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , un punto de ebullición de  $144 \text{ }^\circ\text{C}$ , una viscosidad  $7,61 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $5,61 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Su solubilidad en agua es inferior a  $170 \text{ ppm}$  (Riddick J. A., 1986; Weast R. C., 1994-1995).
- ***Amberlita LA-2***, n-dodecil-1,1,3,3,5,5-hexilmetil hexilamina o n-lauril-n-trialquilmetilamina,  $(\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2)-\text{NH}-(\text{C}_{11}\text{H}_{22}-\text{CH}_3)$ , es una amina secundaria suministrada por Fluka, cuyo peso molecular es de  $375 \text{ g/mol}$ , con densidad a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $827 \text{ kg / m}^3$  y viscosidad a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Pa s}$ . Su solubilidad en agua es inferior a  $10 \text{ ppm}$  (Schügerl K. et al., 1992; Juang R. S. et al., 1995).
- ***Alamina 336***,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2-\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ , es una amina alifática terciaria mezcla de trioctil y tridecilamina, suministrada por Henkel Corp. Es un líquido de color amarillo pálido, con un peso molecular es de  $405 \text{ g / mol}$ , con densidad de  $810 \text{ kg / m}^3$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y una viscosidad de  $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa s}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $23 \text{ cP}$ ). Su tensión superficial es de  $53 \text{ dinas /cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Su solubilidad en agua es inferior a  $5 \text{ ppm}$  (Bizek V. et al., 1993; Malmay G. H. et al., 1993; Yang S. T. et al., 1991).
- ***Hostarex A-327***, es una amina alifática terciaria, mezcla 1/1 de tri-n-octilamina y tri-n-decilamina, suministrada por Hoechst Ibérica. Tiene un peso molecular de  $395 \text{ g/mol}$  y una densidad a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $810 \text{ kg/m}^3$  (Schügerl K. et al., 1992).
- ***Tomac o cloruro de trialquilmetilamonio*** es una sal de amonio cuaternaria, mezcla de cloruros de trioctil y tridecilmetilamonio, con cloruro de trioctilmetilamonio dominante, con un peso molecular de  $404 \text{ g/mol}$ , suministrada por Fluka con una pureza mayor al  $90\%$ . Es un líquido de color amarillo pálido, con una densidad de  $880 \text{ kg/m}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una viscosidad a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $14,5 \cdot 10^{-1} \text{ Pa s}$  (Chan C. C. et al., 1993; Escalante H. et al., 1998; Galan B. et al., 1994; Molinari R. et al., 1992; Yang S. T. et al., 1991).
- ***Tri-n-butilfosfato***,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ , es un líquido incoloro suministrado por Fluka con una pureza superior al  $97\%$ . Es un compuesto organofosforado de peso molecular  $266,23 \text{ g/mol}$ , con una temperatura de ebullición de  $157 \text{ }^\circ\text{C}$ , con densidad  $976 \text{ kg/m}^3$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una viscosidad de  $3,56 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Presenta una solubilidad en agua inferior al  $0,6\%$  en peso (Smagghe F. et al., 1992).

### 4.4.2. Dispositivos experimentales

Para la determinación de los datos de equilibrio líquido - líquido, se emplearon celdas de decantación de  $40 \text{ cm}^3$  de capacidad, cuyo esquema se representa en la Fig. 9.

Las celdas de decantación disponen de tapón esmerilado, llave de teflón y van provistas de un encamisado exterior por el que circula agua procedente de un termostato, que permite mantener la temperatura constante.

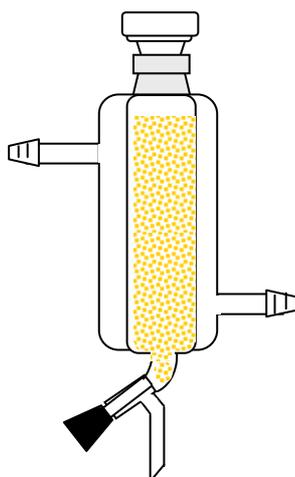


Fig. 9: Celda de decantación.

La agitación de las celdas se realizó manualmente o con un agitador orbital, modelo INOVA 2000, controlando el tiempo y la velocidad de agitación, al objeto de evitar la formación de emulsiones estables.

Una vez agitadas las fases, se dejaron decantar en la celda durante 12 horas, tiempo muy superior al correspondiente al equilibrio.

### 4.4.3. Procedimientos experimentales para la extracción de ácido valérico

#### 4.4.3.1. Determinación de la concentración de ácido valérico

La concentración de ácido valérico en fase acuosa, tanto de la alimentación como de las muestras de equilibrio, se determinó mediante valoración ácido – base con hidróxido de sodio, utilizando fenolftaleína como indicador.

El ácido valérico en fase orgánica se determinó con valoración ácido - base hidroalcohólica de la siguiente forma: a 1 ml de disolución orgánica se le añaden 7 ml de etanol y 3 ml de agua destilada, la disolución se agita continuamente y se valora con hidróxido de sodio utilizando fenolftaleína como indicador (*Bar R. et al., 1987*).

Para la valoración del ácido valérico en ambas fases se utilizó hidróxido de sodio 0,01 N y una microbureta de 5 ml que permite medir 0,01 ml, con una precisión de  $\pm 0,0001$ . Todas las muestras se analizaron por triplicado, bajo condiciones idénticas.

### 4.4.3.2. *Determinación del pH*

El pH de las fases acuosas, inicial y de equilibrio, se midió con un pH-metro Crison con una precisión de  $\pm 0,01$ .

### 4.4.3.3. *Determinación del tiempo de agitación*

La determinación de los tiempos de agitación se realizó tanto en los ensayos de extracción como de reextracción del ácido valérico.

El tiempo de agitación óptimo del proceso de extracción del ácido valérico se determinó preparando disoluciones acuosas de ácido de concentración y pH conocidos de las que se toman partes alícuotas, que se extraen con partes alícuotas de disolución orgánica, Alamina 336 en queroseno y TBP en queroseno.

Los tiempos de agitación utilizados variaron entre 1 y 10 minutos. Se toma como tiempo de agitación suficiente, aquel a partir del cual no se modifica el porcentaje de ácido valérico extraído.

En las experiencias de reextracción el procedimiento seguido es análogo, en este caso el ácido valérico se encuentra en la fase orgánica y las fases acuosas contienen distintas concentraciones de hidróxido de sodio. Se elige como tiempo de agitación suficiente, aquel a partir del cual ya no se modifica el porcentaje de ácido valérico reextraído.

En todas las experiencias la relación de volúmenes fase acuosa / fase orgánica es 1/1 y el volumen total introducido en las celdas es de  $30 \text{ cm}^3$ . La agitación es manual y se procura realizar con velocidad constante.

*Los resultados obtenidos en las distintas experiencias indican que 2 minutos de agitación son suficientes para alcanzar el equilibrio. Sin embargo, en todas las experiencias posteriores se fija, para mayor seguridad, un tiempo de agitación de 4 minutos.*

### 4.4.3.4. *Determinación del tiempo de equilibrio*

La determinación del tiempo de equilibrio para la separación de las fases se realizó a partir de disoluciones acuosas del ácido, de concentración y pH conocidos, de las que se toman partes alícuotas, que se extraen con partes alícuotas de disolución orgánica. En todas las experiencias la relación de volúmenes fase acuosa / fase orgánica es 1/1 y el volumen total introducido en las celdas es de  $30 \text{ cm}^3$ . La agitación es manual durante 4 minutos y se procura realizar con velocidad constante.

Los tiempos de extracción necesarios para alcanzar el equilibrio varían de 1 a 6 horas dependiendo de la concentración de ácido. Se determina como tiempo de equilibrio, aquel a partir del cual no se modifica el porcentaje de soluto extraído.

*En todas las experiencias se alcanza el equilibrio en tiempos inferiores a 6 horas, sin embargo, en todas las experiencias posteriores se fija, para mayor seguridad, un tiempo de extracción de 12 horas.*

### 4.4.3.5. Selección del extractante, diluyente y condiciones de temperatura y pH

Para determinar el efecto de la temperatura en la extracción se ponen en contacto volúmenes iguales de ambas fases ( $15 \text{ cm}^3$ ) bajo las condiciones de tiempo y agitación previamente mencionados, a las temperaturas de  $25,0 \pm 0,1$  y en  $50 \pm 0,1$  °C.

Las fases acuosas son disoluciones de  $0,06 \text{ mol/l}$  de ácido valérico. Las fases orgánicas son disoluciones de extractante (Alamina 336 y TBP) en queroseno según la siguiente matriz de composición:

% volumen de diluyente	95	90	80	70	60	50
% volumen de extractante	5	10	20	30	40	50

Una vez separadas las fases se analizó la concentración de ácido valérico en la fase acuosa y orgánica según el procedimiento descrito anteriormente.

El pH de las disoluciones acuosas se modificó por adición de hidróxido de sodio  $0,1\text{N}$ . Se mezclaron  $15 \text{ cm}^3$  de estas fases acuosas con  $15 \text{ cm}^3$  de disolvente TBP + queroseno o Alamina 336 + queroseno en las concentraciones señaladas en la matriz descrita anteriormente y se realizaron las experiencias a  $25$  y  $50$  °C. Una vez separadas las fases se analizaron las concentraciones de ácido total, tanto en la fase acuosa como en la orgánica, por el procedimiento descrito anteriormente.

### 4.4.3.6. Determinación de las isotermas de extracción

Se parte de una disolución de  $0,06 \text{ mol/l}$  de ácido valérico y de disoluciones orgánicas al  $10$  y  $30\%$  en volumen de TBP disuelto en queroseno.

Volúmenes diferentes de la disolución acuosa se ponen en contacto con volúmenes distintos de fase orgánica. Las relaciones de volumen de fase acuosa/volumen de fase orgánica variaron entre  $25/5$  a  $7/23$ , manteniéndose constante el volumen total ( $30 \text{ cm}^3$ ).

Agitadas las fases durante el tiempo de agitación determinado previamente y separadas, se analiza la concentración de ácido valérico en las fases acuosa y orgánica por los métodos descritos en el apartado 4.4.3.1. No se observaron cambios apreciables en el volumen de las fases ni se encontraron problemas en la separación.

Las isotermas se obtuvieron para dos concentraciones de TBP, al  $10\%$  y  $30\%$  en volumen, en queroseno y a la temperatura de  $25,0 \pm 0,1$  °C.

### 4.4.3.7. *Carga del disolvente para los sistemas de extracción de ácido valérico*

En un embudo de decantación de dos litros se puso en contacto un litro de disolvente, al 10 y 30 % en volumen de TBP, con medio litro de disolución acuosa saturada de ácido valérico (0,289 mol/l). Una vez agitadas y separadas las fases se analizó la concentración de ácido valérico total, tanto en la fase acuosa como en la orgánica, por el procedimiento descrito anteriormente.

Una vez separadas y analizadas las fases, la fase orgánica cargada con el soluto, se puso de nuevo en contacto con medio litro de disolución acuosa saturada de ácido valérico. Esta operación se repitió hasta conseguir una carga de ácido valérico en la fase orgánica que esté en equilibrio con una fase acuosa, que contenga al menos 0,06 mol/l de ácido valérico.

### 4.4.3.8. *Selección del proceso de reextracción de ácido valérico.*

Las experiencias realizadas tratan de determinar la influencia del pH y de la temperatura sobre los equilibrios de reextracción. Para ello, se ponen en contacto 15 cm<sup>3</sup> de fase orgánica cargada, con 15 cm<sup>3</sup> de agua destilada o hidróxido de sodio a distintas concentraciones molares. Estas experiencias se realizaron con los dos disolventes cargados, a las temperaturas de 25 y 50 °C.

Agitadas y separadas las fases se analizaron el pH de la fase acuosa y el ácido valérico en la fase orgánica por la valoración anteriormente descrita. La concentración de ácido valérico en fase acuosa se determinó por balance de materia.

## 4.4.4. Procedimientos experimentales para la extracción de $\alpha$ -fenilglicina

### 4.4.4.1. *Determinación de la concentración de $\alpha$ -fenilglicina.*

La concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en fase acuosa, tanto de la alimentación como de las muestras de equilibrio, se determinó utilizando cromatografía líquida de alta resolución, con un cromatógrafo HPLC Beckman, modelo System Gold, con detector de UV-vis. Se empleó una columna C-18 de fase reversa, Ultrasphere ODS marca Beckman, con partículas esféricas de sílice de 5  $\mu\text{m}$ , y tamaño de poro de 80Å, con un diámetro interno 4,6 mm y longitud de 250 mm. Se seleccionó el detector de UV a la longitud de onda de 256 nm y una fase móvil consistente en una disolución de 0,1% en volumen de ácido fosfórico en agua milli-Q con un flujo de 1 ml/min.

La concentración de aminoácido en fase orgánica se determinó por balance de materia. Todas las muestras se analizaron por triplicado, bajo condiciones idénticas. La precisión, en la estimación de la composición en mmol/l, fue de  $\pm 0,001$ .

La limpieza de la columna se realizó periódicamente con disoluciones de metanol + agua.

### 4.4.4.2. *Determinación del pH*

El pH de las fases acuosas, inicial y de equilibrio, se determinó con un pH-metro Crison con una precisión de  $\pm 0,01$ .

### 4.4.4.3. *Determinación de la concentración de iones cloruro*

En los procesos de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, se determinó la concentración de iones cloruro en el equilibrio, con un electrodo selectivo de iones cloruro de la marca Orion.

Todas las muestras se analizaron por triplicado, bajo condiciones idénticas con una precisión de  $\pm 0,01$ . Además, se comprobó que esta medida es análoga a la obtenida por balance de materia.

### 4.4.4.4. *Determinación del tiempo de agitación*

Se prepararon disoluciones acuosas de  $\alpha$ -fenilglicina de concentración y pH conocidos, de las que se tomaron partes alícuotas, que se extrajeron con partes alícuotas de disolución orgánica, Tomac en queroseno y Tomac en tolueno.

Los tiempos de agitación utilizados variaron entre 2 y 12 minutos. Se elige como tiempo de agitación suficiente, aquel a partir del cual no se modifica el porcentaje del aminoácido extraído.

Todas las experiencias se realizaron a una temperatura de 30 °C, con la relación de volúmenes fase acuosa / fase orgánica 1/1 y un volumen total en las celdas de 30 cm<sup>3</sup>. La agitación se realizó con un agitador orbital (modelo INOVA 2000) variando la velocidad de agitación de 0 a 300 rpm.

*Los resultados obtenidos en las distintas experiencias indican que 4 minutos de agitación a una velocidad de 250 rpm son suficientes para alcanzar el equilibrio.*

### 4.4.4.5. *Determinación del tiempo de equilibrio*

En la determinación del tiempo de equilibrio se prepararon tres disoluciones acuosas del aminoácido, de concentración y pH conocidos, de las que se tomaron partes alícuotas, que se extrajeron con partes alícuotas de disolución orgánica, bajo las condiciones de tiempo y agitación determinadas anteriormente. En todas las experiencias la relación de volúmenes fase acuosa/fase orgánica es 1/1 y el volumen total introducido en las celdas fue de 30 cm<sup>3</sup>

Los tiempos de equilibrio necesarios para alcanzar el equilibrio variaron entre 1 y 6 horas dependiendo de la concentración de aminoácido. Se determina como tiempo de equilibrio, aquel a partir del cual no se modifica el porcentaje de soluto extraído.

*En todas las experiencias se alcanza el equilibrio en tiempos inferiores a 6 horas, sin embargo, en todas las experiencias posteriores se fija, para mayor seguridad, un tiempo de extracción de 12 horas.*

#### 4.4.4.6. Selección del extractante, diluyente y condiciones de temperatura y pH

Para seleccionar el disolvente más adecuado en la extracción del aminoácido, diferentes extractantes (Tomac, Hostarex A-327 y Amberlita LA-2) se disolvieron en varios diluyentes (queroseno, n-heptano, o-xileno y tolueno) en una proporción del 20 % en volumen. Los experimentos se realizaron mezclando 15 cm<sup>3</sup> de la disolución de hidróxido de sodio, que contenían 7,011 mmol / l de  $\alpha$ -fenilglicina, con un pH inicial de  $11,31 \pm 0,05$ , con 15 cm<sup>3</sup> de fase orgánica. Las extracciones se realizaron a  $30,0 \pm 0,1$  °C.

La agitación de las mezclas fue manual durante 5 minutos y se dejaron en reposo durante 24 horas para que alcanzaran el equilibrio.

Una vez separadas las fases, se analizaron las concentraciones de  $\alpha$ -fenilglicina en las fases acuosas y el pH según los procedimientos descritos anteriormente.

Los resultados obtenidos muestran que el Tomac disuelto en queroseno o tolueno son los disolventes seleccionados en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina.

En la selección de la concentración óptima de Tomac en la fase orgánica y del pH inicial de la fase acuosa, se realizaron extracciones utilizando 15 cm<sup>3</sup> disoluciones acuosas de 7,177 mmol/l de  $\alpha$ -fenilglicina a distintos pH y 15 cm<sup>3</sup> de disoluciones orgánicas de concentración variable desde 160 a 968 mmol/l de Tomac disuelto en queroseno o tolueno. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura de  $30,0 \pm 0,1$  °C, con agitación manual durante 5 minutos y con un tiempo de equilibrio de 24 horas.

El pH a la disolución acuosa se modificó por adición de hidróxido de sodio hasta obtener el pH deseado.

Una vez separadas las fases, se analizó la concentración de aminoácido total y el pH de la fase acuosa por los procedimientos descritos anteriormente.

#### 4.4.4.7. Determinación de las isotermas de extracción

Los experimentos de extracción se realizaron mezclando 15 cm<sup>3</sup> de fase acuosa con el mismo volumen de disolvente fresco, a  $30,0 \pm 0,1$  °C. La concentración de aminoácido en la fase acuosa varió entre 3 y 24,5 mmol/l.

Los valores del pH inicial se ajustaron a  $11,16 \pm 0,07$  para los sistemas con 182,463 mmol/l de Tomac disuelto en queroseno y en tolueno y de  $12,08 \pm 0,05$  para el sistema con 160,016 mmol/l de Tomac disuelto en tolueno. Las mezclas se agitaron con un agitador

orbital por el procedimiento descrito anteriormente. No se observaron cambios apreciables del volumen de las fases y no se encontraron problemas en la separación.

Una vez separadas las fases, se analizó la concentración total de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa, el pH y en el sistema a pH 12 también se midió la concentración de iones cloruro, por los procedimientos descritos anteriormente.

#### 4.4.4.8. *Determinación de los valores de $pK_{a1}$ y $pK_{a2}$ .*

Las constantes de disociación  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$ , expresadas en términos de pK, de los tres isómeros de  $\alpha$ -fenilglicina, se determinaron mediante espectrofotometría UV-vis. Se utilizaron disoluciones acuosas de 6,616 mmol/l de  $\alpha$ -fenilglicina y en la modificación del pH en cada curva espectral se utilizó una disolución de hidróxido de sodio 0,01 N.

Para determinar el valor del pK en la zona ácida,  $pK_{a1}$ , se preparó 1 litro de disolución de  $\alpha$ -fenilglicina, al que se añadieron unas gotas de ácido clorhídrico concentrado, con el fin de obtener un pH más bajo y se realizó el primer registro espectral.

Para determinar el valor del pK en la zona básica,  $pK_{a2}$ , se preparó 1 litro de disolución de  $\alpha$ -fenilglicina y se realizó el primer registro espectral.

Posteriormente, en ambos casos, se modificó el pH con la adición de hidróxido de sodio y se realizaron, sucesivamente, a cada pH, nuevos registros espectrales. Este procedimiento se repitió hasta obtener, de forma consecutiva, dos registros iguales.

Las curvas espectrales, a los distintos pH, se determinaron a 30 °C con un espectrofotómetro Hitachi U 2000, con detector UV-vis, de doble haz y equipado con un sistema de termostatación de celda. Las medidas de absorbancia se realizaron por duplicado, a longitudes de onda comprendidas entre 310 y 190 nm.

#### 4.5. ÁCIDO VALÉRICO: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

##### 4.5.1. Equilibrio de extracción

###### 4.5.1.1. Selección del extractante, diluyente y condiciones de temperatura y pH

Con el fin de seleccionar el sistema más idóneo para la recuperación de ácido valérico de disoluciones acuosas, se realizaron experiencias iniciales con distintos extractantes y diluyentes a 25 °C. En todas ellas se parte de una fase acuosa de 0,06 mol/l de ácido valérico a pH natural y con una relación de volúmenes fase acuosa/fase orgánica 1/1.

Los datos experimentales se expresan en función del coeficiente de distribución, D (Ec. (4.1)), y del grado de extracción expresado en porcentaje, % E, que se define como:

$$\%E = \left[ \frac{C_{A(o)} V_{(o)}}{C_{A(w)i} V_{(w)i}} \right] 100 \quad (4.39)$$

donde,  $C_{A(o)}$  es la concentración total de ácido valérico en la fase orgánica en el equilibrio,  $C_{A(w)i}$  es la concentración, total o analítica, de ácido en la fase acuosa inicial y  $V_{(w)i}$  y  $V_{(o)}$  son los volúmenes de la fase acuosa inicial y fase orgánica en equilibrio respectivamente.

Los ensayos experimentales demostraron que las variaciones de los volúmenes iniciales con respecto a los de equilibrio, en ambas fases, son despreciables ( $V_{(w)i} = V_{(w)}$ ;  $V_{(o)i} = V_{(o)}$ ). Esto se puede justificar por la escasa coextracción de agua en la fase orgánica debido al carácter monoprótico del ácido valérico. Además, el valor de la concentración de ácido en la fase orgánica en el equilibrio,  $C_{A(o)}$ , obtenido por valoración, difiere menos de un 3 %, con respecto al calculado por balance de materia, suponiendo que no hay modificación de volumen.

**Selección del extractante.** Se utilizó un disolvente que contiene el 90% en volumen de queroseno como diluyente y el 10 % en volumen de los distintos extractantes, los resultados obtenidos se muestran en la Fig.10.

En la Fig. 10 se observa que la Amberlita LA-2 proporciona un porcentaje de extracción superior al resto de los extractantes. Luque *et. al* (S. Luque *et al.*, 1995) estudiaron los equilibrios de extracción de ácido valérico utilizando como disolvente Amberlita LA-2 disuelta en tolueno, los resultados reflejados demostraron que la Amberlita LA-2 es un extractante adecuado para la recuperación y concentración de ácido valérico de efluentes acuosos industriales. Además propusieron un modelo que ajustó satisfactoriamente los resultados experimentales y combina la extracción reativa debida a la Amberlita LA-2, con la formación consecutiva de los complejos ácido-amina en fase orgánica y la extracción física debida al tolueno.

Así, en este trabajo se eligieron como extractantes, para posteriores ensayos, Alamina 336 y TBP, ya que proporcionan también elevados porcentajes de extraído.

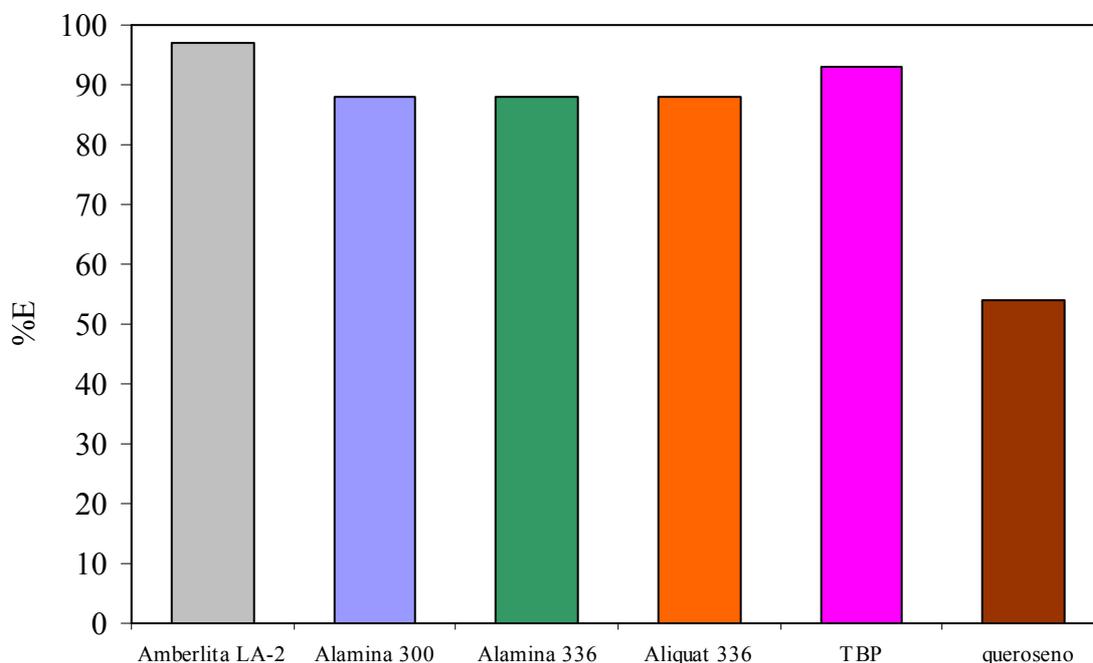


Fig. 10: Efecto del tipo de extractante sobre el grado de extracción de ácido valérico de disoluciones acuosas de 0,06 mol/l a pH natural, empleando diversos extractantes diluidos en un 90% en volumen de queroseno, a la temperatura de 25 °C.

**Selección del diluyente.** Los ensayos realizados con un 10% en volumen de TBP disuelto en distintos diluyentes se muestran en la Fig. 11. Se observa, que la extracción con el disolvente TBP+queroseno alcanza valores del orden del 93%. El queroseno es un diluyente, con alto contenido en compuestos alifáticos y bajo contenido en aromáticos, que favorece la extracción reactiva con TBP. La extracción física del queroseno es del orden del 54% bajo las condiciones experimentales detalladas anteriormente tal como se muestra en la Fig. 11.

En la elección del queroseno como diluyente también se tuvo en cuenta la buena solubilidad en el mismo de la Alamina 336, del TBP, así como de los complejos formados ácido valérico–Alamina 336, ácido valérico-TBP.

Otro factor a tener en cuenta es que el precio del queroseno es menor que el de otros derivados del petróleo.

Por todo lo anterior, se seleccionaron los sistemas Alamina 336 + queroseno y TBP+ queroseno para llevar a cabo un estudio más detallado, que permitirá determinar su posible aplicación en la recuperación de ácido valérico de efluentes acuosos.

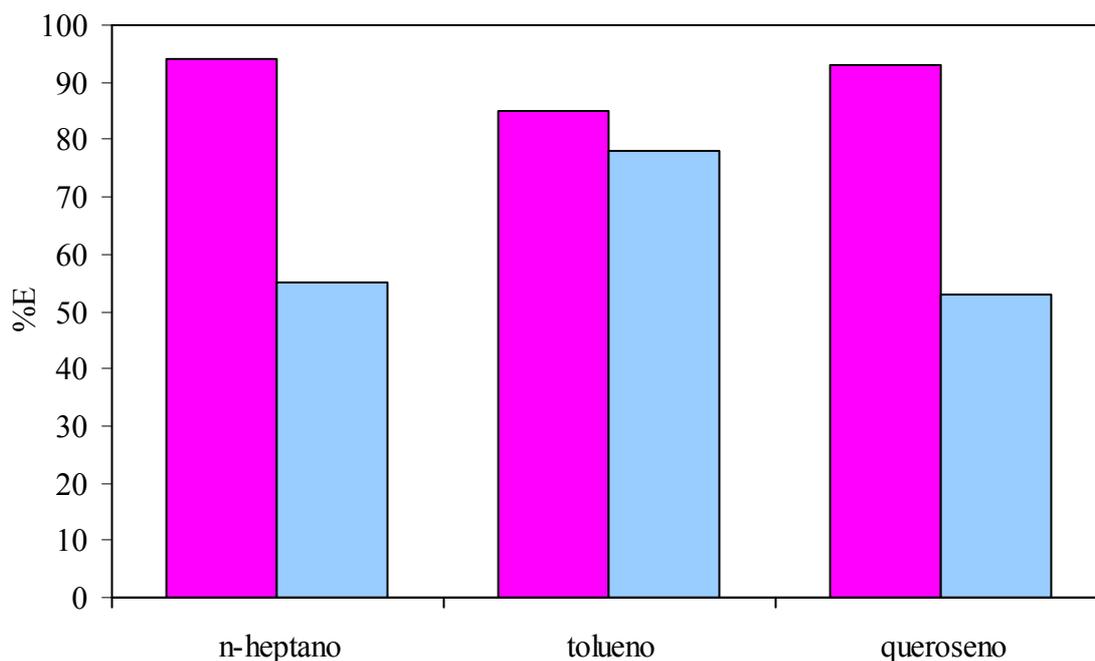


Fig. 11: Efecto del tipo de diluyente sobre el grado de extracción de ácido valérico de disoluciones acuosas de 0,06 mol/l, a la temperatura de 25 °C. Sistemas: ■, 100% diluyente; ■, 90% diluyente + 10% TBP.

**Efecto de la temperatura y la concentración de extractante en el diluyente.** En la selección del extractante se determinó la influencia de su concentración y el efecto de la temperatura en la extracción. Para ello, se realizaron diversas extracciones a las temperaturas de 25 y  $50 \pm 0,1$  °C utilizando disoluciones acuosas de 0,06 mol/l de ácido valérico y disoluciones orgánicas de concentración variable desde el 5 % al 50 % en volumen, de Alamina 336 y TBP disueltos en queroseno, cuyo procedimiento experimental se detalla en el apartado 4.4.3.5. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2-5.

Tabla 2 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de ácido valérico con Alamina 336 + queroseno, a la temperatura de 25 °C.  $C_{A(w)i} = 0,066$  mol/l;  $V_{(w)} = V_{(o)} = 15$  cm<sup>3</sup>;  $pH_i = 2,98$ .

% vol. Alamina	$V_{(w)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$V_{(o)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(o)}$ (mol/l)	%E	pH	D
5	15	0,0158	15	0,0499	76,06	3,87	3,16
10	15	0,0119	15	0,0539	82,08	4,02	4,53
20	15	0,0089	15	0,0569	86,65	4,10	6,39
30	15	0,0072	15	0,0587	89,47	4,20	8,15
40	15	0,0060	15	0,0598	91,15	4,38	9,97
50	15	0,0049	15	0,0614	93,51	4,95	12,52

Tabla 3 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de ácido valérico con Alamina 336 + queroseno, a la temperatura de 50 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0590$  mol/l;  $V_{(w)} = V_{(o)} = 15$  cm<sup>3</sup>;  $pHi = 2,96$ .

% vol. Alamina	$V_{(w)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$V_{(o)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(o)}$ (mol/l)	%E	pH	D
5	15	0,0203	15	0,0391	66,27	3,63	1,93
10	15	0,0142	15	0,0453	76,78	3,88	3,19
20	15	0,0101	15	0,0483	81,95	4,16	4,79
30	15	0,0078	15	0,0518	87,80	4,41	6,64
40	15	0,0065	15	0,0517	87,72	4,61	7,96
50	15	0,0050	15	0,0530	89,92	4,78	10,61

Tabla 4 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de ácido valérico con TBP + queroseno, a la temperatura de 25 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0590$  mol/l;  $V_{(w)} = V_{(o)} = 15$  cm<sup>3</sup>;  $pHi = 2,96$ .

% vol. TBP	$V_{(w)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$V_{(o)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(o)}$ (mol/l)	%E	pH	D
5	15	0,0090	15	0,0502	85,06	3,46	5,58
10	15	0,0051	15	0,0540	91,41	3,57	10,58
20	15	0,0027	15	0,0564	95,48	3,74	20,88
30	15	0,0018	15	0,0574	97,25	4,04	31,90
40	15	0,0016	15	0,0581	98,44	4,15	36,33
50	15	0,0012	15	0,0583	98,78	3,98	48,60

Tabla 5 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de ácido valérico con TBP + queroseno, a la temperatura de 50 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0627$  mol/l;  $V_{(w)} = V_{(o)} = 15$  cm<sup>3</sup>;  $pHi = 2,96$ .

% vol. TBP	$V_{(w)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$V_{(o)}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_{A(o)}$ (mol/l)	%E	pH	D
5	15	0,0113	15	0,0502	80,05	3,37	4,44
10	15	0,0065	15	0,0564	89,86	3,51	8,67
20	15	0,0035	15	0,0586	93,44	3,66	16,75
30	15	0,0028	15	0,0596	94,96	3,56	21,27
40	15	0,0025	15	0,0604	96,23	3,70	24,14
50	15	0,0015	15	0,0611	97,43	3,83	40,74

En la Fig. 12, se representa el porcentaje de extracción frente al tanto por ciento en volumen de extractante (Alamina 336 y TBP) en el disolvente, a las temperaturas de 25 y 50 °C. Este gráfico muestra que el porcentaje de extracción, %E, aumenta con la concentración de Alamina 336 en el disolvente, a las dos temperaturas de trabajo. Además, se observa que el porcentaje de extracción, es elevado en todo el intervalo de concentraciones estudiado y que permanece prácticamente constante para concentraciones de TBP en queroseno superiores a 1,07 mol/l (30% en volumen), a las dos temperaturas de operación.

Desde el punto de vista económico, hay que tener en cuenta el elevado precio del TBP, aunque este factor desfavorable queda en gran parte compensado por su fuerte capacidad de extracción incluso a bajas concentraciones 0,36 mol/l (10% en volumen) de TBP disuelto en queroseno.

Si se comparan los dos extractantes, Fig. 12, se observa que el porcentaje de extracción es bastante más elevado, para todas las concentraciones ensayadas, cuando se utiliza TBP que cuando se emplea Alamina 336, a las dos temperaturas.

En la Fig. 12 se puede apreciar que el efecto de la temperatura no es muy grande, pero se consigue un porcentaje de extracción mayor a la temperatura de 25 °C.

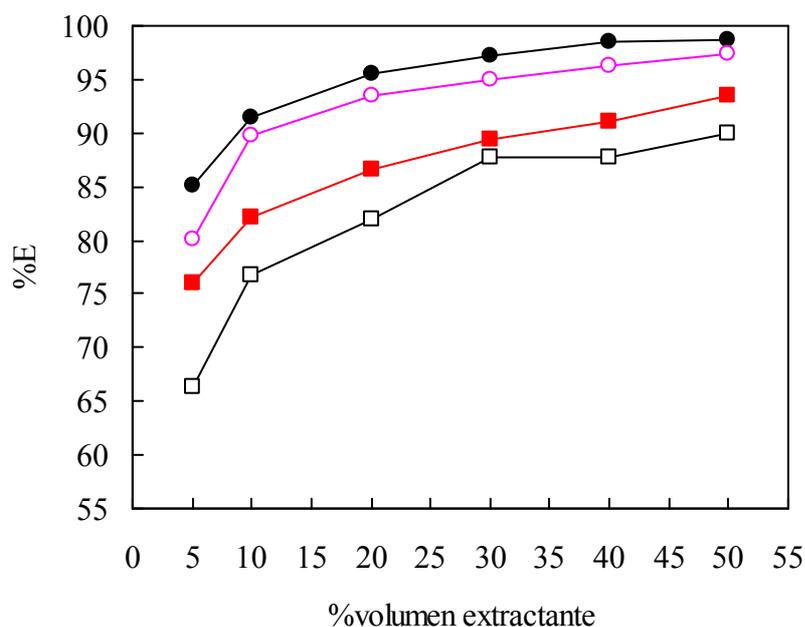


Fig. 12: Grado de extracción de ácido valérico frente al porcentaje en volumen de extractante disuelto en queroseno. Sistemas: ●, extracción reactiva con TBP a 25 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0590$  mol / l,  $pH_i = 2,96$ ; ○, extracción reactiva con TBP a 50 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0627$  mol / l,  $pH_i = 2,98$ ; ■, extracción reactiva con Alamina 336 a 25 °C  $C_{A(w)i} = 0,0656$  mol / l,  $pH_i = 2,96$ ; □, extracción reactiva con Alamina 336 a 50 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0590$  mol / l,  $pH_i = 2,96$ .

En la Fig. 13 se representa el coeficiente de distribución definido en la Ec. (4.33),  $D$ , frente al tanto por ciento en volumen de extractante (Alamina 336 y TBP) en el disolvente, a las temperaturas de 25 y 50 °C. Los resultados obtenidos corroboran los anteriores.

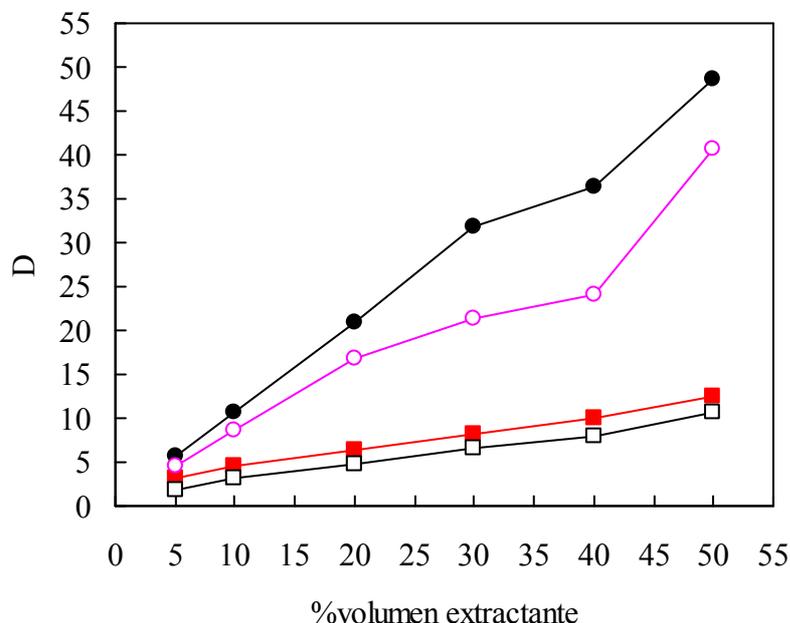


Fig. 13: Coeficiente de reparto del ácido valérico frente al porcentaje en volumen de extractante disuelto en queroseno. Sistemas: ●, extracción reactiva con TBP a 25 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0590$  mol / l,  $pH_i = 2,96$ ; ○, extracción reactiva con TBP a 50 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0627$  mol / l,  $pH_i = 2,98$ ; ■, extracción reactiva con Alamina 336 a 25 °C  $C_{A(w)i} = 0,0656$  mol / l,  $pH_i = 2,96$ ; □, extracción reactiva con Alamina 336 a 50 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0590$  mol / l,  $pH_i = 2,96$ .

**Selección del pH óptimo de extracción.** Para comprobar el efecto del pH sobre el grado de extracción, se partió de disoluciones acuosas de 0,06 mol/l de ácido valérico a las que se modificó el pH, añadiendo hidróxido de sodio. Esta operación se realizó para concentraciones de extractante del 5 % al 50 % en volumen, tanto con Alamina 336 como con TBP, y a las temperaturas de 25 y 50 °C siguiendo el procedimiento experimental detallado en el apartado 4.4.3.5. Los resultados aparecen reflejados en la tabla 2-7.

Las Figs. 14-17 representan el porcentaje de ácido total extraído frente a la concentración de extractante a los distintos pH, a 25 y 50 °C.

Las Figs. 14-17 muestran, que el porcentaje de extracción disminuye drásticamente al aumentar el pH inicial y disminuir la concentración inicial de ácido valérico en la fase acuosa. Con estos resultados se puede concluir que la extracción es siempre mayor a pH inicial de 2,96, es decir, a pH natural sin modificación.

Tabla 6 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de ácido valérico con TBP disuelto en queroseno, con modificación de pH inicial, a las temperaturas de 25 y 50 °C.  $V_{(w)} = V_{(o)} = 15 \text{ cm}^3$ .

a) pHi = 4,01 y 25 °C

% vol. TBP	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	0,0180	0,0321	4,95	61,91	1,78
10	0,0160	0,0330	5,22	63,65	2,06
20	0,0150	0,0340	5,50	65,58	2,27
30	0,0140	0,0350	5,64	67,51	2,50
40	0,0140	0,0350	5,65	67,51	2,50
50	0,0140	0,0360	5,67	69,44	2,57

b) pHi = 7,01 y 25 °C

% vol. TBP	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	0,0341	0,0022	7,53	5,92	0,06
10	0,0340	0,0022	7,71	5,92	0,06
20	0,0341	0,0022	7,93	5,92	0,06
30	0,0341	0,0022	8,03	5,92	0,06
40	0,0340	0,0022	8,38	5,92	0,06
50	0,0340	0,0022	8,53	5,92	0,06

c) pHi = 4,03 y 50 °C

% vol. TBP	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	0,0190	0,0321	4,67	61,91	1,69
10	0,0150	0,0330	4,90	63,65	2,20
20	0,0146	0,0340	5,21	65,58	2,33
30	0,0130	0,0350	5,39	67,51	2,69
40	0,0146	0,0350	5,52	67,51	2,40
50	0,0120	0,0360	5,64	69,44	3,00

d) pHi = 7,06 y 50 °C

% vol. TBP	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	7,06	0,0350	0,0020	7,53	5,41
10	7,06	0,0350	0,0020	7,71	5,41
20	7,06	0,0350	0,0020	7,93	5,41
30	7,06	0,0350	0,0020	8,03	5,41
40	7,06	0,0350	0,0020	8,38	5,41
50	7,06	0,0350	0,0020	8,53	5,41

Tabla 7 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de ácido valérico con Alamina 336 disuelta en queroseno, con modificación de pH inicial, a las temperaturas de 25 y 50 °C.  $V_{(w)} = V_{(o)} = 15 \text{ cm}^3$ .

a) pHi = 4,04 y 25 °C

% vol. Alamina 336	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	0,0250	0,0340	4,57	65,58	1,36
10	0,0210	0,0390	4,75	75,22	1,86
20	0,0170	0,0420	5,06	81,01	2,47
30	0,0160	0,0430	5,28	82,94	2,69
40	0,0150	0,0440	5,37	84,87	2,93
50	0,0140	0,0470	5,38	90,65	3,36

b) pHi = 7,63 y 25 °C

% vol. Alamina 336	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	0,0380	0,0050	7,17	13,46	0,13
10	0,0370	0,0060	6,98	16,16	0,16
20	0,0370	0,0060	6,73	16,16	0,16
30	0,0360	0,0070	7,19	18,85	0,19
40	0,0360	0,0070	7,28	18,85	0,19
50	0,0360	0,0070	7,31	18,85	0,19

c) pHi = 4,03 y 50 °C

% vol. Alamina 336	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	0,0270	0,0260	4,52	50,15	0,96
10	0,0230	0,0320	4,75	61,72	1,39
20	0,0180	0,0340	4,90	65,58	1,89
30	0,0170	0,0360	5,05	69,44	2,12
40	0,0160	0,0390	5,18	75,22	2,44
50	0,0110	0,0410	5,23	79,08	3,73

d) pHi = 7,02 y 50 °C

% vol. Alamina 336	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	%E	D
5	0,0340	0,0020	7,15	5,56	0,06
10	0,0340	0,0030	7,13	8,11	0,09
20	0,0340	0,0040	7,04	10,53	0,12
30	0,0340	0,0040	7,09	10,53	0,12
40	0,0350	0,0050	7,11	12,50	0,14
50	0,0350	0,0060	7,12	14,63	0,17

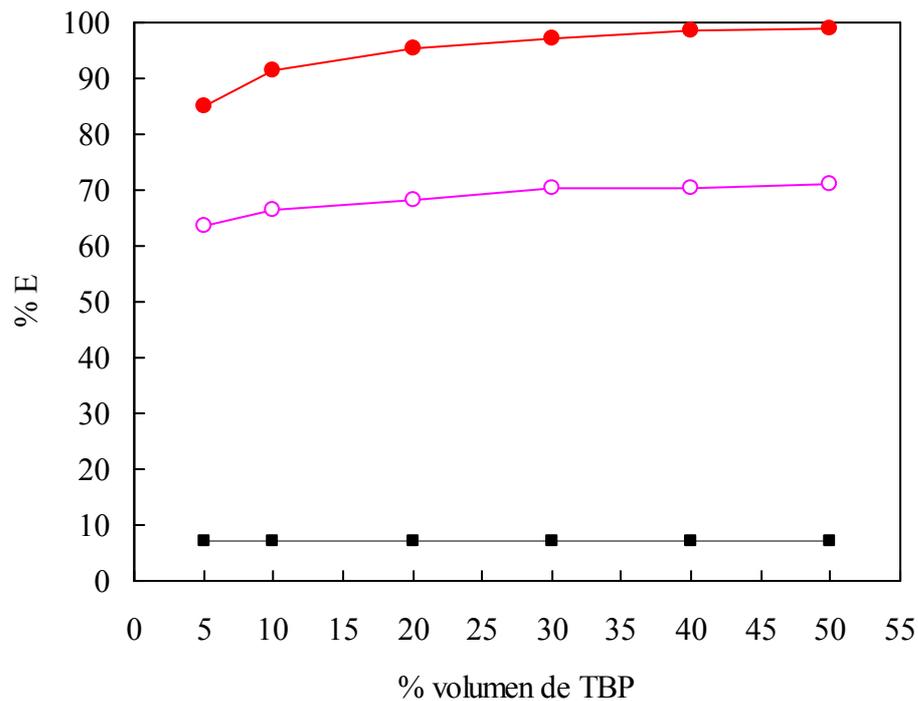


Fig. 14: Efecto del pH inicial y de la concentración de TBP en queroseno en la extracción de ácido valérico a 25 °C. Fase acuosa/fase orgánica 1/1. pH: ■, 4,01; ○, 7,01; ●, 2,96.

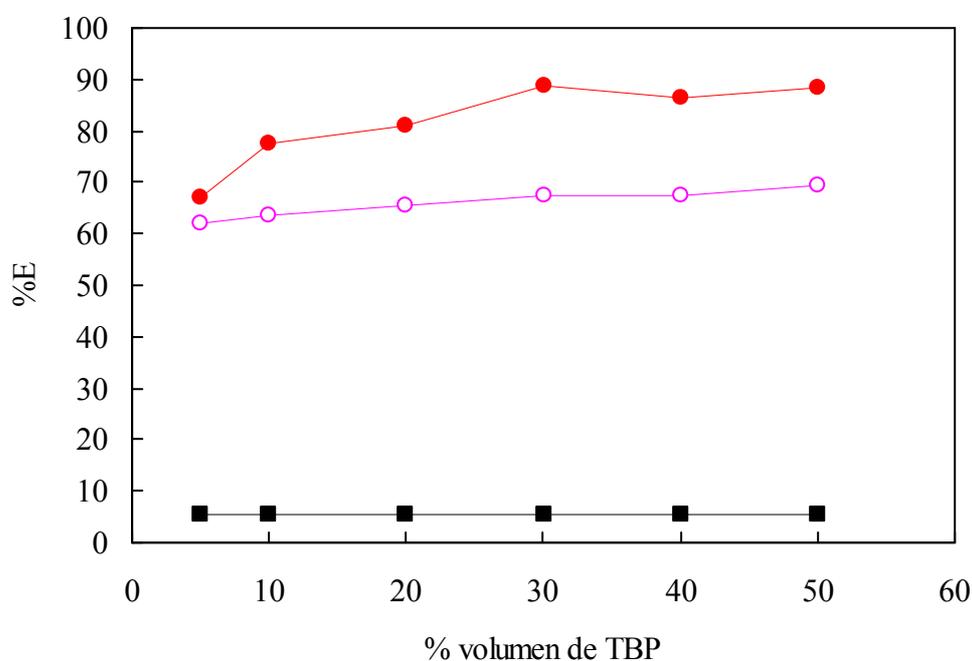


Fig.15: Efecto del pH inicial y de la concentración de TBP en queroseno en la extracción de ácido valérico extraído a 50 °C. Fase acuosa/fase orgánica 1/1. pH: ■, 7,01; ○, 4,01; ●, 2,96.

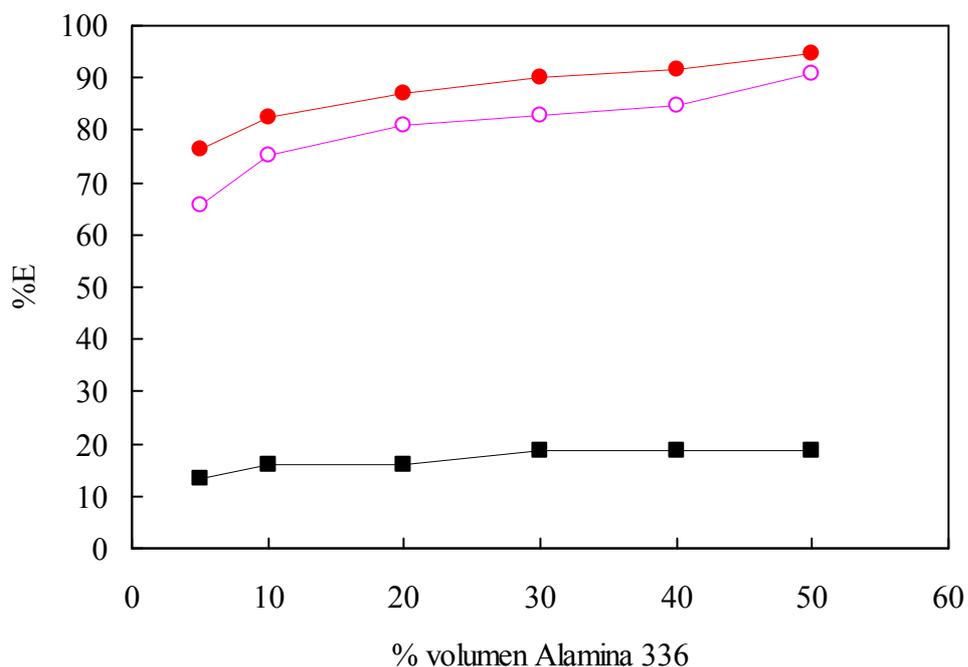


Fig. 16: Efecto del pH inicial y de la concentración de Alamina 336 en queroseno en la extracción de ácido valérico a 25 °C. Fase acuosa/fase orgánica 1/1. pH: ■, 7,01; ○, 4,01; ●, 2,96.

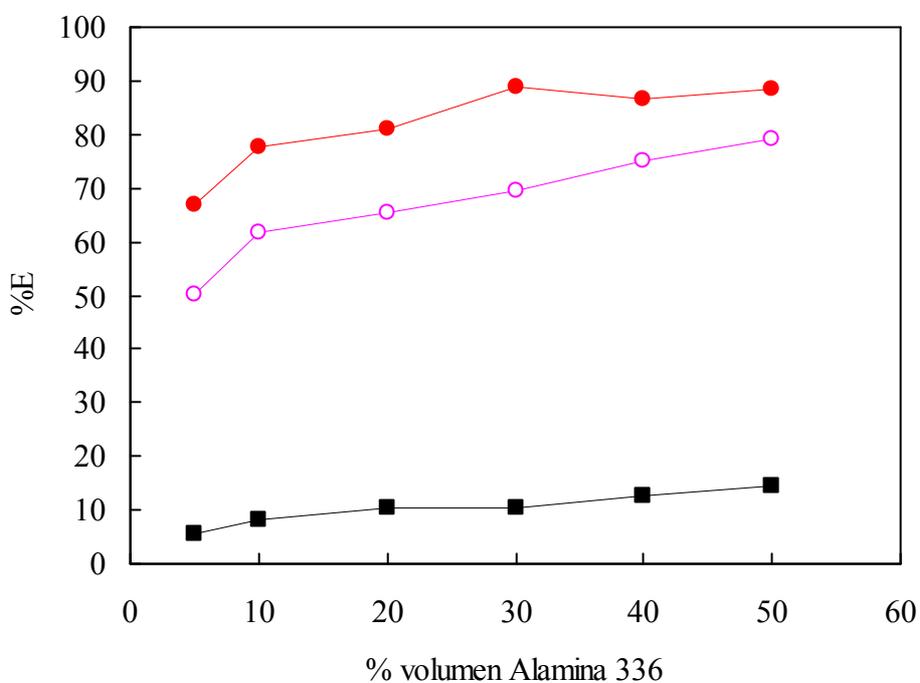


Fig. 17: Efecto del pH inicial y de la concentración de Alamina 336 en queroseno en la extracción de ácido valérico a 50 °C. Fase acuosa/fase orgánica 1/1. pH: ■, 4,01; ○, 7,01; ●, 2,96.

A la vista de los resultados obtenidos con los ensayos de selección de disolvente y de condiciones de operación, *se puede concluir que:*

- Los extractantes TBP y Alamina 336 proporcionan elevados porcentajes de extracción.
  - Los diluyentes con elevado contenido en compuestos alifáticos o bajo contenido en compuestos aromáticos incrementan la extracción reactiva con TBP.
  - El queroseno es un diluyente que proporciona una buena solubilidad de los extractantes Alamina 336 y TBP, así como de los complejos formados ácido valérico – Alamina 336, ácido valérico - TBP
  - La capacidad de extracción de las mezclas TBP–queroseno es superior a la de las mezclas Alamina 336–queroseno, en todo el intervalo de concentraciones ensayadas.
  - La extracción reactiva con Alamina 336 y TBP, es siempre mayor a pH inicial de 3, es decir, a pH natural sin modificación, ya que el porcentaje de extracción disminuye drásticamente al aumentar el pH inicial y disminuir la concentración inicial de ácido valérico en la fase acuosa
  - La temperatura no ejerce una influencia decisiva sobre el equilibrio de extracción, aunque se observa que el porcentaje de ácido valérico extraído decrece ligeramente al aumentar la temperatura de extracción.
  - Para concentraciones de TBP disueltas en queroseno superiores a 1,07 mol/l (30% vol.), el porcentaje de extracción permanece prácticamente constante, a las dos temperaturas de operación.
  - Por todo lo anterior, para estudios posteriores de extracción reactiva de ácido valérico se selecciona el TBP disuelto en queroseno, como el mejor disolvente, en las condiciones de pH natural y a la temperatura de 25 °C.
  - Como concentración de TBP en el diluyente se elige, para posteriores estudios de extracción, un 10 y 30% en volumen, en base a la eficiencia y economía del proceso.
- 

#### 4.5.1.2. *Isotermas de extracción de ácido valérico.*

Las isotermas de extracción del ácido valérico se determinaron a la temperatura de 25 °C y a pH natural ( $pH_i = 2,96$ ), utilizando como fase orgánica disoluciones de 0,36 mol/l (10% en volumen) y 1,07 mol/l (30% en volumen) de TBP disuelto en queroseno. En las tablas 8 y 9 se presentan los resultados obtenidos. Estas condiciones se eligieron con los resultados experimentales obtenidos en el apartado 4.5.1.1.

---

Según se observa en la Fig.12, el porcentaje de extraído permanece casi constante y muy próximo al 99% a partir de la concentración de 1,07 mol/l de TBP disuelto en queroseno. El elevado precio del TBP y la fuerte capacidad de extracción que presenta incluso a baja concentración, motivaron realizar el estudio al 10% en volumen, a efectos comparativos.

Tabla 8 Datos de equilibrio del sistema ácido valérico + agua + TBP-queroseno (10% en volumen) a 25 °C. pH inicial = 2,96.

$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)
0,0015	0,0014	0,0182
0,0020	0,0018	0,0224
0,0022	0,0020	0,0255
0,0025	0,0023	0,0301
0,0031	0,0029	0,0347
0,0034	0,0032	0,0388
0,0036	0,0034	0,0455
0,0051	0,0048	0,0540
0,0055	0,0052	0,0582
0,0110	0,0106	0,1034
0,0124	0,0120	0,1076
0,0149	0,0144	0,1255
0,0154	0,0149	0,1363
0,0184	0,0179	0,1459
0,0204	0,0199	0,1575
0,0257	0,0251	0,1838
0,0353	0,0346	0,2789
0,0448	0,0440	0,3641
0,0716	0,0706	0,4745
0,0874	0,0863	0,5924
0,1037	0,1025	0,7200
0,1039	0,1027	0,7420
0,1177	0,1164	0,8247
0,1242	0,1229	0,9053
0,1315	0,1301	0,9700
0,1581	0,1566	1,2349
0,1606	0,1591	1,3203
0,1694	0,1678	1,4257
0,1832	0,1816	1,6365
0,2117	0,2100	2,0808
0,2293	0,2275	2,5010
0,2486	0,2467	2,9110
0,2511	0,2492	3,0443
0,2524	0,2505	3,1185
0,2588	0,2569	3,2407
0,2675	0,2655	3,4240
0,2688	0,2668	3,5200
0,2702	0,2682	3,5365
0,3160	0,3139	5,0000
0,3226	0,3204	5,1871
0,3255	0,3233	5,2710
0,3645	0,3622	6,6448
0,3697	0,3674	6,8184
0,3750	0,3727	7,0500

Tabla 9 Datos de equilibrio del sistema ácido valérico + agua + TBP-queroseno (30% en volumen) a 25 °C. pH inicial = 2,96.

$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)
0,0009	0,0008	0,0220
0,0011	0,0010	0,0350
0,0013	0,0012	0,0390
0,0014	0,0013	0,0480
0,0018	0,0016	0,0576
0,0020	0,0018	0,0609
0,0040	0,0038	0,1188
0,0045	0,0043	0,1353
0,0048	0,0045	0,1371
0,0055	0,0052	0,1518
0,0065	0,0062	0,1799
0,0080	0,0077	0,2150
0,0087	0,0084	0,2460
0,0102	0,0098	0,2486
0,0148	0,0143	0,3546
0,0244	0,0238	0,4642
0,0336	0,0329	0,6026
0,0441	0,0433	0,7140
0,0551	0,0542	0,8323
0,0616	0,0607	0,8848
0,0720	0,0710	1,0560
0,0848	0,0837	1,2190
0,0864	0,0853	1,1904
0,1005	0,0993	1,3754
0,1091	0,1079	1,4700
0,1093	0,1081	1,5072
0,1190	0,1177	1,6029
0,1313	0,1299	1,6975
0,1363	0,1349	1,8938
0,1455	0,1441	1,9679
0,1548	0,1533	2,0820
0,1556	0,1541	2,1385
0,1652	0,1637	2,2542
0,1836	0,1820	2,4888
0,1970	0,1953	2,7857
0,2140	0,2122	3,1519
0,2229	0,2211	3,3595
0,2434	0,2415	3,8335
0,2511	0,2492	3,9590
0,2648	0,2629	4,3960
0,2703	0,2683	4,6141
0,3013	0,2992	5,6200
0,3188	0,3167	6,2200
0,3248	0,3226	6,5370
0,3425	0,3403	7,0291
0,3541	0,3518	7,3467
0,3563	0,3540	7,4128
0,3600	0,3577	7,5030
0,3645	0,3622	7,6071
0,3671	0,3648	7,7212
0,3697	0,3674	7,8013
0,3749	0,3726	7,9669

Asimismo, se han realizado ensayos para determinar la naturaleza de la extracción física del ácido valérico debida al queroseno, empleado como diluyente. Para ello, se han realizado medidas del equilibrio de extracción del ácido con queroseno a 25 y 50 °C, con el objeto de representar y analizar la isoterma de extracción obtenida. Los resultados se muestran en las tablas 10 y 11.

Tabla 10 Datos de equilibrio del sistema ácido valérico + agua + queroseno a 25 °C. pH inicial = 2,96.

$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)
0,0120	0,0116	0,0072
0,0164	0,0159	0,0080
0,0184	0,0179	0,0116
0,0197	0,0192	0,0135
0,0213	0,0208	0,0149
0,0223	0,0217	0,0167
0,0244	0,0238	0,0189
0,0250	0,0244	0,0197
0,0307	0,0300	0,0280
0,0375	0,0368	0,0391
0,0385	0,0378	0,0401
0,0394	0,0387	0,0418
0,0427	0,0419	0,0484
0,0439	0,0431	0,0539
0,0901	0,0889	0,2067
0,1166	0,1153	0,3127
0,1355	0,1341	0,4988
0,1579	0,1564	0,6254
0,1607	0,1592	0,6405
0,1887	0,1871	0,9222
0,2048	0,2031	1,1235
0,2142	0,2124	1,4076
0,2255	0,2237	1,7200
0,2397	0,2378	2,0682
0,2573	0,2554	2,2690
0,2830	0,2710	2,8672
0,2858	0,2838	2,9730
0,2910	0,2890	3,1106
0,3426	0,3404	4,8400
0,3533	0,3510	5,2200
0,3640	0,3617	5,6160
0,3693	0,3670	5,9940

Tabla 11 Datos de equilibrio del sistema ácido valérico + agua + queroseno a 50 °C. pH inicial = 2,96.

$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)
0,0445	0,0437	0,0530
0,0420	0,0412	0,0517
0,0402	0,0394	0,0474
0,0389	0,0382	0,0410
0,0383	0,0376	0,0394
0,0363	0,0356	0,0349
0,0307	0,0300	0,0280
0,0251	0,0245	0,0194
0,0241	0,0235	0,0179
0,0221	0,0215	0,0160
0,0213	0,0208	0,0140
0,0194	0,0189	0,0131
0,0188	0,0183	0,0116

En la Fig. 18 se representan las concentraciones de ácido total o analíticas en las fases acuosas y orgánicas en el equilibrio para el 0, 10 y 30% en volumen de TBP en queroseno, a 25 °C.

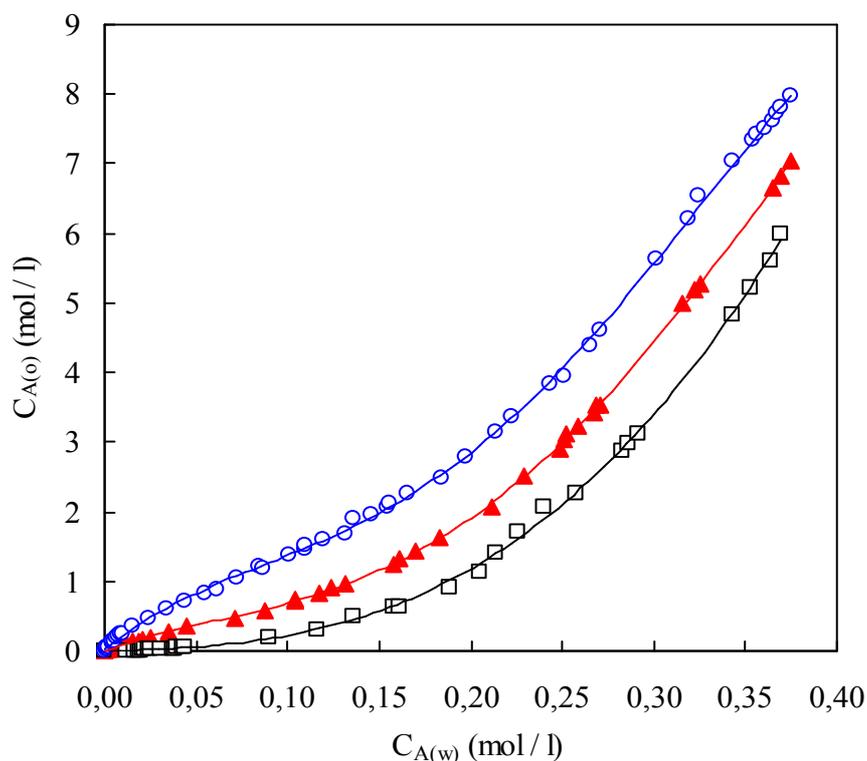


Fig. 18: Isotermas de extracción de ácido valérico a 25 °C utilizando como disolvente:  $\circ$ , 30 % en volumen de TBP disuelto en queroseno;  $\blacktriangle$ , 10 % en volumen de TBP disuelto en queroseno;  $\square$ , 100% de queroseno.

La Fig. 19 representa la concentración total de ácido en las fases orgánicas frente a la concentración total de ácido en las fases acuosas en el equilibrio, cuando se utiliza como disolvente queroseno (sin TBP), a las temperaturas de 25 y 50 °C. Los resultados obtenidos indican que *no hay efecto de la temperatura en la extracción física del diluyente*.

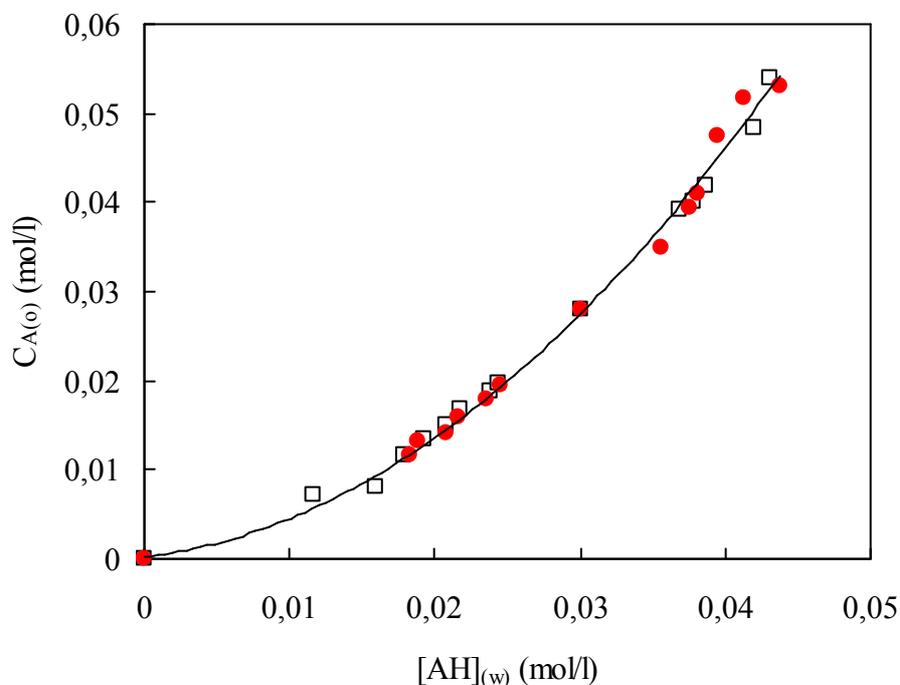


Fig. 19: Efecto de la temperatura en la extracción física de ácido valérico con queroseno, a la temperatura de: □, 25 °C; ●, 50 °C.

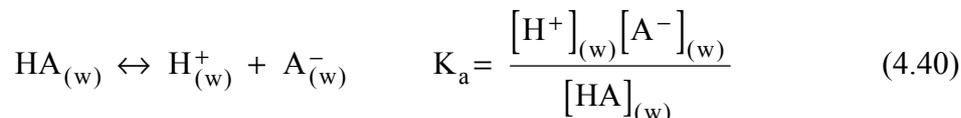
Los valores obtenidos, en la forma anteriormente descrita, se refieren al equilibrio que se establece entre dos fases mutuamente saturadas. Dada la insolubilidad mutua de ambas fases, no se han observado cambios apreciables de volumen en las mismas durante la extracción con los disolventes al 0, 10 y 30 % en volumen de TBP disuelto en queroseno. Puesto que la extensión del cambio de volumen está relacionada con la coextracción de agua junto con el ácido, se puede deducir que la coextracción de agua resulta imperceptible en las condiciones de operación seleccionadas.

#### 4.5.1.3. Modelo del proceso de extracción física de ácido valérico con queroseno.

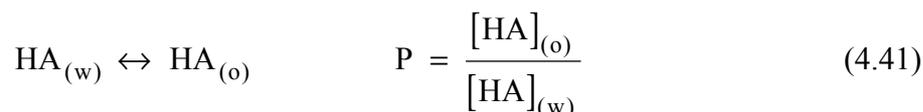
La distribución del ácido valérico entre agua y queroseno, se puede atribuir a un fenómeno de solubilidad del ácido no disociado y su posterior agregación en fase orgánica por acción de fuerzas físicas entre el soluto y el disolvente.

El conjunto de reacciones químicas, que describen la transferencia del ácido valérico desde la fase acuosa al disolvente orgánico, se pueden representar de la siguiente manera:

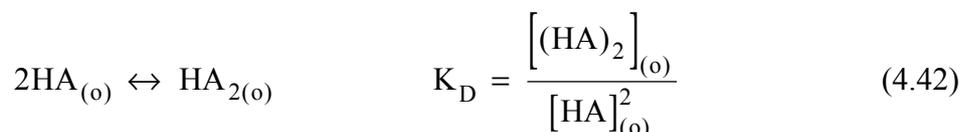
i) Ionización del ácido en fase acuosa:



ii) Distribución del ácido no disociado entre las dos fases, acuosa (w) y orgánica (o):



iii) Reacción de dimerización del ácido en fase orgánica:



En el modelo propuesto las actividades de las especies en fase orgánica se suponen proporcionales a sus concentraciones, incluyéndose las constantes de proporcionalidad (los coeficientes de actividad) en las constantes de equilibrio. La actividad del ácido en fase acuosa se supone proporcional a la concentración del ácido no disociado en el equilibrio. Por tanto, para las reacciones químicas se emplean sus constantes aparentes en lugar de las constantes verdaderas (termodinámicas) de equilibrio.

La concentración total del ácido en todas sus formas posibles en la fase orgánica,  $C_{A(o)}$ , se puede expresar como:

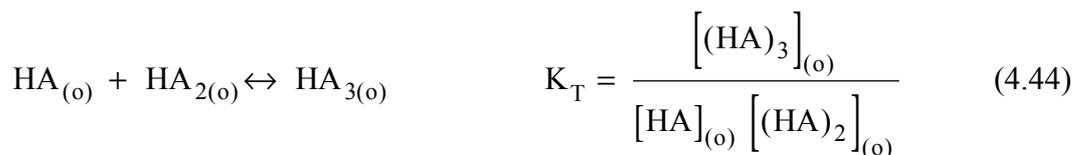
$$C_{A(o)} = [\text{HA}]_{(o)} + 2[(\text{HA})_2]_{(o)} = P[\text{HA}]_{(w)} + 2K_D P^2 [\text{HA}]_{(w)}^2 \quad (4.43)$$

Los corchetes indican concentración molar. La Ec. (4.43) permite obtener fácilmente los valores de P y  $K_D$  a partir de  $[\text{HA}]_{(w)}$ , que se determina con la Ec. (4.40) si se conoce el valor de la constante de disociación,  $K_a$ , del ácido valérico.

El queroseno es básicamente una mezcla de compuestos no polares y presenta una capacidad de extracción pequeña, como se esperaba. Cuando la concentración de ácido en fase orgánica aumenta, el ácido tiende a formar dímeros o agregados de orden superior estables en queroseno. Los parámetros de la Ec. (4.43), que considera sólo la formación de dímeros, se calcularon utilizando el algoritmo de Levenberg - Marquardt y los valores de P y  $K_D$  se muestran en la tabla 13.

En la Fig. 20 se comparan los datos experimentales y los calculados por la Ec. (4.43) en la extracción de ácido valérico con queroseno a 25 °C y pH natural. Como se muestra en esta Fig. 20 no existe una concordancia adecuada, entre los datos experimentales y calculados, cuando se asume solamente la formación de dímeros en la fase orgánica.

Si en el modelo de extracción se considera la formación de trímeros, representados por la constante de formación  $K_T$ :



la concentración total de ácido valérico en la fase orgánica se puede expresar mediante el siguiente balance de materia:

$$\begin{aligned} C_{A(o)} &= [\text{HA}]_{(o)} + 2 [(\text{HA})_2]_{(o)} + 3 [(\text{HA})_3]_{(o)} = \\ &= P[\text{HA}]_{(w)} + 2K_D P^2 [\text{HA}]_{(w)}^2 + 3K_T K_D P^3 [\text{HA}]_{(w)}^3 \end{aligned} \quad (4.45)$$

Tal como se muestra en la Fig. 20, la Ec. (4.45), que considera la formación de trímeros, proporciona un ajuste adecuado de los datos experimentales. Utilizando el *algoritmo Levenberg-Marquardt*, se han obtenido los valores de las constantes P,  $K_D$  y  $K_T$ , que se muestra en la tabla 13. Los coeficientes de correlación fueron superiores al 0,99.

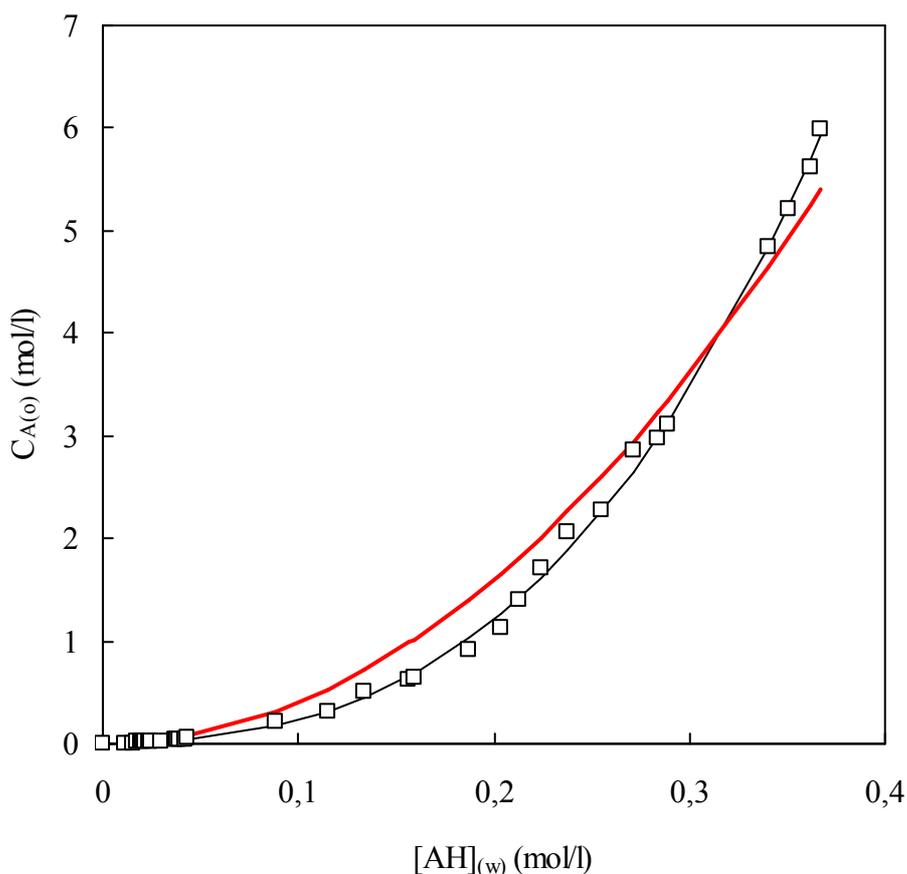


Fig. 20: Ajuste de los datos experimentales de equilibrio de extracción de ácido valérico con queroseno, utilizando las Ecs.: — (4.43) que considera la formación de dímeros en fase orgánica y — (4.45) que considera la formación de dímeros y trímeros en fase orgánica.

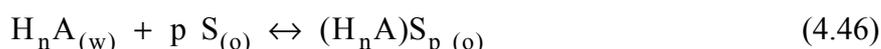
Para intentar determinar la naturaleza de las especies de ácido valérico (monómeros, dímeros o trímeros) presentes en fase orgánica se realizaron una serie de ensayos utilizando la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) con muestras que contenían diferentes concentraciones de ácido valérico y un disolvente compuesto de un 85% de ciclohexano deuterado y un 15% de tolueno deuterado. Los resultados mostraron que no se puede distinguir entre el ácido libre, dímero y trímero.

El modelo propuesto, Ec. (4.45), se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales, obteniéndose un valor muy elevado de la constante de dimerización,  $K_D$ , considerablemente elevado de la constante de trimerización,  $K_T$ , y un coeficiente de reparto,  $P$ , relativamente pequeño, pero del mismo orden que los publicados para otros ácidos orgánicos. Estos valores elevados de las constantes de extracción, e incluso la aparición de trímeros en fase orgánica, pueden deberse a que el ácido valérico posee una parte hidrófoba en su molécula mayor que la que tienen otros ácidos carboxílicos estudiados (ácido acético o el láctico), así pues, parece lógico que se extraiga más fácilmente que éstos, cuando se emplean hidrocarburos como disolventes.

#### 4.5.1.4. Modelo del proceso de extracción reactiva de ácido valérico con TBP disuelto en queroseno.

Si las interacciones químicas entre los componentes del complejo extraído son fuertes, comparadas con las interacciones físicas en el sistema, el equilibrio puede modelarse adecuadamente considerando la formación de varios complejos de estequiometría definida ácido - extractante. Esta descripción del sistema, como una serie de reacciones estequiométricas, mediante la ley de acción de masas, se denomina **modelo químico**.

El equilibrio de extracción de un ácido,  $H_nA$ , utilizando un extractante solvatante fuerte,  $S$ , se puede representar por la formación de un complejo extractante-ácido, que se puede escribir en forma general como (Kertes A. S. et al., 1986):



donde  $p$  es el número de solvatación del ácido y  $n$  es el número de grupos carboxílicos del ácido. Generalmente el número de solvatación del ácido es igual al número de sus grupos carboxílicos (Hano T. et al., 1990; Abbasian K. et al., 1989).

Wardell et al. (Wardell J. M. et al., 1978), en la extracción del ácido acético, observaron que el coeficiente de reparto ( $D$ ) es independiente de la fracción en peso del compuesto organofosforado en el disolvente, y por tanto, parte del TBP no interviene en el proceso. Tal comportamiento podría deberse a una interacción estequiométrica entre el ácido acético y el TBP del tipo a la mostrada en la Ec. (4.46) (Clack G. A. et al., 1987).

En la Fig. 21 se representan los datos de equilibrio del ácido valérico en la zona de bajas concentraciones, utilizando como disolvente queroseno y las mezclas TBP/queroseno a 25°C. En esta Fig. se observa el efecto apreciable de la extracción reactiva, incluso a bajas concentraciones de ácido, además al aumentar el contenido de TBP en el disolvente crece el grado de extracción del ácido

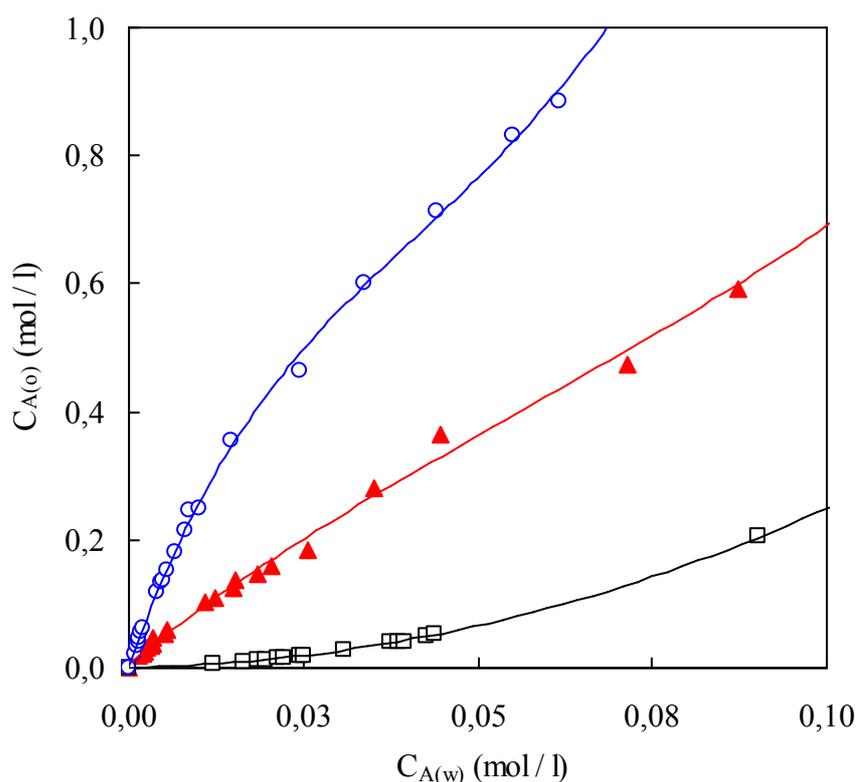


Fig. 21: Extracción de ácido valérico a 25 °C utilizando queroseno y TBP/queroseno a baja concentración de ácido. Sistemas:  $\square$ , queroseno;  $\blacktriangle$ , TBP al 10 % en volumen disuelto en queroseno;  $\circ$ , TBP al 30% en volumen disuelto en queroseno.

El proceso de extracción reactiva de ácido valérico con TBP se puede interpretar mediante un mecanismo en el que primero se forma el complejo ácido-TBP en la interfase, este hecho modifica la polaridad del queroseno y permite la presencia en fase orgánica de ácido libre y de moléculas de dímeros o trímeros, además del complejo. Así, el proceso de extracción se puede describir como la contribución de dos factores, una extracción puramente física, atribuida al disolvente (mezcla de queroseno y TBP libre) y otra extracción puramente reactiva atribuida al extractante (TBP). La formulación matemática de este comportamiento puede expresarse por la adición de estos dos factores.

La formación del complejo ácido-TBP puede formularse de la siguiente forma:



Suponiendo que no hay agregación en fase orgánica y teniendo en cuenta que la solubilidad del TBP en disoluciones acuosas es despreciable, la concentración total de extractante,  $[\text{TBP}]_{(o)T}$ , puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$[\text{TBP}]_{(o)T} = [\text{TBP}]_{(o)} + [\text{HATBP}]_{(o)} \quad (4.48)$$

Combinando las Ecs. (4.45) y (4.46) se obtiene la concentración del complejo TBP-ácido:

$$[\text{HATBP}]_{(o)} = \frac{K_C [\text{HA}]_{(w)} [\text{TBP}]_{(o)T}}{1 + K_C [\text{HA}]_{(w)}} \quad (4.49)$$

Teniendo en cuenta la extracción física debida al disolvente (Ec. (4.45)) y la extracción reactiva debida al TBP, (Ec. (4.49)) la concentración total de ácido valérico en fase orgánica se puede expresar como suma de ambas obteniéndose la siguiente expresión:

$$C_{A(o)} = P[\text{HA}]_{(w)} + 2K_D P^2 [\text{HA}]_{(w)}^2 + 3K_T K_D^2 P^3 [\text{HA}]_{(w)}^3 + \frac{K_C [\text{HA}]_{(w)} [\text{TBP}]_{(o)T}}{1 + K_C [\text{HA}]_{(w)}} \quad (4.50)$$

En la tabla 12 se muestran los valores de los coeficientes de la Ec. (4.50) que se han obtenido utilizando el *algoritmo Levenberg-Marquardt*. Los coeficientes de correlación fueron superiores al 0,99.

Tabla 12 Valores del coeficiente de reparto, de la formación de dímeros, trímeros y complejos TBP/ ácido para los sistemas con un 0, 10 y 30% en volumen de TBP disuelto en queroseno utilizando las Ecs. de ajuste (4.45) y (4.50).

Disolvente	P	$K_D$ (mol <sup>-1</sup> l)	$K_T$ (mol <sup>-1</sup> l)	$K_C$ (mol <sup>-1</sup> l)
queroseno	0,022	39162,240	---	---
queroseno	0,122	435,241	35,273	---
10% TBP en queroseno	0,559	44,601	2,175	24,508
30% TBP en queroseno	2,014	4,561	0,217	24,508

Como se muestra en la tabla 12, cuando la concentración de TBP aumenta, P aumenta, y  $K_D$  y  $K_T$  disminuyen. Estos resultados indican que al aumentar la concentración de TBP, la polaridad del disolvente aumenta y disminuye la tendencia de agregación en fase orgánica. Así, P,  $K_D$  y  $K_T$  dependen de la proporción extractante/diluyente, mientras que  $K_C$  es un valor constante independiente de la concentración de TBP, lo que indica la formación de complejos de estequiometría definida por enlace químico.

En la Fig. 22 se representan la concentración de ácido valérico en fase orgánica en el equilibrio frente a la concentración de ácido no disociado en fase acuosa en el equilibrio para los sistemas con 0, 10 y 30 % en volumen de TBP disuelto en queroseno. En esta figura se observa que el modelo propuesto mediante la Ec. (4.50) (líneas) ajusta satisfactoriamente los datos experimentales (símbolos).

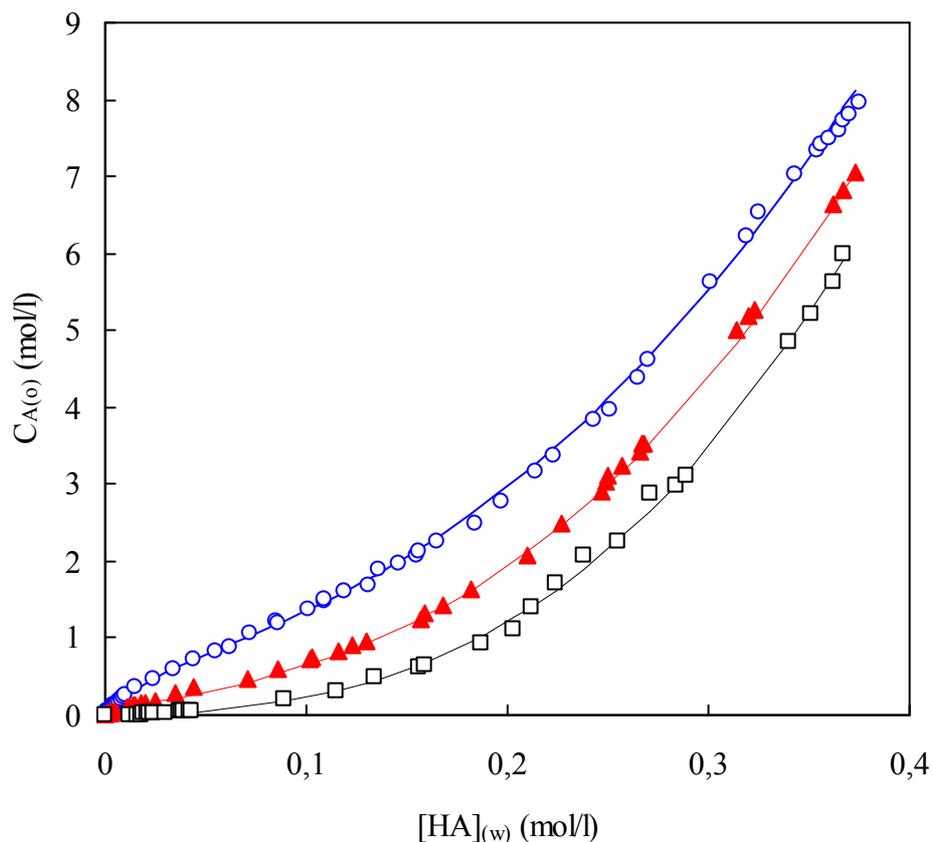


Fig. 22: Ajuste de los datos experimentales con las Ecs. (4.50) para los sistemas con TBP y (4.45) con 100% de queroseno: ○, 30 % en volumen de TBP disuelto en queroseno; ▲, 10 % en volumen de TBP disuelto en queroseno; □, 100% queroseno

Una comprobación experimental del modelo de extracción reactiva propuesto en la Ec. (4.50) requiere determinar la naturaleza de las especies de TBP/ácido presentes en fase orgánica. Para ello, se realizaron una serie de ensayos utilizando la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN<sup>31</sup>P). Las muestras se prepararon sintéticamente mezclando diferentes concentraciones de ácido valérico con TBP al 10 y 30 % en volumen disuelto en un disolvente preparado con la misma proporción de aromáticos-no aromáticos que el queroseno (85% de ciclohexano deuterado y un 15% de tolueno deuterado). Para cada muestra analizada se obtuvo una única señal que posiblemente se deba a la formación del complejo (1,1) entre el ácido y el TBP.

La Fig. 23 muestra los desplazamientos químicos de la señal del grupo fosforilo, con la relación ácido/TBP, para los sistemas al 10 y 30 % en volumen de TBP disuelto en queroseno. En esta figura se observa un desplazamiento lineal, de la señal del grupo fosforilo, desde cero a uno, al aumentar la relación ácido valérico/TBP. Para proporciones superiores a 2 no hay cambios significativos en la posición química del grupo fosforilo. Gastrone *et al.* (Gastrone R. C. *et al.*, 1987) observaron el mismo efecto, en la extracción de ácidos monocarboxílicos, utilizando como extractante un óxido de fosfina (CMPO). Encontraron un desplazamiento lineal en la posición química del grupo fosforilo hasta que se ocuparon las posiciones fosforilo disponibles. (ácido/CMPO = 1)

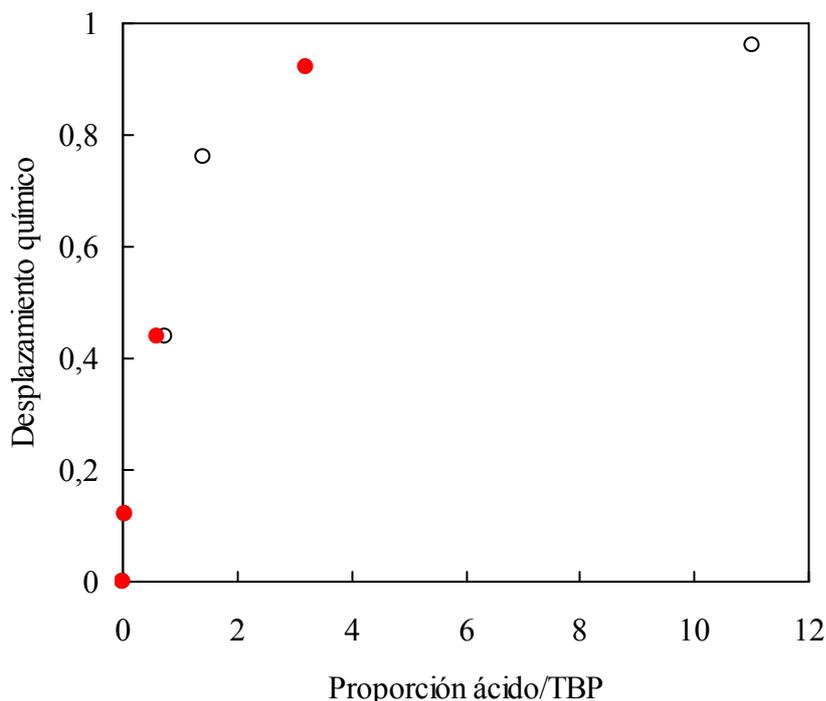


Fig. 23: Desplazamientos químicos de la señal del grupo fosforilo, con la relación ácido/TBP, para los sistemas: ○, 10 y ●, 30 % en volumen de TBP disuelto en queroseno.

Las conclusiones obtenidas en este estudio espectroscópico corroboran el modelo propuesto y permiten afirmar que éste no es un simple ajuste matemático, sino un modelo químico que, dentro de las limitaciones del estudio realizado, permite establecer los mecanismos que intervienen en el proceso de extracción bajo las condiciones experimentales ensayadas.

---

De los resultados obtenidos en este apartado *se puede concluir* que:

- En el intervalo de concentraciones de ácido valérico ensayadas, no se han observado cambios apreciables de volumen en las fases, con los disolventes al 0, 10 y 30 % en volumen de TBP disuelto en queroseno. Puesto que la extensión del cambio de volumen está relacionada con la coextracción de agua asociada al ácido, se puede deducir que la coextracción de agua resulta imperceptible en las condiciones de operación seleccionadas.

- En la extracción física de ácido valérico con queroseno no hay efecto apreciable de la temperatura
  - El conjunto de reacciones químicas, que describen la extracción física del ácido valérico con queroseno, incluye:
    - i) Disociación del ácido en la fase acuosa*
    - ii) Distribución del ácido no disociado entre la fase acuosa y la fase orgánica*
    - iii) Asociación del ácido en fase orgánica para formar dímeros y trímeros*
  - El ácido valérico parece formar complejos con el TBP incluso a bajas concentraciones de ácido. Además, al aumentar el contenido de TBP en el disolvente se incrementa el grado de extracción del ácido.
  - El conjunto de reacciones químicas, que describen la transferencia del ácido valérico desde la fase acuosa al disolvente orgánico que contiene TBP, incluye:
    - ii) Disociación del ácido en la fase acuosa*
    - iii) Extracción reactiva:*
      - Formación del complejo ácido – TBP en la interfase*
    - iv) Extracción física:*
      - Distribución del ácido no disociado entre la fase acuosa y la fase orgánica*
      - Asociación del ácido en fase orgánica para formar dímeros y trímeros*
  - A medida que aumenta la concentración de TBP en el disolvente, la polaridad del disolvente aumenta y disminuye la tendencia de agregación en fase orgánica. Así,  $P$ ,  $K_D$  y  $K_T$  dependen de la proporción extractante / diluyente, mientras que  $K_C$  es un valor constante, que indica la formación de complejos de estequiometría definida entre el TBP y el ácido no disociado, por enlaces de carácter químico.
- 

#### 4.5.1.5. Ensayos de reextracción

**Carga del disolvente.** La etapa de reextracción tiene por objeto la recuperación del ácido valérico contenido en la fase orgánica y la regeneración del disolvente para su reutilización.

La preparación de un extracto con un contenido en ácido valérico en equilibrio con una fase acuosa de 0,06 mol/l de ácido, requeriría un consumo elevado de soluto puro. Con el fin de preparar suficiente extracto para todas las operaciones posteriores, se procedió a cargar el disolvente en un proceso sucesivo de etapas de extracción, partiendo del disolvente TBP-queroseno en concentraciones 10 y 30% en volumen y de una disolución acuosa saturada de ácido valérico (0,289 mol/l). El procedimiento se detalla en la parte experimental apartado 4.4.3.7.

Las experiencias demostraron que con el disolvente TBP-queroseno al 10% sólo se necesitaron cuatro etapas, obteniéndose un extracto con una concentración de 0,44 mol/l de ácido valérico, concentración en equilibrio con una disolución acuosa de 0,07 mol/l de ácido valérico.

Sin embargo, cuando el disolvente es TBP-queroseno al 30% se necesitaron ocho etapas para obtener un extracto de 0,88 mol/l de ácido valérico, en equilibrio con una concentración acuosa de 0,06 mol/l.

Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 13 y 14 y en la Fig. 24 en donde se representa la concentración total de ácido en la fase orgánica frente a la concentración de ácido en la fase acuosa en el equilibrio, de los dos disolventes, a temperatura ambiente.

Tabla 13 Datos de carga para el sistema al 30% en volumen de TBP disuelto en queroseno.

$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)
0,0045	0,1353
0,0088	0,2460
0,0148	0,3546
0,0244	0,4642
0,0336	0,6026
0,0441	0,7140
0,0551	0,8323
0,0616	0,8848

Tabla 14 Datos de carga para el sistema al 10% en volumen de TBP disuelto en queroseno.

$C_{A(w)}$ (mol/l)	$C_{A(o)}$ (mol/l)
0,0154	0,1363
0,0353	0,2789
0,0448	0,3641
0,0716	0,4446

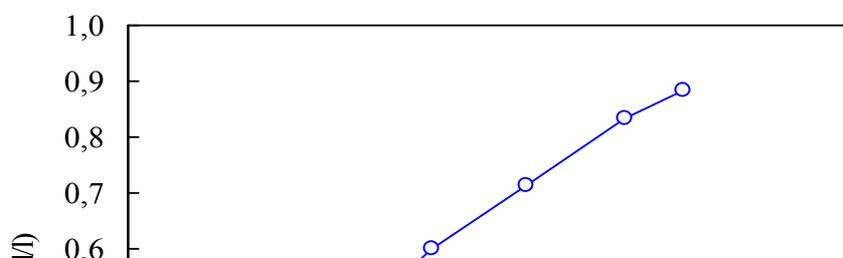


Fig. 24: Curvas de carga. Sistemas: ▲, 10% en volumen de TBP en queroseno; ○, 30% en volumen de TBP en queroseno.

**Condiciones óptimas de la reextracción.** El parámetro que afecta en mayor grado a la reextracción química del ácido valérico, es la concentración de NaOH de la disolución reextractante. En función de este parámetro se ha estudiado la reextracción de ácido valérico de una disoluciones del 10 y 30 % en volumen de TBP en queroseno cargadas de ácido.

Una vez llevada a cabo la extracción a temperatura ambiente, las fases orgánicas cargadas con ácido valérico a ambas concentraciones de TBP en queroseno, se ponen en contacto con disoluciones de hidróxido de sodio a distintas concentraciones molares siguiendo el procedimiento experimental detallado en el apartado 4.4.3.8. Los experimentos se realizaron a 25 y 50 °C. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 15 y 16.

En la Fig. 25 se representa el porcentaje de reextracción, para los dos disolventes (10 y 30 % en volumen de TBP en queroseno), en función de la concentración de la disolución de hidróxido de sodio de la fase acuosa inicial, a las temperaturas de 25 y 50 °C. Los resultados indican que el grado de reextracción aumenta con la concentración de la disolución de reextracción (NaOH), pero no hay efecto significativo de la temperatura en la reextracción, para ninguna de las dos concentraciones de TBP ensayadas. Además se observa que empleando disoluciones de hidróxido de sodio de 1M o superiores el porcentaje de reextraído es constante y superior al 99%.

Tabla 15 Datos de reextracción para los sistemas al 10 y 30% en volumen de TBP disuelto en queroseno, a la temperatura de 25 °C.

a) 30% en volumen de TBP disuelto en queroseno;  $C_{A(o)} = 0,8848$  mol/l.

$C_{NaOH}$ (mol/l)	pHi	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	% Reextraído
0,00	5,57	0,8288	3,10	6,30
0,12	12,71	0,7525	5,00	15,00
0,98	13,99	0,0024	12,60	99,70
1,77	14,80	0,0016	13,30	99,80
2,20	14,34	0,0014	13,20	99,80
3,20	14,50	0,0014	12,90	99,80
3,90	14,59	0,0014	12,70	99,80

b) 10% en volumen de TBP disuelto en queroseno;  $C_{A(o)} = 0,4446$  mol/l.

$C_{NaOH}$ (mol/l)	pHi	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	% Reextraído
0,00	5,57	0,3822	3,09	14,00
0,12	12,71	0,2931	5,06	36,30
0,98	13,99	0,0020	12,92	99,60
1,77	14,80	0,0019	13,31	99,60
2,20	14,34	0,0017	13,19	99,60
3,20	14,50	0,0013	12,80	99,70
3,90	14,59	0,0013	12,60	99,70

Tabla 16 Datos de reextracción para los sistemas al 10 y 30% en volumen de TBP disuelto en queroseno, a la temperatura de 50 °C.

a) 30% en volumen de TBP disuelto en queroseno;  $C_{A(o)} = 0,8848$  mol/l.

$C_{NaOH}$ (mol/l)	pHi	$C_{A(o)}$ (mol/l)	pH	% Reextraído
0,00	5,57	0,8280	3,09	6,40
0,10	12,88	0,7512	5,08	15,10
0,40	13,60	0,4728	6,02	46,60
0,56	13,78	0,3018	6,32	65,90
0,86	13,90	0,1140	7,01	87,10
1,00	14,00	0,0020	12,71	99,80
1,44	14,14	0,0014	13,12	99,80
2,09	14,30	0,0014	12,99	99,80
2,98	14,48	0,0014	12,76	99,80

b) 10% en volumen de TBP disuelto en queroseno;  $C_{A(o)} = 0,4446$  mol/l.

$C_{NaOH}$	pHi	$C_{A(o)}$	pH	% Reextraído
------------	-----	------------	----	--------------

(mol/l)		(mol/l)		
0,00	5,57	0,3840	3,06	13,60
0,10	12,88	0,2952	5,06	33,60
0,41	13,60	0,0444	10,60	90,00
0,56	13,78	0,0036	12,49	99,20
0,86	13,90	0,0024	12,54	99,50
1,00	14,00	0,0019	12,91	99,60
1,44	14,14	0,0016	13,10	99,60
2,09	14,30	0,0016	13,00	99,60
2,98	14,48	0,0016	12,82	99,60

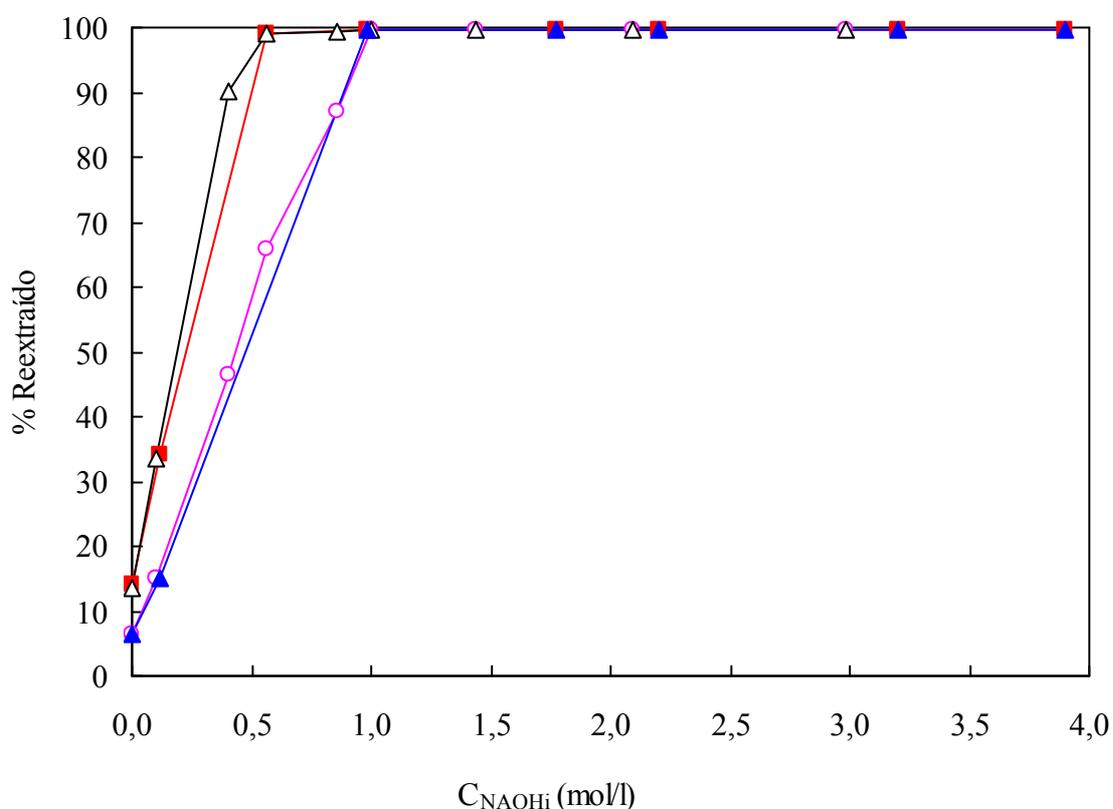


Fig.25: Porcentaje de reextracción frente a la concentración de la disolución de hidróxido de sodio inicial para los sistemas TBP-queroseno: ■ 10% de TBP a 25 °C; Δ, 10% de TBP a 50 °C; ○, 30 % de TBP a 25 °C; ▲, 30% de TBP a 50 °C.

Los resultados indican que es posible recuperar todo el ácido valérico de la fase orgánica, si se emplea como agente reextractante una disolución de NaOH lo suficientemente concentrada, ya que el proceso está fundamentado en una neutralización del ácido para formar la sal sódica, soluble en agua e insoluble en fase orgánica.

Por tanto, se puede concentrar tanto como se quiera el ácido valérico recuperado, mediante el empleo de una disolución tan concentrada en NaOH como sea posible. A partir de esta

disolución concentrada de valeriato sódico, se obtiene el ácido valérico puro mediante la adición de un ácido fuerte, por ejemplo ácido sulfúrico, con la consiguiente formación de dos fases, una solución acuosa saturada de ácido valérico y otra formada por ácido valérico puro.

---

De los resultados obtenidos en este apartado y de su discusión pueden establecerse *las siguientes conclusiones*:

- En la reextracción no hay efecto apreciable de la temperatura para ninguno de los dos disolventes utilizados.
  - En todos los casos aumenta el porcentaje de reextraído al aumentar la concentración de la disolución de hidróxido de sodio utilizada para la reextracción.
  - Es posible reextraer todo el ácido valérico de la fase orgánica, si se emplea como agente reextractante una disolución de NaOH lo suficientemente concentrada (1M o superior), ya que el proceso está fundamentado en una neutralización del ácido para formar la sal sódica, soluble en agua e insoluble en fase orgánica.
- 

#### 4.5.1.6. *Propuesta de un proceso para la recuperación de ácido valérico de disoluciones acuosas diluidas.*

A la vista de los resultados obtenidos en las etapas de extracción y reextracción, la recuperación de ácido valérico desde una disolución acuosa diluida se puede realizar satisfactoriamente mediante un proceso que contemple las siguientes etapas.

**ETAPA 1. Extracción** utilizando como disolvente una disolución de TBP en queroseno al 30% en volumen, a la temperatura de 25 °C y manteniendo el pH de la disolución a 3 ( en el caso de la disolución acuosa tratada de 0,06 mol / l , el pH corresponde al original).

**ETAPA 2. Reextracción 1** utilizando como agente de reextracción una disolución de hidróxido de sodio concentrada que conduce a la separación de dos fases, una fase orgánica compuesta por el disolvente que se recircula a la etapa anterior y una fase acuosa cargada de valeriato sódico soluble en agua que pasa a la etapa 3. La reacción se produce en proporciones estequiométricas.

**ETAPA 3. Reextracción 2** utilizando como agente de reextracción ácido sulfúrico concentrado. La hidrólisis ácida provoca la formación de dos fases, una acuosa compuesta de las sales sódicas de ambos ácidos y saturada de ácido valérico, y una fase orgánica compuesta por ácido valérico puro.

En la Fig. 26 se representa el diagrama de flujo representativo de dicho proceso.

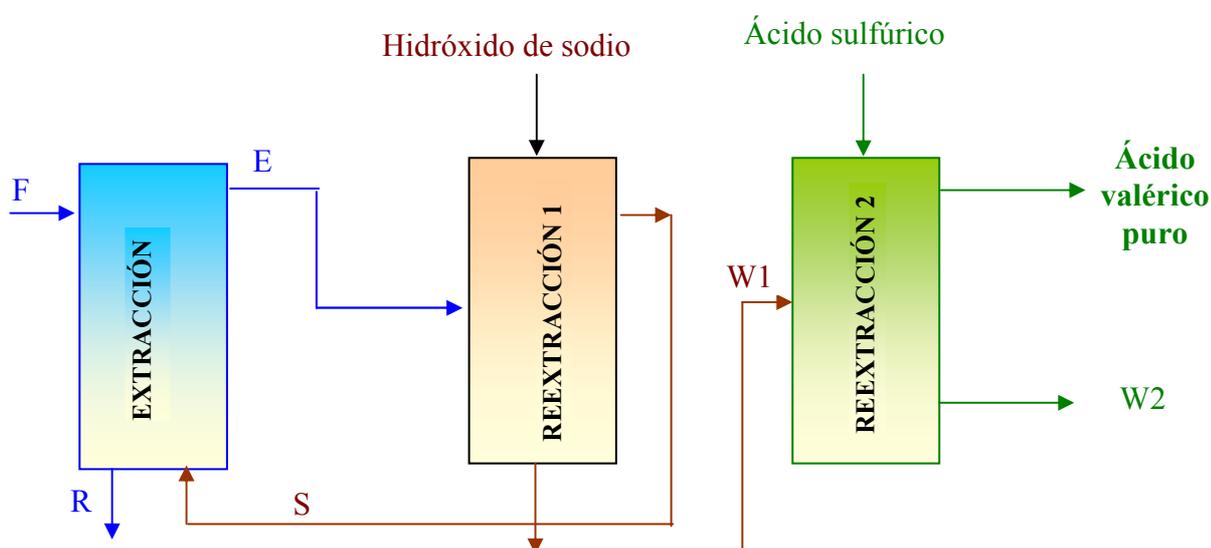


Fig. 26: Diagrama de flujo. **W1**, disolución acuosa de valeriato sódico; **W2**, disolución acuosa saturada de ácido valérico; **F**, alimentación acuosa diluida de ácido valérico; **E**, extracto; **S**, disolvente; **R**, refinado.

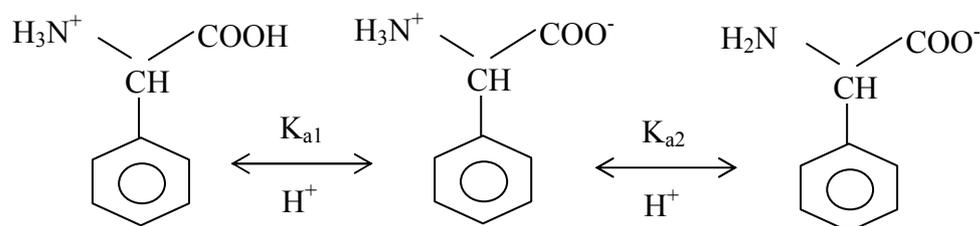


#### 4.6. $\alpha$ -FENILGLICINA: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

##### 4.6.1. Equilibrio de extracción

###### 4.6.1.1. Determinación del $pK_{a1}$ y $pK_{a2}$ .

El aminoácido  $\alpha$ -fenilglicina en solución acuosa, puede estar presente en su forma catiónica, neutra o aniónica en función de la acidez de la disolución. Los equilibrios de disociación del aminoácido muestran que la concentración relativa de cada especie dependen del pH de la disolución y de las constantes de disociación:



Así, para evaluar la concentración de cada isómero, a cada pH, es necesario determinar las constantes de disociación.

Los valores de la constantes de disociación, en términos de  $pK$ , se determinaron a 30 °C, mediante espectrofotometría UV-vis, siguiendo el procedimiento experimental detallado en el apartado 4.4.4.8. Las curvas espectrales, a longitudes de onda de 190 a 310 nm, correspondientes a la zona ácida de pH se muestran en la Fig. 27, y a la zona básica de pH en la Fig. 28.

Normalmente para evitar los efectos del medio, de todo el espectro de absorbancias, se eligen las longitudes de onda,  $\lambda$ , que presenten mayores coeficientes de extinción molar, siempre que en ellas se verifique la ley de Lambert-Beer y se calcula el cociente de ionización,  $I$ , a varias longitudes de onda (García B. et al., 1993, García B. et al., 1996).

Se define el cociente de ionización de cada isómero,  $I$ , a cada longitud de onda, como la relación entre los coeficientes de extinción molar de las formas protonada, no protonada y de acidez intermedia

$$I = \left[ \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{SH}}}{\varepsilon_{\text{SH}^+} - \varepsilon} \right]_{\lambda_i} = \left[ \frac{A - A_{\text{SH}}}{A_{\text{SH}^+} - A} \right]_{\lambda_i} \quad (4.51)$$

donde  $\varepsilon_{\text{SH}^+}$ ,  $\varepsilon_{\text{SH}}$  y  $\varepsilon$  son los coeficientes de extinción molar de las formas protonada, no protonada y de la forma de acidez intermedia respectivamente. Estos coeficientes de extinción molar se sustituyen por las correspondientes absorbancias  $A_{\text{SH}^+}$ ,  $A_{\text{SH}}$  y  $A$ , siempre que se cumpla la ley de Lambert-Beer.

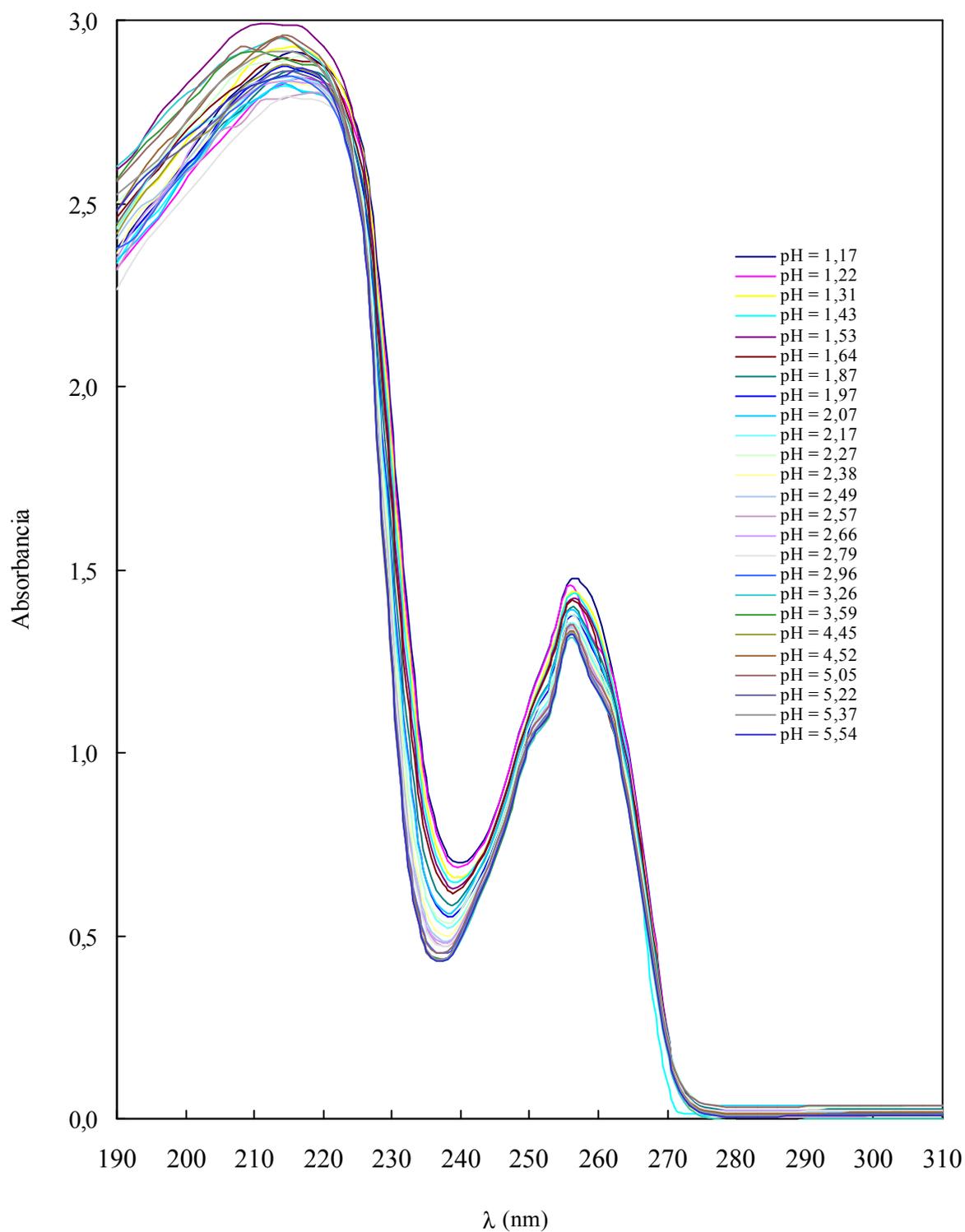


Fig. 27: Espectro de absorción de  $\alpha$ -fenilglicina, a 30 °C, para valores de pH comprendidos entre 1,17 y 5,40, en longitudes de onda entre 190 y 310 nm.

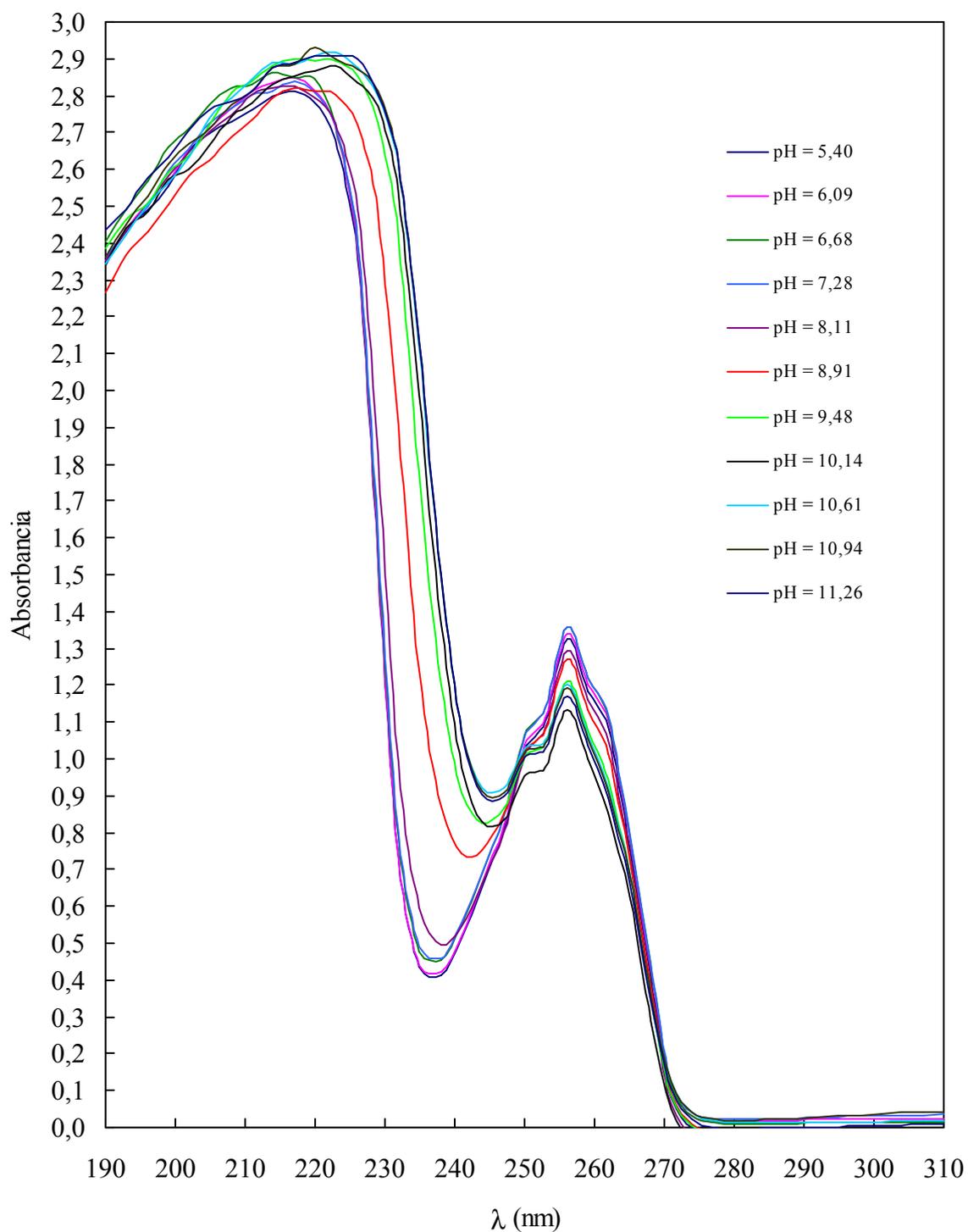


Fig. 28: Espectro de absorción de  $\alpha$ -fenilglicina, a 30 °C, para valores de pH comprendidos entre 5,40 y 11,26, en longitudes de onda entre 190 y 310 nm.

Existen dos métodos para la determinar el  $pK_a$  de un ácido o una base. El método gráfico consiste en representar la absorbancia (A) frente al pH, obteniéndose una curva sigmoidea donde el punto de inflexión corresponde al valor del  $pK_a$ . El segundo método es el de extrapolación a dilución infinita en donde se define una constante aparente,  $pK_{ap} = \log I + pH$ , de forma que la representación gráfica de  $pK_{ap}$  frente al pH, debe corresponder a una línea recta, para equilibrios donde la concentración del soluto es menor de 2 mol/l, obteniéndose el valor del  $pK_a$  por extrapolación a dilución infinita.

Por lo general, al aplicar el método de extrapolación a dilución infinita se comprueba que los datos experimentales no se ajustan a una línea recta, en esta situación se aplica el método propuesto por Garcia *et al.* (García B. *et al.*, 1993; García B. *et al.*, 1996) que relaciona linealmente el pH del medio con el cociente de ionización, como se muestra a continuación:

$$\log I = -n \text{ pH} + n \text{ p}K_a \quad (4.52)$$

El valor del  $pK_a$  se obtiene del cociente entre la ordenada en el origen ( $n \text{ p}K_a$ ) y la pendiente de la recta ( $n$ ).

El principal problema, en el cálculo del cociente de ionización, I, reside en la determinación de las absorbancias correspondientes a la especie protonada y no protonada ( $A_{SH}$ ,  $A_{SH^+}$ ). Por lo general, al representar gráficamente la absorbancia frente al pH se obtiene una curva sigmoidea de cuyos extremos se puede determinar el valor de la absorbancia de la especie protonada y no protonada.

En determinadas ocasiones, al representar las absorbancias frente al pH, no se obtiene una curva sigmoidea en su totalidad, por lo tanto no se puede determinar  $A_{SH}$  o  $A_{SH^+}$ . Esta situación puede deberse a que los valores de  $pK_a$  pueden ser altos o bajos, resultando poco accesibles alguno de los coeficientes de extinción molar. En estos casos se aplica el **método de Sommer** que consta de las siguientes etapas:

- i) Balance de absorbancias suponiendo que las absorbancias de la especie protonada y no protonada son aditivas:

$$A = A_{SH} + A_{SH^+} = \epsilon_{SH} C_{SH} + \epsilon_{SH^+} C_{SH^+} \quad (4.53)$$

donde  $C_{SH^+}$  y  $C_{SH}$  son las concentraciones de la especie protonada y no protonada en la disolución, expresadas en mol/l respectivamente.

- ii) Balance de materia al soluto:

$$C = C_{SH} + C_{SH^+} \quad (4.54)$$

donde C es la concentración total de soluto en la disolución, expresada en mol/l

- iii) Ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{C_{SH} C_{H^+}}{C_{SH^+}} \quad (4.55)$$

Operando de manera adecuada con las Ecs. (4.53)-(4.55), se obtienen las siguientes expresiones:

$$Y_1 = \frac{1}{\epsilon_{SH}} - \frac{1}{\epsilon_{SH}K_a} X_1 \quad (4.56)$$

$$Y_2 = \frac{1}{\epsilon_{SH^+}} - \frac{K_a}{\epsilon_{SH^+}} X_2 \quad (4.57)$$

donde  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $X_1$  y  $X_2$  se expresan:

$$Y_1 = Y_2 = \frac{C}{A} \quad (4.58)$$

$$X_1 = \frac{[H^+] (A - C\epsilon_{SH^+})}{A} = \frac{[H^+] (A - A_{SH^+})}{A} \quad (4.59)$$

$$X_2 = \frac{(A - C\epsilon_{SH})}{[H^+] A} = \frac{(A - A_{SH})}{[H^+] A} \quad (4.60)$$

Por tanto, cuando se desconoce la absorbancia de la especie no protonada se puede evaluar empleando las Ec. (4.56) y si por el contrario se desconoce la de la especie protonada se determina empleando la Ec. (4.57).

Con lo expuesto, en la determinación de los  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$  de  $\alpha$ -fenilglicina, se seleccionaron dos longitudes de onda diferentes, en posiciones del espectro donde es mayor la separación de las curvas a los distintos pH y siempre que en ellas se cumpla la ley de Lambert-Beer. Los resultados espectroscópicos obtenidos en la zona básica de pH a las longitudes de onda de 235 y 238 nm se muestran en la tabla 17, y en la zona ácida de pH a las longitudes de onda de 235 y 247 nm en las tablas 18 y 19 respectivamente.

Tabla 17 Datos espectroscópicos para  $\alpha$ -fenilglicina en la zona básica de pH a las longitudes de onda de 235 y 238nm

pH	$A_{\lambda = 235 \text{ nm}}$	$\log I_{\lambda = 235 \text{ nm}}$	$A_{\lambda = 238 \text{ nm}}$	$\log I_{\lambda = 238 \text{ nm}}$
5,40	0,434	-----	0,417	
6,09	0,438	2,6402	0,420	2,5559
6,68	0,449	2,0635	0,437	1,7251
7,28	0,493	1,4575	0,461	1,3727
8,11	0,697	0,7526	0,534	0,9163
8,91	1,245	0,0641	0,871	0,1409
9,48	1,780	-0,5216	1,200	-0,4181
10,14	1,993	-0,9095	1,368	-0,8609
10,61	2,119	-1,4071	1,465	-1,4889
10,94	2,185	---	1,499	---
11,26	2,182	---	1,500	---
11,57	2,185	---	1,498	---

Tabla 18 Datos espectroscópicos para  $\alpha$ -fenilglicina en la zona ácida de pH a la longitud de onda de 235nm

pH	A	Y <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	log I
1,17	0,934	0,007	7,554	0,647
1,22	0,912	0,007	8,280	0,546
1,31	0,864	0,008	9,618	0,360
1,43	0,830	0,008	12,096	0,246
1,53	0,798	0,008	14,479	0,146
1,64	0,765	0,009	17,575	0,047
1,87	0,703	0,009	25,941	-0,139
1,97	0,651	0,010	27,811	-0,304
2,07	0,630	0,011	32,263	-0,376
2,17	0,599	0,011	35,064	-0,494
2,27	0,579	0,011	39,236	-0,579
2,38	0,562	0,012	44,818	-0,660
2,49	0,539	0,012	47,014	-0,787
2,57	0,527	0,013	49,350	-0,866
2,66	0,515	0,013	51,478	-0,958
2,79	0,501	0,013	54,152	-1,089
2,96	0,487	0,014	56,181	-1,267
3,26	0,457	---	---	---
3,59	0,457	---	---	---
4,45	0,457	---	---	---
4,52	0,458	---	---	---

Tabla 19 Datos espectroscópicos para  $\alpha$ -fenilglicina en la zona ácida de pH a la longitud de onda de 247nm.

pH	A	Y <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	log I
1,17	0,936	0,007	1,659	0,526
1,22	0,931	0,007	1,783	0,441
1,31	0,928	0,007	2,134	0,393
1,43	0,923	0,007	2,683	0,318
1,53	0,917	0,007	3,178	0,233
1,64	0,905	0,007	3,569	0,075
1,87	0,889	0,007	4,836	-0,130
1,97	0,879	0,008	5,096	-0,264
2,07	0,87	0,008	5,267	-0,397
2,17	0,865	0,008	5,814	-0,478
2,27	0,858	0,008	5,860	-0,607
2,38	0,855	0,008	6,734	-0,670
2,49	0,849	0,008	6,552	-0,818
2,57	0,847	0,008	7,018	-0,876
2,66	0,845	0,008	7,573	-0,941
2,79	0,842	0,008	8,055	-1,056
2,96	0,838	0,008	7,618	-1,266
3,26	0,831	---	---	---
3,59	0,832	---	---	---
4,45	0,833	---	---	---
4,52	0,831	---	---	---

Para determinar el valor del  $pK_{a1}$  de  $\alpha$ -fenilglicina se emplea la Ec. (4.52), y es necesario determinar el cociente de ionización,  $I$ , por tanto se deben evaluar las absorbancias de la especie protonada ( $AH^+$ ) y no protonada ( $AH$ ) del aminoácido, en la zona ácida de pH.

En la Fig. 29 se representa las absorbancias a las longitudes de onda de 235 y 247 frente al pH para las disoluciones de  $\alpha$ -fenilglicina en la zona ácida de pH. En la figura se observa que no se obtiene una curva sigmoidea en su totalidad a las dos longitudes de onda, por lo tanto no se puede determinar el valor de la absorbancia de la especie protonada ( $A_{AH^+}$ ), problema que se soluciona empleando el método de Sommer expresado por la Ec. (4.57). Los valores de  $Y_2$  y  $X_2$  determinados con las Ecs. (4.58) y (4.60) respectivamente se muestran en las tablas 18 y 19.

En la Fig. 30 se representa el ajuste de los valores de  $Y_2$  frente a  $X_2$  a la Ec. (4.57), a las dos longitudes de onda seleccionadas. Así, se determina el valor de  $A_{AH^+}$ , a cada longitud de onda, con el valor de la ordenada en el origen. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 20.

Tabla 20 Método de Sommer para la determinación de la absorbancia de la especie protonada de  $\alpha$ -fenilglicina utilizando la Ec. (4.57).

$\lambda$ nm	$A_{AH}$	$1/\epsilon_{AH^+}$	$K_{a1}/\epsilon_{AH^+}$	$r$	$A_{AH^+}$
235	0,457	$6,35 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	0,996	1,042
247	0,831	$6,84 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	0,990	0,967

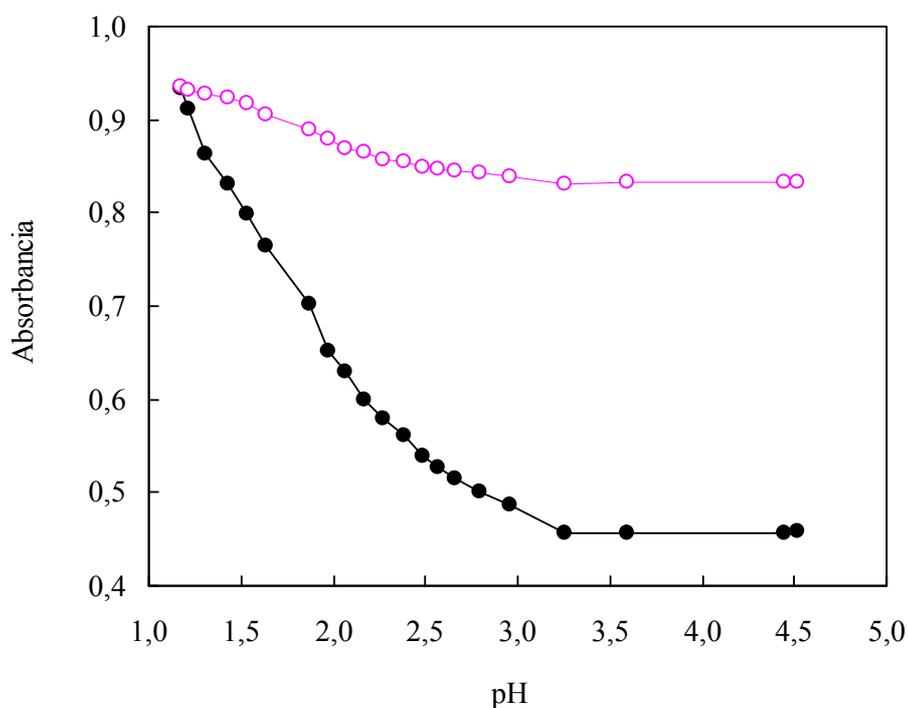


Fig. 29: Absorbancia de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C en función del pH de la fase acuosa. Longitudes de onda: ●, 235 nm; ○, 247 nm

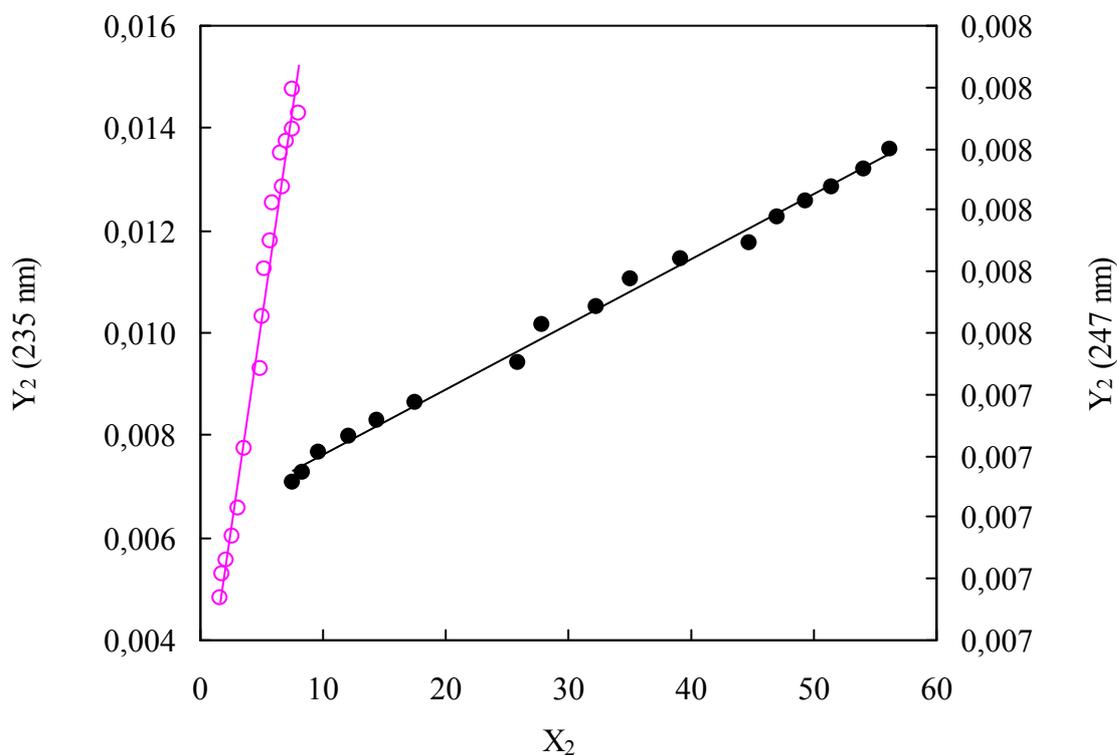


Fig. 30: Determinación del coeficiente de extinción molar de la especie protonada de  $\alpha$ -fenilglicina en la zona de pH ácida aplicando el método de Sommer expresado por la Ec. (4.56). Longitudes de onda: ●, 235 nm; ○, 247 nm

En las tablas 18 y 19 se presentan los resultados obtenidos del logaritmo del cociente de ionización a las dos longitudes de onda. En la Fig. 31 se representan los valores de  $\log I$  frente al pH, cuando se opera en la zona ácida de pH. En dicha figura las líneas representan el ajuste de los datos con la Ec. (4.52), a ambas longitudes de onda. Los resultados obtenidos para el  $pK_{a1}$  se muestran en la tabla 21.

Tabla 21 Determinación del valor del  $pK_{a1}$  de  $\alpha$ -fenilglicina utilizando las Ecs. (4.52).

$\lambda$ nm	n $pK_{a1}$	n	r	$pK_{a1}$
235	1,0198	1,7444	0,998	1,71
247	1,0061	1,7172	0,999	1,71

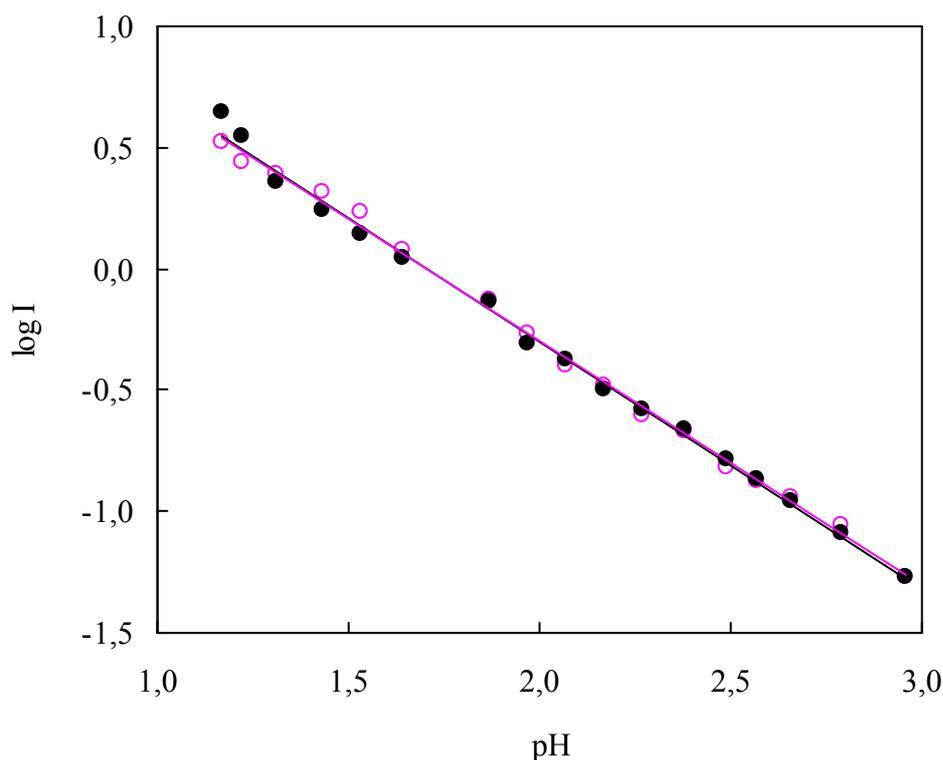


Fig. 31: Representación del logaritmo del cociente de ionización frente al pH (símbolos), y el ajuste con la Ec. (4.52) (líneas), en la determinación del valor del  $pK_{a1}$  de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C. Longitudes de onda: ●, 235 nm; ○, 247 nm.

Para determinar el valor del  $pK_{a2}$  de  $\alpha$ -fenilglicina se emplea la Ec. (4.52) y es necesario determinar el cociente de ionización,  $I$ , por tanto se deben evaluar las absorbancias de la especie protonada ( $A_{AH}$ ) y no protonada ( $A_{A^-}$ ) del aminoácido en la zona básica de pH.

En la Fig. 32 se representan las absorbancias a las longitudes de onda de 235 y 238 frente al pH. Las curvas en esta Fig. son sigmoideas, a las dos longitudes de onda, obteniéndose de estas los valores de la absorbancia de la especie protonada y no protonada, resultando a 235 nm  $A_{AH} = 0,434$ ,  $A_{A^-} = 2,185$  y a 238 nm  $A_{AH} = 0,417$ ,  $A_{A^-} = 1,499$ . Estos valores se reflejan en la tabla 17 junto con el resto de las absorbancias obtenidas en el intervalo básico de pH y los valores de los logaritmos del cociente de ionización obtenidos con la Ec. (5.51).

En la Fig. 33 se representan los valores del  $\log I$  frente al pH, en la zona básica. En esta figura las líneas representan el ajuste de los datos a la Ec. (4.52), a las dos longitudes de onda seleccionadas y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 22.

Tabla 22 determinación del valor del  $pK_{a1}$  de  $\alpha$ -fenilglicina utilizando las Ecs. (4.52)

$\lambda$ nm	n $pK_{a2}$	n	r	$pK_{a2}$
235	0,8842	7,9559	0,999	9,00
238	0,8377	7,5404	0,995	9,00

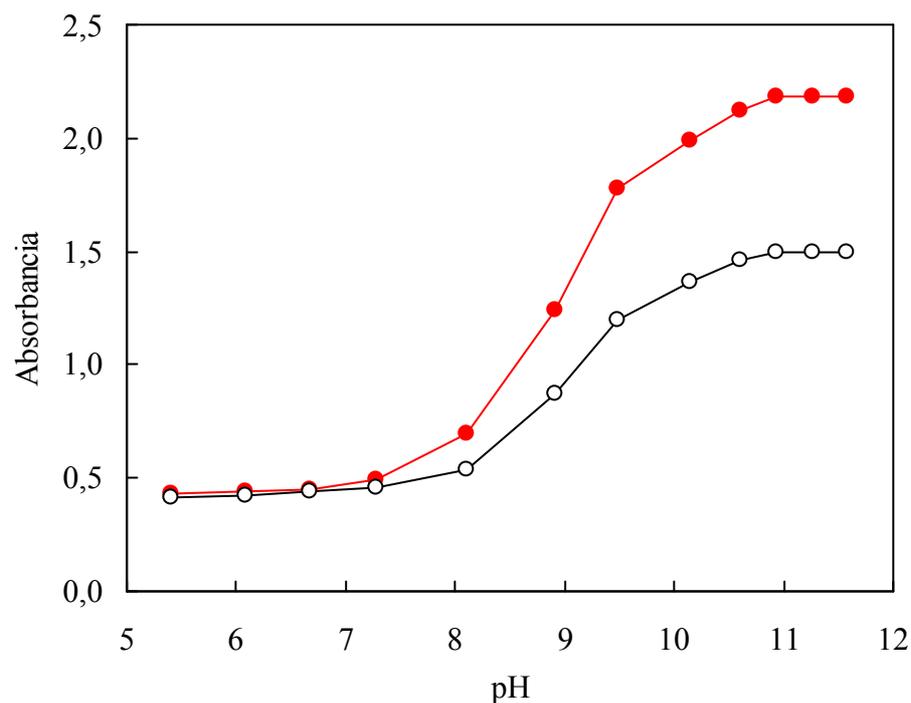


Fig. 32: Absorbancia de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C en función del pH de la fase acuosa. Longitudes de onda: ●, 235 nm; ○, 238 nm

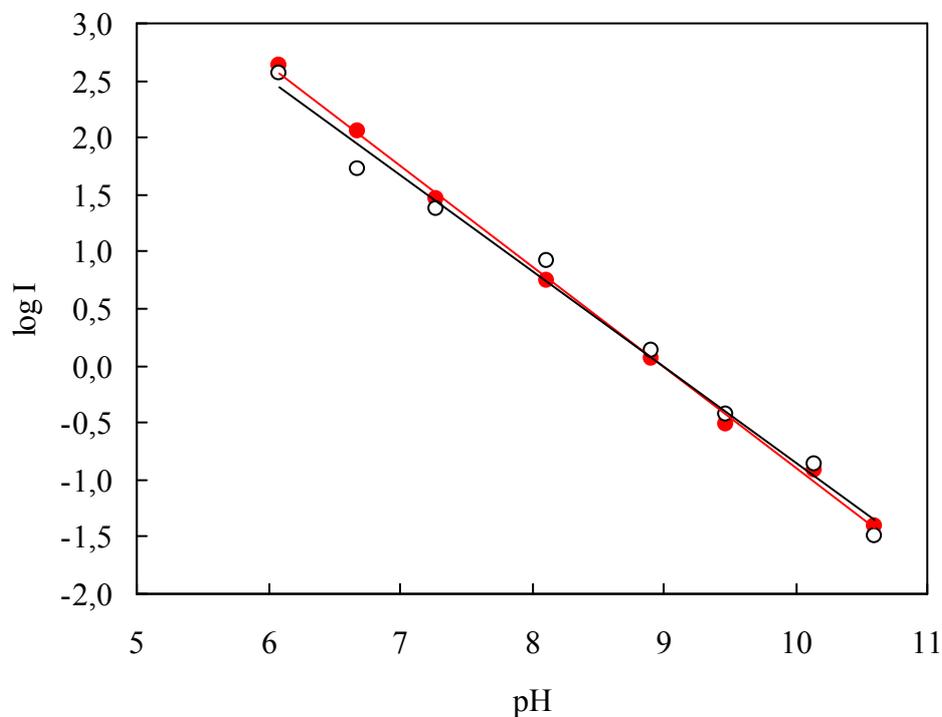


Fig. 33: Representación del logaritmo del cociente de ionización frente al pH (símbolos), y el ajuste con la Ec. (4.52) (líneas), en la determinación del valor del  $pK_{a1}$  de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C. Longitudes de onda: ●, 235 nm; ○, 238 nm.

A partir de un balance global al aminoácido, las concentraciones relativas de los tres isómeros se pueden determinar mediante las siguientes expresiones

$$\frac{[\text{AH}^+]_{(w)}}{C_{A(w)}} = \frac{[\text{H}^+]_{(w)}^2}{[\text{H}^+]_{(w)}^2 + K_{a1}[\text{H}^+]_{(w)} + K_{a1}K_{a2}} \quad (4.61)$$

$$\frac{[\text{AH}]_{(w)}}{C_{A(w)}} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]_{(w)}}{[\text{H}^+]_{(w)}^2 + K_{a1}[\text{H}^+]_{(w)} + K_{a1}K_{a2}} \quad (4.62)$$

$$\frac{[\text{A}^-]_{(w)}}{C_{A(w)}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]_{(w)}^2 + K_{a1}[\text{H}^+]_{(w)} + K_{a1}K_{a2}} \quad (4.63)$$

En la Fig. 34 se muestran las curvas de distribución de los isómeros de  $\alpha$ -fenilglicina determinadas con las Ecs. (4.61)-(4.63) a los distintos pH del medio acuoso. En esta figura se observa que a pH natural de 5,40 la forma predominante del aminoácido es la anfótera y que a pH superiores en dos unidades al  $\text{p}K_{a2}$ , la especie predominante es la forma aniónica del aminoácido.

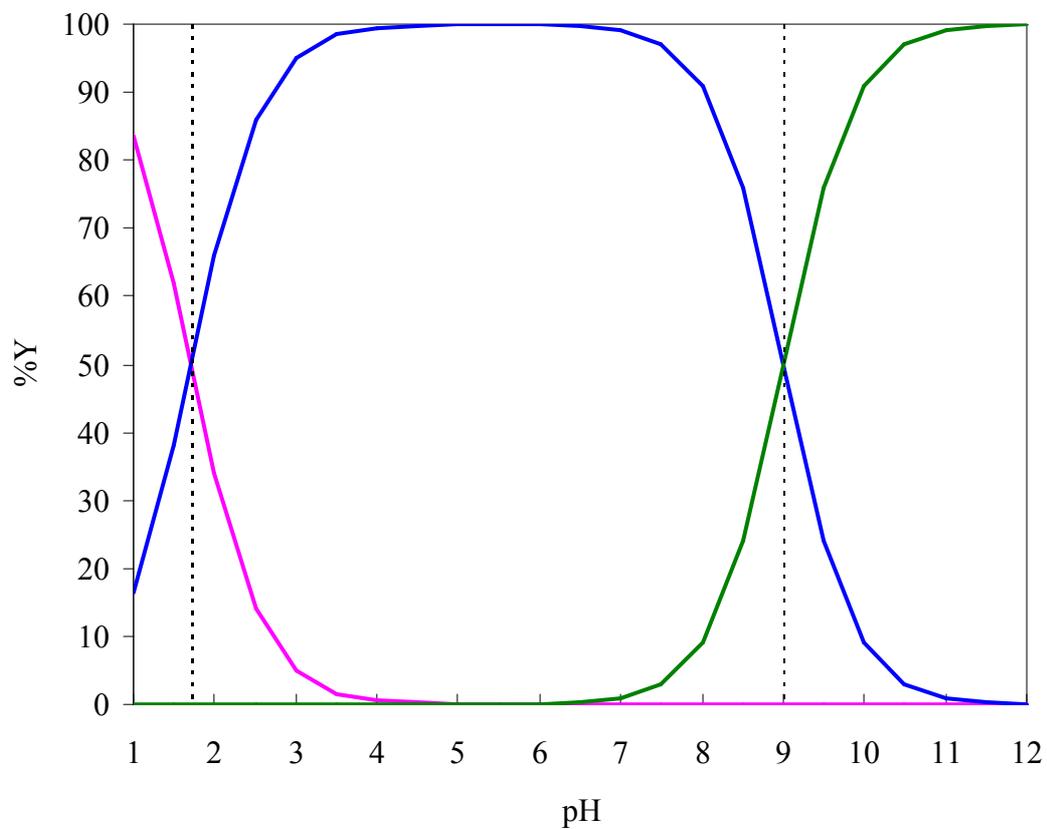


Fig. 34: Distribución de los isómeros de  $\alpha$ -fenilglicina con el pH de la disolución acuosa a 30°C. Y: —,  $[\text{AH}^+] / C_{A(w)}$  Ec. (4.61); —,  $[\text{AH}] / C_{A(w)}$  Ec. (4.62); —,  $[\text{A}^-] / C_{A(w)}$  Ec. (4.63).

De los resultados obtenidos en este apartado *se puede concluir* que:

- Los valores de las constantes de disociación de  $\alpha$ -fenilglicina, en términos de pK, se determinaron a 30 °C mediante espectrofotometría UV-vis, resultando el  $pK_{a1} = 1,72$  y el  $pK_{a2} = 9,00$ .
- En solución acuosa con un pH superior al menos en dos unidades al  $pK_{a2}$ , la especie predominante del aminoácido  $\alpha$ -fenilglicina es la forma aniónica.

#### 4.6.1.2. Selección de extractante, diluyente y condiciones de temperatura y pH.

Con objeto de seleccionar el sistema más idóneo para la recuperación de  $\alpha$ -fenilglicina de disoluciones acuosas se realizaron una serie de ensayos preliminares a 30 °C, relacionados en el apartado 4.4.4.6.

**Selección del extractante y diluyente.** En la tabla 23 se muestran los resultados obtenidos de la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con disolventes formados por el 20 % en volumen de los distintos extractantes (Tomic, Hostarex A-327, Amberlita LA-2) disueltos en varios diluyentes (queroseno, n-heptano, o-xileno y tolueno).

Los ensayos experimentales demostraron que las variaciones de volúmenes iniciales con respecto a los de equilibrio, en ambas fases, son despreciables ( $V_{(w)i} = V_{(w)}$ ;  $V_{(o)i} = V_{(o)}$ ). Esto se puede justificar por la escasa coextracción de agua en la fase orgánica y por la baja solubilidad de los disolventes en fase acuosa.

Los equilibrios de extracción, para los distintos disolventes, se midieron a través del porcentaje de extracción, % E, definido en la Ec. (4.39). Suponiendo que no hay modificaciones en los volúmenes de las fases, se puede expresar de la siguiente forma:

$$\%E = \left[ 1 - \frac{C_{A(w)}}{C_{A(w)i}} \right] 100 \quad (4.64)$$

donde,  $C_{A(w)i}$  y  $C_{A(w)}$  son las concentraciones totales o analíticas del ácido en la fase acuosa inicial y en el equilibrio respectivamente, expresadas en mmol/l.

Tabla 23 Extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac, Amberlita LA-2 y Hostarex (20% vol.) disueltos en varios diluyentes, a 30 °C.

Diluyente	% E (20% Tomac)	% E (20% Hostarex)	% E (Amberlita LA-2)
tolueno	88,22	0,19	1,29
n-heptano	87,01	0,76	0,60
queroseno	87,80	1,03	2,29
o-xileno	83,33	1,05	2,46

En la Fig. 35 se muestra el porcentaje de extracción para los diferentes disolventes. En esta Fig. se observa, que el Tomac, como extractante, proporciona un porcentaje de extraído superior al 85% con todos los diluyentes ensayados.

A un pH mayor que el  $pK_{a2}$ , la  $\alpha$ -fenilglicina se encuentra preferentemente en su forma aniónica y la extracción tiene lugar por una reacción de intercambio iónico con Tomac, en la cual, la forma aniónica del aminoácido es intercambiada por el contraión  $Cl^-$  en la interfase.

El grado de extracción obtenido con aminas secundarias y terciarias de alto peso molecular, tales como la Amberlita LA-2 o Hostarex A-327, es menor del 2,5% en todos los casos, como se muestra en la Fig. 35. Estos resultados indican que la extracción por formación de pares iónicos con Amberlita LA-2 y Hostarex A-327 es muy baja comparada con la extracción de intercambio iónico con Tomac. Así, se elige Tomac como extractante, para posteriores ensayos ya que proporciona elevados porcentajes de extracción.

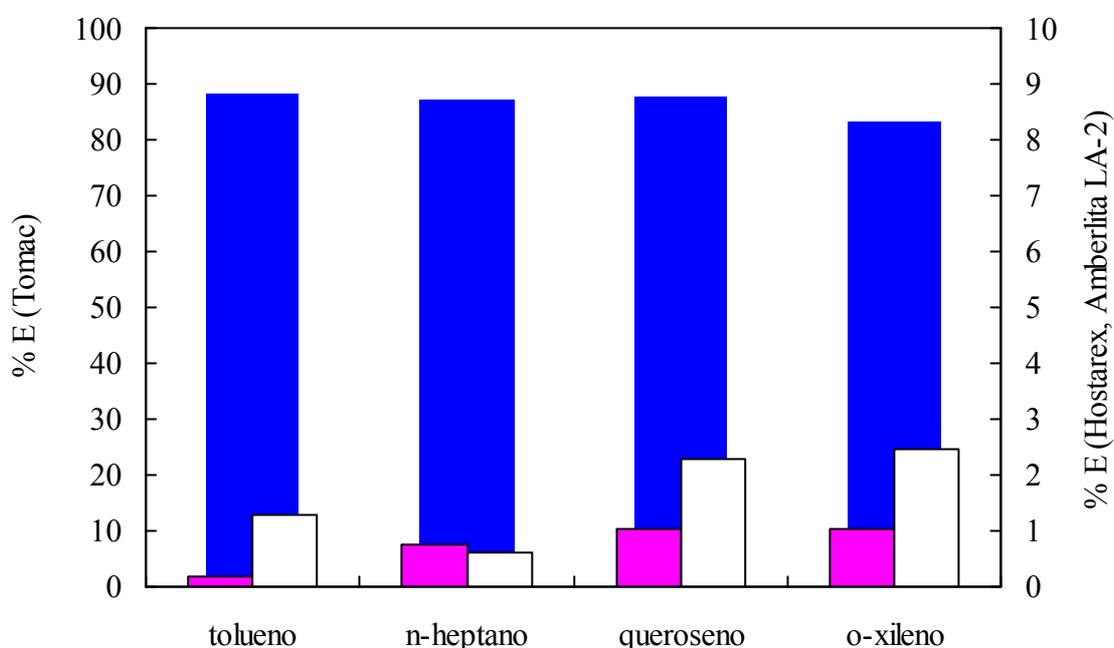


Fig. 35: Porcentaje de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con diferentes extractantes + diluyentes a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,011$  mmol/l;  $pH_i = 11,31$ ; 20% en volumen de extractante en el diluyente; fase orgánica/fase acuosa 1/1: ■, Tomac; ■, Hostarex A-327; □, Amberlita LA-2.

La extracción física del aminoácido debida al diluyente fue despreciable con todos los diluyentes probados. En general, la eficacia del diluyente aumenta con su polaridad, pero muestra un comportamiento muy diferente cuando se utiliza solo o mezclado con el extractante reactivo (Bízek V. et al., 1992; Bízek V. et al., 1993; Juang R. S. et al., 1994; Ruiz M. O. et al., 1994). Aunque en este estudio previo, el efecto del diluyente en el porcentaje de extracción no es claro, en el resto de experiencias se utilizaron queroseno y tolueno como diluyentes del Tomac.

**Selección de la concentración de Tomac en el disolvente y pH acuoso.** Se realizaron extracciones a la temperatura de 30 °C utilizando disoluciones acuosas de 7,177 mmol/l de  $\alpha$ -fenilglicina a diversos pH y disoluciones orgánicas de concentración variable desde 160 a 968 mmol/l de Tomac disuelto en en tolueno y de 160 a 803 mmol/l de Tomac disuelto en en queroseno. En la modificación del pH de la fase acuosa se utilizaron disoluciones de hidróxido de sodio. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 24 y 25.

Tabla 24 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con distintas concentraciones de Tomac disuelto en queroseno, a la temperatura de 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,1774$  mmol/l.

a) pHi = 11,02

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	9,52	1,1691	6,0083	83,71	5,1392
327,3906	8,59	1,3283	5,8491	81,49	4,4033
486,0610	8,39	1,4719	5,7054	79,49	3,8761
646,5436	8,08	1,7201	5,4573	76,04	3,1728
803,2370	7,75	2,1266	5,0508	70,37	2,3751

b) pHi = 10,01

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	8,49	2,8053	4,3721	60,92	1,5586
327,3906	7,55	4,2814	2,8960	40,35	0,6764
486,0610	7,37	4,6477	2,5297	35,25	0,5443
646,5436	7,12	4,9127	2,2646	31,55	0,4610
803,2370	6,97	5,1097	2,0677	28,81	0,4047

c) pHi = 8,01

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	5,96	7,0175	0,1598	2,23	0,0228
327,3906	4,38	7,1210	0,0564	0,79	0,0079
486,0610	4,15	7,1774	0,0000	0,00	0,0000
646,5436	4,20	7,1770	0,0004	0,00	0,0000
803,2370	4,18	7,1774	0,0000	0,00	0,0000

d) pHi = 5,75

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	3,75	7,1215	0,0008	0,78	0,0079
327,3906	3,78	7,1215	0,0008	0,78	0,0079
486,0610	3,25	7,1771	0,0003	0,00	0,0000
646,5436	3,23	7,1774	0,0000	0,00	0,0000
803,2370	3,79	7,1774	0,0000	0,00	0,0000

Tabla 25 Datos de equilibrio correspondientes a la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con distintas concentraciones de Tomac disuelto en tolueno, a la temperatura de 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177$  mmol/l.

a) pHi = 11,02

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	9,27	1,5027	5,6747	79,06	3,7765
327,3906	8,70	1,5544	5,6229	78,34	3,6173
486,0610	8,11	1,9331	5,2443	73,07	2,7129
646,5436	8,01	2,1514	5,0260	70,03	2,3362
803,2370	7,65	2,5637	4,6137	64,28	1,7996
968,0032	7,38	2,7085	4,4689	62,26	1,6500

b) pHi = 10,01

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	8,17	3,6135	3,5639	49,65	0,9863
327,3906	8,08	3,6408	3,5366	49,27	0,9714
486,0610	7,47	4,1710	3,0064	41,89	0,7208
646,5436	7,17	4,5674	2,6100	36,36	0,5714
803,2370	7,00	4,8260	2,3513	32,76	0,4872
968,0032	6,85	4,9150	2,2624	31,52	0,4603

c) pHi = 8,01

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	5,48	6,9420	0,2354	3,28	0,0339
327,3906	4,83	6,9604	0,2169	3,02	0,0312
486,0610	4,54	7,0752	0,1022	1,42	0,0144
646,5436	4,15	7,0493	0,1280	1,78	0,0182
803,2370	4,29	7,0962	0,0812	1,13	0,0114
968,0032	4,44	7,1255	0,0518	0,72	0,0073

d) pHi = 5,75

Tomac (mmol/l)	pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$C_{A(o)}$ (mmol/l)	% E	D
160,8396	3,55	7,1019	0,0755	1,05	0,0106
327,3906	3,53	7,1626	0,0147	0,21	0,0021
486,0610	3,52	7,1774	0,0000	0,00	0,0000
646,5436	3,58	7,1774	0,0000	0,00	0,0000
803,2370	3,66	7,1774	0,0000	0,00	0,0000
968,0032	3,86	7,1774	0,0000	0,00	0,0000

Las Figs. 36 y 37 muestran el grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, de disoluciones acuosas con distintos pH iniciales, frente a la concentración de Tomac en queroseno y en tolueno respectivamente y en las Figs. 38 y 39 se representa el pH de equilibrio frente al pH inicial para las distintas concentraciones de Tomac disuelto en queroseno o en tolueno respectivamente. Al comparar las Figs. 36 y 37 se observa que no existen diferencias significativas en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina al operar con Tomac disuelto en tolueno o queroseno. Aunque en este estudio el efecto del diluyente en el porcentaje de extracción no es claro, en posteriores experiencias se utilizaron ambos disolventes (Tomac+queroseno y Tomac+tolueno).

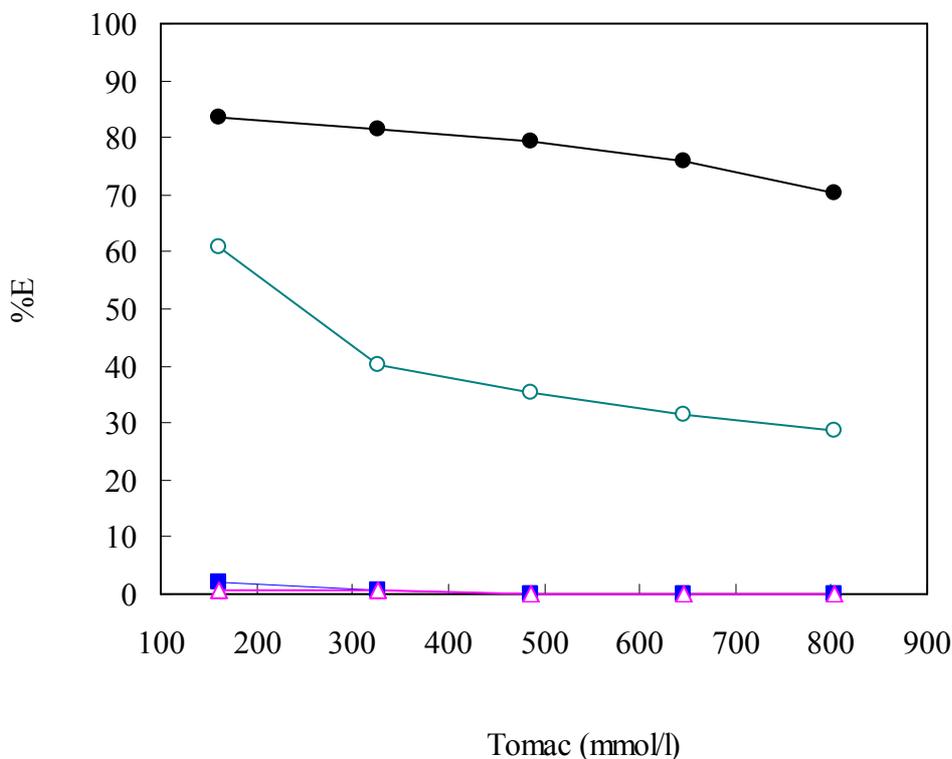


Fig. 36: Efecto del pH inicial y de la concentración de Tomac en queroseno en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177 \text{ mmol/l}$ ;  $V_{(o)i} = V_{(w)i} = V_{(o)} = V_{(w)} = 15 \text{ cm}^3$ . pHi:  $\Delta$ , 5,75;  $\blacksquare$ , 8,01;  $\circ$ , 10,01;  $\bullet$ , 11,01.

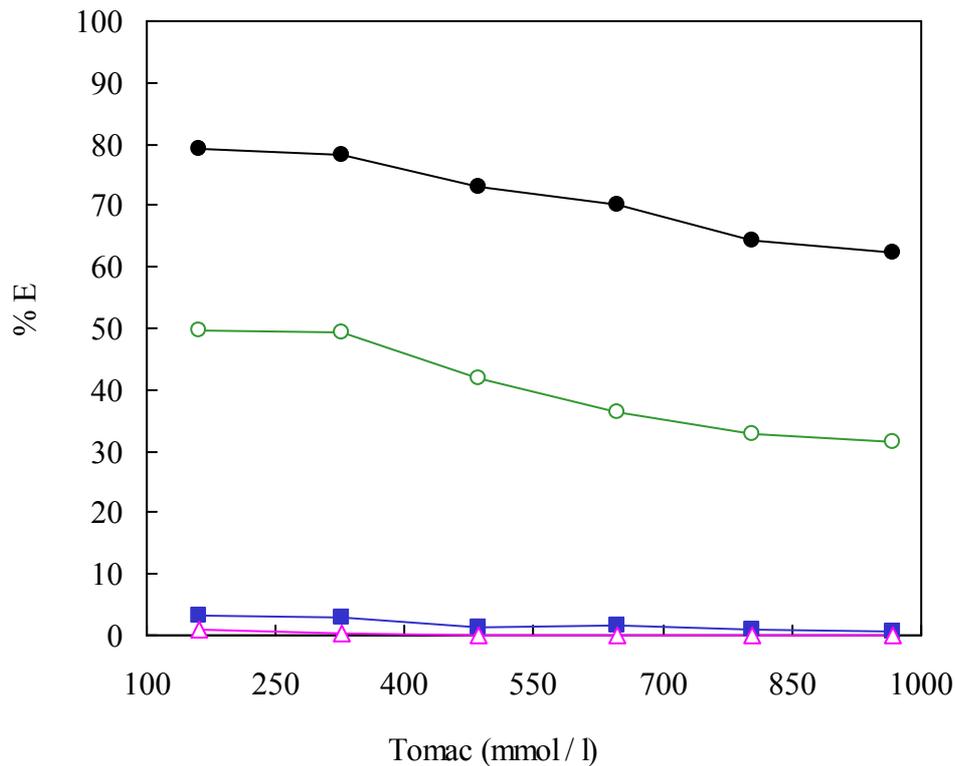


Fig. 37: Efecto del pH inicial y de la concentración de Tomac en tolueno, en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177$  mmol / l;  $V_{(o)i} = V_{(w)i} = V_{(o)} = V_{(w)} = 15$  cm<sup>3</sup>. pH<sub>i</sub>:  $\Delta$ , 5,75;  $\blacksquare$ , 8,01;  $\circ$ , 10,01;  $\bullet$ , 11,01.

En las Figs. 36 y 37 se observa que el grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina aumenta con el pH inicial cuando éste varía entre 5 y 11, en ambos sistemas. Esto es debido a que al aumentar el pH inicial de la disolución acuosa aumenta la concentración de la forma aniónica del aminoácido favoreciéndose el proceso de extracción con Tomac. Además, con un pH inicial  $\geq 11$  la fase acuosa tiene, en todo momento, el pH necesario para que el aminoácido esté casi totalmente en su forma aniónica. El inconveniente de operar con un pH inicial muy elevado, es que se favorece la reacción competitiva de coextracción de los iones hidroxilo, pudiendo disminuir considerablemente la extracción del aminoácido.

Para concentraciones de Tomac mayores de 327,391 mmol/l, en ambos sistemas, se observa una disminución del grado de extracción del aminoácido, como se muestra en las Figs. 36 y 37. Este efecto podría ser debido a la formación de agregados de extractante y su crecimiento en fase orgánica, inhibiéndose el proceso de extracción del aminoácido. (Molinari R. et al., 1992). Por otra parte, la disminución del pH es mayor cuando la concentración de Tomac aumenta, como se observa en las Figs. 38 y 39, indicando que aumenta la coextracción de los iones hidroxilo, con lo que la disminución en el grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina puede deberse a la competencia entre extracción y coextracción.

Tales efectos muestran que *la relación entre extracción y coextracción dependen de la concentración del extractante y del pH inicial, para una concentración de aminoácido fija*. Haensel et al. observaron un comportamiento similar. (Haensel R. et al., 1986). Asimismo, la no coincidencia de las Figs. 36 y 37 implica cierto efecto por parte del diluyente.

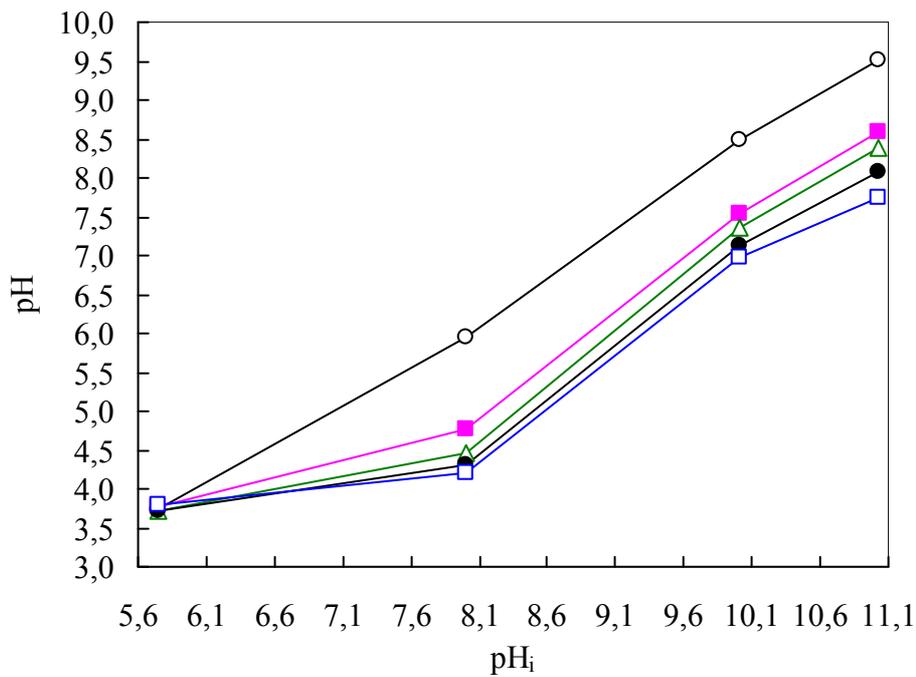


Fig. 38: Efecto del pH inicial y de la concentración de Tomac en queroseno en la disminución del pH de equilibrio, a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177 \text{ mmol/l}$ ;  $V_{(o)i} = V_{(w)i} = V_{(o)} = V_{(w)} = 15 \text{ cm}^3$ . Concentración de extractante en queroseno: ○, 160,839 mmol/l; ■, 327,391 mmol/l; △, 486,061 mmol/l; ●, 646,544 mmol/l; □, 803,237 mmol/l.

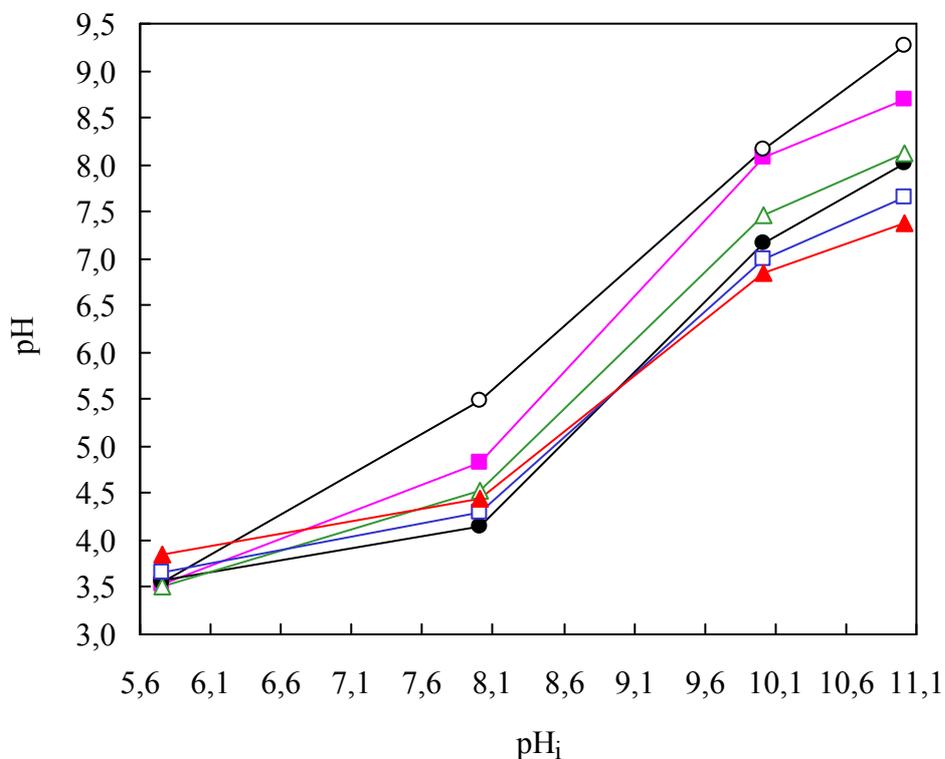


Fig. 39: Efecto del pH inicial y de la concentración de Tomac en tolueno en la disminución del pH de equilibrio, a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177 \text{ mmol/l}$ ;  $V_{(o)i} = V_{(w)i} = V_{(o)} = V_{(w)} = 15 \text{ cm}^3$ . Concentración de extractante en tolueno: ○, 160,839 mmol/l; ■, 327,391 mmol/l; △, 486,061 mmol/l; ●, 646,544 mmol/l; □, 803,237 mmol/l; ▲, 968,003 mmol/l.

A la vista de los resultados experimentales *se pueden alcanzar las siguientes conclusiones*:

- El grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina obtenido con Amberlita LA-2 y Hostarex A-327 es menor del 2,5% mientras que con Tomac es mayor del 85%, con todos los diluyentes ensayados. Esta diferencia indica un mecanismo de formación de pares iónicos, que incluye la transferencia previa del protón, con las aminas secundarias y terciarias, y un mecanismo de intercambio iónico con el Tomac, en el cual, la forma aniónica del aminoácido, mayoritaria a pH = 11, es intercambiada por el contraión cloruro en la interfase.
- Aunque en este estudio previo el efecto del diluyente en el porcentaje de extracción no es claro, en el resto de experiencias se utilizaron queroseno y tolueno como diluyentes de Tomac.
- Dentro del intervalo de pH entre 5 y 11 el grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina aumenta con el pH inicial. Esto es debido a que al aumentar el pH inicial de la disolución acuosa aumenta la concentración de la forma aniónica del aminoácido favoreciéndose el proceso de extracción con Tomac.
- La extracción de  $\alpha$ -fenilglicina y la coextracción de iones hidroxilo tienen lugar simultáneamente por reacciones de intercambio iónico con Tomac. Para una concentración fija de aminoácido en la fase acuosa, el grado de extracción disminuye con concentraciones de extractante superiores a 327,391 mmol/l, sin embargo el pH de equilibrio disminuye al aumentar la concentración de Tomac. Efectos que pueden atribuirse a que se favorece la polimerización del Tomac en fase orgánica, a altas concentraciones de extractante y a la competencia entre extracción y coextracción.
- La relación entre extracción y coextracción depende del pH inicial de la fase acuosa y de la concentración de extractante en el disolvente, para una concentración fija de aminoácido en fase acuosa.

---

#### 4.6.1.3. *Determinación de la velocidad y del tiempo de agitación.*

Para conseguir una adecuada transferencia del aminoácido desde la fase acuosa a la orgánica en el proceso de extracción, es necesario provocar una mezcla íntima de ambas fases. El grado de mezcla y, por tanto, el porcentaje de extracción dependen de la

velocidad con que las fases se agiten, variable que muestra una dependencia inversa con el tiempo de agitación.

La determinación de las condiciones adecuadas de mezcla es un aspecto de gran importancia en la economía del proceso, ya que afecta a los costes de energía y al tamaño de los equipos.

Para conocer la influencia de la velocidad y tiempo de agitación sobre la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac disuelto en queroseno o en tolueno, se realizaron una serie de experiencias a tiempos de agitación constante, en las que se varía le velocidad de agitación de 0 a 300 rpm. Se observó que con velocidades de agitación superiores a 400 rpm se produce la aparición de emulsiones estables; este efecto se elimina agitando las fases a velocidad inferior durante un periodo de tiempo más largo. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 26 y 27.

Tabla 26 Influencia del tiempo y de la velocidad de agitación sobre el grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac disuelto en queroseno a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177$  mmol/l;  $pH_i = 11,01$ ; 182,463 mmol/l de Tomac disuelto en queroseno.

Velocidad de agitación	%E ( $t_{\text{agitación}} = 2$ min)	%E ( $t_{\text{agitación}} = 4$ min)	%E ( $t_{\text{agitación}} = 12$ min)
0	60,50	60,50	60,50
50	62,79	63,00	64,79
100	68,30	75,00	71,85
150	70,50	74,03	75,44
200	74,93	78,98	79,21

Tabla 27 Influencia del tiempo y de la velocidad de agitación sobre el grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac disuelto en tolueno a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177$  mmol/l;  $pH_i = 11,01$ ; 182,463 mmol/l de Tomac disuelto en tolueno.

Velocidad de agitación	%E ( $t_{\text{agitación}} = 2$ min)	%E ( $t_{\text{agitación}} = 4$ min)	%E ( $t_{\text{agitación}} = 12$ min)
0	69,57	65,57	69,57
50	71,53	73,58	75,00
100	74,34	77,61	77,65
150	75,86	79,21	79,27
200	77,94	79,61	79,76
250	78,52	79,87	79,97
300	78,99	79,96	79,98

En las Figs 40 y 41 se representan los porcentajes de extraído de  $\alpha$ -fenilglicina frente a la velocidad de agitación, durante periodos de tiempo determinados, en los sistemas Tomac disuelto en queroseno o en tolueno respectivamente.

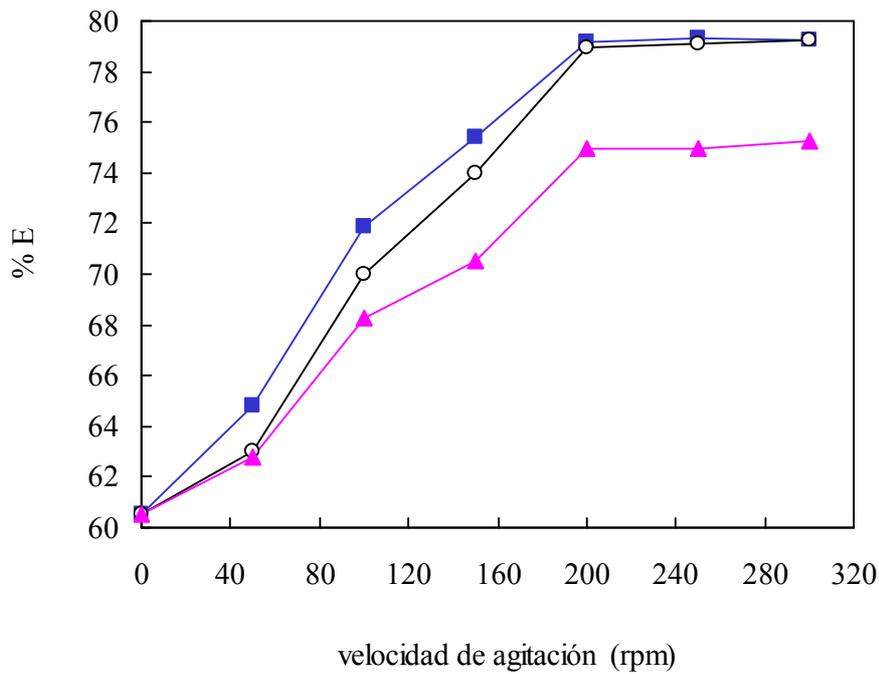


Fig. 40: Efecto de la velocidad y del tiempo de agitación en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177$  mmol/l;  $pH_i = 11,01$ ; 182,463 mmol/l de Tomac disuelto en queroseno; proporción fase orgánica/ fase acuosa 1/1. Tiempo de agitación:  $\blacktriangle$ , 2 minutos;  $\circ$ , 4 minutos;  $\blacksquare$ , 12 minutos.

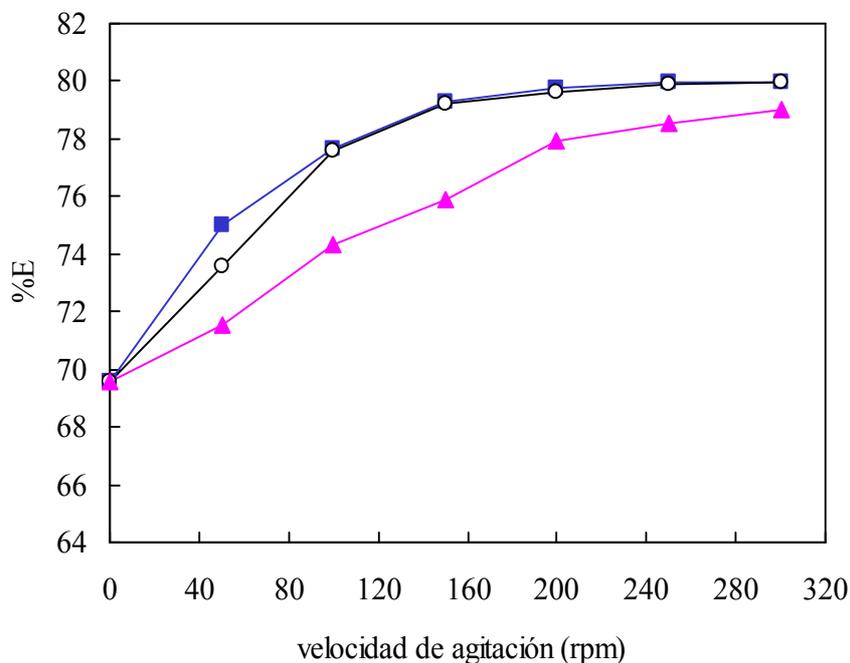


Fig. 41: Efecto de la velocidad y del tiempo de agitación en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C.  $C_{A(w)i} = 7,177$  mmol/l;  $pH_i = 11,01$ ; 182,463 mmol/l de Tomac disuelto en tolueno; proporción fase orgánica/ fase acuosa 1/1. Tiempo de agitación:  $\blacktriangle$ , 2 minutos;  $\circ$ , 4 minutos;  $\blacksquare$ , 12 minutos.

Los ensayos realizados durante 4 y 12 min muestran que, en ambos sistemas, el grado de extracción aumenta hasta el valor máximo correspondiente al equilibrio, momento a partir del cual permanece constante, aunque se siga incrementando la velocidad de agitación.

Por otra parte, se ha observado que para tiempos de agitación superiores a 12 minutos, con velocidades de agitación de 250 y 300 rpm, no se producen variaciones del porcentaje de extraído del aminoácido.

Sin embargo, para el tiempo de agitación de 2 minutos y a partir de una velocidad de agitación de 200 rpm, el porcentaje de  $\alpha$ -fenilglicina extraído aumenta muy lentamente. Así, para alcanzar el equilibrio serían necesarias elevadas velocidades de agitación, aumentando la posibilidad de formación de emulsiones estables y además el consumo energético del proceso.

---

A la vista de los resultados obtenidos *se puede concluir que*:

- Los resultados obtenidos en ambos sistemas indican que 4 minutos de agitación a una velocidad de 250 rpm son suficientes para alcanzar el equilibrio y se seleccionaron para estudios posteriores.

---

#### 4.6.1.4. Isotermas de extracción de $\alpha$ -fenilglicina

Las isotermas de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina se determinaron a la temperatura de 30 °C, mezclando volúmenes iguales de fase acuosa a pH de 11,16 y de fase orgánica con 182,463 mmol/l de Tomac disuelto en queroseno o en tolueno. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 28 y 29 respectivamente.

Asimismo, se han realizado medidas del equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C, a un pH inicial de 12,08 utilizando como fase orgánica una disolución de 160,016 mmol/l de Tomac en tolueno. En la tabla 30 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 28 Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac +queroseno (182,463 mmol/l) a  $\text{pHi} = 11,16 \pm 0,07$  y  $30^\circ\text{C}$ .

pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$[Q^+A^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$[Q+OH^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$D_A$	$D_{OH}$	$\beta$
10,95	0,352	3,081	0,694	8,763	0,778	11,259
10,86	0,430	4,233	0,974	9,843	1,344	7,323
10,74	0,629	5,614	1,188	8,923	2,162	4,127
10,67	0,824	6,795	0,913	8,250	1,951	4,228
10,44	0,939	7,712	0,927	8,217	3,365	2,442
10,60	1,435	9,808	0,832	6,836	2,090	3,270
10,64	2,104	11,964	0,822	5,687	1,884	3,019
10,55	2,780	14,152	0,668	5,091	1,884	2,702
10,76	3,315	14,992	0,683	4,522	1,188	3,807
10,75	4,315	16,849	0,756	3,905	1,344	2,905
10,73	4,633	17,391	0,722	3,754	1,344	2,793
10,74	5,295	19,202	0,681	3,626	1,239	2,927

Tabla 29 Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac +tolueno (182,463 mmol/l) a  $\text{pHi} = 11,16 \pm 0,07$  y  $30^\circ\text{C}$ .

pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$[Q^+A^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$[Q+OH^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$D_A$	$D_{OH}$	$\beta$
11,00	0,318	3,115	0,585	9,798	0,585	16,751
10,98	0,388	4,275	0,743	11,017	0,778	14,156
11,00	0,586	5,658	0,738	9,658	0,738	13,090
10,84	0,807	6,812	0,689	8,445	0,995	8,485
10,78	0,988	7,663	0,600	7,756	0,995	7,793
10,57	1,524	9,719	0,859	6,378	2,311	2,759
10,69	2,096	11,971	0,769	5,711	1,570	3,637
10,58	2,872	14,060	0,643	4,896	1,692	2,895
10,68	3,219	15,088	0,780	4,688	1,630	2,875
10,79	3,721	15,578	0,796	4,187	1,291	3,244
10,74	4,613	17,411	0,709	3,774	1,291	2,924
10,76	5,418	19,049	0,655	3,497	1,138	3,073

Tabla 30 Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac +tolueno (160,016 mmol/l) a  $\text{pHi} = 12,08 \pm 0,05$  y  $30^\circ\text{C}$ .

pH	$C_{A(w)}$ (mmol/l)	$[Q^+A^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$[Q+OH^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$D_A$	$D_{OH}$	$\beta$
12,04	0,216	2,150	0,517	9,976	0,047	211,683
12,07	0,849	6,784	1,134	7,987	0,096	82,787
12,07	1,019	7,267	1,741	7,130	0,148	48,123
11,97	1,811	10,105	1,632	5,581	0,175	31,911
11,93	2,262	11,447	2,204	5,060	0,259	19,544
11,95	2,829	12,858	2,308	4,545	0,259	17,555
11,95	3,949	14,506	2,308	3,674	0,259	14,188
11,96	4,362	15,338	2,361	3,516	0,259	13,581
11,96	5,572	17,516	2,100	3,143	0,230	13,651

La Fig. 42 representa la concentración total de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase orgánica en función de la concentración total de aminoácido en la fase acuosa en el equilibrio, para los tres sistemas estudiados. Se observa que el diluyente tiene una influencia despreciable en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, pero depende del pH inicial de la fase acuosa, siendo mayor a pH = 11 que a pH = 12. Aunque hay un insignificante aumento de la concentración de Tomac en el sistema a pH = 11, puede considerarse, en una primera aproximación, que la diferencia entre ambas curvas en la Fig. 42, la cual es considerable a elevadas concentraciones de aminoácido, es debido preferentemente a la diferencia en el pH.

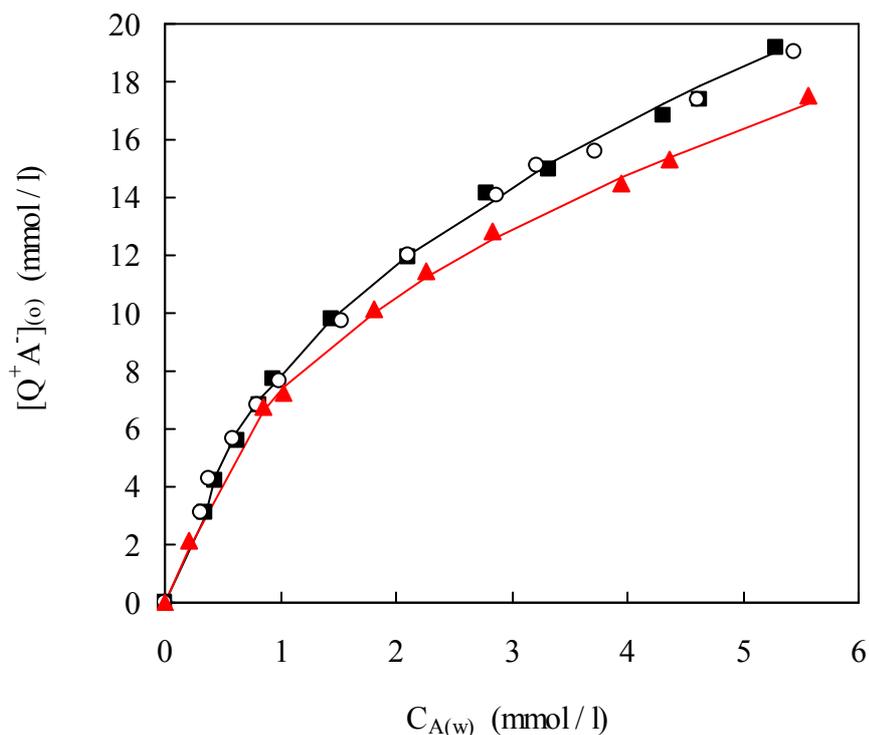


Fig 42: Datos de equilibrio de la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, a 30 °C, con: ■, Tomac + queroseno,  $pH_i = 11,16$ ; ○, Tomac + tolueno,  $pH_i = 11,16$ ; ▲, Tomac + tolueno,  $pH_i = 12,08$ .

El Tomac, como sal de amonio cuaternaria, produce reacciones de intercambio iónico con las especies aniónicas existentes en fase acuosa, de tal manera que estas disoluciones acuosas básicas contienen iones hidroxilo, que compiten activamente con el aminoácido en la extracción.

El efecto de la coextracción de iones hidroxilo con respecto a la extracción de aminoácido a los valores de pH de 11 y 12 se muestran en la Fig. 43. Como puede observarse, la coextracción es más elevada a pH = 12 y, en ambos casos, aumenta al aumentar la concentración de aminoácido en fase orgánica. Este efecto es debido a que extracción y coextracción tienen lugar simultáneamente y ambas dependen del pH inicial y de la concentración de aminoácido, para una concentración de extractante fija.

El comportamiento lineal en la carga orgánica total de especies extraídas, observado en la Fig. 43 para los tres sistemas estudiados, representa mediante la Ec. (4.65), y los parámetros de ajuste, f y g, se muestran en la tabla 31, junto con sus regresiones lineales.

$$[Q^+A^-]_{(o)} + [Q^+OH^-]_{(o)} = f [Q^+A^-]_{(o)} + g \quad (4.65)$$

Tabla 31 Parámetros de ajuste de la Ec. (4.65) y coeficientes de regresión.

Sistema	f	g	r
Tomac + queroseno $pH_i = 11,16 \pm 0,07$	0,982	1,015	0,999
Tomac + tolueno $pH_i = 11,16 \pm 0,07$	0,982	1,015	0,999
Tomac + tolueno $pH_i = 12,08 \pm 0,05$	1,116	0,546	0,998

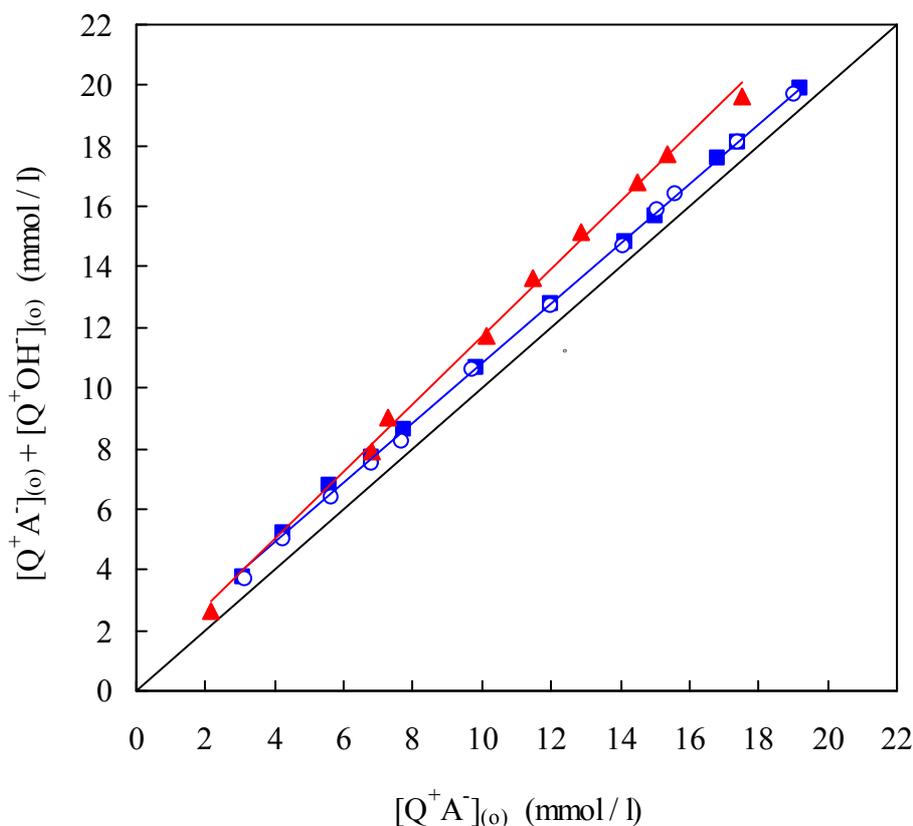


Fig. 43: Efecto de la coextracción de iones hidroxilo. Comparación entre la carga orgánica total y la concentración de aminoácido en la fase orgánica: ■, Tomac + queroseno,  $pH_i = 17,16$ ; ○, Tomac + tolueno.  $pH_i = 71,16$ ; ▲, Tomac / tolueno,  $pH_i = 12,08$ .

La selectividad del disolvente se define como la relación entre los coeficientes de distribución del aminoácido y de los iones hidroxilo, como se muestra a continuación:

$$\beta = \frac{D_A}{D_{OH}} = \frac{\frac{[Q^+A^-]_{(o)}}{C_{A(w)}}}{\frac{[Q^+OH^-]_{(o)}}{[OH^-]_{(w)}}} = \frac{C_{A(w)i} - 1}{10^{(pHi-pH)} - 1} \quad (4.66)$$

En la Fig. 44 se representa la selectividad del disolvente, para los tres sistemas, frente a la concentración de aminoácido en la fase acuosa en el equilibrio.

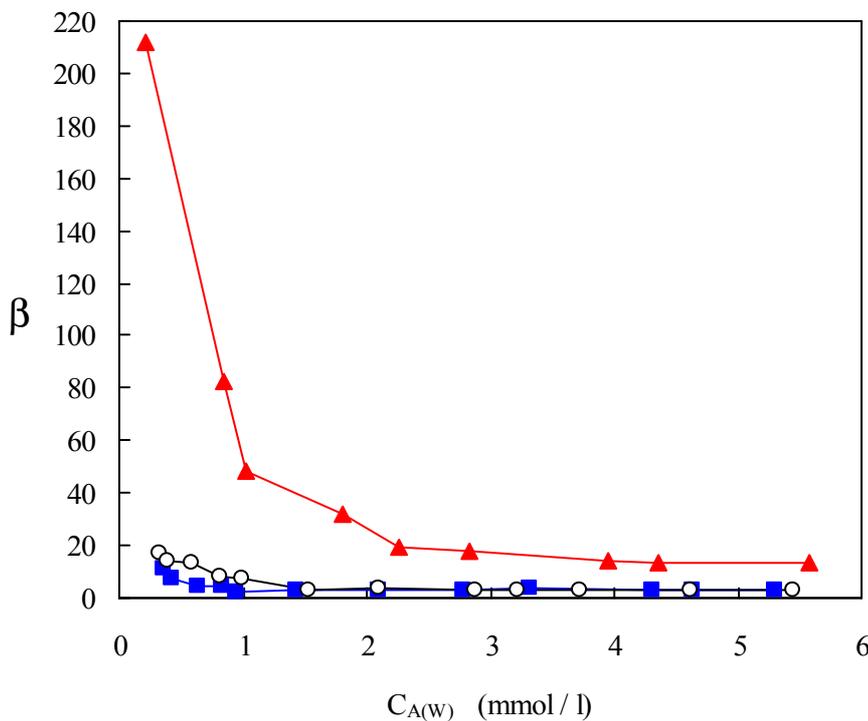


Fig. 44: Variación de la selectividad del disolvente con la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa en el equilibrio a 30 °C: ■, Tomac + queroseno, pHi = 11,16; ○, Tomac + tolueno, pHi = 11,16; ▲, Tomac + tolueno, pHi = 12,08.

La selectividad del disolvente disminuye al aumentar la concentración de aminoácido en la fase acuosa en el equilibrio, hasta que se aproxima a un valor constante. A concentraciones de aminoácido bajas, la carga orgánica total de especies extraídas,  $[Q^+A^-]_{(o)} + [Q^+OH^-]_{(o)}$ , es baja y consecuentemente, la concentración de iones hidroxilo en la fase acuosa en el equilibrio permanece muy alta, obteniéndose valores de selectividad elevados.

Además, la selectividad aumenta al aumentar la concentración de iones hidroxilo en el equilibrio, así es mayor a pH = 12 que a pH = 11.

En la Fig. 45 se muestran los coeficientes de distribución del aminoácido y de los iones hidroxilo en función de la concentración de aminoácido en la fase acuosa en el equilibrio. Ambos,  $D_A$  y  $D_{OH}$ , son mayores a pH 11 que a 12 y en ambos sistemas  $D_A$  es mayor que

$D_{OH}$  indicando una extracción preferente por el aminoácido que por los iones hidroxilo. Haensel *et al.* (R. Haensel *et al.*, 1986) observaron un comportamiento similar de disminución en el coeficiente de distribución del aminoácido al aumentar el pH.

Las Figs. 44 y 45 reflejan que existe una tendencia opuesta entre capacidad y selectividad del disolvente.

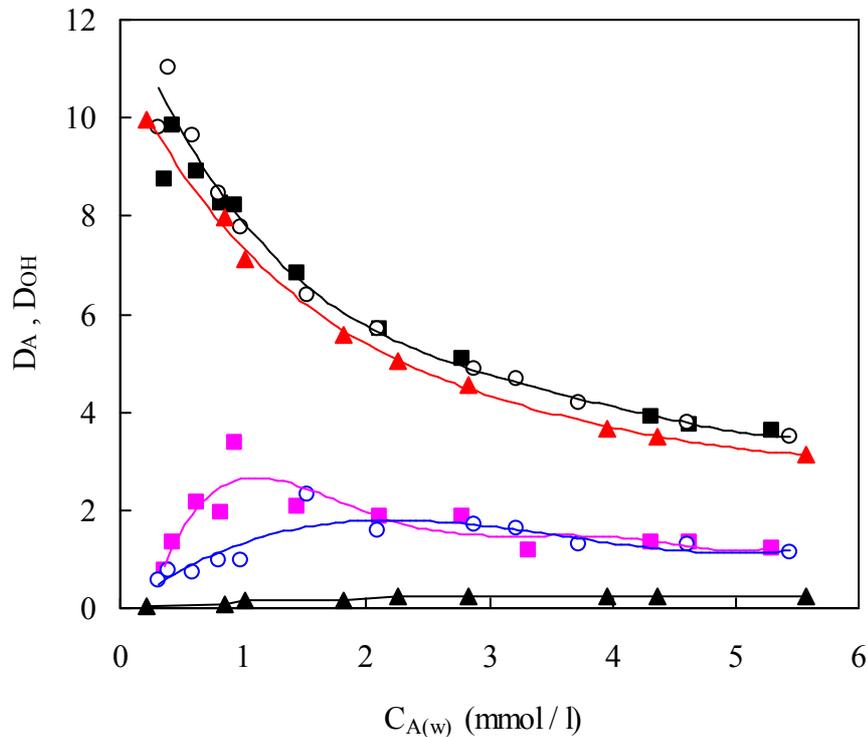


Fig. 45: Variación del coeficiente de distribución de  $\alpha$ -fenilglicina e iones hidroxilo con la concentración de aminoácido en la fase acuosa en el equilibrio a 30 °C: ■,  $D_A$ ; ■,  $D_{OH}$  (Tomac + queroseno,  $pH_i = 11,16$ ); ○,  $D_A$ ; ○,  $D_{OH}$  (Tomac + tolueno,  $pH_i = 11,16$ ); ▲,  $D_A$ ; ▲,  $D_{OH}$  (Tomac + tolueno,  $pH_i = 12,08$ ).

***Se puede concluir que:***

- Al aumentar la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa, aumenta su concentración en fase orgánica, y es mayor a  $pH = 11$  que a  $pH = 12$ .
- La extracción de aminoácido y la coextracción de iones hidroxilo tiene lugar simultáneamente, siendo la extracción considerablemente superior a la coextracción a ambos pHs.
- Aunque los coeficientes de distribución del aminoácido y de los iones hidroxilo son superiores a  $pH = 11$ , la selectividad es mayor a  $pH = 12$  debido a la elevada concentración de iones hidroxilo en la fase acuosa en el equilibrio, 10 veces mayor a  $pH = 12$  que a 11.

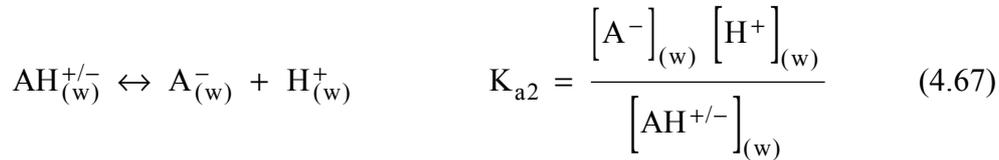
---

#### 4.6.1.5. Modelo del proceso de extracción reactiva de $\alpha$ -fenilglicina con Tomac.

Con todo lo expuesto anteriormente, se puede suponer que la extracción física de  $\alpha$ -fenilglicina y de iones hidroxilo debida al diluyente (queroseno o tolueno) es despreciable frente a la extracción reactiva con Tomac.

El modelo químico que describe el proceso de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina y coextracción de iones hidroxilo con Tomac disuelto en queroseno o tolueno se puede describir de acuerdo a las siguientes ecuaciones de equilibrio:

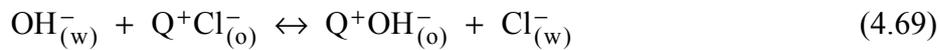
i) Disociación de  $\alpha$ -fenilglicina en la disolución acuosa básica:



ii) Reacción de intercambio iónico de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac:



iii) Coextracción de iones  $\text{OH}^-$  con Tomac:



Las constantes de equilibrio de las Ecs. (4.68) y (4.69) se expresan, por las siguientes ecuaciones:

$$K_{ep} = \frac{a_{\text{Q}^+\text{A}_{(o)}^-} a_{\text{Cl}_{(w)}^-}}{a_{\text{Q}^+\text{Cl}_{(o)}^-} a_{\text{A}_{(w)}^-}} = K_p K_{\gamma p} \quad (4.70)$$

$$K_{eh} = \frac{a_{\text{Q}^+\text{OH}_{(o)}^-} a_{\text{Cl}_{(w)}^-}}{a_{\text{Q}^+\text{Cl}_{(o)}^-} a_{\text{OH}_{(w)}^-}} = K_h K_{\gamma h} \quad (4.71)$$

donde  $K_p$  y  $K_h$  son las relaciones de equilibrio o constantes aparentes, expresadas en términos de concentración y definidas como se muestra a continuación:

$$K_p = \frac{[\text{Q}^+\text{A}^-]_{(o)} [\text{Cl}^-]_{(w)}}{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(o)} [\text{A}^-]_{(w)}} \quad (4.72)$$

$$K_h = \frac{[Q^+OH^-]_{(o)} [Cl^-]_{(w)}}{[Q^+Cl^-]_{(o)} [OH^-]_{(w)}} \quad (4.73)$$

y  $K_{\gamma p}$  y  $K_{\gamma h}$  son función de los coeficientes de actividad expresadas mediante las Ecs. (4.74) y (4.75):

$$K_{\gamma p} = \frac{\gamma_{Q^+A^-}_{(o)} \gamma_{Cl^-}_{(w)}}{\gamma_{Q^+Cl^-}_{(o)} \gamma_{A^-}_{(w)}} \quad (4.74)$$

$$K_{\gamma h} = \frac{\gamma_{Q^+OH^-}_{(o)} \gamma_{Cl^-}_{(w)}}{\gamma_{Q^+Cl^-}_{(o)} \gamma_{OH^-}_{(w)}} \quad (4.75)$$

Si se considera que no hay agregación en fase orgánica y por tanto se asume que la única especie de  $\alpha$ -fenilglicina presente en fase orgánica es  $Q^+A^-$ , su concentración puede obtenerse por el siguiente balance de materia:

$$[Q^+A^-]_{(o)} = \frac{V_{(w)}}{V_{(o)}} \left\{ C_{A(w)i} - C_{A(w)} \right\} \quad (4.76)$$

donde  $C_{A(w)i}$  y  $C_{A(w)}$  son las concentraciones totales de  $\alpha$ -fenilglicina en la disolución acuosa inicial y de equilibrio respectivamente, expresadas en mmol/l y  $V_{(w)}$  y  $V_{(o)}$  son los volúmenes de ambas fases en el equilibrio ( $15 \text{ cm}^3$ ).

La coextracción de iones hidroxilo se puede determinar considerando la disminución del pH de equilibrio con respecto al pH inicial, obteniéndose del balance de materia la expresión siguiente:

$$[Q^+OH^-]_{(o)} = \frac{V_{(w)}}{V_{(o)}} \left\{ 10^{(3+pH_i-pK_w)} - 10^{(3+pH-pK_w)} \right\} \quad (4.77)$$

donde  $pK_w$  representa la constante de disociación del agua expresada en términos de pK ( $pK_w = 14$ ). El factor 3 de los exponentes se incluye para expresar la concentración del complejo  $OH^-$  - Tomac en mmol/l.

Además, considerando la solubilidad del Tomac en disoluciones acuosas básicas despreciable, la concentración del extractante,  $[Q^+Cl^-]_{(o)i}$  se puede expresar mediante el siguiente balance de materia:

$$[Q^+Cl^-]_{(o)i} = [Q^+A^-]_{(o)} + [Q^+OH^-]_{(o)} + [Q^+Cl^-]_{(o)} \quad (4.78)$$

donde  $[Q^+Cl^-]_{(o)}$ ,  $[Q^+A^-]_{(o)}$  y  $[Q^+OH^-]_{(o)}$  son las concentraciones de Tomac,  $\alpha$ -fenilglicina y  $OH^-$  en el equilibrio en fase orgánica respectivamente, expresadas en mmol/l y el subíndice "i" se refiere al valor inicial (total).

El proceso de intercambio iónico es bimolecular, por lo que los iones  $\text{Cl}^-$  son intercambiados estequiométricamente por los aniones aminoácido e hidroxilo, pudiéndose determinar la concentración de los iones cloruro en fase acuosa en el equilibrio por el siguiente balance de materia:

$$[\text{Cl}^-]_{(w)} = \frac{V_{(o)}}{V_{(w)}} \left\{ [\text{Q}^+\text{A}^-]_{(o)} + [\text{Q}^+\text{OH}^-]_{(o)} \right\} \quad (4.79)$$

Para corroborar la validez de la Ec. (4.79) y por tanto comprobar los balances de materia propuestos, se determinó experimentalmente la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  en el sistema de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C, a un pH inicial de 12,08 utilizando como disolvente una disolución de 160,016 mmol/l de Tomac en tolueno. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 34.

En la Fig. 46 se representa la concentración de  $\text{Cl}^-$  en el equilibrio estimada con el balance de materia de la Ec. (4.79) frente a la obtenida experimentalmente. Como se observa en la Fig. 46 los resultados obtenidos se ajustan, a una línea recta de pendiente 1 y regresión lineal de 0,999, deduciéndose que existe una perfecta concordancia entre los valores experimentales y los estimados por balance de materia.

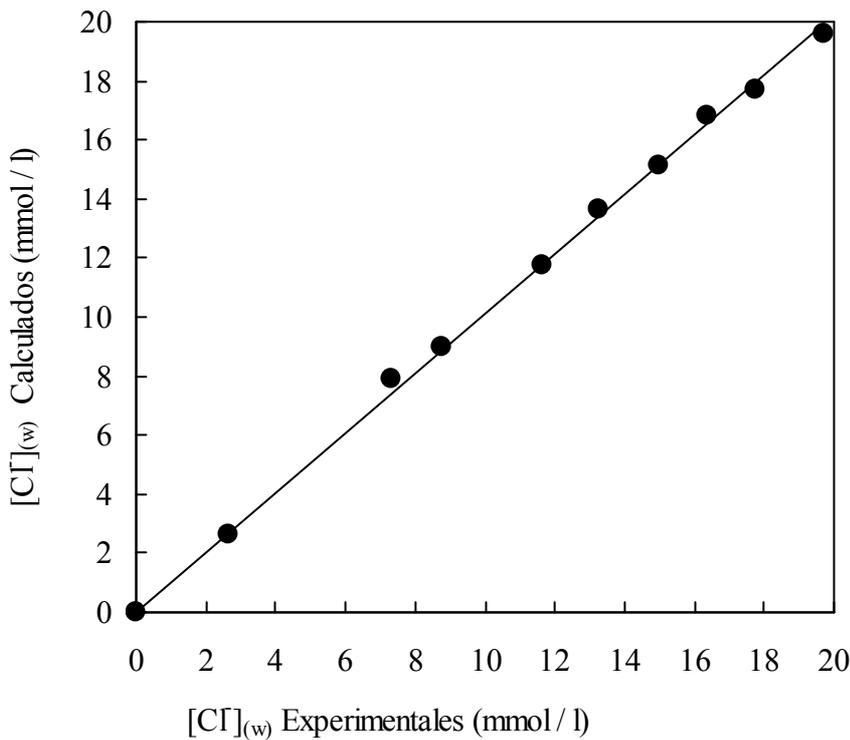


Fig. 46: Concentración de iones cloruro en la fase acuosa en el equilibrio estimada con el balance de materia de la Ec. (4.79), frente a la concentración experimental a 30 °C, para el sistema Tomac disuelto en tolueno y  $\text{pH}_i = 12,08$ . Línea de pendiente igual a 1 (regresión lineal = 0,999)

Considerando que, a los pHs de equilibrio, la concentración de la forma catiónica del aminoácido es despreciablemente pequeña, las expresiones (4.62) y (4.63) se simplifican en las expresiones (4.80) y (4.81), que representan la concentración de las especies  $\text{AH}^{+/-}$  y  $\text{A}^-$  en función de la concentración total de aminoácido y del pH de la disolución.

$$[A^-]_{(w)} = \frac{C_{A(w)}}{1 + 10^{(pK_{a2} - pH+3)}} \quad (4.80)$$

$$[AH^{+/-}]_{(w)} = \frac{C_{A(w)}}{1 + 10^{(pH - pK_{a2})}} \quad (4.81)$$

Los resultados obtenidos de los balances, para los tres sistemas, se muestran en las tablas 28-30 y 32-34.

Tabla 32 Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina. Disolvente de Tomac +queroseno (182,463 mmol/l),  $pH_i = 11,16 \pm 0,07$ ,  $T = 30$  °C.

$[Q^+Cl^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$[Cl^-]_{(w)}$ (Ec. (4.79)) (mmol/l)	$\frac{[Q^+Cl^-]_{(o)}}{[Q^+Cl^-]_{(oi)}}$	$[Q^+A^-]_{(o)} + [Q^+OH^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$\ln K_p$	$\ln K_h$
178,689	3,775	0,9793	3,7746	-1,6806	-4,1080
177,257	5,207	0,9715	5,2065	-1,2350	-3,2319
175,661	6,802	0,9627	6,8024	-1,0569	-2,4801
174,755	7,708	0,9578	7,7080	-1,0037	-2,4527
173,824	8,639	0,9527	8,6390	-0,8873	-1,7883
171,823	10,641	0,9417	10,6406	-0,8515	-2,0445
169,677	12,786	0,9299	12,7863	-0,8394	-1,9521
167,643	14,820	0,9188	14,8200	-0,7887	-1,7924
166,788	15,675	0,9141	15,6752	-0,8478	-2,1926
164,858	17,605	0,9035	17,6049	-0,8672	-1,9411
164,350	18,113	0,9007	18,1132	-0,8746	-1,9095
162,581	19,883	0,8910	19,8827	-0,8051	-1,8872

Tabla 33 Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina. Disolvente de Tomac +tolueno (182,463 mmol/l),  $pH_i = 11,16 \pm 0,07$ ,  $T = 30$  °C.

$[Q^+Cl^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$[Cl^-]_{(w)}$ (Ec. (4.79)) (mmol/l)	$\frac{[Q^+Cl^-]_{(o)}}{[Q^+Cl^-]_{(oi)}}$	$[Q^+A^-]_{(o)} + [Q^+OH^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$\ln K_p$	$\ln K_h$
178,764	3,700	0,9797	3,6995	-1,5858	-4,4142
177,445	5,018	0,9725	5,0179	-1,1558	-3,8163
176,068	6,395	0,9649	6,3954	-1,0376	-3,6194
174,962	7,501	0,9589	7,5009	-1,0017	-3,1543
174,201	8,262	0,9547	8,2625	-0,9836	-3,0532
171,885	10,578	0,9420	10,5781	-0,9087	-1,9502
169,723	12,741	0,9302	12,7405	-0,8267	-2,1381
167,761	14,703	0,9194	14,7028	-0,8201	-1,9089
166,595	15,868	0,9130	15,8685	-0,7856	-1,8625
166,089	16,374	0,9103	16,3744	-0,8687	-2,0615
164,343	18,120	0,9007	18,1199	-0,8588	-1,9496
162,759	19,704	0,8920	19,7042	-0,8424	-1,9822

Tabla 34 Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina. Disolvente de Tomac +tolueno (160,016 mmol/l), pH<sub>i</sub> = 12,08 ± 0,05, T = 30 °C.

$[Q^+Cl^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$[Cl^-]_{(w)}$ (Ec. (4.79)) (mmol/l)	$[Cl^-]_{(w)}$ (mmol/l)	$\frac{[Q^+Cl^-]_{(o)}}{[Q^+Cl^-]_{(oi)}}$	$[Q^+A^-]_{(o)} + [Q^+OH^-]_{(o)}$ (mmol/l)	$\ln K_p$	$\ln K_h$
157,3491	2,6668	2,6761	0,9833	2,6668	-1,7765	-7,1325
152,0983	7,9175	7,3239	0,9505	7,9175	-0,8768	-5,2939
151,0080	9,0078	8,7324	0,9437	9,0078	-0,8541	-4,7287
148,2784	11,7375	11,6620	0,9266	11,7375	-0,8158	-4,2799
146,3654	13,6504	13,2676	0,9147	13,6504	-0,7497	-3,7236
144,8503	15,1656	14,9746	0,9052	15,1656	-0,7414	-3,6079
143,2021	16,8138	16,3944	0,8949	16,8138	-0,8398	-3,4933
142,3162	17,6996	17,7465	0,8894	17,6996	-0,8260	-3,4357
140,3996	19,6163	19,7183	0,8774	19,6163	-0,8218	-3,4366

Teniendo en cuenta las bajas concentraciones de soluto ensayadas, en una primera aproximación, se puede suponer un comportamiento ideal de las fases en equilibrio. Este comportamiento, generalmente aceptado para disoluciones diluidas, supone que los valores de  $K_{\gamma p}$  y  $K_{\gamma h}$  se mantienen constantes o iguales a la unidad, y por tanto las constantes aparentes de las reacciones químicas  $K_p$  y  $K_h$  en el segundo supuesto ( $K_{\gamma p}$  y  $K_{\gamma h} = 1$ ) coinciden con las constantes termodinámicas de equilibrio  $K_{ep}$  y  $K_{eh}$ .

Para determinar el valor de la constante aparente  $K_p$ , se emplea la Ec. (4.72). Una representación de los valores del producto  $[Q^+A^-]_{(o)} [Cl^-]_{(w)}$  frente al producto  $[Q^+Cl^-]_{(o)} [A^-]_{(w)}$ , para los tres sistemas, se muestra en la Fig. 47. La línea representa el ajuste de los datos, obteniéndose un valor de  $K_p$  de 0,433 con una regresión lineal de 0,995. Se observa que  $K_p$  podría considerarse constante, para los tres sistemas, a altas concentraciones de aminoácido, como se podría esperar de un comportamiento ideal, pero no es constante a bajas concentraciones, donde pueden apreciarse importantes desviaciones con respecto a la linealidad.

La combinación de las Ecs. (4.67) y (4.73) permite obtener la siguiente expresión para  $K_h$ :

$$K_h = \frac{K_{a2} [Q^+OH^-]_{(o)} [Cl^-]_{(w)} [AH^{+/-}]_{(w)}}{K_w 10^3 [Q^+Cl^-]_{(o)} [A^-]_{(w)}} = \frac{100 [Q^+OH^-]_{(o)} [Cl^-]_{(w)} [AH^{+/-}]_{(w)}}{[Q^+Cl^-]_{(o)} [A^-]_{(w)}} \quad (4.82)$$

En la Fig. 47 se representan también los valores del producto  $100 [Q^+OH^-]_{(o)} [Cl^-]_{(w)}$  frente al producto  $[Q^+Cl^-]_{(o)} [A^-]_{(w)}$ , para los tres sistemas. Se observa que  $K_h$  no permanece constante y sus valores dependen del pH de la disolución. Tal comportamiento demuestra que no es correcta la suposición de comportamiento ideal de las fases en equilibrio.

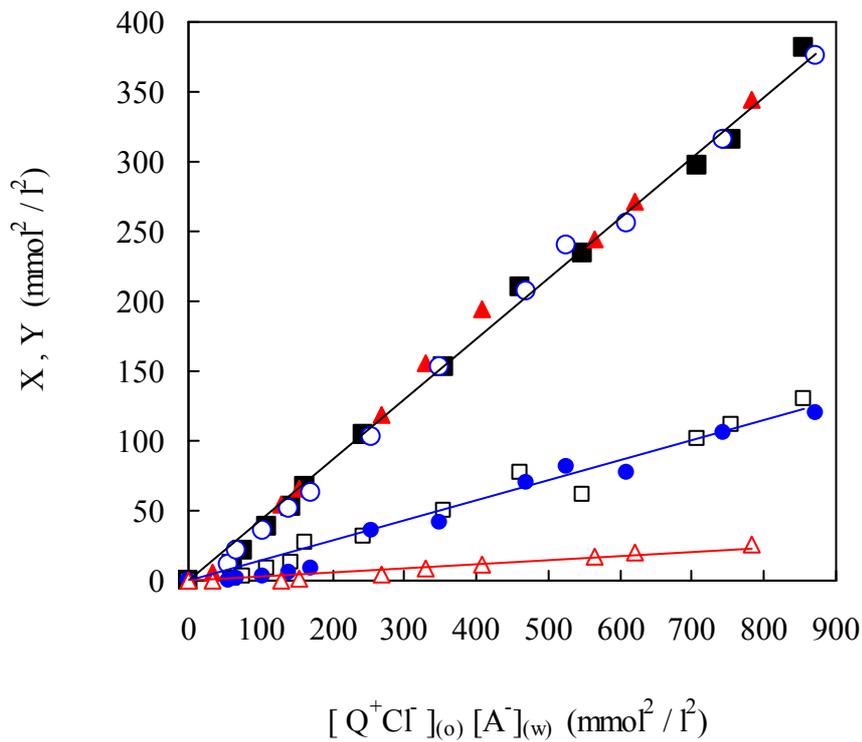


Fig. 47: Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina e iones hidroxilo, a 30 °C, expresados por la Ec. (4.72) y (4.82), siendo  $X = [Q^+A^-]_{(o)} [Cl^-]_{(w)}$  e  $Y = 100 [Q^+OH^-]_{(o)} [Cl^-]_{(w)} [AH^{+/-}]_{(w)}$ ; ■, X; □, Y, (Tomac + queroseno, pHi = 11,16); ○, X; ●, Y (Tomac + tolueno, pHi = 11,16); ▲, X; △, Y (Tomac + tolueno, pHi = 12,08).

En base a este tratamiento matemático preliminar de los datos, el comportamiento de extracción con Tomac se puede explicar considerando la no idealidad de ambas fases acuosa y orgánica.

La no idealidad de la fase orgánica en los sistemas de extracción con aminas, es normalmente expresado en términos de agregación de los complejos lo que conduce, generalmente, a modelos de correlación de equilibrio con una gran cantidad de parámetros (Juang R. S. et al., 1994; Bizek V. et al., 1993; Calvarin L. et al., 1992).

Otra aproximación al modelo matemático consiste en considerar los coeficientes de actividad. Sobre este hecho, Cerná et al. (Cerná M. et al., 1993) describen la distribución del ácido nítrico entre agua o disoluciones acuosas de nitrato amónico y fases orgánicas de nitrato de Aliquat 336. En un trabajo posterior, Galan et al. (Galan B. et al., 1994) estudiaron los sistemas de equilibrio NaOH – cloruro de Aliquat 336 en queroseno. Ambos consideraron los coeficientes de actividad en la fase orgánica como una función de un parámetro de la concentración de extractante no enlazado o libre en el equilibrio. Para las fases acuosas, los coeficientes de actividad de las especies iónicas son obtenidas normalmente como una función de la fuerza iónica del medio (Bromley L. A., 1973). Galan et al. (Galan B. et al., 1994) consideraron que la fuerza iónica del medio permanece

constante durante cada experiencia y la relación entre los coeficientes de actividad de las especies en la fase acuosa,  $\gamma_{\text{Cl}^-(\text{w})} / \gamma_{\text{OH}^-(\text{w})}$ , se consideraron valores constantes. Sin embargo, Cerná *et al.* (Cerná M. *et al.*, 1993) proponen expresiones empíricas para determinar los coeficientes de actividad en la fase acuosa.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente mencionadas y los resultados experimentales, se propone a continuación un modelo de correlación de los datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac disuelto en queroseno o tolueno que considera la no idealidad de las fases mediante expresiones sencillas que relacionan los coeficientes de actividad de la siguiente manera:

$$\ln \frac{\gamma_{\text{Cl}^-(\text{w})}}{\gamma_{\text{A}^-(\text{w})}} = A \quad (4.83)$$

$$\ln \frac{\gamma_{\text{Cl}^-(\text{w})}}{\gamma_{\text{OH}^-(\text{w})}} = B \quad (4.84)$$

$$\ln \frac{\gamma_{\text{Q}^+\text{Cl}^-(\text{o})}}{\gamma_{\text{Q}^+\text{A}^-(\text{o})}} = C \left( \frac{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})}}{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})\text{i}}} \right)^D \quad (4.85)$$

$$\ln \frac{\gamma_{\text{Q}^+\text{Cl}^-(\text{o})}}{\gamma_{\text{Q}^+\text{OH}^-(\text{o})}} = E \left( \frac{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})}}{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})\text{i}}} \right)^F \quad (4.86)$$

donde A, B, C, D, E y F son parámetros de ajuste.

Sustituyendo las Ecs. (4.83)–(4.86) en las Ecs. (4.70) y (4.71) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\ln K_p = G + C \left( \frac{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})}}{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})\text{i}}} \right)^D \quad (4.87)$$

$$\ln K_h = H + E \left( \frac{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})}}{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{o})\text{i}}} \right)^F \quad (4.88)$$

donde las constantes G y H representan los siguientes valores:

$$G = \ln K_{ep} - A \quad (4.89)$$

$$H = \ln K_{ch} - B \quad (4.90)$$

La Fig. 48 representa el  $\ln K_p$  y  $\ln K_h$ , obtenidos por las Ecs. (4.72) y (4.73), frente a la fracción molar de Tomac libre, para los tres sistemas. La fracción molar de Tomac libre se muestra en las tablas 32-34.

El ajuste de los datos experimentales a las Ecs. (4.87) y (4.88) permite obtener los parámetros de ajuste de estas ecuaciones. Para ello se ha utilizado el algoritmo de Levenberg-Marquardt, obteniéndose los valores de las constantes G, C, D, H, E y F que se muestran en la tabla 35, para los tres sistemas ensayados.

Se obtuvieron valores similares de los parámetros G, C y D, para los tres sistemas, mostrando que estos parámetros son independientes del pH. Las pequeñas diferencias obtenidas se atribuyeron al error experimental, por lo que los parámetros G, C y D reflejados en la tabla 35 representan un ajuste común de los tres sistemas.

Tabla 35 Parámetros de ajuste de las Ecs. (4.87) y (4.88) y coeficientes de regresión.

SISTEMAS	G	C	D	r	H	E	F	r
Tomac + queroseno pHi = 11,16 ± 0,07	-0,820	-3,453	73,441	0,985	-1,914	-11,834	79,454	0,974
Tomac + tolueno pHi = 11,16 ± 0,07	-0,820	-3,453	73,441	0,985	-1,723	-5,694	34,797	0,976
Tomac + tolueno pHi = 12,08 ± 0,05	-0,820	-3,453	73,441	0,985	-2,766	-6,039	18,744	0,995

En la Fig. 48 se observa que los valores de  $K_h$  dependen del pH. Además el efecto del diluyente es apreciable en los valores de  $K_h$ , a elevados valores de la fracción molar de Tomac libre, es decir a bajos valores de extracción. Tal comportamiento puede ser debido a la mayor polaridad del queroseno que favorece la coextracción de iones hidroxilo. Los parámetros H, E y F dependen del pH y del tipo de diluyente, así, son diferentes para cada uno de los tres sistemas estudiados.

Asimismo, se puede observar en la Fig. 48 una tendencia asintótica de los valores del  $\ln K_p$  y  $\ln K_h$  a medida que disminuye la fracción molar de Tomac libre, es decir a elevados grados de extracción. Este comportamiento asintótico implica que a partir de un determinado grado de extracción, la descripción del equilibrio conlleva sólo la estimación de los parámetros G y H o lo que es lo mismo de  $\ln K_p$  y  $\ln K_h$  respectivamente.

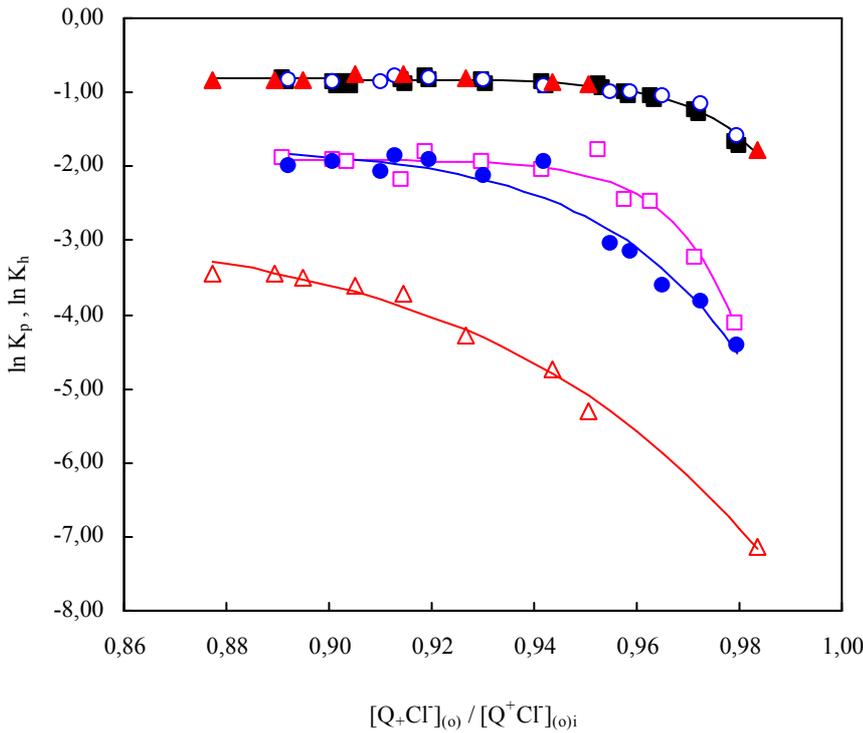


Fig. 48: Ajuste de los datos experimentales a las Ecs (4.71) y (4.72): ■, lnK<sub>p</sub>; □, lnK<sub>h</sub>, (Tomac + queroseno, pHi = 11,16); ○,lnK<sub>p</sub>; ●, lnK<sub>h</sub> (Tomac + tolueno, pHi = 11,16); ▲, lnK<sub>p</sub>; △, lnK<sub>h</sub> (Tomac + tolueno, pHi = 12,08).

La validez del modelo de extracción propuesto y los parámetros obtenidos, se comprobó con las Ecs. (4.91) y (4.92), obtenidas combinando las Ecs. (4.72), (4.73), (4.78), (4.79), (4.87) y (4.88), y que representan la carga total de iones extraídos en fase orgánica.

$$[Q^+A^-]_{(o)} + [Q^+OH^-]_{(o)} = \left[ \frac{Y}{4} \left( Y + 4 [Q^+Cl^-]_{(o)i} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{Y}{2} \quad (4.91)$$

donde Y es definido por la siguiente ecuación:

$$Y = [A^-]_{(w)} \exp \left( G + C \left( \frac{[Q^+Cl^-]_{(o)}}{[Q^+Cl^-]_{(o)i}} \right)^D \right) + [OH^-]_{(w)} \exp \left( H + E \left( \frac{[Q^+Cl^-]_{(o)}}{[Q^+Cl^-]_{(o)i}} \right)^F \right) \quad (4.92)$$

La Fig. 49 muestra la buena concordancia existente entre las concentraciones simuladas con las Ecs. (4.91) y (4.92), utilizando los valores de los parámetros recogidos en la tabla 35, y las concentraciones experimentales obtenidas por los balances de materia, Ecs. (4.76) y (4.77). La regresión lineal de la Fig. 49 es 0,9992 y el error estándar es inferior al 5% en todos los sistemas.

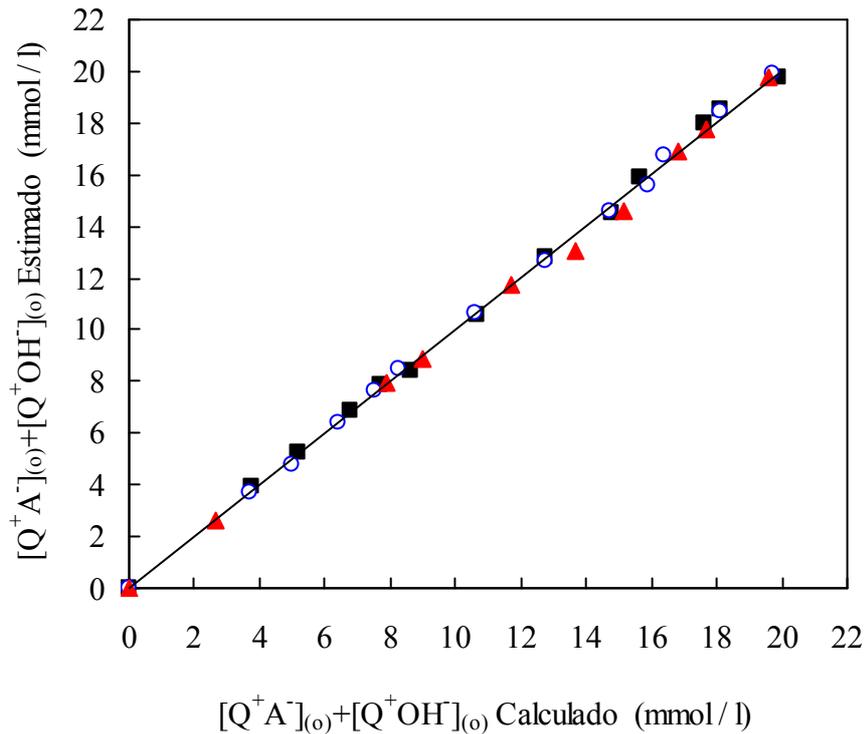


Fig. 49: Concentración orgánica total simulada con las Ecs. (4.91) y (4.92), frente a la concentración orgánica experimental calculada con las Ecs. (4.76) y (4.77): ■, Tomac + queroseno, pHi = 11,16; ○, Tomac + tolueno, pHi = 11,16; ▲, Tomac + tolueno, pHi = 12,08.

Combinando las Ecs. (4.65) y (4.91) se obtiene la siguiente expresión para la estimación de los datos de equilibrio:

$$[Q^+A^-]_{(o)} = \frac{\left[ \frac{Y}{4} \left( Y + 4 [Q^+Cl^-]_{(o)i} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{Y}{2} - g}{f} \quad (4.93)$$

En la Fig. 50 se representa la concentración de equilibrio del aminoácido en fase orgánica frente a la concentración de equilibrio del aminoácido en su forma aniónica en fase acuosa. En esta Fig. se comparan los resultados experimentales (símbolos) con los estimados a partir de las Ecs. (4.92) y (4.93) y los parámetros de la tabla 35 (curva sólida). El error medio entre los valores de los datos predichos y experimentales, definido por la Ec. (4.94), es inferior al 3,0% en todos los casos.

$$\% \text{ error promediado} = \frac{100}{j} \sum \frac{\left[ \left( [Q^+A^-]_{(o)\text{calc}} - [Q^+A^-]_{(o)\text{exp}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{[Q^+A^-]_{(o)\text{exp}}} \quad (4.94)$$

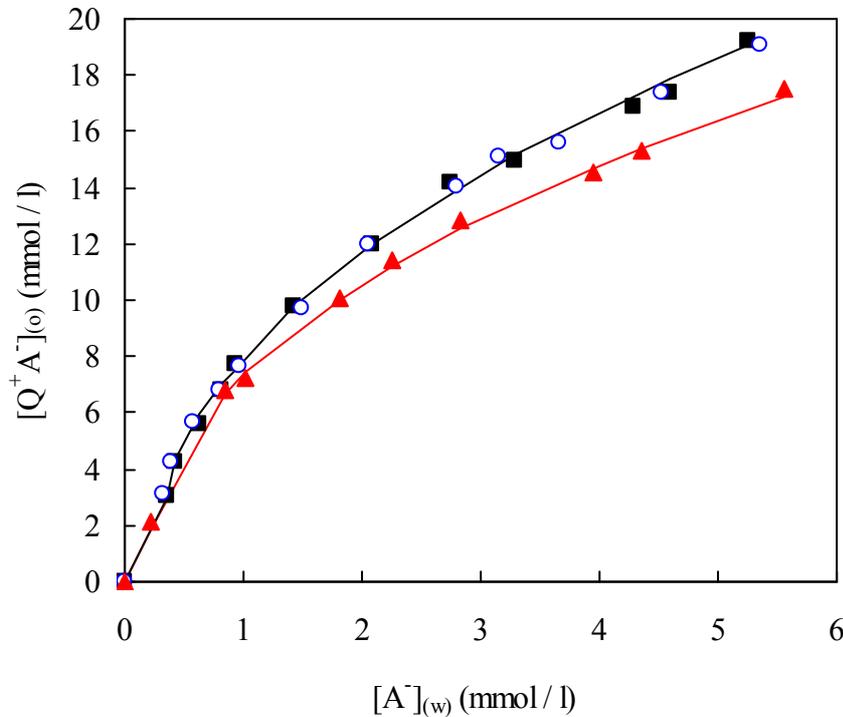


Fig. 50: Ajuste de las isothermas de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con la Ec. (4.93). ■, Tomac + queroseno, pHi = 11,16; ○, Tomac + tolueno, pHi = 11,16; ▲, Tomac + tolueno, pHi = 12,08.

A la vista de los resultados, se pueden obtener *las siguientes conclusiones*:

- El equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina se puede representar mediante un modelo empírico que considera la no idealidad de ambas fases en equilibrio y que correlaciona satisfactoriamente los resultados experimentales.
- Se ha comprobado que  $K_p$  y  $K_h$ , que representan las constantes aparentes de las reacciones de intercambio iónico de extracción del aminoácido y de los iones hidroxilo, respectivamente y dependen de la fracción molar de Tomac libre en el equilibrio, para concentraciones bajas de  $\alpha$ -fenilglicina.
- Los parámetros de extracción, G, C y D, son independientes del pH, sin embargo, los parámetros de coextracción, H, E y F, dependen del pH y del tipo de diluyente.

4.6.1.6. *Propuesta de un proceso para la recuperación de  $\alpha$ -fenilglicina de disoluciones acuosas diluidas.*

La reextracción del aminoácido de la fase orgánica y regeneración del disolvente es posible utilizando ácido clorhídrico como agente de reextracción. El ácido clorhídrico invierte las reacciones de intercambio iónico (4.68) y (4.69) liberando el aminoácido y regenerando el Tomac para su posterior reutilización.

Si se utiliza una disolución de ácido lo suficientemente concentrada (la estequiométricamente necesaria o superior), y considerando la baja solubilidad de la  $\alpha$ -fenilglicina en medio acuoso, la mayor parte del aminoácido se libera como sólido insoluble. Así, el proceso de reextracción con ácido clorhídrico se puede considerar como una etapa de purificación.

Un diagrama del proceso de extracción-reextracción incluirá las siguientes etapas:

**ETAPA 1. Extracción** a partir de una fase alimentación diluida de  $\alpha$ -fenilglicina a pH =11 y utilizando como disolvente una disolución de 160 mmol/l de Tomac en tolueno, a la temperatura de 30 °C. las corrientes que abandonan esta etapa son un refinado con una baja concentración de aminoácido y un extracto que alimenta la etapa 2.

**ETAPA 2. Reextracción** utilizando como agente de reextracción una disolución de ácido clorhídrico concentrada que invierte las reacciones de intercambio iónico y regenera el disolvente.

**ETAPA 3 Decantación** empleada para la separación de las fases, obteniéndose un sólido de  $\alpha$ -fenilglicina, una fase orgánica compuesta por el disolvente regenerado que se recircula a la etapa de extracción y una fase acuosa ácida saturada de  $\alpha$ -fenilglicina que tras su basificación hasta pH = 11 se puede recircular como alimentación a la cabeza del proceso. Posteriormente el sólido será sometido a una etapa de secado.

En la Fig. 51 se representa el diagrama de flujo representativo de dicho proceso.

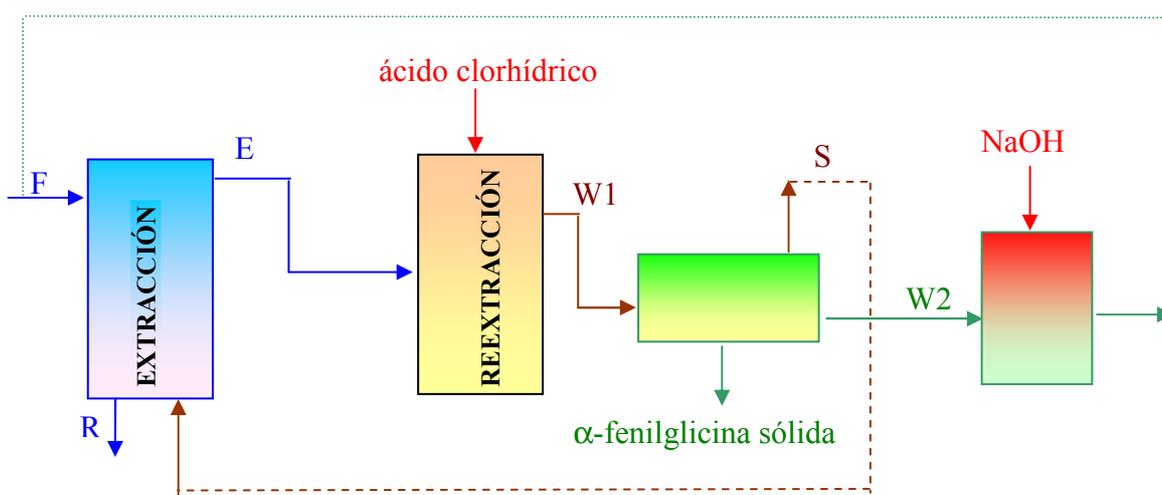


Fig. 51: Diagrama de flujo. **W1**, disolución acuosa saturada y sólido de  $\alpha$ -fenilglicina; **W2**, disolución acuosa saturada de  $\alpha$ -fenilglicina; **F**, alimentación acuosa diluida de  $\alpha$ -fenilglicina; **E**, extracto; **S**, disolvente; **R**, refinado.

## 4.7. CONCLUSIONES

### 4.7.1. Ácido valérico

- La extracción de ácido valérico de disoluciones acuosas se puede realizar adecuadamente utilizando como disolvente tri-n-butilfosfato (TBP) disuelto en queroseno. Concentraciones de TBP en queroseno superiores a 1,07 mol/l (30% vol.) mostraron el mismo grado de extracción.
- El queroseno es un diluyente adecuado ya que debido a su bajo contenido en compuestos aromáticos proporciona una buena solubilidad del extractante TBP, así como de los complejos ácido valérico-TBP
- Se ha comprobado que el queroseno, utilizado como diluyente, extrae físicamente el ácido valérico de disoluciones acuosas. El conjunto de mecanismos, que describen la extracción física del ácido valérico con queroseno, incluyen la disociación del ácido en la fase acuosa, la distribución del ácido no disociado entre la fase acuosa y la fase orgánica y la asociación del ácido en fase orgánica en dímeros y trímeros. Este modelo ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales.
- El equilibrio de extracción de ácido valérico con TBP disuelto en queroseno puede describirse adecuadamente mediante un modelo que combina la extracción reactiva para dar lugar a la formación del complejo ácido-TBP en fase orgánica de estequiometría 1:1, y la extracción física, que incluye la distribución del ácido no disociado entre la fase acuosa y la fase orgánica y la asociación del ácido en fase orgánica en dímeros y trímeros.
- A medida que la concentración de TBP en el disolvente aumenta, la polaridad del disolvente aumenta y disminuye la tendencia de agregación en fase orgánica. Así,  $P$ ,  $K_D$  y  $K_T$ , parámetros de la extracción física, dependen de la proporción extractante/diluyente, mientras que  $K_C$ , constante de formación del complejo, adquiere un valor constante e independiente de la concentración de TBP en el disolvente ( $K_C=24,508 \text{ mol}^{-1}$ ).
- La reextracción de ácido valérico de la fase orgánica se puede realizar fácilmente utilizando como agente de reextracción una disolución de hidróxido de sodio que conduce a la formación del valeriato sódico. La adición posterior de un ácido inorgánico fuerte proporciona la formación de dos fases constituidas por ácido valérico puro y una disolución acuosa saturada de dicho ácido.

#### 4.7.2. $\alpha$ -Fenilglicina

- Las constantes de disociación de  $\alpha$ -fenilglicina se determinaron a 30 °C mediante espectrofotometría UV-vis. Los valores, en términos de pK, fueron:  $pK_{a1} = 1,71$  y  $pK_{a2} = 9,00$ .
- En disoluciones acuosas básicas de  $\alpha$ -fenilglicina con un pH superior al menos en dos unidades al  $pK_{a2}$ , la especie predominante del aminoácido es la forma aniónica y la especie catiónica puede considerarse despreciable.
- El grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina obtenido con Amberlita LA-2 y Hostarex A-327, a partir de disoluciones acuosas básicas de pH superior a 11, fue menor del 2,5%, mientras que con Tomac fue mayor del 85%. Este resultado indica diferentes mecanismos de extracción, siendo dicho mecanismo de formación de pares iónicos con las aminas secundarias y terciarias, y de intercambio iónico con el Tomac, en el cual, la forma aniónica del aminoácido, mayoritaria a pH = 11, es intercambiada por el contraión cloruro en la interfase.
- La extracción de  $\alpha$ -fenilglicina y la coextracción de iones hidroxilo, presentes en el medio básico, tienen lugar simultáneamente por reacciones de intercambio iónico con Tomac.
- Cuando el disolvente fue de concentración superior 327,391 mmol/l de Tomac disminuyó el grado de extracción a la vez que aumentó el grado de coextracción. Estos efectos pueden atribuirse a la polimerización del Tomac en fase orgánica y a la competencia entre extracción y coextracción
- La relación entre el grado de extracción del aminoácido y coextracción de los iones hidroxilo depende del pH inicial de la fase acuosa, de la concentración de aminoácido en dicha fase y de la concentración de extractante en el disolvente.
- Al aumentar la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en fase acuosa, aumenta su concentración de equilibrio en fase orgánica, y es mayor a pH = 11 que a pH = 12. Este efecto se debe a que el grado de coextracción de iones hidroxilo es mayor a pH = 12. Sin embargo, el grado de extracción del aminoácido es considerablemente superior al de coextracción a ambos pHs.
- A bajas concentraciones de  $\alpha$ -fenilglicina, las constantes aparentes de las reacciones de intercambio iónico de extracción y de coextracción, expresadas en términos de concentración,  $K_p$  y  $K_n$ , son variables y dependen de la fracción molar de Tomac libre en el equilibrio. Así, el equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac, disuelto en queroseno o en tolueno, puede describirse adecuadamente mediante un modelo matemático con seis parámetros, que incluye el comportamiento no ideal de ambas fases orgánica y acuosa y combina

la extracción reactiva del aminoácido y de los iones hidroxilo. Además, considera despreciable la extracción física del aminoácido debida al diluyente.

- Para llevar a cabo la reextracción de  $\alpha$ -fenilglicina de la fase orgánica se propone un proceso químico de intercambio iónico, empleando una disolución concentrada de ácido clorhídrico como agente reextractante. El ácido invierte las reacciones de intercambio iónico, liberando el aminoácido y regenerando el Tomac para su reutilización. Debido a la baja solubilidad de la  $\alpha$ -fenilglicina en disoluciones acuosas ácidas, la mayor parte del aminoácido se libera como sólido insoluble.

---

#### 4.8. BIBLIOGRAFÍA

**Abbasian K., Degener W. and Schügerl K.,** Chances of Reactive Extraction of Primary and Secondary Metabolites: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 976 – 980.

**Baldwin W. H. and Higgins C. E.,** Liquid-Liquid Distribution, Tributyl Phosphate between Immiscible Solvents: *J. Chem. Eng. Data* 19 (2) (1974) 152 – 154.

**Baniel A. M., Blumberg R. and Hajdu K.,** Recovery of Acids from Aqueous Solutions, U. S. Pat 4 (1981) pp 275 - 234.

**Bar R. and Gainer J. L.,** Acid Fermentation in Water – Organic Solvent Two – Liquid Phase Systems: *Biotech. Progress.* 3 (2) (1987) 109 – 114.

**Bauer U., Marr R. and Rückl W.,** Extraction of Citric Acid from Aqueous Solutions: *Chem. Biochem. Eng.* 2 (1988) 230 – 232.

**Bízek V., Horáček J., Rericha R., Kousová M., Hayberger A. and Procházka J.,** Mathematical Model of Extraction of Citric Acid with Amine: *J. Chem. Eng. Sci.* 47 (1992 a) 1433 – 1440.

**Bízek V., Horáček J., Rericha R. and Kousová M.,** Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acid 1. Extraction of Citric Acid with 1-Octanol / n-Heptane Solutions of Trialkylamine: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992 b) 1554 - 1562.

**Bízek V., Horáček J. and Kousová M.,** Amine Extraction of Citric Acid: Effect of Diluent: *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 1447 - 1457.

**Boey S. C., García Del Cerro M. C. and Pyle D. L.,** Extraction of Citric Acid by Liquid Membrane Extraction: *Chem. Eng. Res. Dev.* 65 (1987) 218 - 223.

**Bromley L. A.,** Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions: *AIChE J.* 19 (2) (1973) 313 - 320.

**Calvarin L., Roche B. and Renon H.,** Anion Exchange and Aggregation of Dicyanocobalamin with Quaternary Ammonium Salts in Apolar Environment: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1705 - 1709.

**Cerná M., Bízek V., Stastová J. and Rod V.,** Extraction of Nitric Acid with Quaternary Ammonium Bases: *Chem. Eng. Sci.* 48 (1) (1993) 99 - 103.

**Chan C. C. and Wang S. S.**, Kinetics of the Extraction of Phenylalanine and Glutamic Acid by Ion - Exchange Carriers: *J. Membrane Sci.* 76 (1993) 219 - 232.

**Chen F., Tanaka H., Naka Y. and O'Shima E.**, Extraction of Lower Carboxylic Acids from Aqueous Solutions by Tri-n-octylamine: *J. Chem. Eng. Japan* 22 (1) (1989) 6 - 11.

**Choudhury J. and Pyle D. L.**, Liquid Membrane Extraction, in Separation for Biotechnology. M. S. Verral & M. J. Hudson (Eds.) Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1987, pp. 241 - 259.

**Clark G. A., Gastrone R. C. and Horwitz E. P.**, The Extraction of Carboxylic Acids by  $O\phi D(iB)CMPO$ : *Solv. Ext. Ion Exch.* 5 (3) (1987) 471 - 491.

**Cockrem M. C. M., Flatt J. H. and Lightfoot E. N.**, Solvent Selection for Extraction from Dilute Solution: *Sep. Sci. Technol.* 24 (11) (1989) 769 - 807.

**Connors K. A.**, Binding Constants. A Measurement of Molecular Complex Stability, John Wiley and Sons (Eds.), New York, 1987.

**Escalante H., Alonso A. I., Ortiz I. and Irabien A.**, Separation of L-Phenylalanine by nondispersive Extraction and Backextraction. Equilibrium and Kinetics: *Sep. Sci. Technol.* 33 (1) (1998) 119 - 139.

**Eyal A. M. and Bressler E.**, Mini-Review Industrial Separation of Carboxylic and Amino Acids by Liquid Membranes: Applicability, Process Considerations, and Potential Advantages. *Biotechnol. Bioeng.* 41 (3) (1993) 287 - 295.

**Eyal A. M. and Canari R.**, pH Dependence of Carboxylic and Mineral Acid Extraction by Amine-Based Extractants: Effects of pKa, Amine Basicity, and Diluent Properties: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (5) (1995) 1789 - 1798.

**Galan B., Urutiaga A. M., Alonso A. I., Irabien J. A. and Ortiz M. I.**, Extraction of Anions with Aliquat 336: Chemical Equilibrium Modeling: *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1765 - 1770.

**García B., Casado R. M., Castillo J., Ibeas S., Domingo I. and Leal J. M.**, Acidity Constants of Benzamide and some Ortho-Substituted Derivatives: *J. Phys. Org. Chem.* 6 (1993) 101 - 106.

**García B., Ibeas S. and Leal J. M.**, Zwitterionic Pyridinecarboxylic Acids: *J. Phys. Org. Chem.* 9 (1996) 593 - 597.

**Gastrone R. C. and Horwitz E. P.**, An NMR Study of the Structure of Carboxylate CMPO Complexes: *Solv. Ext. Ion Exch.* 5 (3) (1987) 493 - 510.

**Golob J., Grilc V. and Zadnik B.,** Extraction of Acetic Acid from Dilute Aqueous Solutions with Trioctylphosphine Oxide: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 433 – 435.

**Haensel R., Halwachs W. and Schügerl K.,** Reactive Extraction of D,L - Phenylalanine with Trioctil - methyl - ammonium Chloride (Tomac) as a Carrier. III. Equilibrium and Mass Transfer Investigations: *J. Chem. Eng. Sci.* 41 (7) (1986) 1811 - 1815.

**Hampe M. J.,** Selection of Solvents in Liquid – Liquid Extraction According to Physico – Chemical Aspects: *Ger. Chem. Eng.* 9 (1986) 251 – 263.

**Hano T., Ohtake T., Matsumoto M., Ogawa S. I. and Hori F.,** Extraction of Penicillin with Liquid Surfactant Membrane: *J. Chem. Eng. Japan.* 23 (1990) 772 - 776.

**Hanson C.,** Basic Principles of Solvent Extraction: Advanced Solvent Extraction Technology, University of Bradford, 1979.

**Hartl J. and Marr R.,** Utilization of Third-Phase Formation in Solvent Extraction Systems Employing Amine Extractant: Solvent Extraction, Elsevier (Eds.), New York, 1990.

**Itoh H., Thien M. P., Hatton T. A. and Wang D. I. C.,** Liquid Emulsion Membrane Process for Separation of Amino Acids: *Biotechnol. Bioeng.* 35 (1990) 853 - 860.

**Jörger R. and Kolarik Z.,** Extraction of Gallium (III) and Accompanying Elements with Tributyl Phosphate from Chloride Media: *Solvent Extr. Ion Exch.* 11 (1) (1993) 33 - 49

**Juang R. S. and Huang W. T.,** Equilibrium Studies on the Extraction of Citric Acid from Aqueous Solutions with Tri-n-octylamine: *J. Chem. Eng. Japan.* 27 (4) (1994) 498 - 504.

**Kelly N. A., Lukhezo M., Reuben B. G., Dunne L. J. and Verrall S.,** Reactive Solvent Extraction of Amino Acids with Cationic Extractants: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 347 –355.

**Kertes A. S. and King C. J.,** Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids: *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 269 - 282.

**Kim M. G. and Lee S. B.,** Penicillin Acylase Catalyzed Synthesis of Beta Lactam Antibiotics in Water Methanol Mixtures: Effect of Cosolvent Content and Chemical Nature of Substrate on Reaction Rates and Yields: *J. Molecular Catalysis B-enzymatic.* 1 (3-6) (1996) 201 - 211.

**King C. J.,** Acetic Acid Extraction: Handbook of Solvent Extraction, Jonh Wiley & Sons (Eds.), New York, 1983.

**King C. J. and Senetar J. L.**, Solvent Extraction of Industrial Organic Substances from Aqueous Streams: *Solv. Ext. Ion Exch.* 10 (1) (1988) 1 – 61.

**Kirk-Othmer**, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., M. Howe-Grant (Ed.) John Wiley & Sons, New York, Vol. 2, 1992, pp. 504 - 579.

**Koga K. and Mutsumi S.**, Process for Recovering Acetic Acid: U. K. Pat. 8412069 (1983)

**Luque S., Alvarez J. R., Pazos C. and Coca J.**, Recovery of Valeric Acid from Waste Waters by Reactive Extraction: *Solv. Ext. Ion Exch.* 13 (5) (1995) 923 – 940.

**Malmary G. H., Mourgues J. F., Bakti J., Conte T. S., Achour D., Amaghe F. J. and Molinier J. R.**, Partition Coefficients of Tartaric and Malic Acids between Dilute Aqueous Solutions and Amine Extractants Dissolved in Various Diluents: *J. Chem. Eng. Data* 38 (4) (1993) 537 – 539.

**Marcus Y. and Kertes A. S.**, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes: Wiley-Interscience, Bristol, 1969.

**Marcus Y.**, Solvent Extraction by Selective Ion Solvation: *Pure & Appl. Chem.* 54 (1982) 2237 - 2334.

**Molinari R., Bartolo D. L. and Drioli E.**, Coupled Transport of Amino Acid Through a Supported Liquid Membrane. I. Experimental Optimization: *J. Membrane Sci.* 73 (1992) 203 - 215.

**Munson C. L. and King C. J.**, Factors Influencing Solvent Selection for Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (1) (1984) 115 – 121.

**Procházka J., Heyberger A. and Valoufová E.**, Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 3. Effect of Modifiers on Citric Acid Extraction: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (7) (1997) 2799 - 2807.

**Puttermans M., Dryon L. and Massart D. L.**, Extraction of Organic Acids by Ion – Pair Formation with Tri-n-octylamine. Part 2. Back-extraction: *Anal. Chim. Acta.* 161 (1984 a) 381 – 386.

**Puttermans M., Dryon L. and Massart D. L.**, Extraction of Organic Acids by Ion – Pair Formation with Tri-n-octylamine. Part 3. Influence of Counter – Ion and Analyte Concentration: *Anal. Chim. Acta.* 165 (1984 b) 245 – 256.

**Puttermans M., Dryon L. and Massart D. L.**, Extraction of Organic Acids by Ion – Pair Formation with Tri-n-octylamine. Part 1. Extraction Rate and Influence of pH and Ionic Strength, *Anal. Chim. Acta.* 161 (1984 c) 221 – 229.

**Puttermans M., Dryon L. and Massart D. L.,** Extraction of Organic Acids by Ion – Pair Formation with Tri-n-octylamine. Part 4. Influence of Organic Phase Composition: *Anal. Chim. Acta.* 178 (1985) 189 - 195.

**Riddick J. A., Bunger W. B. and Sakano T. K.,** Techniques of Chemistry, O.S.F.E.A. Wilssberg II. Organic Solvent, 4 th. Arnold Wilssberg, John Wiley and Sons (Eds.), New York, 1986.

**Riemenshneider W.,** Carboxylic Acids Aliphatic. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A5, 1986, pp. 235 - 248.

**Ruiz M. O., Escudero I., Cabezas J. L, Alvarez J. R. and Coca J.,** Extraction of Valeric Acid from Aqueous Solutions Using Tri-n-butylphosphate, in Separation for Biotechnology 3, D. L. Pyle (Ed.), SCI, London, 1994, pp. 447 - 453.

**Salazar E., Ortiz M. I., Urtiaga A. M. and Irabien J. A.,** Equilibrium and Kinetics of Cr (VI) Extraction with Aliquat 336: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (6) (1992) 1516 – 1522.

**San- Martín M., Pazos C. and Coca J.,** Reactive Extraction of Lactic Acid with Alamine 336 in the Presence of Salts and Lactose: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 54 (1992) 1 - 6.

**Schügerl K.,** Separations for Biotechnology, Vernall & Hudson (Eds.), Ellis Horwood Ltd. (Ed.), Chichester, England, Ch. 20, 1987 a, pp 261 – 269.

**Schügerl K.,** Reactive Extraction in Biotechnology, in Separation for Biotechnology. M. S. Verral & M. J. Hudson (Eds.), Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1987 b, pp. 260 - 269.

**Schügerl K. and Degener W.,** Recovery of Low - Molecular - Weight Compounds from Complex Aqueous Mixtures by Extraction: *Int. Chem. Eng.* 32 (1) (1992) 29 - 40.

**Scott K., Adhamy A., McConvey I. F.,** Liquid – Liquid Equilibria of Phenol, Acetic Acid, Oxalic Acid and Glyoxylic Acid between Water and 1-Decanol and Tridecanol: *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 391 – 393.

**Smagghe F., Falzal J. M., Malmay G. and Molinier J.,** Equilibrium Diagram of the Ternary System Water-Malic Acid- Tributyl Phosphate and the Influence of Temperature: *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 24 – 28.

**Tamada J. A., Kertes A. S. and King C. J.,** Extraction of Carboxylic Acids with Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modelling: *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (7) (1990 a) 1319 – 1326.

**Tamada J. A., Kertes A. S. and King C. J.,** Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 2 Chemical Interactions and Interpretation of Data: *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (7) (1990 b) 1327 – 1333.

**Tamada J. A., Kertes A. S. and King C. J.,** Extraction of Carboxylic Acids with Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Coextraction and Process Considerations: *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (7) (1990 c) 1333 – 1338.

**Tambe A. S.,** High Performance Liquid Chromatographic of Cyclohexylhydantoin and Cyclohexylidenehydantoin Formed During the Synthesis of Phenylhydantoin from Hydantoin and Cyclohexanone: *J. Chromatogr. A.* 740 (2) (1996) 284 - 288.

**Thien M. P., Hatton T. A. and Wang D. I. C.,** Separation and Concentration of Amino Acid Using Liquid Emulsion Membranes: *Biotechnol. Bioeng.* 32 (1988) 604 - 615.

**Tivnan P. A. and McCluskey R. J.,** Fluosilicic Acid Extraction by High-Molecular-Weight Amines: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 721 – 725.

**Uddin M. S., Hidajat K., Lim B. G. and Ching C. B.,** Interfacial Mass Transfer in Extraction of Amino Acid: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 48 (1990) 415 - 426.

**Uddin M. S., Hidajat K., Lim B. G. and Ching C. B.,** Interfacial Mass Transfer in Stripping of Phenylalanine in a Liquid - Liquid Extraction Process: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53 (1992) 353 - 357.

**Wardell J. M. and King C. J.,** Solvent Equilibria for Extraction of Carboxylic Acids from Water: *J. Chem. Eng. Data.* 23 (2) (1978) 144 – 148.

**Weast R. C.,** CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75 th CRC, D. R. Lide, H. P. R. Frederikse (Eds.), Press Inc. Boca Ratón, Florida, 1994 - 1995.

**Yang S. T., White S. A. and Hsu S. T.,** Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amines; Effect of pH: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (6) (1991) 1335 – 1342.

**Zhang Y., Valiente M. and Muhammed M.,** Extraction of Nitric and Phosphoric Acids with Tributyl Phosphate: *Solv. Ext. Ion Exch.* 7 (2) (1989) 173 – 200.

### 4.9. NOMENCLATURA

#### *Lista de símbolos*

a	actividad de las especies
A	absorbancia definida en la Ec. (4.53)
$A_{SH^+}$	absorbancia de la especie protonada definida en la Ec. (4.53)
$A_{SH}$	absorbancia de la especie no protonada definida en la Ec. (4.53)
A-	forma aniónica del aminoácido y del ácido
AH	forma protonada del ácido
$AH^+$	forma catiónica del aminoácido
$AH^{+/-}$	forma anfótera del aminoácido
A, B, C, D, E, F	parámetros de las Ecs. (4.87) y (4.88)
$C_A$	concentración total de $\alpha$ -fenilglicina y de ácido valérico expresadas en mmol/l y en mol/l, respectivamente
$Cl^-$	iones cloruro
D	coeficiente de distribución definido en la Ec. (4.1)
$D_A$	coeficiente de distribución del aminoácido definido en la Ec. (4.66)
$D_{OH}$	coeficiente de distribución de los iones hidroxilo definido en la Ec. (4.66)
%E	porcentaje de extracción
f, g	parámetros de la Ec. (4.65)
G, H	parámetros definidos en las Ecs. (4.89) y (4.90)
HAS	Complejo ácido-organosfosforado
HATBP	complejo ácido-TBP
I	cociente de ionización de cada isómero definido en la Ec. (4.51)
j	número de puntos experimentales de la Ec. (4.94)
$K_{a1}, K_{a2}$	constantes de disociación del aminoácido expresadas en mol/l
$K_a$	constantes de disociación del ácido expresadas en mol/l
$K_C$	constante aparente de equilibrio en términos de concentración definida en la Ec. (4.32)
$K_D$	constante de dimerización del ácido en fase orgánica definida en la Ec. (4.7)
$K_{eh}$	constante de equilibrio definida en la Ec. (4.71)

## Nomenclatura

---

$K_{ep}$	constante de equilibrio definida en la Ec. (4.70)
$K_{es}$	constante de equilibrio definida en la Ec. (4.11)
$K_h$	constante aparente, expresada en términos de concentración, definida en la Ec. (4.73)
$K_p$	constante aparente, expresada en términos de concentración, definida en la Ec. (4.72)
$K_s$	constante de equilibrio aparente en términos de concentración, definida en la Ec. (4.12)
$K_{s1}$	constante de equilibrio aparente en términos de concentración, definida en la Ec. (4.16)
$K_{s1}$	constante de equilibrio aparente en términos de concentración, definida en la Ec. (4.16)
$K_{sn}$	constante de equilibrio aparente en términos de concentración, definida en la Ec. (4.17)
$K_T$	constante de formación de trímeros de ácido en fase orgánica, definida en la Ec. (4.44)
$K_{\gamma p}$	relación de los coeficientes de actividad definida en la Ec. (4.74)
$K_{\gamma h}$	relación de los coeficientes de actividad definida en la Ec. (4.75)
$K_w$	constante de disociación del agua ( $\text{mol}^2 / \text{L}^2$ )
$\text{OH}^-$	iones hidroxilo
P	coeficiente de distribución del ácido no disociado definido en la Ec. (4.6)
pI	punto isoeléctrico
$\text{Q}^+\text{Cl}^-$	Tomac
$\text{Q}^+\text{A}^-$	complejo $\alpha$ -fenilglicina-Tomac
$\text{Q}^+\text{OH}^-$	complejo ión hidroxilo-Tomac
R	amina alifática de cadena larga
RHA	complejo ácido-amina
S	organofosforado
TBP	tri-n-butilfosfato
V	volúmenes de fases
$X_1$	variable de la Ec. (4.56) definida en la Ec. (4.59)
$X_2$	variable de la Ec. (4.57) definida en la Ec. (4.60)
Y	variable de la Ec. (4.91) definida en la Ec. (4.92)
$Y_1$	variable de las Ecs. (4.56) definida en la Ec. (4.58)
$Y_2$	variable de las Ecs. (4.57) definida en la Ec. (4.58)
Z	relación de carga

### Otros

[ ]	concentración molar
$\beta$	selectividad del disolvente definida en la Ec. (4.66)
$\lambda$	longitud de onda medida en nm
$\epsilon$	coeficiente de extinción molar de la forma de áidez intermedia definido en la Ec. (4.51)
$\epsilon_{SH^+}$	coeficiente de extinción molar de la forma protonada definido en la Ec. (4.51)
$\epsilon_{SH}$	coeficiente de extinción molar de la forma no protonada definido en la Ec. (4.51)
$\gamma$	coeficiente de actividad

### Subíndices

i	condiciones iniciales
w	fase acuosa
o	fase orgánica
T	total
exp	experimental
calc	calculada



## **5. PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON RESINAS MACROPOROSAS SIN IMPREGNAR E IMPREGNADAS DE EXTRACTANTE (RIE)**

En este apartado se describe la técnica de extracción empleando resinas macroporosas sobre las que se inmoviliza el extractante reactivo. Se han hecho ensayos de recuperación de los solutos con la resina no impregnada, existiendo también una afinidad del soluto por la resina. El proceso en este caso es más bien un proceso de adsorción, o de sorción en forma más amplia. Es por ello, que a continuación, se indicarán los fundamentos de los equilibrios de adsorción necesarios para el tratamiento de los datos experimentales.

### *5.1. CONSIDERACIONES GENERALES DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN.*

La adsorción es una operación básica en Ingeniería Química, consistente en la retención en la superficie de un sólido, de moléculas contenidas en una mezcla líquida o gaseosa. En el siglo XVIII se empleó la adsorción en sólidos porosos para la eliminación de vapores, pero la aplicación práctica de esta técnica a la separación y purificación de efluentes industriales, a gran escala, es más reciente.

Una de sus primeras aplicaciones fue en procesos de secado para la eliminación de trazas de humedad de corrientes gaseosas o líquidas utilizando columnas de relleno con una determinada cantidad de adsorbente hidrofílico. A gran escala se emplea para la eliminación de impurezas, tales como H<sub>2</sub>S y mercaptanos del gas natural y contaminantes orgánicos del agua (*Ruthven D. M., 1984*). Estos procesos se clasifican como procesos de purificación ya que los componentes que adsorbe el sólido poroso están presentes en baja concentración y frecuentemente no se recuperan.

La aplicación del proceso de adsorción como técnica de separación en mezclas de dos o más componentes, es reciente. En los años 50 se emplearon los procesos de adsorción para la recuperación de hidrocarburos, en los años 60 para la separación de parafinas lineales de isómeros ramificados y cíclicos. En los años 70, debido a la subida de los precios energéticos, se estudiaron nuevos procesos de adsorción, en sustitución de la destilación como técnica de separación, sus intervalos de aplicación en la separación de mezclas, cambio de escala y equipamiento necesario para rentabilizar estos procesos. Para la separación de mezclas es posible encontrar un adsorbente cuyo factor de separación sea

mayor que las volatilidades relativas, resultando los procesos de adsorción más económicos que los procesos de destilación. Sin embargo, para que un proceso de adsorción se pueda desarrollar a escala industrial, se requiere la disponibilidad de grandes cantidades de adsorbente de coste no elevado (*Ruthven D. M., 1984*).

Los primeros adsorbentes utilizados fueron gel de sílice y carbón activo. En la actualidad, debido al desarrollo de nuevos adsorbentes moleculares, se ha conseguido aumentar el potencial de la adsorción como técnica de separación, especialmente con los adsorbentes moleculares sintéticos, disponibles comercialmente.

El requisito principal para que un proceso de separación sea económicamente rentable es que el adsorbente posea una selectividad, capacidad y vida útil lo suficientemente alta. En la Ec. (5.1) se define la selectividad (*Ruthven D. M., 1984*):

$$\beta_{AB} = \frac{X_A Y_B}{X_B Y_A} \quad (5.1)$$

donde X y Y son las composiciones de equilibrio del adsorbato en el adsorbente y en la fase fluida respectivamente, expresadas en fracción molar. El factor de separación definido en la Ec. (5.1) es análogo a la volatilidad relativa, que mide la facilidad con que un componente puede ser separado por destilación. Sin embargo, no existe una relación cuantitativa entre el factor de separación y la volatilidad relativa, ya que para dos componentes dados la volatilidad relativa es un valor fijo mientras el factor de separación varía ampliamente dependiendo del tipo de adsorbente y también suele variar con la composición y con la temperatura.

A continuación se citan procesos en los cuales se emplea la adsorción y alguna de sus aplicaciones industriales más frecuentes:

- **Separación de gases de mezclas gaseosas:** se emplea en la eliminación de gases tóxicos.
- **Separación de vapores de gases:** se emplea en la recuperación de disolventes, en el secado de gases y en la deshumidificación del aire.
- **Separación de solutos en disolución:** se utiliza en la decoloración y clarificación de líquidos, de gran importancia en el tratamiento de vinos, vinagre, cervezas, aceites, etc.
- **Fraccionamiento de mezclas de gases, de vapores, de sólidos disueltos o de líquidos:** se suelen utilizar tamices moleculares por su alta selectividad. Una aplicación es la separación de parafinas lineales de queroseno, nafta y gasoil.
- **Separación de iones de disoluciones:** se emplea en la concentración de metales, en la eliminación de compuestos inorgánicos, en la recuperación de residuos, en la desmineralización y ablandamiento de aguas.
- **Separación de gases disueltos o sólidos suspendidos en líquidos:** se emplea en el tratamiento de aguas residuales y potables para la eliminación de olor y sabor.
- **Catálisis química:** debido a la gran superficie específica que presentan los adsorbentes, pueden actuar como soporte de catalizadores impregnados o sin impregnar.
- **Purificación de productos químicos y farmacéuticos:** mejora la calidad del producto y disminuye el coste de fabricación. Se emplea en la obtención del ácido

cítrico, ácido fosfórico, ácido glutámico, ácido láctico, cafeína, estreptomicina, glicerina, etc.

La investigación actual se orienta hacia la mejora del rendimiento y la selectividad de los procesos de adsorción, estudiando nuevos materiales adsorbentes o impregnando los adsorbentes porosos con extractantes selectivos. Las resinas Amberlita tipo XAD impregnadas de extractante se han aplicado con gran éxito a la separación de metales de corrientes siderometalúrgicas utilizando como extractantes derivados del ácido fosfórico y aminas alifáticas de cadena larga (*Akita S. et al., 1990, Akita S. et al., 1992; Juang R. S. et al., 1992 a-b; Juang R. S. et al., 1995 b-c; Juang R. S. et al., 1996 b*). La aplicación de esta técnica a la recuperación de compuestos orgánicos es reciente y los resultados obtenidos revelan importantes ventajas con respecto a otras técnicas de separación, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental (*Akita S. et al., 1990; Jones I. et al., 1993 a-b; Juang R. S. et al., 1995 a; Juang R. S. et al., 1995 d; Juang R. S. et al., 1996 a*).

Así, la tecnología de adsorción con resinas impregnadas de extractante (RIE) se presenta como una “nueva tecnología”, capaz de reunir en un proceso híbrido las ventajas que ofrecen los procesos de adsorción sobre matrices sólidas, aplicables a disoluciones muy diluidas, con la elevada capacidad y selectividad que ofrecen las técnicas de extracción con disolventes, utilizando además un equipo sencillo y económico (*Warshawsky A., 1981*).

### 5.1.1. Fuerzas de interacción: Adsorción física y química. Caracterización de los adsorbentes porosos

Los adsorbentes sólidos son materiales naturales o sintéticos de estructura microcristalina, caracterizados por su elevada superficie interna, accesible a una combinación selectiva de compuestos, y por su elevada porosidad, por lo que la caracterización física es generalmente más importante que la química (*Parrish J. R., 1977*). Mediante técnicas estandarizadas se determinan el volumen de poros, distribución de tamaños de poros y el área superficial (*Parrish J. R., 1977; Browne T. E. et al., 1993*). Desde un punto de vista práctico se consideran otras propiedades como densidad, hidrofobicidad, resistencia a la abrasión, etc.

Los adsorbentes se pueden clasificar en tres grandes grupos: carbones activados, polímeros sintéticos y tamices moleculares. Los principales adsorbentes de uso general se enumeran a continuación:

- **Arcillas naturales** (galactita) y **arcillas activadas** por tratamiento químico. Se utilizan en la decoloración, neutralización y secado de algunos productos del petróleo.
- **Bauxita**, utilizada en el secado de gases
- **Alúmina activada**. Su gran afinidad por el agua permite una importante aplicación industrial en el secado de gases y líquidos y en la eliminación de HCl del hidrógeno.
- **Silica gel**. Es una sílice amorfa sintética que como la alúmina activada se emplea en el secado de gases, refrigerantes, disolventes orgánicos, etc.

- **Zeolitas.** Son aluminosilicatos cristalinos aplicables sobre todo a la separación de gases.
- **Resinas sintéticas.** Comienzan a ser utilizadas a escala industrial. Se emplean en la purificación de agua, incluyendo la eliminación de fenol, cetonas, alcoholes, antibióticos etc. En la recuperación y purificación de esteroides y aminoácidos, en la separación de ácidos grasos de agua y tolueno, etc.
- **Carbones activos.** El hecho de poseer una superficie no polar o débilmente polar como resultado de grupos funcionales superficiales con oxígeno e impurezas inorgánicas, le confiere al carbón activo ventajas frente a otros adsorbentes. Se utilizan en la separación de líquidos miscibles y sólidos disueltos en líquidos, particularmente a bajas concentraciones.

El proceso de adsorción se basa en la separación preferente de uno o más componentes de una disolución fluida sobre la superficie de los sólidos adsorbentes. Esta propiedad es el resultado de fuerzas atractivas en la superficie del sólido de mayor magnitud que la energía cinética de las moléculas de soluto (adsorbato) en la fase fluida. La adsorción ocurre en la interfase sólido - fluido. El material adsorbido puede formar una capa sobre la superficie del adsorbente de una o varias moléculas de espesor (*Gusler G. M., 1993; Treybal R. E., 1980; Coulson J. M. et al., 1988; McCabe W. L. et al., 1992*). Los adsorbentes con carácter poroso, como las resinas sintéticas, producen adsorciones más complejas y no únicamente superficiales sino también las de llenado de los poros con la fase fluida (*Gusler G. M. et al., 1993*).

Según la naturaleza de la interacción entre ambas fases se puede distinguir entre adsorción física y adsorción química (quimisorción). En la adsorción física las moléculas de adsorbato se fijan físicamente a las moléculas de adsorbente debido a diferencias de energía y/o a fuerzas atractivas eléctricas débiles de tipo Van der Waals. Este tipo de adsorción se caracteriza por la formación de capas moleculares superpuestas, siendo el número de capas proporcional a la concentración de soluto en la fase líquida (*Camporro A., 1991*). Por lo general suelen ser procesos muy rápidos, excepto cuando el adsorbente presenta poros muy pequeños.

En la adsorción química o específica se produce una verdadera reacción o enlace químico entre las moléculas de adsorbente y adsorbato (*Grant M. T. et al., 1990*). Al contrario de lo que ocurre con la adsorción física, la quimisorción es específica, teniendo lugar solamente en determinadas zonas que se denominan centros activos formándose, en consecuencia, una única capa de moléculas adsorbidas. Los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los de reacción química. En la práctica existen muchos casos de adsorción intermedia que no pueden ser incluidos en ninguno de los dos tipos anteriores (*Ruthven D. M., 1984*). Las fuerzas que mantienen las moléculas de adsorbato unidas a la superficie del adsorbente pueden evaluarse cualitativamente aunque resultan muy difíciles de cuantificar. En las fuerzas de adsorción físicas se incluyen las de tipo electrostático, que existen solamente en superficies polares (sólidos adsorbentes polares), y las de dispersión que se producen entre cualquier tipo de átomos o moléculas y son denominadas así por analogía con la dispersión óptica. Estas fuerzas surgen de la rápida fluctuación de la densidad electrónica en cada átomo que induce un momento eléctrico en los átomos vecinos y crea una atracción entre ellos. La energía potencial;  $E(r)$ , entre dos átomos separados una distancia  $r$ , fue definida por London como:

$$E(r) = -C r^{-6} \quad (5.2)$$

donde C es una constante de dispersión asociada con las interacciones dipolo-dipolo. El signo negativo implica atracción. A medida que los átomos se acercan toman entidad las fuerzas de repulsión, que impiden que los átomos se solapen, manteniéndolos a una distancia mínima. El potencial de repulsión a corta distancia se define según la siguiente expresión:

$$E(r) = B r^{-12} \quad (5.3)$$

donde B es una constante empírica. La energía potencial neta es la suma de ambas expresiones. (Yang R. T., 1987).

La adsorción puede ser reversible si las fuerzas atractivas entre el adsorbato y el adsorbente son débiles, como ocurre en el caso de la adsorción física. Esta propiedad puede ser muy importante en la práctica, ya que permite la recuperación del soluto y la purificación y reutilización del adsorbente. La quimisorción, sin embargo, en muchos casos es irreversible (Cheremisnoff P. N. et al., 1978; Hasanain M. A. et al., 1981).

Entre los factores que influyen en la adsorción se incluyen:

- **Las características físicas y químicas del adsorbente:** superficie específica, tamaño de poro, distribución de tamaños de poro, tamaño de las partículas, distribución de tamaños de partícula, composición química, etc. Todos estos factores físicos y químicos del adsorbente pueden influir drásticamente en la velocidad y capacidad de adsorción.
- **Las características físicas y químicas del adsorbato:** tamaño molecular, polaridad, solubilidad, composición química, etc.

Por lo general, el aumento del tamaño molecular disminuye la posibilidad de acceso del adsorbato al interior de la estructura porosa del adsorbente disminuyendo el grado de adsorción.

Los estereoisómeros no muestran regla fija en cuanto a su diferente capacidad de adsorción, mientras que los isómeros ópticos presentan idénticas características. Los compuestos anfóteros que tienen la capacidad de actuar como ácido o bases presentan con resinas apolares una adsorción máxima en el punto isoeléctrico o cuando su carga neta es cero, esto concuerda con la adsorción máxima de las especies neutras.

La solubilidad del soluto en el disolvente es un factor determinante del grado de adsorción y generalmente se puede considerar inversamente proporcional a la solubilidad del adsorbato en el adsorbente. Por lo tanto cuanto mayor sea la solubilidad del soluto en el disolvente menor es el grado de adsorción.

- **La concentración del adsorbato en la fase fluida e interacción con otros componentes.**

La interacción entre solutos presentes en la fase fluida pueden aumentar la adsorción, actuar como especies relativamente independientes o interferirse mutuamente. Generalmente, los diferentes adsorbatos compiten por los mismos lugares de la superficie, por lo que el grado de adsorción de un soluto disminuye en presencia de otros. Sin embargo, es necesario el estudio de cada sistema en concreto, ya que a veces se aumenta la adsorción de un soluto en presencia de otros.

- **La naturaleza y características del disolvente:** naturaleza química, tensión superficial, pH, temperatura, etc.

Generalmente los procesos de adsorción suelen ser exotérmicos, por lo que el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura.

- **El tiempo de residencia** del sistema.

El rendimiento de adsorción en una aplicación dada depende de cuatro factores principales:

- La capacidad máxima de adsorción del soluto por el adsorbente.
- El equilibrio entre fases.
- La velocidad efectiva de adsorción.
- El tipo de proceso elegido.

### 5.1.2. Características de las resinas Amberlita del tipo XAD

Son polímeros sintéticos macroporosos. Su empleo como materiales adsorbentes, aunque es más reducido que el de los carbones activos, es cada vez mayor a escala industrial. Las resinas Amberlita se utilizan como adsorbentes para la recuperación de ácidos carboxílicos de disoluciones acuosas diluidas, presentando una disminución de la capacidad de adsorción con el aumento de la hidrofiliadad del ácido, por ejemplo el ácido cítrico es adsorbido únicamente a altas concentraciones (*Juang R. S. et al., 1995 a*). La Amberlita del tipo XAD-4 se emplea en procesos de depuración de aguas (*Gusler G. M. et al., 1993; Hasanain M. A. et al., 1981*). Están formadas por una matriz polimérica aromática o alifática, diferenciándose de las resinas de intercambio iónico por la ausencia de grupos funcionales iónicos. La preparación de éstas resinas se realiza mediante polimerización de un monómero en suspensión y un agente reticulante en presencia de un disolvente y determinados catalizadores de la reacción. Se consiguen así partículas bastante homogéneas, con una elevada área superficial. Las características superficiales y la distribución de tamaños de poro son controlables durante el proceso de fabricación (*Maity N. et al., 1991*). Por lo tanto, cada partícula de adsorbente polimérico está formada por un conjunto de microsferas (idealmente esféricas) que pueden ser porosas o no porosas según el tipo de resina y entre las microsferas aparecen unos macroporos intracrystalinos tal como se indica en la Fig. 52.

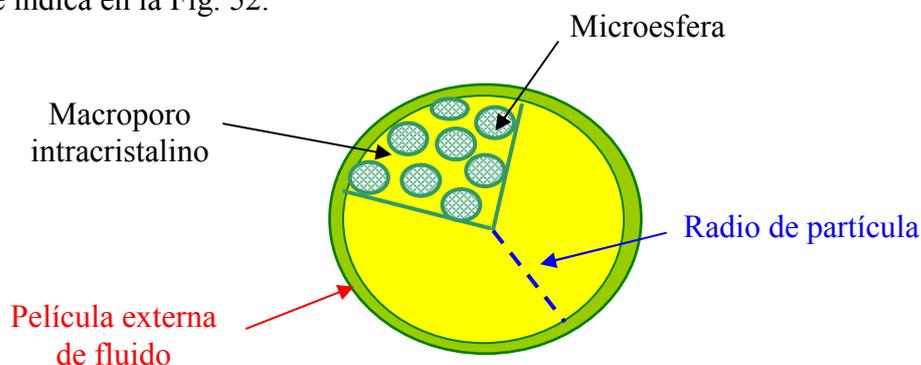


Fig. 52: Esquema de una partícula de Amberlita XAD.

Así, el microporo de la microesfera y el macroporo de la partícula ofrecen resistencias específicas a la transferencia de materia. Estas resistencias pueden variar ampliamente y su importancia relativa en el proceso de adsorción debe evaluarse en cada caso en concreto, ya que dependen del sistema disolución - adsorbato y de las condiciones de operación (*Ruthven D. M., 1984*).

Las principales características de los adsorbentes poliméricos macroporosos son:

- Facilidad de regeneración mediante disolventes apropiados, recuperables posteriormente.
- No se producen adsorciones irreversibles.
- Elevada porosidad
- Presentan una amplia variedad de polaridades, según el tipo, lo que implica una mayor selectividad en sus aplicaciones.
- Buena homogeneidad de su superficie adsorbente.
- Presentan excelentes características hidráulicas en sistemas de flujo ascendente y descendente convencionales.
- Gran estabilidad térmica, pudiendo utilizarse incluso a temperaturas de 250 °C.

Entre sus características estructurales destacan su superficie específica, que oscila entre 100 y 750 m<sup>2</sup>/g, con diámetros de poro entre 5 y 50 Å y con distribuciones de los mismos mucho más estrechas que en el caso de los carbones activos.

El principal inconveniente del empleo de adsorbentes sintéticos es su elevado precio, unas cinco veces superior que el carbón activo. Sin embargo, la clave de que puedan competir con éstos en determinadas aplicaciones reside en la facilidad de regeneración que presentan, evitándose el gran consumo energético y la pérdida de material que supone el mismo proceso con carbón activo.

Este tipo de adsorbentes son apropiados para ser utilizados como soporte de un extractante, ya que el extractante impregnado en la resina tiene gran afinidad por la matriz polimérica y puede considerarse que se comporta como si estuviera en estado líquido, siempre que no esté fijado químicamente a la resina. En esta situación, los mecanismos del proceso de separación de un soluto serán análogos a los de un proceso de extracción convencional con disolvente libre (*Cortina J. L. et al., 1994; Juang R. S. et al., 1995 d; Juang R. S. et al., 1996; Warshawsky A., 1981*)

## 5.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN: ISOTERMAS

El fenómeno de adsorción se produce como consecuencia de la transferencia de materia desde la fase fluida hacia la superficie externa del adsorbente, donde las moléculas de adsorbato se distribuyen hasta que se alcanza el estado de equilibrio, esto es, cuando no se produce más acumulación de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. La distribución del adsorbato entre ambas fases en condiciones de equilibrio representa el equilibrio de adsorción, que depende de la concentración del soluto en la fase fluida, de la concentración y naturaleza de los solutos competidores, de la naturaleza del disolvente y del adsorbente, del pH y temperatura del proceso, etc.

Es interesante destacar que cuando un adsorbente sólido se pone en contacto con una disolución que contiene el disolvente y el adsorbato tiene lugar la adsorción de ambos componentes. No es posible medir la adsorción total ya que no se puede distinguir entre la fracción ocluida en los poros y la fracción adsorbida, pero se puede determinar la adsorción relativa o aparente del soluto (*Treybal R. E., 1980*). La relación entre las concentraciones del soluto en las fases sólida y líquida, a temperatura constante, después de alcanzarse el equilibrio, se expresa mediante una ecuación que se denomina **isoterma de equilibrio** y es característica de cada sistema.

Desde el punto de vista práctico la isoterma de equilibrio se obtiene fácilmente poniendo en contacto el líquido, de concentración conocida en el soluto A, con una cantidad determinada de sólido, a temperatura constante. Transcurrido el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, se mide la concentración de soluto en el fluido,  $C_A$ , y mediante un balance de materia se calcula la cantidad retenida por el sólido,  $q$ , expresada como cantidad de soluto A adsorbido por unidad de peso de adsorbente. La isoterma queda definida por la representación gráfica o analítica de los puntos obtenidos, tales como  $(C_{A1}, q_1)$ .

La isoterma de equilibrio, para adsorciones físicas debidas únicamente a la matriz sólida del adsorbente, se puede definir por la siguiente ecuación matemática general:

$$q = f(C_A) \quad (5.4)$$

La Ec. (5.4) relaciona la concentración de soluto en el sólido y en el fluido en el equilibrio, mediante una función,  $f$ , más o menos compleja. Hay diversas clasificaciones de las isotermas de equilibrio atendiendo a la forma del tramo inicial y del tramo final de las curvas. Sin embargo, desde un punto de vista práctico la clasificación se simplifica dividiéndose las isotermas de equilibrio en los cinco tipos siguientes que se representan en la Fig. 53 (*Treybal R. E., 1980; McCabe W. L. et al., 1992; Coulson J. M. et al., 1988; Ruthven D. M., 1984*).

- **Isoterma de equilibrio lineal.** Se caracteriza por presentar una relación constante entre la concentración en la fase adsorbida y líquida, hasta alcanzar un máximo a partir del cual se transforma en una línea horizontal. Las condiciones que favorecen este tipo de isotermas son un adsorbente poroso, con moléculas deformables y zonas con diferente grado de cristalización, y un adsorbato con mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente y que difunde más rápidamente hacia el interior del sólido que dicho disolvente. La linealidad indica que el número de centros activos de la superficie permanece constante, es decir, se crean centros a medida que se adsorbe soluto. Se debe de cumplir que la derivada segunda de la función  $f(C_A)$ , definida en la Ec. (5.4), sea nula.

- **Isoterma de equilibrio favorable.** El adsorbente presenta una elevada capacidad de adsorción incluso a bajas concentraciones de soluto en la fase líquida. La curva es convexa hacia arriba como se muestra en la Fig. 53. Su forma indica que la adsorción se dificulta al aumentar la concentración de soluto en la fase líquida como consecuencia de la disminución de centros activos disponibles en la superficie del sólido. Esto implica una orientación horizontal de las moléculas adsorbidas, o bien, una competencia pequeña con el disolvente. Se debe de cumplir que la derivada segunda de la función  $f(C_A)$ , definida en la Ec. (5.4), sea menor de cero.
- **Isoterma de equilibrio desfavorable.** El adsorbente presenta una pequeña capacidad de adsorción a bajas concentraciones de soluto en la fase líquida. La curva es cóncava hacia arriba como se muestra en la Fig. 53. Su forma indica que la adsorción se facilita a medida que aumenta la concentración de soluto en la fase líquida. Se debe de cumplir que la derivada segunda de la función  $f(C_A)$ , definida en la Ec. (5.4), sea mayor de cero.
- **Isoterma de equilibrio con punto de inflexión.** El adsorbente presenta dos zona de adsorción bien diferenciadas. La curva es convexa hasta que se alcanza una determinada concentración de soluto en la fase líquida a partir de la cual la curva se transforma en cóncava como se muestra en la Fig. 53. El adsorbente presenta un comportamiento similar al de la isoterma favorable hasta el punto de inflexión y superado este el comportamiento es similar al de la isoterma desfavorable.
- **Isoterma de equilibrio irreversible.** La capacidad de adsorción no varía con la concentración. Así, en todo el intervalo de concentración en la fase fluida,  $C_A$ , la concentración en la fase sólida es igual a la capacidad máxima de adsorción del sólido expresada por  $Q_s$  ( $q = Q_s$ ).

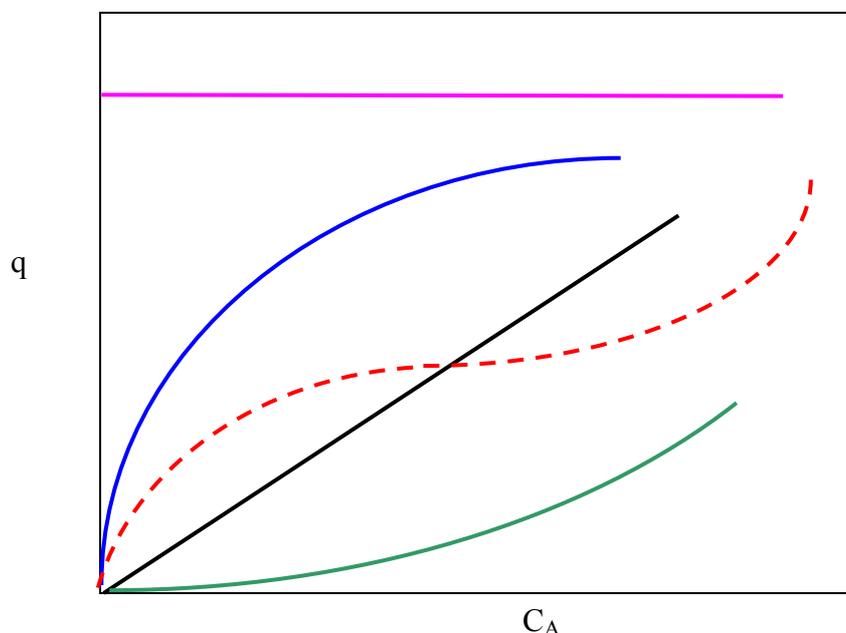


Fig. 53: Clasificación de las isothermas de equilibrio desde el punto de vista práctico: —, lineal; —, favorable; —, desfavorable; - - -, con punto de inflexión; —, irreversible.

Existen un gran número de modelos termodinámicos encaminados a representar el equilibrio de adsorción. Generalmente, estos modelos o ecuaciones desarrolladas teóricamente tales como isoterma de Langmuir, Freundlich o la isoterma de BET, se ajustan a alguno de los tipos de isotermas mostrados en la Fig. 51.

Las ecuaciones más utilizadas para ajustar las isotermas de adsorción son las siguientes (Treybal R. E., 1980; Coulson J. M. et al., 1988; McCabe W. L. et al., 1992; Perry R. H., 1984; Seidel A. et al., 1986).

**Isoterma de Langmuir.** Definida en 1918 por Langmuir para adsorción en monocapa en superficies homogéneas, supone que las moléculas adsorbidas se mantienen en lugares localizados, siendo la energía de adsorción constante y sin existir interacción entre los adsorbatos vecinos.

$$q = Q_S \frac{K C_A}{1 + K C_A} \quad (5.5)$$

donde  $q$  y  $C_A$  son las concentraciones de soluto en el equilibrio en el sólido y en la disolución respectivamente,  $Q_S$  es la capacidad máxima de adsorción del sólido y  $K$  es una constante característica del sistema y de las condiciones de equilibrio.

**Isoterma de Freundlich.** Es una ecuación empírica que tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie. Supone que la energía de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato.

$$q = k C_A^n \quad (5.6)$$

donde  $q$  y  $C_A$  son las concentraciones de soluto en el equilibrio en el sólido y en la disolución respectivamente y  $k$  y  $n$  son las constantes características del sistema y de las condiciones de equilibrio.

**Isoterma de B.E.T.** Desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller para generalizar el tratamiento de Langmuir y tener en cuenta la posibilidad de adsorción en multicapa. Se emplea principalmente en adsorción gas-sólido y es uno de los métodos más utilizados para el cálculo de superficies específicas de adsorbente. Su expresión matemática es la siguiente:

$$y = \frac{x (1-a) (1-a+ka)}{(1-ax) (1-ax+kax)} \quad (5.7)$$

Esta ecuación está expresada en términos de concentraciones adimensionales,

$$y = \frac{q}{q_i} \quad (5.8)$$

$$x = \frac{C_A}{C_{Ai}} \quad (5.9)$$

$$a = \frac{C_{Ai}}{C_s} \quad (5.10)$$

donde  $C_{Ai}$  es la concentración del soluto en la alimentación,  $q_i$  la concentración de la fase sólida en equilibrio con  $C_{Ai}$  y  $C_s$  la concentración máxima de soluto en el líquido (solubilidad). Esta ecuación describe también la isoterma con punto de inflexión mostrada en la Fig. 53.

El estudio del equilibrio de adsorción con resinas sintéticas macroporosas impregnadas de extractante (RIE) presenta una complejidad mayor, ya que combina la extracción reactiva del soluto debida al extractante con la adsorción física debida a la matriz polimérica sólida.

Los modelos del equilibrio de adsorción con RIE son específicos de cada sistema ensayado y dependen de la concentración del soluto en la fase fluida, de la concentración y naturaleza de los solutos competidores, de la naturaleza del disolvente y del adsorbente, del pH y temperatura del proceso y, muy especialmente, del tipo y concentración de extractante impregnado en el adsorbente.

Así, para poder obtener el modelo de la isoterma de equilibrio de adsorción con RIE resulta necesario un estudio preliminar del proceso de adsorción del soluto con el adsorbente sin impregnar y de la extracción reactiva con el extractante libre, además de la determinación de los mecanismos y modelos de ambos procesos.

En muchos casos la adsorción física debida a la matriz polimérica resulta despreciable frente a la reacción química con el extractante, simplificándose el modelo de equilibrio y resultando el mecanismo de adsorción en la RIE análogo al de extracción reactiva con disolventes (Juang R. S. et al., 1995 a; Juang R. S. et al., 1992 a; Akita S. et al., 1992; Akita S. et al., 1990; Akita S. et al., 1993 a; Villaescusa I. et al., 1996).

### 5.3. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

En el caso de adsorbentes porosos la velocidad efectiva de adsorción está determinada por el mecanismo de transporte que actúa en varias etapas *consecutivas* (Perry R. H., 1984; Ruthven, D. M., 1984):

1. Transferencia de materia desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente (difusión de película).
2. Transferencia de materia por el interior de las partículas de adsorbente (difusión intrapartícula).
3. La etapa de adsorción propiamente dicha.

Debido a la naturaleza porosa del adsorbente, el transporte hacia el interior de las partículas (intrapartícula) es tratado generalmente como un proceso de difusión en el poro y en la superficie del mismo (Do D. D. et al., 1987; Do D. D. et al., 1991; Komiyama H. et al., 1974 a-b; Liapis A. I. et al., 1977; Ma Z. et al., 1996; Robinson S. M. et al., 1994; Ruthven D. M., 1984; Yoshida H. et al., 1985; 1984; Yoshida H. et al., 1994; Yang S. A. et al., 1999):

**Difusión de poro.** Difusión a través del fluido que llena los poros de las partículas.

**Difusión en la superficie.** Migración de las moléculas previamente adsorbidas, a lo largo de las paredes del poro sin producirse una desorción completa.

La diferencia esencial entre las etapas de difusión de poro y difusión superficial es que están separadas por la etapa de adsorción propiamente dicha y por tanto ocurren en fases diferentes.

En el caso de adsorción física, la velocidad de la etapa de adsorción propiamente dicha es muy rápida comparada con la del proceso de transporte, siendo ésta la etapa que controla la transferencia de materia. Las ecuaciones que se definen a continuación son aplicables al caso de la adsorción de un único soluto y a partículas esféricas de adsorbente de tamaño uniforme.

La contribución de la etapa de transferencia de materia desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente depende del tipo de equipo seleccionado y de las condiciones de proceso.

Si la transferencia de materia externa es una de las etapas controlantes del proceso, se define una ecuación de velocidad caracterizada por un coeficiente global de transferencia de materia,  $k_f$ , que depende de las características del sistema:

$$N_A = k_f \left( C_A - C_A^* \right) \quad (5.11)$$

Siendo  $N_A$  la densidad de flujo de adsorbato A desde el seno de la disolución a la superficie del sólido a través de la capa límite de fluido que rodea las partículas,  $C_A$  la concentración de adsorbato en el seno de la disolución y  $C_A^*$  la concentración de adsorbato en la disolución en equilibrio con el sólido.

Las densidades de flujo de adsorbato debidas a la difusión de poro y a la difusión superficial,  $J_{Ap}$  y  $J_{As}$ , se caracterizan por los coeficientes de difusión  $D_p$  y  $D_s$ .

Considerando a las partículas como esferas porosas, las densidades de flujo difusivo en el poro y en la superficie del poro en coordenadas esféricas quedan expresadas, para disoluciones diluídas mediante la primera ley de Fick: (*Barrer R. M., 1987; Do D. D: et al., 1991*):

$$J_{Ap} = -\epsilon_p D_p \frac{dC_{Ap}}{dr} \quad (5.12)$$

$$J_{As} = -(1 - \epsilon_p) D_s \frac{dq_A}{dr} \quad (5.13)$$

donde  $C_{Ap}$  y  $q_A$  son las concentraciones del adsorbato A en la fase líquida que rellena los poros y en la superficie de los poros, respectivamente,  $\epsilon_p$  es la porosidad de la partícula y  $r$  es la coordenada radial.

Los valores de los coeficientes de difusión son diferentes a los observados en difusión molecular libre, debido al menor volumen de los poros y a la tortuosidad de los mismos. (*Ruthven D. M., 1984, Camporro A., 1991*)

Para describir el proceso de adsorción de un sistema dado se suponen una o varias de las etapas descritas como controlantes de la velocidad. Se pueden hacer múltiples

combinaciones de los mecanismos básicos de transporte, de modo que a cada una le corresponde un modelo. El desarrollo matemático de estos modelos considera balances de materia, relaciones de equilibrio, ecuaciones cinéticas y condiciones límite. (Do D. D. et al., 1987; Do D. D. et al., 1991; Komiyama H. et al., 1974 a-b; Liapis A. I. et al., 1977; Ma Z. et al., 1996; Robinson S. M. et al., 1994; Ruthven D. M., 1984; Yoshida H. et al., 1984; Yoshida H. et al., 1985; Yoshida H. et al., 1994; Yang S. A. et al., 1999)

Los modelos más utilizados aplicados a partículas esféricas de adsorbentes parten de las siguientes suposiciones: la velocidad neta de adsorción en la superficie externa es más rápida que los procesos de difusión en el poro y en la superficie, se alcanza el equilibrio local de forma instantánea de tal forma que las concentraciones de adsorbato en el líquido que llena los poros y la adsorbida en la superficie de los mismos están relacionadas por la isoterma de equilibrio  $q_A = f(C_A)$ , y la concentración de adsorbato en el adsorbente es función de la coordenada radial y del tiempo (Do D. D. et al., 1987; Do D. D. et al., 1991; Komiyama H. et al., 1974 a-b; Liapis A. I. et al., 1977; Ma Z. et al., 1996; Robinson S. M. et al., 1994; Ruthven D. M., 1984; Yoshida H. et al., 1985; Yoshida H. et al., 1994; Yang S. A. et al., 1999).

**Modelo homogéneo.** La fase sólida se considera un medio homogéneo e isotrópico. Las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie externa de la partícula y difunden hacia el interior de la misma. Se supone que la acumulación de adsorbato en el líquido que llena los poros es despreciable comparado con la cantidad que se encuentra adsorbida. No tiene en cuenta la estructura de la partícula. El balance de materia al soluto en estado no estacionario aplicado a la macropartícula esférica conduce a la ley de Fick expresada en coordenadas esféricas mediante la siguiente ecuación (Costa C. et al., 1985 a):

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_e \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (5.14)$$

Si la difusividad es constante la Ec. (5.14) se transforma en la siguiente expresión:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (5.15)$$

donde  $D_e$  es la difusividad efectiva del soluto A dentro de la partícula,  $r$  es la posición radial en la partícula,  $t$  el tiempo y  $q_A$  la concentración de soluto en la fase resina a tiempo  $t$ .

Considerando las siguientes condiciones límites e inicial:

i) La partícula está inicialmente libre de adsorbato:

$$q_A = 0 \quad t = 0 \quad (5.16)$$

ii) En el centro de la partícula:

$$\frac{\partial q_A}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (5.17)$$

iii) En la superficie de la partícula:

$$q_A = f(C_A) \quad r = a \quad (5.18)$$

donde  $C_A$  es la concentración de soluto en el seno de la fase fluida en equilibrio con  $q_A$  en función del tiempo y 'a' es el radio de la partícula de adsorbente. Esta condición límite supone despreciable la resistencia a la transferencia de materia en la película líquida externa.

La función  $f(C_A)$  debe ser conocida en cada caso con el estudio previo del equilibrio de adsorción.

Resolviendo conjuntamente las Ecs. (5.15)-(5.18) se obtiene el valor del coeficiente de difusión efectiva  $D_e$ .

Los modelos que se indican a continuación se aplican a partículas porosas, ya que consideran independientemente la fase fluida que llena los poros y la adsorbida en la superficie de los mismos.

Al realizar los balances de materia en estado no estacionario a una especie, asumiendo que las partículas de adsorbente son esféricas, de tamaño, densidad y porosidad uniforme, que la difusividad de poro y superficial son independientes del pH del medio acuoso y considerando despreciable la convección dentro de la partícula y equilibrio instantáneo entre el soluto adsorbido en la fase sólida y la fase líquida que llena los poros de la partícula, se obtienen las siguientes expresiones, para los diferentes modelos, que se muestran a continuación (Yang S. A. et al., 1999).

**Modelo de difusión en los poros.** El balance de materia al soluto, considerando la difusión en el poro como etapa controlante del transporte de materia, proporciona la siguiente ecuación en coordenadas esféricas (Costa C. et al., 1985 a; Komiyama H. et al., 1974 a; Liapis A. I. et al., 1977; Yang S. A. et al., 1999):

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} + (1 - \epsilon_p) \frac{\partial q_A}{\partial t} = \epsilon_p D_p \left( \frac{\partial^2 C_{Ap}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \right) \quad (5.19)$$

Donde  $D_p$  es el coeficiente de difusión del soluto en el poro,  $\epsilon_p$  la porosidad de la partícula de adsorbente,  $q_A$  es la concentración de adsorbato adsorbida en el sólido y  $C_{Ap}$  la concentración de adsorbato en el fluido que llena los poros.

Considerando las siguientes condiciones límites e inicial:

i) La partícula está inicialmente libre de adsorbato:

$$C_{Ap} = q_A = 0 \quad t = 0 \quad (5.20)$$

ii) En el centro de la partícula:

$$\frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (5.21)$$

iii) En la superficie de la partícula:

$$\frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} = \frac{k_f}{\epsilon_p D_p} \left( C_{Ab} - C_{Ap} \right) \quad r = a \quad (5.22)$$

donde  $C_{Ab}$  y  $C_{Ap}$  son las concentraciones de soluto en el seno de la fase fluida y en la fase fluida que llena los poros respectivamente, ambas función del tiempo, “a” es el radio de la partícula de adsorbente y  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida externa.

Una excepción a esta última situación límite la representa el caso de no control en la película líquida, por lo que la concentración en el poro en la superficie de la partícula ( $r=a$ ) es igual a la del seno de la disolución.

La condición de equilibrio instantáneo en el interior de la partícula entre la concentración de soluto adsorbido en la superficie de los poros ( $q_A$ ) y la concentración de soluto en el líquido que rellena los poros ( $C_{Ap}$ ) conduce a la interrelación de ambas a través de la ecuación de la isoterma local de equilibrio:

$$q_A = f(C_{Ap}) \quad (5.23)$$

donde la función  $f(C_{Ap})$  debe ser conocida en cada caso con el estudio previo del equilibrio de adsorción.

La resolución conjunta de las Ecs. (5.19) y (5.23) conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_p}{1 + \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \frac{dq}{dC_p}} \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (5.24)$$

donde  $\frac{dq}{dC_p}$  es el gradiente de la isoterma de equilibrio que será constante sólo en el caso de tratarse de una isoterma lineal.

Resolviendo conjuntamente la Ec. (5.24) con las condiciones límites e inicial (5.20)-(5.22) se obtiene el valor del coeficiente de difusión en el poro,  $D_p$ .

**Modelo de difusión superficial.** En este caso la etapa controlante de la transferencia de materia es la velocidad de difusión en la superficie de los poros. El balance de materia se representa mediante la siguiente ecuación (*Komiyama H. et al., 1974 b; Liapis A. I. et al., 1977; Yang S. A. et al., 1999*):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_A}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (5.25)$$

siendo  $D_s$  el coeficiente de difusión del soluto A en fase sólida. Esta ecuación es equivalente a la descrita en el caso de modelo homogéneo considerando que la concentración de adsorbato en fase líquida es despreciable respecto a la concentración de soluto adsorbido.

Considerando las siguientes condiciones limites e inicial:

ii) La partícula está inicialmente libre de adsorbato:

$$C_{Ap} = q_A = 0 \quad t = 0 \quad (5.26)$$

ii) En el centro de la partícula:

$$\frac{\partial q_A}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (5.27)$$

iii) En la superficie de la partícula:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{k_f}{(1 - \varepsilon_p) D_s} \left( C_{Ab} - C_{Ap} \right) \quad r = a \quad (5.28)$$

la resolución conjunta de la Ec. (5.25) y la condición de equilibrio Ec. (5.23) conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{D_s}{1 + \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \frac{dC_{Ap}}{dq}} \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (5.29)$$

Resolviendo conjuntamente las Ecs. (5.26)-(5.29) se obtiene el valor del coeficiente de difusión en la superficie,  $D_s$ .

**Modelo de difusión en paralelo.** Considera que tanto la difusión en el poro como en la superficie son controlantes del proceso de difusión y ambos flujos difusionales suceden en paralelo. El balance de materia en estado no estacionario conduce a la siguiente ecuación (Costa C. et al., 1985 a; Do D. D. et al., 1987; Do D. D. et al., 1991; Liapis A. I. et al., 1977; Ma Z. et al., 1996; Robinson S. M. et al., 1994; Ruthven D. M., 1984; Yoshida H. et al., 1985; Yoshida H. et al., 1984; Yoshida H. et al., 1994; Yang S. A. et al., 1999):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_A}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left( \frac{\partial^2 C_{Ap}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon_p) D_s \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (5.30)$$

que debe integrarse considerando las siguientes condiciones limites e inicial:

i) La partícula está inicialmente libre de adsorbato:

$$C_{Ap} = q_A = 0 \quad t = 0 \quad (5.31)$$

ii) En el centro de la partícula:

$$\frac{\partial q_A}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (5.32)$$

iii) En la superficie de la partícula:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{k_f}{(1 - \varepsilon_p) D_s} (C_{Ab} - C_{Ap}) \quad r = a \quad (5.33)$$

$$\frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} = \frac{k_f}{\varepsilon_p D_p} (C_{Ab} - C_{Ap}) \quad r = a \quad (5.34)$$

En este caso y debido a las dificultades que presenta el acoplamiento de los procesos en paralelo no es posible determinar independientemente la difusión en el poro y en la superficie con la resolución conjunta de las Ecs (5.30)-(5.34), por lo tanto se recurre al cálculo de unas difusividades efectivas de poro y de *superficie* (Yang S. A. et al., 1999; Ma Z. et al., 1996; Yoshida H. et al., 1994). Las difusividades efectivas en el poro y en la superficie se definen a través de las siguientes expresiones:

$$D_{pe} = D_p + D_s \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \frac{dq_A}{dC_{Ap}} \quad (5.35)$$

$$D_{se} = D_s + D_p \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \frac{dC_{Ap}}{dq_A} \quad (5.36)$$

donde  $dq_A/dC_{Ap}$  es el gradiente en cada punto de la isoterma de equilibrio del sistema de adsorción.

Como se observa en las Ecs. (5.35) y (5.36) estas difusividades efectivas surgen como resultado de la agrupación de parámetros. Así, si en la Ec. (5.30) la difusión en la superficie se agrupa dentro de la difusión en el poro se obtiene una expresión que es función de la difusión efectiva de poro, en cambio si la difusividad en el poro se agrupa dentro de la difusión en la superficie se obtiene una expresión que es función de la difusión efectiva en la superficie. Ambas expresiones se muestran en las Ecs. (5.37) y (5.38).

$$\frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} = D_{e1} \left( \frac{\partial^2 C_{Ap}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \right) ; D_{e1} = \frac{D_{pe}}{1 + \frac{1-\epsilon_p}{\epsilon_p} \frac{dq_A}{dC_{Ap}}} \quad (5.37)$$

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{e2} \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) ; D_{e2} = \frac{D_{se}}{1 + \frac{\epsilon_p}{1-\epsilon_p} \frac{dC_{Ap}}{dq_A}} \quad (5.38)$$

donde  $D_{e1}$  y  $D_{e2}$  son las difusividad efectivas del proceso global de difusión.

**Modelo de difusión en serie o de bipozos.** Considera la partícula de adsorbente macroporosa formada por esferas microporosas uniformes. Se considera un coeficiente de difusión superficial en los microporos,  $D_m$  además de los coeficientes de difusión en el macroporo ( $D_p$ ) y en la superficie ( $D_s$ ) (Robinson S. M. et al., 1994).

**Modelo de difusión de partícula dual.** Se suponen dos zonas diferenciadas de microporos en las partículas adsorbentes. La adsorción en las dos regiones es caracterizada por isothermas distintas. Se definen coeficientes de difusión superficial en ambas zonas,  $D_{s1}$  y  $D_{s2}$  (Camporro A., 1991).

En general, la bibliografía existente conduce a la siguiente combinación de etapas implicadas en el proceso de adsorción mostradas en la tabla 36.

Tabla 36 Combinación de las etapas implicadas en el proceso de adsorción.

TRANSFERENCIA EXTERNA	Sin resistencia Con resistencia
MODELOS DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA	homogéneo ( $D_e$ ) difusión de poro ( $D_p$ ) difusión superficial ( $D_s$ ) difusión en paralelo ( $D_p, D_s$ ) difusión en serie ( $D_p, D_s, D_m$ ) difusión partícula dual ( $D_{s1}, D_{s2}$ )
COEFICIENTES DE DIFUSIÓN	Constantes Efectivos
ISOTHERMAS DE EQUILIBRIO	Lineal No lineal

### 5.4. ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

La velocidad de adsorción en un lecho fijo cuando una corriente de fluido lo atraviesa con una determinada velocidad, es función de la caída de presión del lecho y del tiempo de residencia necesario para que se produzca la saturación del lecho.

La adsorción en lecho fijo responde a una curva típica de adsorción dinámica en la que se representa la concentración del adsorbato en fase fluida frente a la concentración en el adsorbente, que es función del tiempo y se representa en la Fig. 54

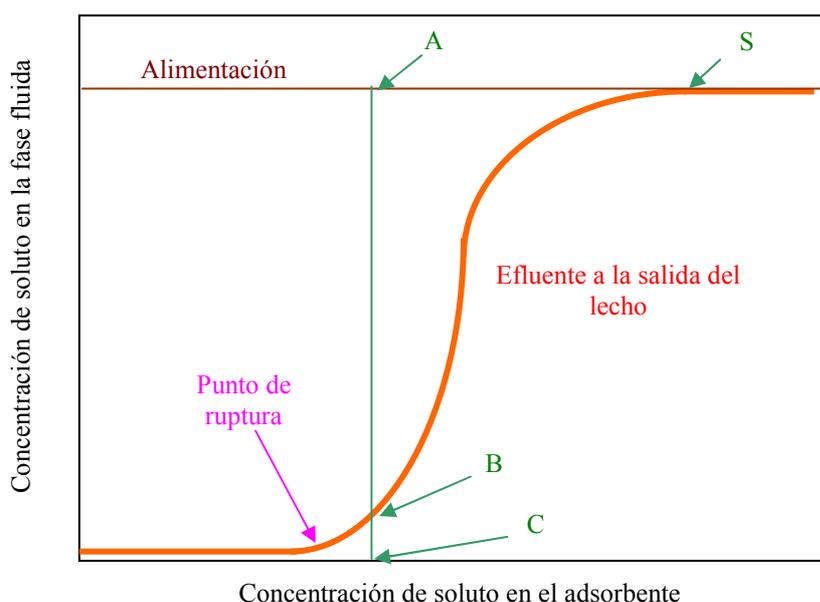


Fig. 54: Curva de adsorción dinámica en lecho fijo.

Al principio, el adsorbato es extraído totalmente a lo largo de una longitud finita de columna de adsorbente (inicialmente libre de soluto) llamada zona de adsorción o de transferencia de materia, donde la concentración de adsorbato en fase fluida disminuye notablemente obteniéndose un efluente prácticamente libre de soluto. Posteriormente, cuando se llega a una determinada concentración en el adsorbente, la concentración de adsorbato en el efluente comienza a aumentar, alcanzándose el llamado **punto de ruptura**. A partir de este instante la concentración de soluto en el efluente aumenta con rapidez hasta que alcanza una concentración muy próxima a la de la alimentación, esta zona corresponde a la curva de inflexión. Por último la concentración de adsorbato iguala a la existente en la corriente de entrada (punto S) alcanzándose la **saturación del lecho** ya que se supone que el lecho está en equilibrio con la disolución de alimentación (Treybal R. E., 1980).

Además del estudio de la cantidad de soluto retenido (concentración en el adsorbente) hay que tener en cuenta la eficacia del lecho que se expresa como la relación AB/AC (Fig. 54) y representa en cada punto de la curva la relación entre la cantidad retenida y la de la corriente de alimentación. Hasta el punto de ruptura, la eficacia es del 100% superado este la eficacia disminuye hasta hacerse cero en el punto S, debido a que en S prácticamente todo el lecho está en equilibrio con la corriente de alimentación.

Generalmente, la eficacia del lecho se expresa mediante la capacidad en el punto de ruptura, que se define mediante la relación existente entre la cantidad de sustancia adsorbida hasta dicho punto y la cantidad de adsorbente utilizado.

La forma de la curva varía según el tipo de sistema adsorbente - adsorbato. Generalmente, estas curvas tienen forma de S como se muestra en la Fig. 54, pero pueden tener una gran pendiente o ser relativamente planas y, en algunos casos, considerablemente distorsionadas. Si el proceso de adsorción fuese infinitamente rápido, la zona de la curva de inflexión sería una línea vertical recta. La rapidez real y el mecanismo del proceso de adsorción, la naturaleza del equilibrio de adsorción, la velocidad del fluido, la concentración de soluto en la alimentación y la longitud del lecho adsorbedor, en particular si la concentración de soluto en la alimentación es elevada, determinan la forma de la curva (Treybal R. E., 1980).

Habitualmente, en las adsorciones en lecho fijo se suele representar la relación  $C_A/C_{A0}$  frente al tiempo, siendo  $C_{A0}$  y  $C_A$  la concentración de soluto a la entrada y a la salida del lecho respectivamente. De estas representaciones se obtiene una curva en forma de S denominada *curva de ruptura del lecho* que se muestra en la Fig. 55.

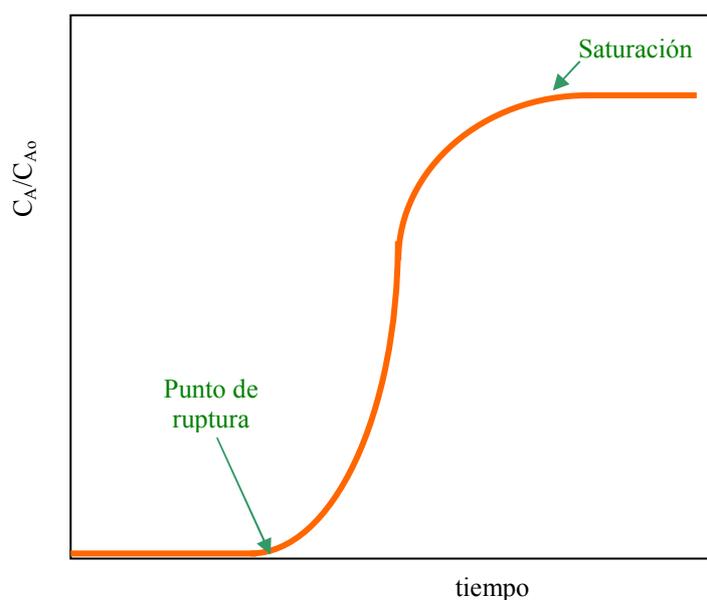


Fig. 55: Curva de ruptura en lechos fijos.

Los factores a controlar en el funcionamiento de las instalaciones de adsorción en lecho fijo son:

- **La presión.** La capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la presión total del sistema debido a que también supone un aumento de la presión parcial del adsorbato.
- **Temperatura.** A presión constante, el grado de adsorción en un proceso de adsorción física disminuye cuando aumenta la temperatura. Este aumento de temperatura se producirá si el calor generado por la adsorción no es eliminado, repercutiendo negativamente sobre la eficacia del lecho.

- **Tamaño de partícula.** Debido a que la adsorción mejora al aumentar la superficie de contacto entre adsorbente y adsorbato, interesa trabajar con tamaños de partículas pequeños ya que proporcionan altas superficies de contacto pero evitando las elevadas caídas de presión a través del lecho que proporcionarían tamaños excesivamente pequeños. Además, la forma esférica de las partículas hace posible el llenado del lecho regular y uniforme.
- **Velocidad del fluido.** Es una variable importante debido a su relación directa con el tiempo de contacto. Los valores de esta variable están comprendidos entre dos límites: el máximo que corresponde al límite de fluidización, en caso de flujo ascendente y el mínimo impuesto por la transición de flujo turbulento a laminar.

El diseño de un adsorbedor de lecho fijo se basa en el balance de materia a un elemento diferencial de volumen que debe ser integrado con las condiciones límites e iniciales establecidas en el proceso. Generalmente, se considera que:

- La fase fluida que atraviesa el lecho lleva flujo de pistón
- La operación es isotérmica
- Existe equilibrio instantáneo entre la fase fluida y la fase sólida, en cada punto del lecho
- La caída de presión es despreciable.

Matemáticamente, la expresión del balance de materia y la ecuación de equilibrio se reflejan en las siguientes ecuaciones (Ruthven D. M., 1984):

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = u \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon_L}{\epsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (5.39)$$

$$q = f(C_A) \quad (5.40)$$

siendo  $D$  el coeficiente de dispersión axial (generalmente se considera cero debido a que se asume flujo de pistón),  $z$  la posición axial en el lecho,  $u$  la velocidad intersticial,  $t$  la variable de tiempo,  $C_A$  la concentración de soluto en la fase fluida,  $q$  la concentración de soluto en la fase sólida referida a volumen de sólido y  $\epsilon$  la porosidad del lecho.

De la combinación de las Ecs. (5.39) y (5.40) se obtiene la siguiente expresión:

$$u_c = \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{u}{1 + \frac{1 - \epsilon_L}{\epsilon_L} \frac{dq}{dC_A}} \quad (5.41)$$

La Ec. (5.41) muestra la velocidad,  $u_c$ , con que se propaga la concentración  $C_A$  a través del lecho y refleja su dependencia con la pendiente puntual de la isoterma de equilibrio. Así para sistemas con isotermas de equilibrio lineales, y siempre que la velocidad intersticial ( $u$ ) permanezca constante,  $u_c$  adquiere un valor constante (Ruthven D. M., 1984).

Con las condiciones límite e iniciales, que dependen de las resistencias controlantes a la transferencia de materia, del equilibrio y de las condiciones de operación, se obtienen las distintas soluciones analíticas del modelo mostrado en la Ec. (5.39) (Ruthven D. M., 1984; Costa C. et al., 1985 b; Saunders M. S. et al., 1989; Yoshida H. et al., 1984).

Estas soluciones analíticas de diseño y predicción de las curvas de ruptura, presentan gran complejidad de cálculo, además resulta necesario un estudio preliminar de equilibrio y cinético para determinar las resistencias de transferencia controlantes de materia, así como los parámetros de equilibrio que correlacionan las concentraciones en fase acuosa y en fase resina (Costa C. et al., 1985 b; Neretnieks I. et al., 1976; Saunders M. S. et al., 1989; Yoshida H. et al., 1983). En la tabla 37 se muestra la combinación posible de etapas para la obtención de las distintas soluciones analíticas de diseño y predicción de las curvas de ruptura.

Tabla 37 Combinación de etapas para la obtención de las soluciones analíticas de diseño y predicción de las curvas de ruptura

<p>MODELO DE FLUJO</p>	<p>Sin dispersión axial <math>0 = u \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon_L}{\epsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t}</math></p> <p>Con dispersión axial <math>D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = u \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon_L}{\epsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t}</math></p>
<p>ISOTERMAS DE EQUILIBRIO</p>	<p>Lineal</p> <p>No Lineal</p>
<p>ETAPAS CONTROLANTES A LA TRANSFERENCIA DE MATERIA</p>	<p>película líquida externa (<math>k_f</math>)</p> <p>difusión intrapartícula (<math>D_e</math>)</p> <p>película líquida externa y difusión intrapartícula (<math>k_f, D_e</math>)</p> <p>película líquida externa, difusión superficial y en el poro (<math>k_f, D_p, D_s</math>)</p>

Una vez finalizada la operación de adsorción, el adsorbente se somete a la etapa de **desorción** que consiste en la reextracción de las moléculas de soluto adsorbidas y en la regeneración del sólido con objeto de recuperar su capacidad de adsorción.

A continuación se citan algunos métodos generales de regeneración de los adsorbentes clásicos:

- **Regeneración por aporte de calor.** Este método aprovecha la característica de que la capacidad de adsorción del adsorbente disminuye al aumentar la temperatura. Así, sometiendo al adsorbente a una temperatura suficientemente elevada, se produce la desorción de las moléculas adsorbidas, que pueden eliminarse pasando una corriente de gas.
- **Regeneración por variación de presión.** El método se basa en la disminución de la capacidad de adsorción mediante la disminución de la presión, siempre que el proceso sea isotérmico. Por tanto, la regeneración del adsorbente se produce pasando un gas a través del lecho, originándose una disminución de la presión parcial del adsorbato y siendo éste arrastrado por la corriente gaseosa.

- **Regeneración por desplazamiento.** La regeneración se lleva a cabo mediante el lavado del adsorbente con un fluido que contiene moléculas de un soluto que compiten activamente con el adsorbato por los centros activos del adsorbente. Así, al pasar el fluido a través del adsorbente se producirá el desplazamiento del adsorbato por el soluto del fluido.
- **Regeneración química.** La regeneración se realiza haciendo pasar a través del lecho una disolución que contiene una sustancia regenerante que por reacción química elimina el soluto del adsorbente.

## 5.5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.5.1. Productos utilizados

Todos los productos fueron de grado reactivo y se emplearon sin purificación previa. Se utilizó agua Milli-Q para todos los ensayos.

La procedencia de cada uno de ellos, así como sus características se detallan en la siguiente relación:

- **Ácido valérico** sus características se detallan en el apartado 4.4.1. y sus propiedades físicas y químicas se recogen en la tabla 1.
- **$\alpha$ -Fenilglicina** (forma DL) sus características se detallan en el apartado 4.4.1.
- **Amberlita XAD-4** es una resina macroporosa hidrofóbica, de estructura altamente aromática, formada por un copolímero de estireno - divinilbenceno, suministrada por Merck. Es un sólido, con forma de grano tipo bolas, de color amarillo pálido, con una superficie específica de 750 – 780 m<sup>2</sup>/g, una porosidad de 0,51, un diámetro medio de poro de 5 nm, una densidad de partícula de 0,529 g/cm<sup>3</sup> (seca) y una densidad de la fase sólida de 1,08 g/cm<sup>3</sup> de fase sólida (densidad aparente). El diámetro de partícula seca es de 0,778 mm y de 0,800 mm en agua. Presenta estabilidad térmica de 1 a 120 °C y una estabilidad al pH comprendida entre 1 y 14. Antes de su utilización, para eliminar las impurezas, se lavó sucesivamente con n-hexano y acetona y se secó a vacío a 323 K (Komiyama H. et al., 1974; Juang R. S. et al., 1995 a; Juang R. S. et al., 1995 b; Mijangos F. et al., 1998).
- **n-Hexano**, empleado para la eliminación de impurezas de la resina o como diluyente en la etapa de impregnación de la resina, fue suministrado por Merck con una pureza >99%. Es un líquido incoloro, presenta una densidad de 659,33 kg/m<sup>3</sup> a 20 °C, un punto de ebullición de 69 °C, una viscosidad 0,3126 cp a 20 °C y un índice de refracción de 1,37486 a 20 °C. Posee una solubilidad en agua de 0,00123 a 25 °C y una solubilidad de agua en n-hexano de 0,0111 a 20 °C (Riddick J. A., 1986; Weast R. C., 1994-1995).
- **Tomac y tri-n-butilfosfato** son extractantes utilizados en la impregnación de la resina, sus composiciones, características y propiedades fisico-químicas se detalla en el apartado 4.4.1.

## 5.5.2. Dispositivos experimentales

### 5.5.2.1. Ensayos de equilibrio

Al objeto de poner en contacto las fases acuosa y resina, en la determinación de los datos de equilibrio, se emplearon erlenmeyers de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad. La agitación de las fases se realizó durante 12 horas con un agitador orbital (modelo INOVA 2000), con agitación suave (150 rpm), para evitar la rotura de las bolas de resina por fuerzas mecánicas. El agitador orbital dispone de un sistema de termostatación con aire que permite mantener constante la temperatura durante el proceso de extracción, con una precisión de  $\pm 0,1$  °C. Una vez alcanzado el equilibrio, la separación de las fases se realiza por filtración.

### 5.5.2.2. Ensayos cinéticos

Los experimentos cinéticos se realizaron en un tanque agitado de 0,65 litros de capacidad donde se pusieron en contacto las fases, acuosa y resina, y cuyo esquema se representa en la Fig. 56. Para mantener la temperatura constante durante el proceso cinético, el tanque va provisto de un encamisado exterior por el que circula agua procedente de un termostato. Además, el tanque está cerrado al exterior con una tapa de base esmerilada.

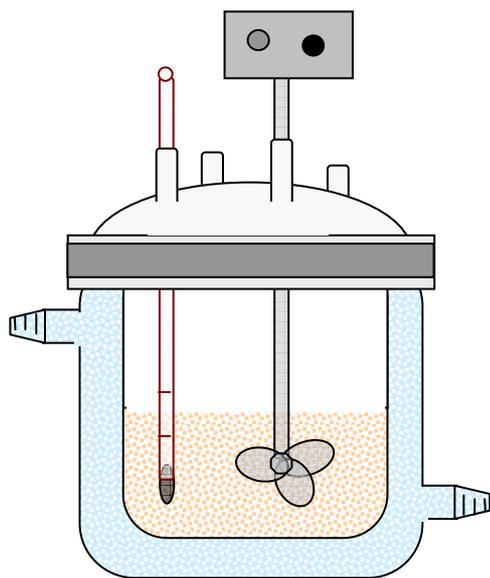


Fig. 56: Tanque utilizado en los estudios cinéticos

La agitación de las fases se realizó con un agitador de hélice unido a un motor, modelo ALC quit-S Conelec HD-250 y se realizó suavemente, al objeto de evitar la rotura de las bolas de resina y la desimpregnación de la RIE.

La temperatura del proceso se controló mediante un termómetro introducido en el tanque, con una precisión de  $\pm 0,1$  °C.

### 5.5.2.3. Operaciones en columnas de lecho fijo

En la Fig. 57 se muestra el esquema del dispositivo experimental utilizado en los ensayos en columna.

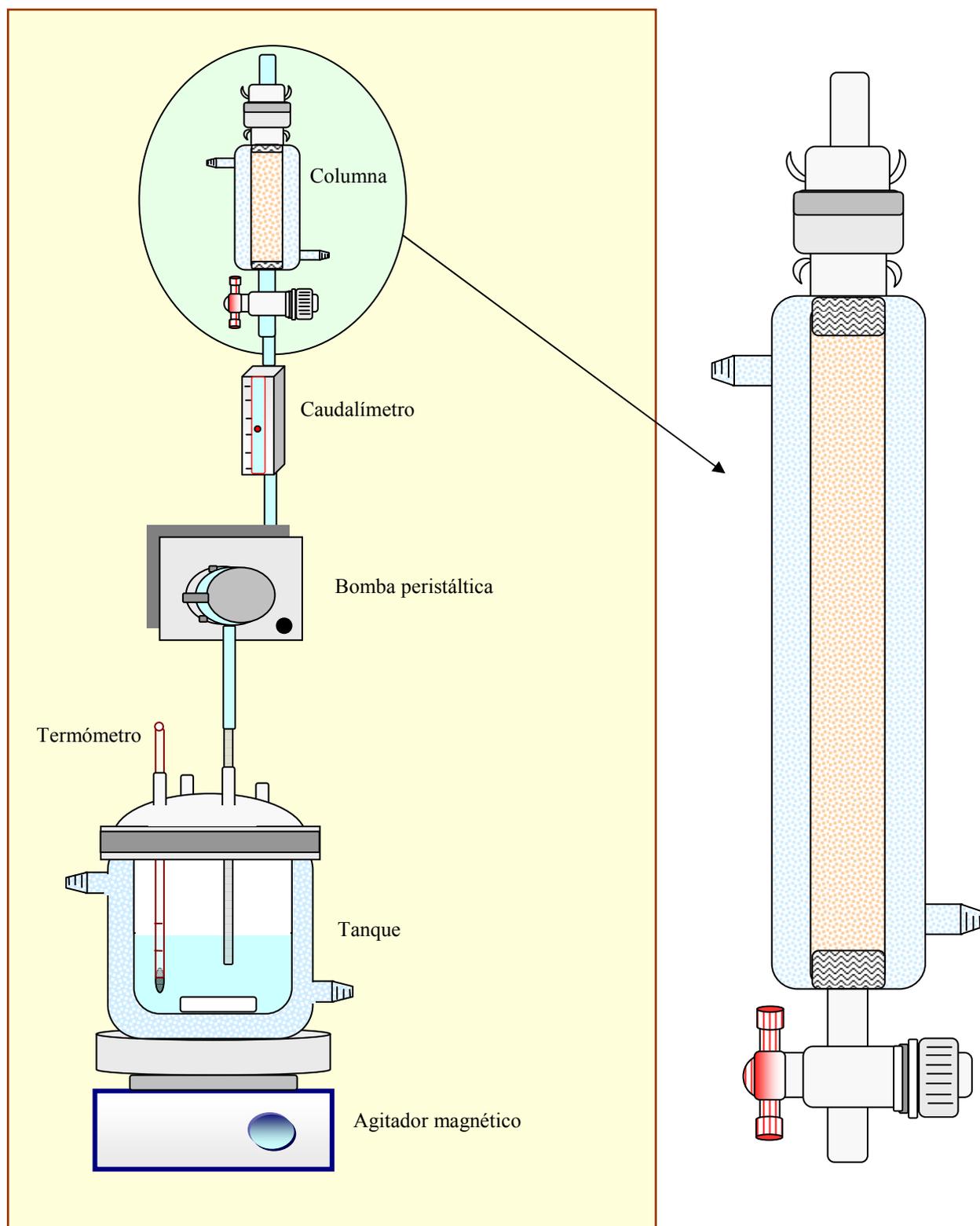


Fig. 57: Dispositivo experimental utilizado en los estudios de adsorción - desorción de ácido valérico y  $\alpha$ -fenilglicina en columna de lecho fijo.

El tanque de 0,65 litros de capacidad, va provisto de un encamisado exterior por el que circula agua procedente de un termostato que permite mantener la temperatura de la fase acuosa constante.

La fase acuosa es impulsada a la columna con una bomba peristáltica Masterflex (Cole Parmer) modelo 7521-10, de intervalo 1-100 rpm, de 220 V y 50 Hz, con selector de velocidad y posibilidad de cambio de sentido de flujo, adecuada para flujos entre 0,06 y 580 cm<sup>3</sup>/min según cabezal y diámetro de la tubería.

El cabezal peristáltico es del tipo Easy-Load para tubo de alta precisión (Cole Parmer) modelo 77201-62, de oclusión variable, con rotor de acero inoxidable, apto para tubos de diferentes diámetros (tubos de talla 15, 24, 35 y 36) que proporciona un intervalo muy amplio de caudales.

La tubería empleada en el proceso es del tipo tubo Masterflex silicona (flexible) de talla 36 y 9,7 mm diámetro interno, que resulta ser de resistencia adecuada a las características de las disoluciones que circulan por ellas.

El caudalímetro es de área variable, Cole Parmer 150 mm, modelo 3219-21. El caudalímetro se calibró con agua, en las mismas condiciones de operación que las experimentales, determinando el caudal en cada posición del caudalímetro, con la medida del tiempo de llenado de una probeta graduada. Además, en todas las experiencias en columna se comprobó regularmente de esta manera el caudal de circulación de la fase acuosa, con el fin de obtener una mayor exactitud de los datos.

La columna consiste en un tubo de vidrio de 9,8 mm de diámetro interno, 195 mm de altura con una capacidad de 15 cm<sup>3</sup> y con una placa porosa soldada en su base inferior. Va provista de un encamisado exterior por el que circula agua procedente de un termostato, para mantener la temperatura constante durante el proceso.

En la Fig. 57 se observa que la columna posee una llave de teflón en su base inferior y está cerrada superiormente con un tapón de vidrio hueco. El tapón posee una placa porosa soldada en su base, con el objeto de evitar pérdidas de sólido por la parte superior de la columna.

### 5.5.3. Procedimientos experimentales para la extracción de ácido valérico

#### 5.5.3.1. Lavado e impregnación de la resina

Antes de proceder al proceso de impregnación se realiza una primera etapa de acondicionamiento de la resina, para eliminar las impurezas, consistente en el lavado sucesivo con n-hexano y acetona. El secado de la resina se realiza a vacío a una temperatura de 50 °C en un rotavapor modelo Heidolph WB 2000 (*Juang R. S. et al., 1995 a; Juang R. S. et al., 1995 d; Mijangos F. et al., 1998*).

Posteriormente cantidades conocidas de Amberlita XAD-4, lavada y seca, se ponen en contacto con diferentes disoluciones de impregnación compuesta por tri-n-butilfosfato disuelto en n-hexano, a diferentes concentraciones, hasta que toda la fase orgánica fue completamente adsorbida por la resina. Este paso fue realizado en un horno a 60 °C durante 24 horas, hasta la completa evaporación del diluyente (Akita S. et al., 1992; Juang R. S. et al., 1995 a; Juang R. S. et al., 1995 d).

### 5.5.3.2. *Determinación de los datos de equilibrio*

Los datos de equilibrio sólido - líquido se obtuvieron mezclando 0,5 g de resina, impregnada con TBP o sin impregnar, con 50 cm<sup>3</sup> de disolución acuosa, de concentración variable en ácido valérico y pH natural (sin modificación).

Las concentraciones de extractante (TBP) en la fase resina fueron: 0, 0,8576, 1,5959 y 2,0099 mol TBP / kg RIE.

La agitación de las fases se realizó durante 12 horas con un agitador a 150 rpm, dicho agitador posee un sistema de termostatación de aire que permitió operar a una temperatura constante de 25 ± 0,1 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, las fases se separan por filtración y se determina el pH y la concentración de ácido valérico en el equilibrio.

La concentración de ácido valérico en la fase acuosa inicial y en equilibrio se analizó por el método descrito en el apartado 4.4.3.1.

### 5.5.3.3. *Determinación de los datos cinéticos*

Los datos cinéticos con resina impregnada y sin impregnar se obtuvieron a 25 ± 0,1 °C utilizando el dispositivo experimental descrito en la Fig. 56.

Se seleccionó como velocidad de agitación constante 225 rpm ya que proporcionaba una dispersión homogénea de 5 g de RIE en 0,5 l de disolución acuosa a pH natural. Se comprobó experimentalmente que la pérdida de TBP de la RIE a esta velocidad de agitación es despreciable, sin embargo, con velocidades de agitación superiores a 300 rpm, se observó una pérdida considerable de TBP.

Los experimentos cinéticos comienzan con la adición de la resina, impregnada o sin impregnar, a la fase acuosa y finalizan cuando el sistema alcanza el equilibrio. Durante todo el proceso cinético se tomaron muestras de fase acuosa a intervalos de tiempo adecuados, analizándose la concentración de ácido valérico y el pH de cada muestra.

La concentración de ácido valérico en la fase acuosa inicial y en cada muestra se analizó por el método descrito en el apartado 4.4.3.1.

Los datos cinéticos se obtuvieron con las condiciones iniciales mostradas en la tabla 38.

Tabla 38 Condiciones iniciales de los experimentos cinéticos de separación de ácido valérico con RIE a 25 °C

Experimentos	fase acuosa		fase resina
	pHi	$C_{A(w)i}$ (mol/l)	$[TBP]_{(R)i}$ (mol/l resina)
I	3,25	0,0295	1,4683
II	3,32	0,0147	1,4683
III	2,88	0,0598	1,4683
IV	3,25	0,0295	0,5880
V	3,25	0,0295	2,2884
VI	3,25	0,0295	0,0000

#### 5.5.3.4. Determinación de las curvas de ruptura en columnas de lecho fijo

Los ensayos en columna se realizaron utilizando el dispositivo experimental indicado en la Fig. 57.

Las experiencias se realizaron con flujo ascendente, impulsando la alimentación desde la base de la columna rellena con resina impregnada, mediante una bomba peristáltica de flujo constante. Todos los experimentos en columna se realizaron a  $25 \pm 0,01$  °C empleando como alimentaciones disoluciones de ácido valérico a pH natural (sin modificación). Las muestras de efluente se recogieron a intervalos de tiempo adecuados, analizándose la concentración de ácido valérico y el pH en cada muestra. Los experimentos en columna finalizaron cuando se alcanzó la saturación del lecho.

Las curvas de ruptura se obtuvieron con las condiciones iniciales y de operación mostradas en la tabla 39.

Tabla 39 Condiciones iniciales y de operación de los experimentos en columna de separación de ácido valérico con RIE a 25 °C.

Experimentos	alimentación		fase resina
	Q (cm <sup>3</sup> /s)	$C_{A(w)i}$ (mol/l)	$[TBP]_{(R)i}$ (mol/kg RIE)
I	0,2108	0,0278	0,8576
II	0,0644	0,0273	0,8576
III	0,0208	0,0273	0,8576
IV	0,0207	0,0535	0,8576
V	0,0207	0,0279	2,0099

La capacidad de saturación de los lechos de RIE se determinó a partir de la cantidad total de ácido valérico extraída hasta que la concentración del efluente alcanzó la concentración de la alimentación.

La concentración de ácido valérico en la alimentación y en cada muestra de efluente se analizó por el método descrito en el apartado 4.4.3.1.

### 5.5.3.5. *Regeneración del lecho de RIE y curvas de ruptura en ciclos sucesivos de adsorción*

La regeneración del lecho de RIE consistió en ciclos sucesivos de vaciado de la fase líquida, desorción, y lavado.

La desorción de ácido valérico del lecho de RIE se realizó a  $25 \pm 0,01$  °C con disoluciones de hidróxido de sodio de concentraciones 0,1 y 0,5 N, utilizando flujo ascendente con un caudal de  $0,0207 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Las muestras de efluente se recogieron a intervalos de tiempo adecuados, midiéndose el pH. Se consideró finalizado el proceso de desorción cuando el pH permaneció constante e igual a la solución de desorción durante 15 minutos, ya que el proceso de desorción está fundamentado en la neutralización del ácido para formar su sal sódica que es soluble en agua. Después del proceso de desorción, el lecho de resina se lavó con agua milli-Q, se vació de líquido y se realizó un nuevo ciclo de adsorción.

Las curvas de ruptura en ciclos sucesivos de adsorción se obtuvieron con las condiciones iniciales y de operación que se indican en la tabla 40.

Tabla 40 Condiciones iniciales y de operación de los experimentos en columna de ácido valérico con RIE a 25 °C.

Experimentos	Fase RIE	ADSORCIÓN		DESORCIÓN		
		Alimentación		Disolución de reextracción		
	$[\text{TBP}]_{(\text{R})i}$ (mol/kg RIE)	Q ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$C_{A(w)i}$ (mol/l)	Q ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$C_{\text{NaOH}}$ (mol/l)	
I	1 <sup>er</sup> ciclo	0,8576	0,0207	0,0273	0,0207	0,1
	2 <sup>o</sup> ciclo	0,8576	0,0202	0,0279	0,0207	0,1
	3 <sup>er</sup> ciclo	0,8576	0,0207	0,0279		
II	1 <sup>er</sup> ciclo	2,0099	0,0207	0,0279	0,0207	0,5
	2 <sup>o</sup> ciclo	2,0099	0,0208	0,0267	0,0207	0,1
	3 <sup>er</sup> ciclo	2,0099	0,0208	0,0267		

#### 5.5.4. Procedimientos experimentales para la extracción de $\alpha$ -fenilglicina

##### 5.5.4.1. Lavado e impregnación de la resina

Antes de proceder al proceso de impregnación de la resina, se lavó sucesivamente con n-hexano y acetona para eliminar las impurezas y se secó a vacío a 50 °C en un rotavapor Heidolph WB 2000 (Juang R. S. et al., 1995 a; Juang R. S. et al., 1995 d; Mijangos F. et al., 1998).

Posteriormente, cantidades conocidas de Amberlita XAD-4, lavada y seca, se pusieron en contacto con diferentes disoluciones de impregnación compuesta por Tomac disuelto en n-hexano, de diferente concentración, hasta que toda la fase orgánica fue completamente adsorbida por la resina. Este paso fue realizado en un horno a 60 °C durante 24 h hasta la completa evaporación del diluyente (Akita S. et al., 1992; Juang R. S. et al., 1995 a; Juang R. S. et al., 1995 d).

##### 5.5.4.2. Determinación de las isotermas de equilibrio

Los datos de equilibrio sólido - líquido se obtuvieron mezclando 0,5 g de resina, impregnada con Tomac o sin impregnar, con 50 cm<sup>3</sup> de disolución acuosa de diferentes concentraciones de  $\alpha$ -fenilglicina a pH inicial de  $11,13 \pm 0,05$  y  $12,03 \pm 0,02$  modificado por la adicción de soluciones de hidróxido de sodio 0,1 N.

Las isotermas de equilibrio se obtuvieron en las condiciones iniciales reflejadas en la siguiente tabla:

Tabla 41. Condiciones iniciales para la obtención de las isotermas de equilibrio con RIE a 30 °C.

Experimentos	fase acuosa	fase resina
	pH <sub>i</sub>	[Q <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ] <sub>(R)i</sub> (mol/kg RIE)
I	$11,13 \pm 0,05$	0,661
II	$11,13 \pm 0,05$	0,877
III	$12,03 \pm 0,02$	0,877
IV	$11,13 \pm 0,05$	0,000
V	$12,03 \pm 0,02$	0,000

La agitación de las fases se realizó durante 12 horas con un agitador a 150 rpm, dicho agitador posee un sistema de termostatación de aire que permitió operar a una temperatura constante de  $30,0 \pm 0,1$  °C. Una vez alcanzado el equilibrio, las fases se separan por filtración y se determina el pH, la concentración de iones cloruro y la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en el equilibrio.

La concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa inicial y en el equilibrio se analizó por el método descrito en el apartado 4.4.4.1 y la concentración de iones cloruro en el equilibrio por el método descrito en el apartado 4.4.4.3.

#### 5.5.4.3. Determinación de los datos cinéticos

Los datos cinéticos sólido - líquido de  $\alpha$ -fenilglicina se obtuvieron a  $30 \pm 0,1$  °C utilizando el dispositivo experimental descrito en la Fig. 56. Se seleccionó como velocidad de agitación constante 225 rpm.

Las experiencias se realizaron sólo con RIE ya que previamente se comprobó que, bajo idénticas condiciones de pH y temperatura, la adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con la resina sin impregnar era prácticamente nula.

Cada experimento cinético comienza con la agregación de la RIE y finaliza cuando el sistema alcanza el equilibrio. Se tomaron muestras de fase acuosa a intervalos de tiempo adecuados durante todo el proceso cinético, analizándose la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina, el pH y la concentración de  $\text{Cl}^-$ .

La concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa inicial y cada muestra del proceso cinético se analizó por el método descrito en el apartado 4.4.4.1 y la concentración de iones cloruro en el equilibrio por el método descrito en el apartado 4.4.4.3.

Los datos cinéticos se obtuvieron a la temperatura de  $30 \pm 0,1$  °C con las condiciones iniciales mostradas en la tabla 42.

Tabla 42 Condiciones iniciales de los experimentos cinéticos de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a 30 °C.

Experimentos	fase acuosa		fase resina
	pH <sub>i</sub>	C <sub>A(w)i</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	[Q <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ] <sub>(R)i</sub> (mol/m <sup>3</sup> resina)
I	11,07	7,256	718,49
II	11,07	7,256	477,01
III	12,06	7,256	718,49
IV	11,09	13,235	718,49

5.5.4.4. *Determinación de las curvas de ruptura en columnas de lecho fijo*

La determinación de los perfiles de las curvas de ruptura se realizaron utilizando el dispositivo experimental mostrado en la Fig. 57.

Las experiencias se realizaron con flujo ascendente, impulsando la alimentación desde la base de la columna empaquetada con RIE, mediante una bomba peristáltica de flujo constante. Todos los experimentos en columna se realizaron empleando como alimentaciones disoluciones de  $\alpha$ -fenilglicina a pH de 11 y 12 modificado con la adición de disoluciones de hidróxido de sodio 0,1 N. Las muestras de efluente se recogieron a intervalos de tiempo adecuados, analizándose la concentración de aminoácido y el pH en cada muestra. Los experimentos en columna finalizaron cuando se alcanzó la capacidad de saturación del lecho.

La capacidad de saturación de los lechos de RIE se determinó a partir de la cantidad total de aminoácido adsorbida hasta que la concentración del efluente alcanzó la concentración de la alimentación.

La concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa inicial y cada muestra del proceso cinético se analiza por el método descrito en el apartado 4.4.4.1 y la concentración de iones cloruro en el equilibrio por el método descrito en el apartado 4.4.4.3.

Las curvas de ruptura se obtuvieron con las condiciones iniciales y de operación mostradas en la tabla 43.

Tabla 43 Condiciones iniciales y de operación de los experimentos en columna de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a 30 °C.

Experimentos	alimentación			fase resina
	Q (cm <sup>3</sup> /s)	C <sub>A(w)i</sub> (mmol/l)	pHi	[Q <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ] <sub>(R)i</sub> (mol/kg RIE)
I	0,139	7,1822	11,00	0,390
II	0,036	7,1822	11,00	0,390
III	0,019	7,1822	11,00	0,390
IV	0,035	7,1820	11,22	0,661
V	0,035	7,1822	11,22	0,877
VI	0,035	7,1819	12,08	0,877
VII	0,035	13,4791	11,22	0,877
VIII	0,035	7,1821	11,17	0,661

5.5.4.5. *Regeneración y curvas de ruptura en ciclos sucesivos de adsorción*

La regeneración del lecho de RIE consistió en ciclos sucesivos de vaciado del líquido, desorción y lavado.

La desorción de  $\alpha$ -fenilglicina del lecho de RIE se realizó a  $30 \pm 0,01$ , empleando como disolución de reextracción ácido clorhídrico de concentración 0,1 N con un caudal de  $0,021 \text{ cm}^3/\text{s}$ . El flujo fue ascendente.

Las muestras de efluente se recogieron a intervalos de tiempo adecuados, analizándose la concentración de aminoácido y el pH en cada muestra. Los experimentos en columna finalizaron cuando el efluente estuvo exento de  $\alpha$ -fenilglicina.

La concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa inicial y en cada muestra de efluente se analizó por el método descrito en el apartado 4.4.4.1

Las primeras muestras de efluente estuvieron formadas por dos fases,  $\alpha$ -fenilglicina en estado sólido y una disolución acuosa de  $\alpha$ -fenilglicina. Una vez analizada la disolución acuosa se filtró el sólido, posteriormente se secó en un horno a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  y se pesó en una balanza de  $\pm 0,0001 \text{ g}$  de precisión. Para comprobar la pureza de la  $\alpha$ -fenilglicina sólida, se disolvió en una cantidad conocida de agua milli-Q y se analizó por HPLC con el método descrito en el apartado 4.4.4.1.

Después del proceso de desorción, la columna de RIE se lavó con agua milli-Q, se vació de líquido y se realizó un nuevo ciclo de adsorción.

Las curvas de desorción y las curvas de ruptura en ciclos sucesivos de adsorción se obtuvieron con las condiciones iniciales y de operación mostradas en la tabla 44.

Tabla 44 Condiciones iniciales y de operación de los experimentos en columna de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Experimentos	Fase RIE	ADSORCIÓN			DESORCIÓN		
		Alimentación			Disolución de HCl		
	$[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{R})\text{i}}$ (mol/kg RIE)	$\text{Q}$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$\text{C}_{\text{A}(\text{w})\text{i}}$ (mmol/l)	pHi	$\text{Q}$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$\text{C}_{\text{HCl}}$ (N)	
I	1 <sup>er</sup> ciclo	0,877	0,035	7,1822	11,22	0,034	0,1
	2 <sup>o</sup> ciclo	0,877	0,036	7,1820	11,22	--	--
II	1 <sup>er</sup> ciclo	0,877	0,035	7,1819	12,08	0,036	0,1
	2 <sup>o</sup> ciclo	0,877	0,031	7,1813	12,08	0,035	0,1
	3 <sup>er</sup> ciclo	0,877	0,036	7,1818	12,09	--	--

## 5.6. ÁCIDO VALÉRICO: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

### 5.6.1. Equilibrio de extracción de ácido valérico con RIE

#### 5.6.1.1. Resultados de la impregnación de Amberlita XAD-4 con TBP

Los resultados de las experiencias de impregnación de la resina Amberlita XAD-4 con TBP descritas en el apartado 5.5.3.1, se muestran en la tabla 45.

Tabla 45 Resultados de las experiencias de impregnación de Amberlita XAD-4 con TBP con distintas disoluciones de impregnación.

% en peso TBP en n-hexano	mol TBP/kg RIE	mol TBP/kg resina sin impregnar
10,93	0,772	0,972
14,37	0,997	1,358
21,38	1,297	1,981
25,62	1,542	2,617
35,83	1,884	3,782
49,51	2,117	4,854
57,31	2,128	4,910
69,82	2,128	4,909
87,04	2,126	4,901

En la Fig. 58 se representan los resultados obtenidos en la impregnación de la resina Amberlita XAD-4 en función de la concentración de TBP en n-hexano. Las dos curvas representan el mismo resultado pero expresado por unidad de masa sin impregnar e impregnada, respectivamente.

La Fig. 58 muestra que la concentración de TBP en la fase resina crece al aumentar la concentración de TBP en la disolución de impregnación y alcanza un valor constante a partir de una concentración de TBP del 57% en peso. Por encima de esta concentración la resina, no admite más extractante, presentando un aspecto húmedo y pegajoso después del proceso de impregnación. La concentración máxima de TBP en la resina fue de 2,127 mol TBP/kg RIE o de 4,907 mol TBP/kg de resina sin impregnar.

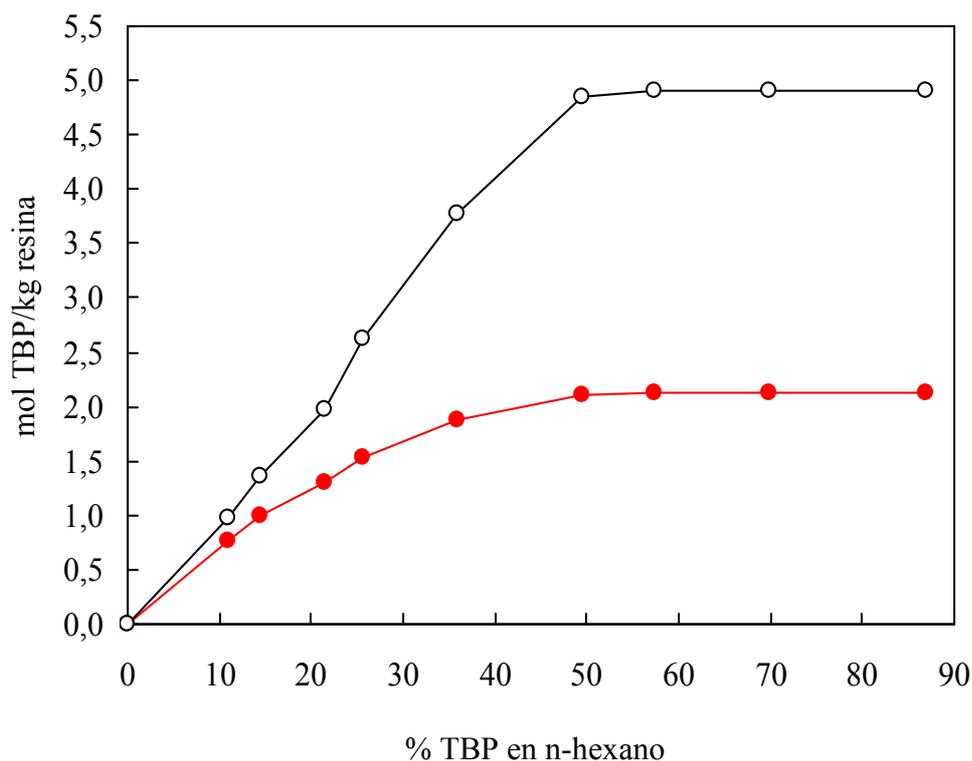


Fig. 58: Impregnación de la resina Amberlita XAD-4 con TBP. Contenido final de TBP en la resina en función de la concentración de TBP en la disolución de impregnación (TBP+n-hexano): ○, mol TBP/kg resina sin impregnar; ● mol TBP/kg RIE.

A la vista de estos resultados *se puede concluir que*:

- La concentración de TBP en la fase resina crece al aumentar la concentración de TBP en la disolución de impregnación (TBP+n-hexano) y alcanza un valor constante con concentraciones de TBP superiores al 57% en peso. Por encima de esta concentración la resina no admite más extractante, presentando un aspecto húmedo y pegajoso después del proceso de impregnación.
- La concentración máxima de TBP en la resina es de 2,127 mol TBP/kg RIE o de 4,907 mol TBP/kg R.

5.6.1.2. *Isotermas de equilibrio de ácido valérico con Amberlita XAD-4 impregnada con TBP y sin impregnar*

Las isotermas de equilibrio, determinadas bajo las condiciones mencionadas en el apartado 5.5.3.2., se muestran en las tablas 46-49.

En la Fig. 59 se muestran las isotermas de equilibrio para los cuatro sistemas estudiados. Se observa que la concentración de ácido valérico en la fase resina aumenta con la carga de TBP en la RIE y es mayor con la resina sin impregnar (0 mol TBP / kg RIE).

Tabla 46 Datos de equilibrio del reparto de ácido valérico con resina sin impregnar (Amberlita XAD-4) a la temperatura de 25 °C y a pH natural (sin modificación).

$C_{A(w)i}$ (mol/l)	pH <sub>i</sub>	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(r)}$ (mol/kg RIE)
0,0115	3,45	0,0053	0,0042	4,22	0,6207
0,0217	3,33	0,0116	0,0104	3,89	1,0099
0,0258	3,28	0,0145	0,0132	3,83	1,1256
0,0344	3,20	0,0206	0,0194	3,65	1,3781
0,0395	3,17	0,0250	0,0236	3,60	1,4465
0,0597	3,05	0,0405	0,0391	3,41	1,9199
0,0800	2,99	0,0565	0,0551	3,27	2,3407
0,0884	2,94	0,0634	0,0618	3,26	2,4985
0,1252	2,92	0,0960	0,0942	3,11	2,9193
0,1496	2,85	0,1181	0,1162	3,05	3,1560
0,1762	2,80	0,1415	0,1394	3,02	3,4716
0,2209	2,79	0,1809	0,1787	2,94	3,9976

Tabla 47 Datos de equilibrio del reparto de ácido valérico con resina impregnada (0,8576 mol TBP/kg RIE) a la temperatura de 25 °C y a pH natural (sin modificación).

$C_{A(w)i}$ (mol/l)	pH <sub>i</sub>	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(r)}$ (mol/kg RIE)
0,0071	3,59	0,0056	0,0046	4,14	0,1515
0,0114	3,46	0,0088	0,0080	3,85	0,2525
0,0215	3,31	0,0167	0,0157	3,64	0,4798
0,0295	3,26	0,0235	0,0225	3,50	0,6060
0,0354	3,15	0,0283	0,0271	3,49	0,7070
0,0495	3,03	0,0399	0,0386	3,36	0,9595
0,0609	3,05	0,0495	0,0481	3,31	1,1363
0,0715	2,99	0,0586	0,0572	3,22	1,2878
0,0813	2,97	0,0684	0,0671	3,14	1,2878
0,0891	2,95	0,0763	0,0747	3,16	1,2878

Tabla 48 Datos de equilibrio del reparto de ácido valérico con resina impregnada (1,5959 mol TBP/kg RIE) a la temperatura de 25 °C y a pH natural (sin modificación).

$C_{A(w)i}$ (mol/l)	pH <sub>i</sub>	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(r)}$ (mol/kg RIE)
0,0048	3,56	0,0036	0,0031	4,09	0,1210
0,0115	3,46	0,0086	0,0079	3,77	0,2840
0,0154	3,40	0,0117	0,0109	3,67	0,3682
0,0217	3,33	0,0165	0,0157	3,54	0,5155
0,0258	3,28	0,0200	0,0192	3,46	0,5786
0,0344	3,20	0,0271	0,0263	3,34	0,7259
0,0395	3,17	0,0313	0,0303	3,37	0,8153
0,0510	3,12	0,0408	0,0396	3,30	1,0257
0,0597	3,05	0,0479	0,0467	3,22	1,1835
0,0686	3,01	0,0552	0,0540	3,18	1,3413
0,0800	2,99	0,0647	0,0634	3,15	1,5254
0,0884	2,94	0,0731	0,0717	3,12	1,5254

Tabla 49 Datos de equilibrio del reparto de ácido valérico con resina impregnada (2,0099 mol TBP/kg RIE) a la temperatura de 25 °C y a pH natural (sin modificación).

$C_{A(w)i}$ (mol/l)	pH <sub>i</sub>	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[HA]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(r)}$ (mol/kg RIE)
0,0056	3,58	0,0035	0,0030	4,12	0,2020
0,0101	3,47	0,0071	0,0065	3,77	0,3030
0,0212	3,34	0,0157	0,0149	3,57	0,5555
0,0308	3,25	0,0235	0,0226	3,44	0,7323
0,0424	3,14	0,0328	0,0318	3,35	0,9595
0,0533	3,11	0,0414	0,0403	3,28	1,1868
0,0614	3,04	0,0482	0,0470	3,24	1,3130
0,0710	2,99	0,0563	0,0550	3,20	1,4645
0,0790	2,97	0,0631	0,0619	3,14	1,5908
0,0909	2,95	0,0735	0,0722	3,10	1,7423
0,0958	2,94	0,0778	0,0766	3,02	1,8000
0,1056	2,93	0,0862	0,0848	3,04	1,9440
0,1142	2,92	0,0936	0,0921	3,04	2,0640
0,1366	2,85	0,1118	0,1102	3,00	2,4720
0,1598	2,82	0,1315	0,1301	2,89	2,8320
0,1970	2,80	0,1687	0,1670	2,86	2,8320

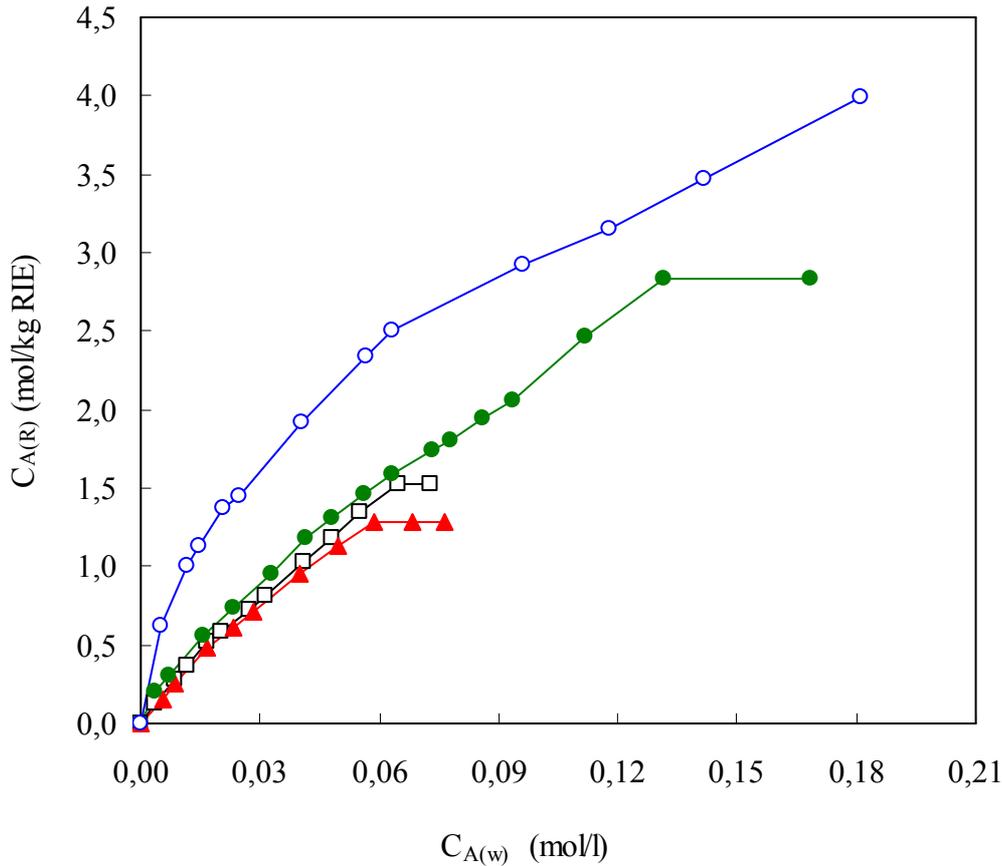


Fig. 59: Isothermas de extracción de ácido valérico a 25 °C utilizando como fase resina:  $\circ$ , 0 mol TBP/kg R (resina sin impregnar);  $\blacktriangle$ , 0,8576 mol TBP /kg RIE;  $\square$ , 1,5959 mol TBP/ kg RIE;  $\bullet$ , 2,0099 mol TBP / kg RIE.

5.6.1.3. *Modelo del proceso de adsorción de ácido valérico con Amberlita XAD-4 sin impregnar*

La distribución del ácido valérico entre la fase acuosa y la fase resina sin impregnar, se puede considerar como una adsorción física del ácido no disociado. Así, los datos de equilibrio con resina sin impregnar a 25 °C, se ajustan satisfactoriamente a una isoterma de adsorción de tipo Freundlich:



donde  $C_{R(HA)_{(R)}}$  es la concentración de equilibrio de ácido valérico en la fase resina expresada en mol/kg RIE,  $[HA]_{(w)}$  es la concentración de ácido no disociado en el equilibrio, expresada en mol/l. La concentración de la especie HA se determina a partir de la concentración analítica total de ácido y del pH mediante la relación de equilibrio ( $K_a$ ), Ec. (4.40). Los valores de las constantes, k y n de la Ec. (5.42) se obtuvieron utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt, obteniéndose coeficientes de correlación superiores a 0,99. Sus valores se muestran en la tabla 50.

En la Fig. 60 se comparan los datos experimentales (símbolos) y los calculados con la Ec. (5.42) (líneas) en la adsorción de ácido valérico con Amberlita XAD-4 sin impregnar a 25 °C y pH natural. Se observa que el modelo propuesto de Freundlich, Ec. (5.42), ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales.

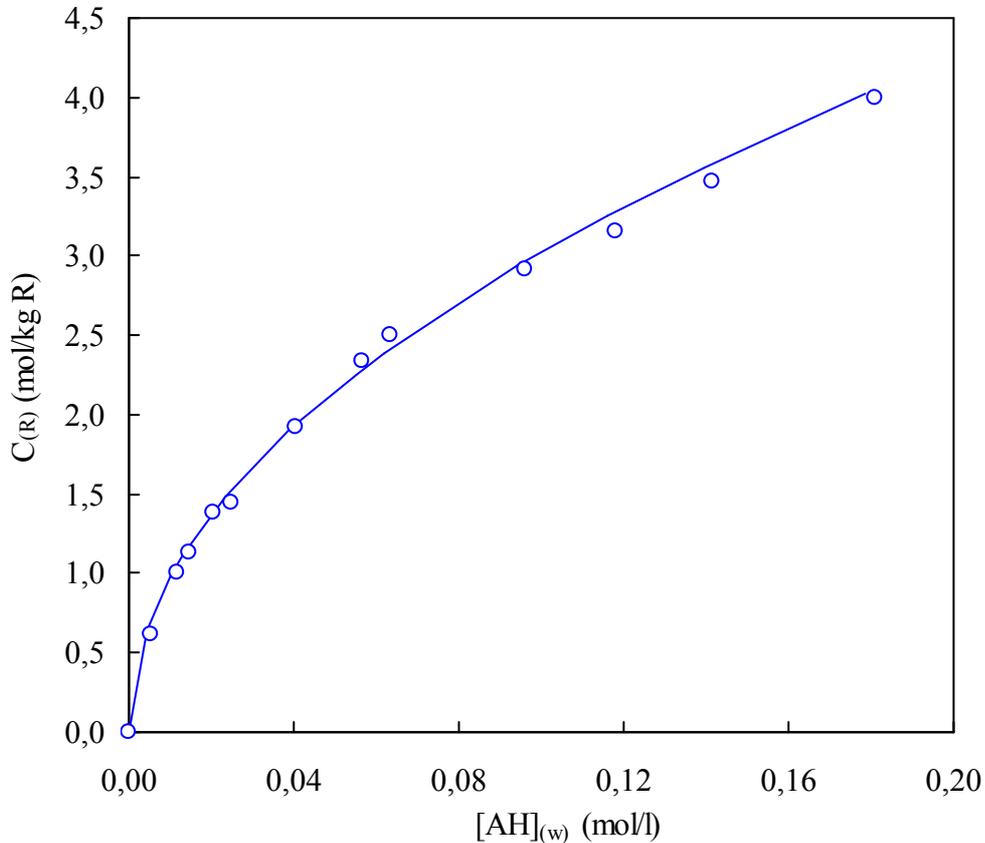
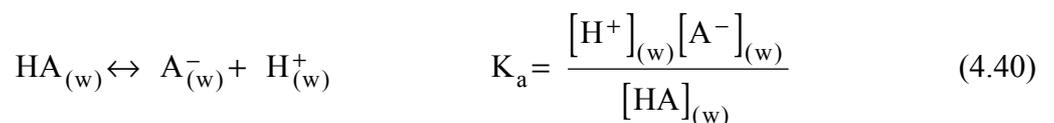


Fig. 60: Ajuste de los datos experimentales de equilibrio de adsorción de ácido valérico con Amberlita XAD-4 sin impregnar, utilizando la Ec. (5.42).

5.6.1.4. *Modelo del proceso de extracción de ácido valérico con Amberlita XAD-4 impregnada con TBP (RIE)*

La distribución de ácido valérico en la RIE se puede describir mediante un mecanismo combinado de adsorción física–extracción reactiva, a través de las siguientes ecuaciones de equilibrio:

i) Ionización del ácido en fase acuosa:



ii) Adsorción tipo Freundlich del ácido no disociado en la fase resina:



iii) Formación del complejo TBP-ácido no disociado:



donde los subíndices (w) y (R) representan a la fase acuosa y a la fase resina respectivamente. Las especies en fase acuosa vienen expresadas en unidades mol/l y en fase resina en mol/kg RIE

Suponiendo que no existe agregación del TBP en la fase resina y teniendo en cuenta que su solubilidad en disolución acuosa es despreciable, la concentración total de extractante,  $[\text{TBP}]_{(R)T}$ , puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$[\text{TBP}]_{(R)T} = [\text{TBP}]_{(R)} + [\text{HATBP}]_{(R)} \quad (5.44)$$

donde  $[\text{TBP}]_{(R)T}$  es la concentración total de TBP impregnado en la resina,  $[\text{TBP}]_{(R)}$  es la concentración de TBP libre en el equilibrio (sin reaccionar) y  $[\text{HATBP}]_{(R)}$  es la concentración del complejo ácido-TBP.

La concentración de ácido valérico en fase resina,  $C_{A(R)}$ , se puede considerar como suma de ambas contribuciones, la adsorción física debida a la matriz sólida y la extracción reactiva debida al TBP. Combinando las Ecs (5.42), (5.43) y (5.44) se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{A(R)} = C_{\text{R}(\text{HA})_{(R)}} + C_{\text{HATBP}(\text{R})} = k [\text{HA}]_{(w)}^n + K_C \frac{[\text{TBP}]_{(R)T} [\text{HA}]_{(w)}}{1 + K_C [\text{HA}]_{(w)}} \quad (5.45)$$

Los valores de las constantes k, n y  $K_C$ , se han obtenido utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt y se recogen en la tabla 50.

Tabla 50 Concentración inicial de TBP en la RIE y parámetros de ajuste del modelo de equilibrio propuesto, (Ecs. (5.42) y (5.45)).

Concentración inicial de TBP en la fase resina (mol TBP/kg RIE)	k (mol <sup>1-n</sup> l <sup>n</sup> /kg RIE)	n	$K_C$ (mol <sup>-1</sup> l)
0	9,367	0,491	---
2,010	48,461	1,772	24,508
1,596	75,616	1,778	24,508
0,858	13,362	0,988	24,508

En la Fig. 61 se representa el ajuste de los datos experimentales con la Ec. (5.45) para los sistemas con concordancia

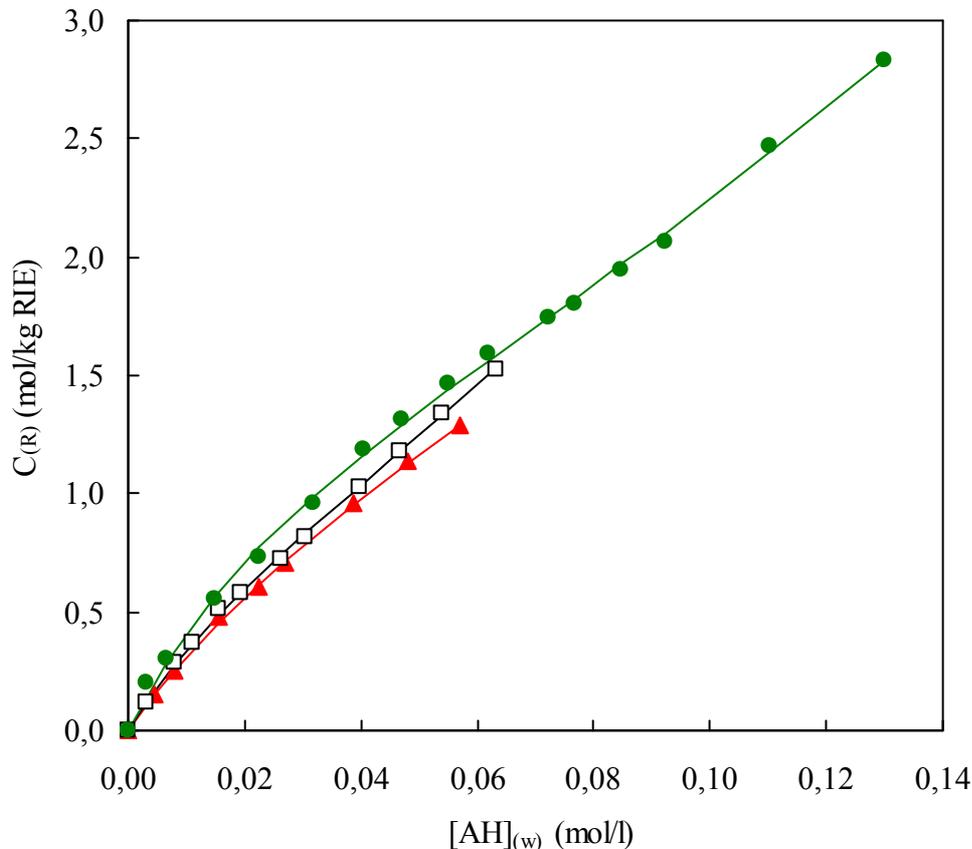


Fig. 61: Ajuste de los datos experimentales con la Ec. (5.45) para los sistemas con:  $\blacktriangle$ , 0,8576 mol TBP/kg RIE;  $\square$ , 1,5959 mol TBP /kg RIE;  $\bullet$ , 2,0099 mol TBP/kg RIE.

El modelo propuesto para la separación de ácido valérico con RIE ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales, obteniéndose valores distintos para los parámetros de adsorción física  $k$  y  $n$  e igual valor para la constante de formación del complejo ácido valérico-TBP en los tres sistemas ensayados y resultando igual a 24,508 l/mol. Este valor de  $K_C$  es idéntico al obtenido en la extracción con disolventes lo que indica que, bajo las condiciones ensayadas, el extractante inmobilizado en la resina actúa esencialmente, igual que si estuviera libre por lo que se puede asumir que no está unido químicamente a la resina y que su capacidad de formación del complejo TBP-ácido valérico no se ve modificada en la impregnación.

A partir de los valores de  $k$ ,  $n$  y  $K_C$  se pudo estimar la fracción de ácido adsorbido y la fracción de ácido extraído por reacción química con el TBP. El resultado de ambas contribuciones se muestra en la Fig. 62 para los tres sistemas estudiados.

En la Fig. 62 se observa que el proceso de adsorción física del ácido valérico con la resina de 0,8576 mol TBP/kg RIE es predominante frente al proceso de extracción reactiva, mientras que para las resinas de 1,5959 y 2,0099 mol TBP /kg RIE se observa que el proceso predominante es la extracción reactiva debida al TBP. Así, el TBP parece ocupar

centros activos de la resina, inhibiendo el proceso de adsorción física del ácido y favoreciendo la extracción reactiva por formación del complejo ácido valérico-TBP.

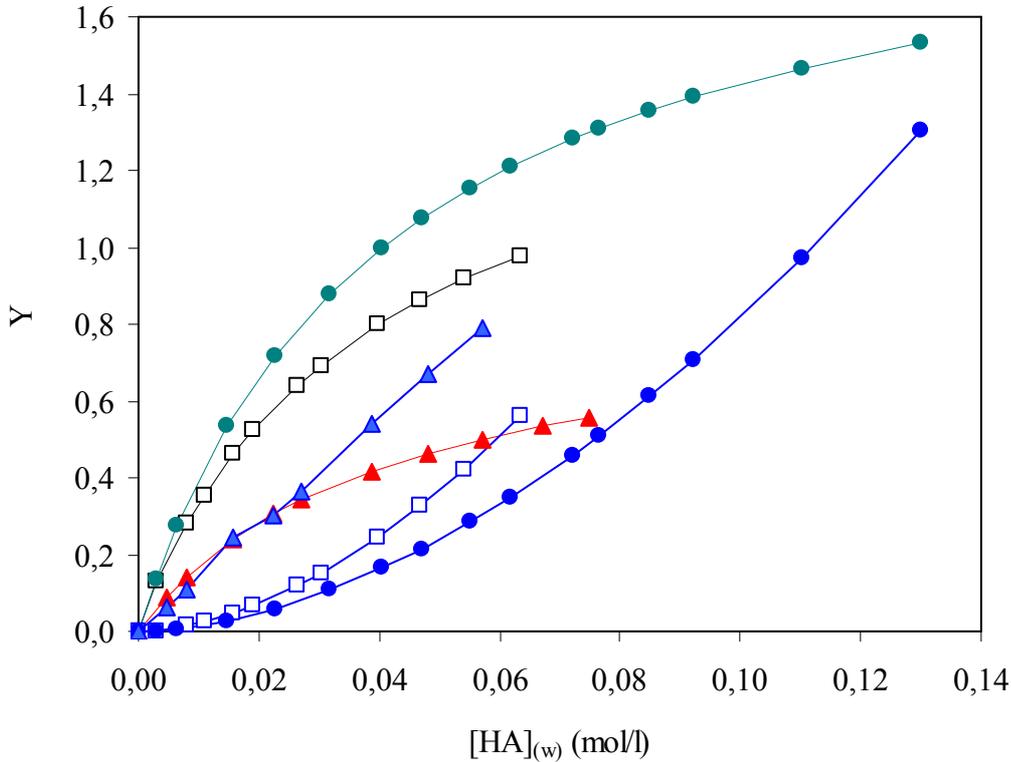


Fig. 62: Concentración de ácido valérico en fase resina debida a la adsorción física ( $Y = C_{R(HA)(R)}$ ): ▲, 0,8576 mol TBP/kg RIE; ◻, 1,5959 mol TBP/ kg RIE; ●, 2,0099 mol TBP/kg RIE. Concentración de ácido valérico en fase resina debida a la extracción reactiva con TBP ( $Y = C_{HATBP(R)}$ ): ▲, 0,8576 mol TBP/kg RIE; ◻, 1,5959 mol TBP/ kg RIE; ●, 2,0099 mol TBP/kg RIE.

Con los resultados obtenidos *se puede concluir que:*

- La concentración de ácido valérico en fase resina crece al aumentar la carga de TBP en la RIE y es siempre mayor con la resina sin impregnar. Así, el TBP parece ocupar centros activos de la resina, inhibiendo el proceso de adsorción física del ácido.
- Los datos experimentales de reparto de ácido valérico con Amberlita XAD-4 sin impregnar se ajustan satisfactoriamente a una isoterma de adsorción de tipo Freundlich, demostrándose que se produce una adsorción física del ácido no disociado. Los valores para las constantes  $k$  y  $n$  del modelo, obtenidas utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt resultaron iguales a 9,367 y 0,491 respectivamente.

- La distribución de ácido valérico con Amberlita XAD-4 impregnada con TBP (RIE) puede describirse adecuadamente mediante un modelo que combina la adsorción física debida a la matriz polimérica y la extracción reactiva debida al extractante impregnado.
  - El modelo propuesto para la distribución de ácido valérico con RIE ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales, obteniéndose valores distintos para los parámetros de adsorción física  $k$  y  $n$  e igual valor para la constante de formación del complejo ácido valérico-TBP en los tres sistemas ensayados y resultando igual a 24,508 l/mol.
  - El valor de  $K_C$  es idéntico al obtenido en la extracción con disolventes lo que indica que, bajo las condiciones ensayadas, el extractante inmovilizado en la resina actúa esencialmente igual que si estuviera libre, por lo que se puede asumir que no está unido químicamente a la resina y que su capacidad de formación del complejo TBP-ácido valérico no se ve modificada en la impregnación.
  - Al aumentar la concentración de TBP en la RIE disminuye la adsorción física y aumenta la extracción reactiva debida al extractante, resultando este el mecanismo de adsorción predominante.
- 

### 5.6.2. Cinéticas de separación de ácido valérico con RIE en baños agitados

#### 5.6.2.1. Datos cinéticos y discusión de resultados

Los estudios cinéticos de separación del ácido valérico se determinaron bajo las condiciones experimentales detalladas en el apartado 5.5.3.3. Con fines comparativos las cargas de TBP en las RIE en los experimentos cinéticos fueron idénticas a las utilizadas en los experimentos de equilibrio. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 51-56.

La concentración de ácido valérico en su forma protonada se calcula utilizando la Ec. (5.46):

$$[AH]_{(w)}(t) = \frac{C_{A(w)}(t)}{[H^+]_{(w)}(t) + K_a} \quad (5.46)$$

donde  $C_{A(w)}(t)$  y  $[AH]_{(w)}(t)$  representan la concentración total y de la especie no disociada del ácido en fase acuosa, respectivamente, a lo largo del tiempo, cuyo pH también es función del tiempo.

Tabla 51 Datos cinéticos de adsorción de ácido valérico a la temperatura de 25 °C, del experimento cinético I de la tabla 38. ( $C_{A(w)i} = 0,0295$  mol/l;  $[TBP]_{(R)} = 1,4683$  mol/l resina)

t (s)	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[AH]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(R)}$ (mol/l R)
0	0,0295	0,0287	3,25	0,0000
120	0,0263	0,0255	3,36	0,2904
440	0,0244	0,0235	3,43	0,4622
740	0,0236	0,0227	3,46	0,5372
1101	0,0232	0,0223	3,46	0,5759
1520	0,0229	0,0219	3,47	0,6049
2120	0,0227	0,0217	3,49	0,6243
2730	0,0225	0,0216	3,50	0,6364
3900	0,0226	0,0216	3,51	0,6340
4860	0,0225	0,0216	3,50	0,6364

Tabla 52 Datos cinéticos de adsorción de ácido valérico a la temperatura de 25 °C, del experimento cinético II de la tabla 38. ( $C_{A(w)i} = 0,0147$  mol/l;  $[TBP]_{(R)} = 1,4683$  mol/l resina)

t (s)	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[AH]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(R)}$ (mol/l R)
0	0,0147	0,0143	3,32	0,0000
60	0,0134	0,0129	3,45	0,1264
240	0,0124	0,0118	3,51	0,2275
420	0,0119	0,0113	3,55	0,2730
610	0,0116	0,0110	3,57	0,2983
960	0,0113	0,0107	3,63	0,3286
1260	0,0112	0,0104	3,68	0,3438
1690	0,0110	0,0103	3,69	0,3539
2160	0,0110	0,0102	3,71	0,3590
2643	0,0109	0,0102	3,71	0,3640
3300	0,0110	0,0102	3,72	0,3564
3960	0,0111	0,0102	3,77	0,3488
4880	0,0110	0,0101	3,79	0,3615

Tabla 53 Datos cinéticos de adsorción de ácido valérico a la temperatura de 25 °C, del experimento cinético III de la tabla 38. ( $C_{A(w)i}=0,0598$  mol/l;  $[TBP]_{(R)} = 1,4683$  mol/l resina)

t (s)	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[AH]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(R)}$ (mol/l R)
0	0,0598	0,0591	2,88	0,0000
160	0,0537	0,0526	3,15	0,5614
450	0,0510	0,0498	3,22	0,8049
765	0,0500	0,0489	3,17	0,9001
1170	0,0489	0,0478	3,22	0,9969
1680	0,0483	0,0472	3,20	1,0574
2290	0,0479	0,0466	3,27	1,0937
2900	0,0477	0,0465	3,27	1,1058
3765	0,0476	0,0464	3,25	1,1179
4880	0,0476	0,0463	3,28	1,1179

Tabla 54 Datos cinéticos de adsorción de ácido valérico a la temperatura de 25 °C, del experimento cinético IV de la tabla 38. ( $C_{A(w)i}=0,0295$  mol/l;  $[TBP]_{(R)} = 0,5880$  mol/l resina)

t (s)	$C_{A(w)}$ (mol/l <sup>3</sup> )	$[AH]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(R)}$ (mol/l R)
0	0,0295	0,0287	3,25	0,0000
90	0,0266	0,0257	3,34	0,1983
300	0,0250	0,0240	3,47	0,3065
540	0,0243	0,0233	3,50	0,3516
820	0,0237	0,0225	3,55	0,3967
1060	0,0233	0,0221	3,58	0,4219
1340	0,0230	0,0219	3,55	0,4418
1710	0,0228	0,0217	3,56	0,4544
2360	0,0226	0,0214	3,59	0,4724
3055	0,0224	0,0211	3,61	0,4868
3810	0,0224	0,0211	3,62	0,4868
5010	0,0226	0,0213	3,64	0,4688

Tabla 55 Datos cinéticos de adsorción de ácido valérico a la temperatura de 25 °C, del experimento cinético V de la tabla 38. ( $C_{A(w)i} = 0,0295$  mol/l;  $[TBP]_{(R)} = 2,2884$  mol/l resina)

t (s)	$C_{A(w)}$ (mol/l <sup>3</sup> )	$[AH]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(R)}$ (mol/l R)
0	0,0295	0,0288	3,25	0,0000
70	0,0270	0,0262	3,36	0,2776
300	0,0250	0,0242	3,36	0,5076
600	0,0240	0,0231	3,40	0,6226
930	0,0232	0,0223	3,46	0,7088
1290	0,0230	0,0221	3,44	0,7404
1580	0,0227	0,0218	3,46	0,7663
2080	0,0226	0,0218	3,40	0,7807
2796	0,0225	0,0215	3,51	0,7950
3660	0,0225	0,0215	3,49	0,7950
4860	0,0225	0,0215	3,50	0,7950

Tabla 56 Datos cinéticos de adsorción de ácido valérico a la temperatura de 25 °C, del experimento cinético VI de la tabla 38. ( $C_{A(w)i} = 0,0295 \text{ mol/l}$ ;  $[TBP]_{(R)} = 0 \text{ mol/l resina}$ )

t (s)	$C_{A(w)}$ (mol/l)	$[AH]_{(w)}$ (mol/l)	pH	$C_{A(R)}$ (mol/l R)
0	0,0295	0,0288	3,25	0,0000
140	0,0245	0,0238	3,33	0,2671
445	0,0217	0,0208	3,49	0,4141
635	0,0205	0,0194	3,58	0,4809
1020	0,0194	0,0184	3,6	0,5343
1470	0,0185	0,0174	3,66	0,5837
1860	0,0182	0,0170	3,69	0,6011
2540	0,0178	0,0165	3,72	0,6211
3625	0,0174	0,0160	3,78	0,6411
5640	0,0174	0,0160	3,79	0,6411
7206	0,0174	0,0159	3,83	0,6411
14680	0,0174	0,0159	3,82	0,6411

La concentración total de ácido en fase resina a lo largo del tiempo se obtiene a través del siguiente balance de materia:

$$C_{A(R)}(r,t) = \frac{V}{V_{(R)}} \left( C_{A(w)i} - C_{A(w)}(t) \right) \quad (5.47)$$

donde el subíndice R representa a la fase resina,  $C_{A(w)i}$  es la concentración inicial de ácido total en fase acuosa, V es el volumen de la fase acuosa expresado en  $m^3$ ,  $V_{(R)} = (4/3)\pi a^3 N$  es el volumen de la resina sin impregnar en  $m^3$ , donde a es el radio de la partícula esférica de resina y N el número de partículas de resina en solución.  $C_{A(R)}(r,t)$  es la concentración molar de ácido en fase resina dependiente de la posición radial r y del tiempo t, expresada en mol/  $m^3$  de resina sin impregnar.

En la Fig. 63 se muestra la evolución de la concentración total de ácido valérico con el tiempo para los experimentos I, IV, V y VI de la tabla 38 correspondientes a la misma fase acuosa inicial y diferente carga de extractante en la RIE.

En la Fig. 64 se muestra la evolución de la concentración total de ácido valérico con el tiempo para los experimentos I, II y III de la tabla 38 correspondientes a la misma concentración de extractante en la RIE y diferentes condiciones iniciales de fase acuosa.

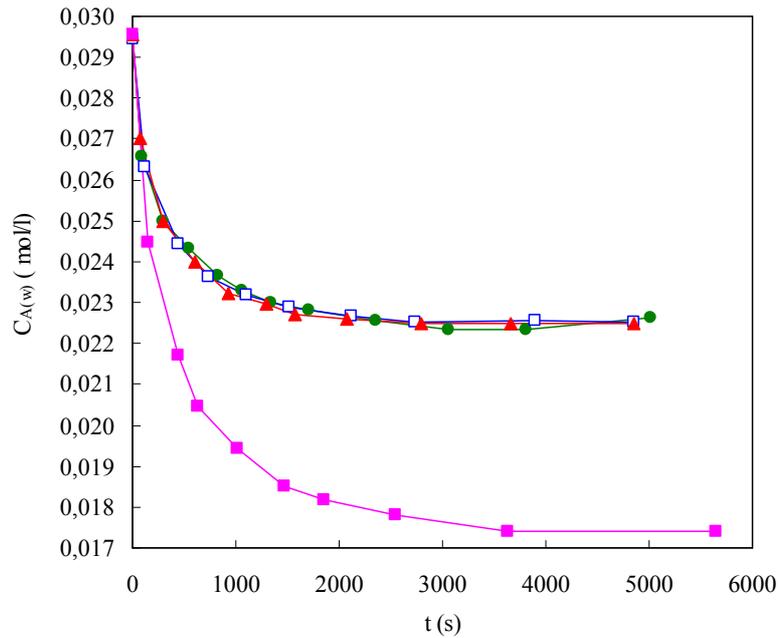


Fig. 63: Efecto de la carga de TBP en la RIE sobre los resultados cinéticos. Evolución de la concentración total de ácido valérico en fase acuosa con el tiempo para los experimentos I, IV-VI de la tabla 38 a 25 °C.  $C_{A(w)i} = 0,0295$  mol/l.  $\square$ , experimento I ( $[TBP]_{(R)i} = 1,4683$  mol/l resina);  $\bullet$ , experimento IV ( $[TBP]_{(R)i} = 0,588$  mol/l resina);  $\blacktriangle$ , experimento V ( $[TBP]_{(R)i} = 2,2884$  mol/l resina);  $\blacksquare$ , experimento VI (resina sin impregnar).

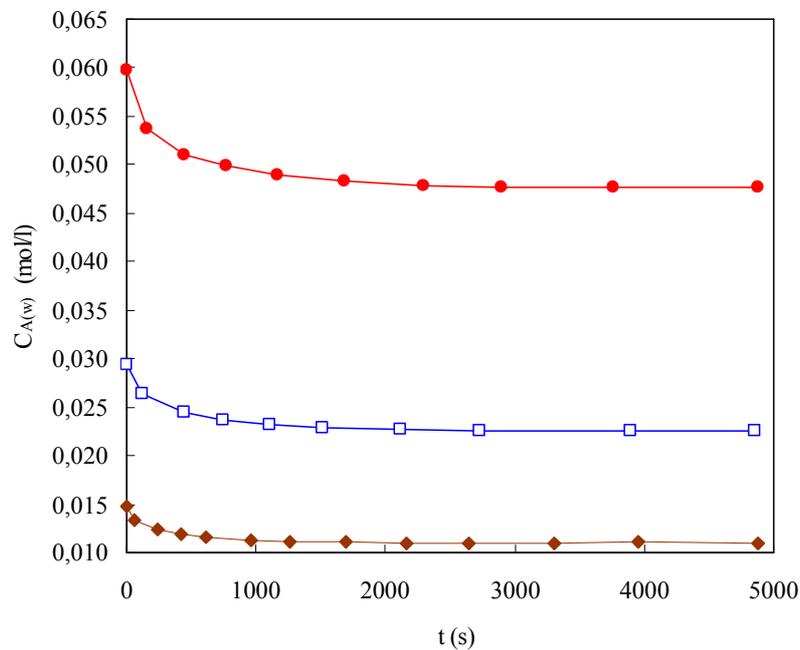


Fig. 64: Efecto de la concentración inicial de ácido sobre los resultados cinéticos. Evolución de la concentración total de ácido valérico en fase acuosa con el tiempo para los experimentos I-III mostrados en la tabla 38 a 25 °C.  $[TBP]_{(R)i} = 1,4683$  mol/l resina.  $\square$ , experimento I ( $C_{A(w)i} = 0,0295$  mol/l);  $\blacklozenge$ , experimento II ( $C_{A(w)i} = 0,0147$  mol/l);  $\bullet$ , experimento III ( $C_{A(w)i} = 0,0598$  mol/l).

En las Figs. 63 y 64 se observa que en todos los experimentos cinéticos se obtienen curvas de forma y evolución similar, lo cual induce a pensar que el proceso cinético posee las mismas características y etapas controlantes en todos los sistemas estudiados.

Además en ambas figuras se observa que los procesos cinéticos de adsorción de ácido valérico son rápidos y se alcanza el equilibrio a tiempos reducidos inferiores a 5000 s (menores de hora y media).

Por otra parte, en la Fig. 63 se observa que no hay diferencias significativas en los procesos de adsorción al variar la concentración de TBP en la RIE, y que el proceso de adsorción es bastante más lento al utilizar resina sin impregnar. Este resultado indica que la reacción química con el TBP impregnado en la resina facilita el proceso global de adsorción y por tanto se puede suponer que la etapa de reacción química no es controlante del proceso de adsorción de ácido valérico. Así, la velocidad del proceso de separación de ácido valérico, con resina sin impregnar y con RIE puede estar controlada por la difusión en la película líquida externa, por la difusión intrapartícula del ácido o del complejo TBP-ácido, o incluso por una combinación de ambas etapas limitantes del proceso.

---

### *Se puede concluir que:*

- La forma y evolución de las curvas cinéticas con RIE es similar en todas las experiencias realizadas, por tanto el proceso cinético debe poseer las mismas características y estar controlado por los mismos mecanismos de transferencia de materia.
- El proceso de separación de ácido valérico con Amberlita XAD-4 sin impregnar es más lento que con la resina impregnada de TBP. Este resultado indica que la reacción química con el TBP impregnado en la resina facilita el proceso global de separación y por tanto se puede suponer que la etapa de reacción química no es controlante del proceso de separación del ácido valérico
- Los procesos cinéticos de adsorción de ácido valérico con RIE son rápidos y se alcanza el equilibrio en tiempos reducidos inferiores a hora y media.

5.6.2.2. *Modelo cinético basado en la ley de Fick*

Cuando se utilizan resinas poliméricas macroporosas, como Amberlita XAD-4, en procesos de adsorción en un volumen finito con agitación, la resistencia debida a la transferencia de materia en el interior de la partícula (difusividad intrapartícula) es generalmente la etapa controlante comparada con la difusión en la película líquida externa, especialmente cuando el tamaño de partícula es relativamente grande (0,3-1,0 mm) (Yang S. A. et al., 1999). Así, en estos procesos de adsorción, pueden ser controlantes la difusión en el interior de la partícula, superficial y/o en el poro. Para obtener un modelo adecuado del proceso de adsorción es necesario conocer los mecanismos de difusión que intervienen en el proceso y estimar las difusividades dentro de la partícula adsorbente.

Juang et al. (Juang R. S. et al., 1995 b-c) en la adsorción de metales con Amberlita XAD-2 y XAD-4 impregnada de D2EHPA (ácido di(2-etilhexil)fosfórico) plantean la posibilidad de un modelo homogéneo considerando que las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie externa de la macropartícula esférica y se difunden hacia el interior de la misma en fase adsorbida, sin distinguir entre los diferentes mecanismos de adsorción que pueden tener lugar en el interior de la partícula macroporosa. Debido a su simplicidad, este es el modelo adoptado en el estudio de los datos cinéticos experimentales para el ácido valérico.

Tal como se recoge en el apartado 5.3, la formulación de un modelo homogéneo se expresa mediante las Ecs. (5.15)-(5.18) donde se considera que la difusividad de la fase resina es constante.

Considerando que las partículas esféricas de RIE están inmersas en una disolución acuosa agitada de ácido valérico de volumen finito, se puede considerar que la resistencia a la difusión en la película líquida externa es despreciable. Suponiendo además, que en la interfase líquido-sólido se mantiene un equilibrio instantáneo, se define el coeficiente de distribución K para el ácido valérico por la relación de concentraciones expresadas en la Ec. (5.48)

$$K = \frac{C_{A(R)}}{[AH]_{(w)}} \quad (5.48)$$

En el caso particular de la separación de ácido valérico con RIE, el modelo homogéneo se expresa mediante las Ecs. (5.49)-(5.52) donde se ha sustituido q por  $C_{A(R)}$  para indicar la concentración total de ácido en fase resina, que incluye tanto la adsorción física como la extracción reactiva debida al TBP y la cantidad de ácido ocluida en el poro.

$$\frac{\partial \left( C_{A(R)}(r,t) \right)}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{A(R)}(r,t)}{\partial r} \right) \quad 0 \leq r \leq a; t > 0 \quad (5.49)$$

con las condiciones límite e iniciales que se citan a continuación:

$$C_{A(R)}(r,t) = K [AH]_{(w)}(t); \quad r = a; \quad t > 0 \quad (5.50)$$

$$C_{A(R)}(r,t) = 0; \quad 0 \leq r \leq a; \quad t = 0 \quad (5.51)$$

$$C_{A(R)}(r,t) = \text{finito}; \quad r = 0; \quad t \geq 0 \quad (5.52)$$

La cantidad total de ácido adsorbido en la RIE en función del tiempo,  $M(t)$ , se puede determinar conociendo la cantidad de ácido transferida desde la disolución acuosa, utilizando el balance de materia de la Ec. (5.47), expresado mediante la siguiente igualdad:

$$M(t) = 4\pi N \int_0^a r^2 C_{A(R)}(r,t) dr = V \left( C_{A(w)i} - C_{A(w)}(t) \right) \quad (5.53)$$

La solución conjunta de las Ecs. (5.49)-(5.53) permite obtener una expresión matemática para el cálculo de  $C_{A(R)}(r,t)$  (Crank J., 1975).

La fracción final de ácido adsorbida en la RIE en un volumen finito se puede expresar en términos del parámetro  $\alpha$  mediante la siguiente ecuación (Juang R. S. et al., 1995 b):

$$\frac{M(\infty)}{V [A^-]_{(w)i}} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (5.54)$$

Empleando la transformada de Laplace con respecto a  $t$  y utilizando el método de los residuos, se obtiene la siguiente expresión para la fracción de ácido adsorbida en la RIE a lo largo del tiempo (Crank J., 1975; Komiyama H. et al., 1974 a; Juang R. S. et al., 1995):

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha (1+\alpha) \exp(-g_n T)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 g_n^2} \quad (5.55)$$

donde  $g_n$  son las raíces distintas de cero de la siguiente ecuación (Crank J., 1975):

$$\frac{g_n}{\tan g_n} = 1 + \frac{\alpha g_n^2}{3} \quad (5.56)$$

y  $\alpha$  y  $T$  son números adimensionales definidos como:

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi a^3 NK} \quad \text{y} \quad T = \frac{D_e t}{a^2} \quad (5.57)$$

La Ec. (5.55) muestra que  $\frac{M(t)}{M(\infty)}$  es función de  $\alpha$  definida en la Ec. (5.54), cuyo valor se ve afectado por la concentración inicial de ácido en la fase acuosa y por la concentración de TBP en la RIE.

En las Figs. 65-66 se representa  $\log \left( 1 - \frac{M(t)}{M(\infty)} \right)$  frente al tiempo  $t$ . El valor de la difusividad de partícula efectiva se obtiene combinando las Ecs. (5.55) y (5.57). En la tabla 57 se presentan los resultados obtenidos de  $\alpha$  y  $D_e$  para todos los sistemas estudiados (tabla 38).

Tabla 57 Parámetros cinéticos evaluados con la segunda ley de Fick.

Experimentos tabla 38	K	$\alpha$ (Ec.(5.54))	$D_e$ (Ec. (5.57)) (m <sup>2</sup> /s)
I ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 1,4683$ mol/l R)	24,08	3,232	$2,02 \cdot 10^{-11}$
II ( $C_{A(w)i} = 0,0147$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 1,4683$ mol/l R)	36,71	2,723	$2,19 \cdot 10^{-11}$
III ( $C_{A(w)i} = 0,0598$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 1,4683$ mol/l R)	29,52	3,864	$1,83 \cdot 10^{-11}$
IV ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 0,5880$ mol/l R)	23,08	3,044	$1,59 \cdot 10^{-11}$
V ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 2,2884$ mol/l R)	37,03	3,124	$2,14 \cdot 10^{-11}$
VI ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 0$ mol/l R)	40,00	1,376	$1,19 \cdot 10^{-11}$

Los resultados presentados en la tabla 57 de las difusividades de partícula efectivas,  $D_e$ , muestran que la difusividad aumenta al disminuir la concentración de ácido en la fase acuosa y al aumentar la concentración de TBP en la fase RIE.

En las Figs. 65-66 se observa la buena concordancia existente entre las velocidades medidas experimentalmente (símbolos) y las calculadas a partir del modelo (líneas), obteniéndose una desviación estándar media menor 2% para todos los sistemas.

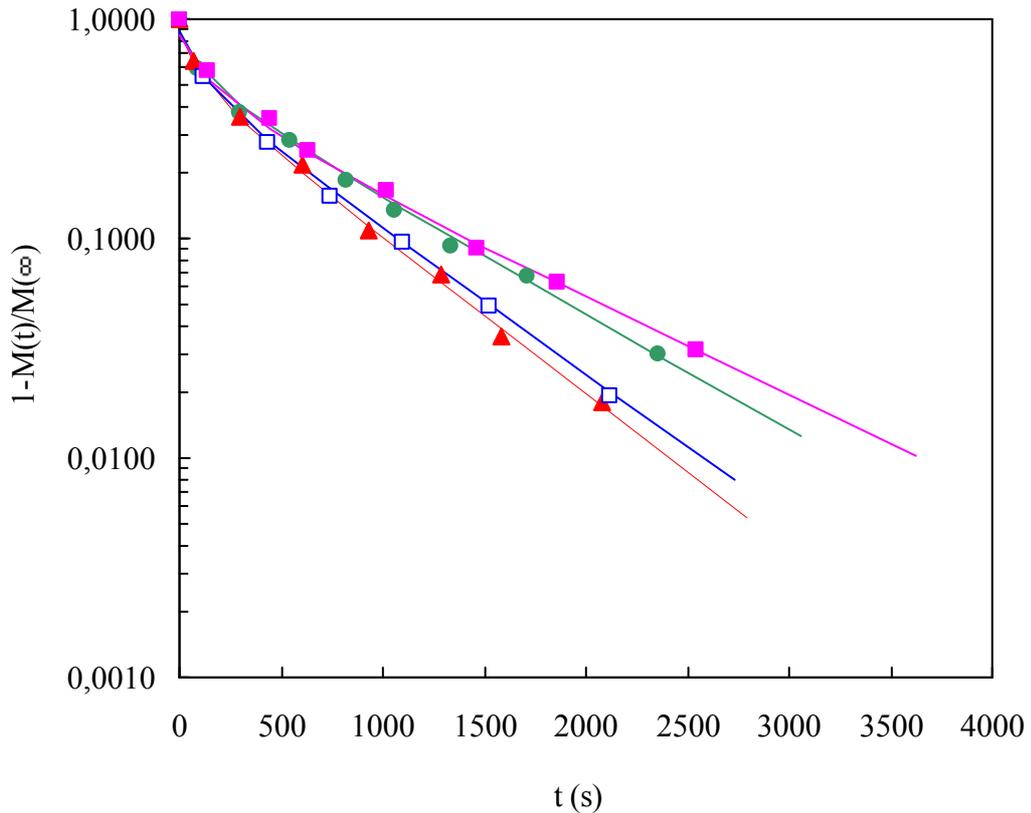


Fig. 65: Variación de la velocidad de adsorción de ácido valérico a 25 °C con la concentración de TBP en la resina. Experimentos tabla 38:  $\square$ , I;  $\bullet$ , IV;  $\blacktriangle$ , V;  $\blacksquare$ , VI.

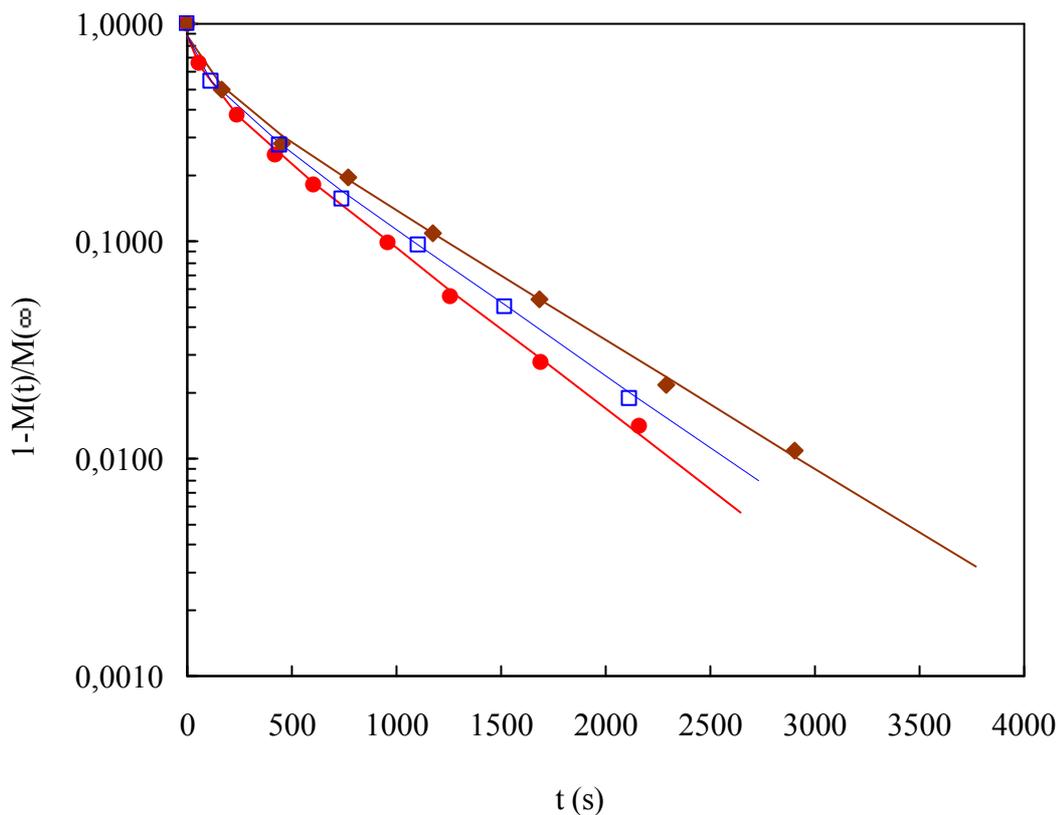


Fig. 66: Variación de la velocidad de adsorción de ácido valérico a 25 °C con la concentración de inicial de ácido valérico en la fase acuosa. Experimentos tabla 38: □, I; ◆, II; ●, III.

La etapa controlante de los procesos de adsorción con sólidos porosos suele ser la difusión en el interior de la partícula, pero resulta difícil determinar las difusividades intrapartícula de poro ( $D_p$ ) y superficie ( $D_s$ ), tanto como su contribución a la difusión total del proceso. Con este fin Casillas *et al.* (Casillas J. L. *et al.*, 1992) en la adsorción de CPC (cefalosporina-C) de fases acuosas con Amberlita XAD-4, proponen un modelo donde el mecanismo controlante del proceso de adsorción es la difusión en el poro. Firouztale *et al.* (Firouztale E. *et al.*, 1994) proponen un modelo de difusión en el poro para la adsorción en lechos fijos de CPC con XAD-16. Todos estos modelos se basan únicamente en la difusión en el poro.

Por otra parte, la alta capacidad de adsorción de estos adsorbentes, puede hacer que la concentración en la superficie sea más alta que la concentración en el poro. Basándose en este hecho Komiyama *et al.* (Komiyama H. *et al.*, 1974 b) utilizaron un modelo de difusión superficial para estudiar la adsorción de benzaldehído con Amberlita XAD-4. Robinson *et al.* (Robinson S. M. *et al.*, 1994) en procesos de adsorción de Cs, Sr, Ca y Mg con zeolitas comparan los resultados obtenidos al emplear los modelos de difusión homogéneo y controlado por difusión en el poro, superficial o combinados y estudian las distintas posibilidades de los procesos combinados concluyendo que puede producirse la adsorción en la partícula de adsorbente en serie o en paralelo. Pyle *et al.* (Yang S. A. *et al.*, 1999) en el estudio de la adsorción de CPC en Amberlita XAD-16 concluyen que ambas, difusión en el poro y superficial, son controlantes del proceso y emplea el modelo en paralelo para el ajuste de los datos experimentales.

Así pues, a la vista de estos estudios y considerando que ambas difusiones en el interior de la partícula pueden ser controlantes en los procesos de adsorción con sólidos porosos, se propone a continuación un modelo de adsorción que considera *el transporte combinado en paralelo de difusión en el poro y en la superficie de los mismos en la adsorción de ácido valérico con resina sin impregnar*.

Un modelo de difusión en paralelo en el poro y en la superficie, Ec. (5.30), aplicado a la especie no disociada del ácido valérico se expresa como (Do D. D. et al., 1991; Yang S. A. et al., 1999; Yoshida H. et al., 1985; Yoshida H. et al., 1994):

$$\begin{aligned} \epsilon_p \frac{\partial [\text{HA}]_p}{\partial t} + (1 - \epsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = \\ = \epsilon_p D_p \left( \frac{\partial^2 [\text{HA}]_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [\text{HA}]_p}{\partial r} \right) + (1 - \epsilon_p) D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (5.58)$$

siendo  $\epsilon_p$  la porosidad de la resina,  $[\text{AH}]_p$  la concentración de ácido en el poro de la resina y  $q$  la concentración de ácido adsorbida en la superficie de los mismos.

Realizando el balance de materia en el interior de la partícula se obtiene la Ec. (5.59):

$$C_{A(R)} = (1 - \epsilon_p) q + \epsilon_p [\text{AH}]_p \quad (5.59)$$

Considerando que en el interior de la partícula existe equilibrio entre el ácido en fase acuosa en el poro y el ácido adsorbido en la superficie del poro, y que este viene descrito por un equilibrio tipo Freundlich, tal como se demostró en el estudio de equilibrio (apartado 5.6.1.3.), se cumple la siguiente expresión:

$$q = k [\text{AH}]_p^n \quad (5.60)$$

Combinando las Ecs. (5.59) y (5.60) y conociendo la porosidad y densidad de la resina se pueden determinar la evolución de la concentración de ácido en el poro y adsorbido en su superficie. En la tabla 58 se muestran los resultados obtenidos para la adsorción de ácido valérico con resina sin impregnar (experimento VI de la tabla 39). En la tabla 58 se observa que la concentración de ácido en el poro es muy pequeña, casi despreciable, frente a la adsorbida, estos resultados son lógicos considerando el carácter hidrofóbico de la resina Amberlita XAD-4.

Tabla 58 Evolución de la concentración de ácido valérico en el interior de la resina sin impregnar para el experimento VI de la tabla 38.

t (s)	[AH] <sub>p</sub> (mol/l R)	q (mol/l R)
140	0,0105	0,5343
445	0,0254	0,8186
635	0,0337	0,9463
1020	0,0423	1,1064
1470	0,0499	1,1393
1860	0,0526	1,1719
2540	0,0563	1,2090
3625	0,0601	1,2459

Combinando las Ecs. (5.58) - (5.59) se obtiene la Ec (5.61):

$$\frac{\partial C_{A(R)}}{\partial t} = \frac{\epsilon_p D_p + (1 - \epsilon_p) D_s \frac{d q}{d [AH]_p}}{\epsilon_p + (1 - \epsilon_p) \frac{d q}{d [AH]_p}} \left( \frac{\partial^2 C_{A(R)}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{A(R)}}{\partial r} \right) \quad (5.61)$$

Comparando las Ecs. (5.49) y (5.61) se obtiene la siguiente expresión (Yoshida H. et al., 1985; Juang R. S. et al., 1995 b):

$$D_e = \frac{\epsilon_p D_p + (1 - \epsilon_p) D_s \frac{d q}{d [AH]_p}}{\epsilon_p + (1 - \epsilon_p) \frac{d q}{d [AH]_p}} \quad (5.62)$$

donde  $\frac{d q}{d [AH]_p}$  es el gradiente de la isoterma de equilibrio del sistema de adsorción que se determina con la Ec (5.60) y los coeficientes k y n mostrados en la tabla 50. Se observa que la D<sub>e</sub> es función del gradiente de concentración, de la porosidad de la resina y de las difusividades de poro y superficial.

Así, las difusividades efectivas de poro, Ec. (5.35), y superficial, Ec. (5.36), se pueden determinar con la Ec. (5.62) como se muestra a continuación:

$$D_{pe} = D_e \left( 1 + \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \frac{d q}{d [HA]_p} \right) \quad (5.63)$$

$$D_{se} = D_e \left( 1 + \frac{\epsilon_p}{1 - \epsilon_p} \frac{d [HA]_p}{d q} \right) \quad (5.64)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 64, observándose que en la adsorción de ácido valérico con resina sin impregnar el valor de  $D_{pe}$  ( $10^{-10}$ ) es sólo un orden de magnitud superior que  $D_{se}$  ( $10^{-11}$ ).

Este modelo de difusión en paralelo, Ec. (5.58), se puede aplicar también a la adsorción de ácido valérico con RIE, considerando en este caso que  $[AH]_p$  es la concentración de ácido en el poro de la RIE y  $q$  la concentración de ácido adsorbida físicamente en la superficie de los poros y la debida a la reacción química con el TBP.

Conociendo la porosidad, densidad de la resina (sin impregnar) y la relación masa de resina sin impregnar e impregnada, realizando el balance de materia en el interior de la partícula de RIE, Ec. (5.59), y considerando que en el interior de la partícula existe equilibrio entre el ácido en la fase acuosa en el poro y el adsorbido en la superficie del poro descrito por la Ec. (5.65), se pueden determinar las concentraciones de ácido en el poro y en la superficie.

$$q = k [HA]_p^n + K_c \frac{[TBP]_{(R)T} [HA]_p}{1 + K_c [HA]_p} \quad (5.65)$$

En la tabla 59-63 se muestran los resultados obtenidos para la adsorción de ácido valérico con RIE para los experimentos I-V de la tabla 38. Se observa que la concentración de ácido en el poro disminuye al aumentar la concentración de TBP en la RIE, este resultado puede deberse a que el TBP, altamente insoluble en agua, aumente la hidrofobicidad de la resina.

Tabla 59 Evolución de la concentración de ácido valérico en el interior de la RIE para el experimento I de la tabla 38.

t (s)	[AH] <sub>p</sub> (mol/l R)	q (mol/l R)
120	0,0001	0,5925
440	0,0001	0,9430
740	0,0002	1,0961
1101	0,0002	1,1751
1520	0,0002	1,2343
2120	0,0002	1,2738
2730	0,0002	1,2985

Tabla 60 Evolución de la concentración de ácido valérico en el interior de la RIE para el experimento II de la tabla 38.

t (s)	[AH] <sub>p</sub> (mol/l R)	q (mol/l R)
60	0,0000	0,2579
240	0,0001	0,4642
420	0,0001	0,5571
610	0,0001	0,6086
960	0,0001	0,6705
1260	0,0001	0,7015
1690	0,0001	0,7221
2160	0,0001	0,7324
2643	0,0001	0,7428

Tabla 61 Evolución de la concentración de ácido valérico en el interior de la RIE para el experimento III de la tabla 38.

t (s)	[AH] <sub>p</sub> (mol/l R)	q (mol/l R)
160	0,0002	1,1455
450	0,0003	1,6423
765	0,0003	1,8367
1170	0,0003	2,0342
1680	0,0003	2,1576
2290	0,0003	2,2317
2900	0,0004	2,2564
3765	0,0004	2,2811

Tabla 62 Evolución de la concentración de ácido valérico en el interior de la RIE para el experimento IV de la tabla 38.

t (s)	[AH] <sub>p</sub> (mol/l R)	q (mol/l R)
90	0,0001	0,4046
300	0,0002	0,6254
540	0,0002	0,7173
820	0,0003	0,8093
1060	0,0003	0,8608
1340	0,0003	0,9013
1710	0,0003	0,9270
2360	0,0003	0,9638
3055	0,0003	0,9932

Tabla 63 Evolución de la concentración de ácido valérico en el interior de la RIE para el experimento V de la tabla 38.

t (s)	[AH] <sub>p</sub> (mol/l R)	q (mol/l R)
0	0,0001	0,5665
70	0,0001	1,0358
300	0,0001	1,2704
600	0,0001	1,4464
930	0,0001	1,5109
1290	0,0001	1,5637
1580	0,0001	1,5931
2080	0,0001	1,6224

Utilizando las Ecs. (5.63) y (5.64), donde  $\frac{d q}{d [AH]_p}$  es el gradiente de la isoterma de

equilibrio que se determina con la Ec. (5.65), se obtienen los valores de las difusividad efectiva de poro y superficial. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 64.

En las Figs. 67 y 68 se representan las difusividades efectivas de poro y superficie para los sistemas de la tabla 38, en función de la concentración de TBP en la RIE y de la concentración de ácido valérico en la alimentación respectivamente. Se observa que las difusividades efectivas de poro y superficie aumentan al disminuir la concentración de ácido en la fase alimentación y al aumentar la concentración de TBP en la resina, este comportamiento es análogo al obtenido en el estudio de las difusividades efectivas obtenidas con el modelo homogéneo.

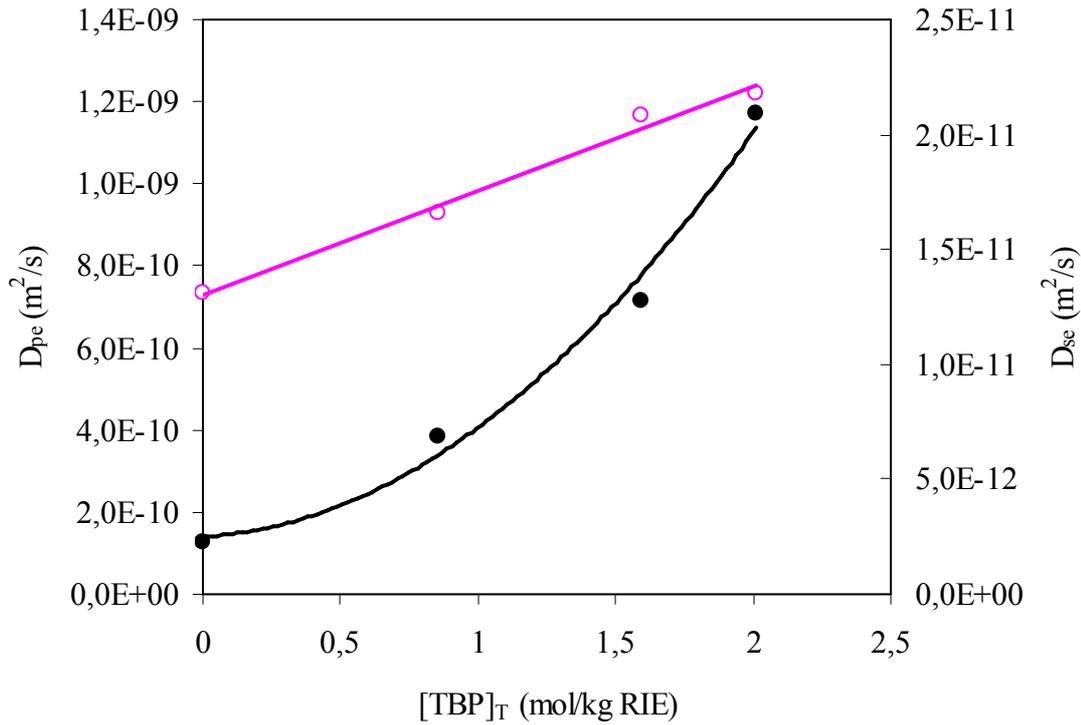


Fig. 67: Variación de las difusividades efectivas de poro y superficie con la carga de TBP en la RIE. ●, D<sub>pe</sub>; ○, D<sub>se</sub>

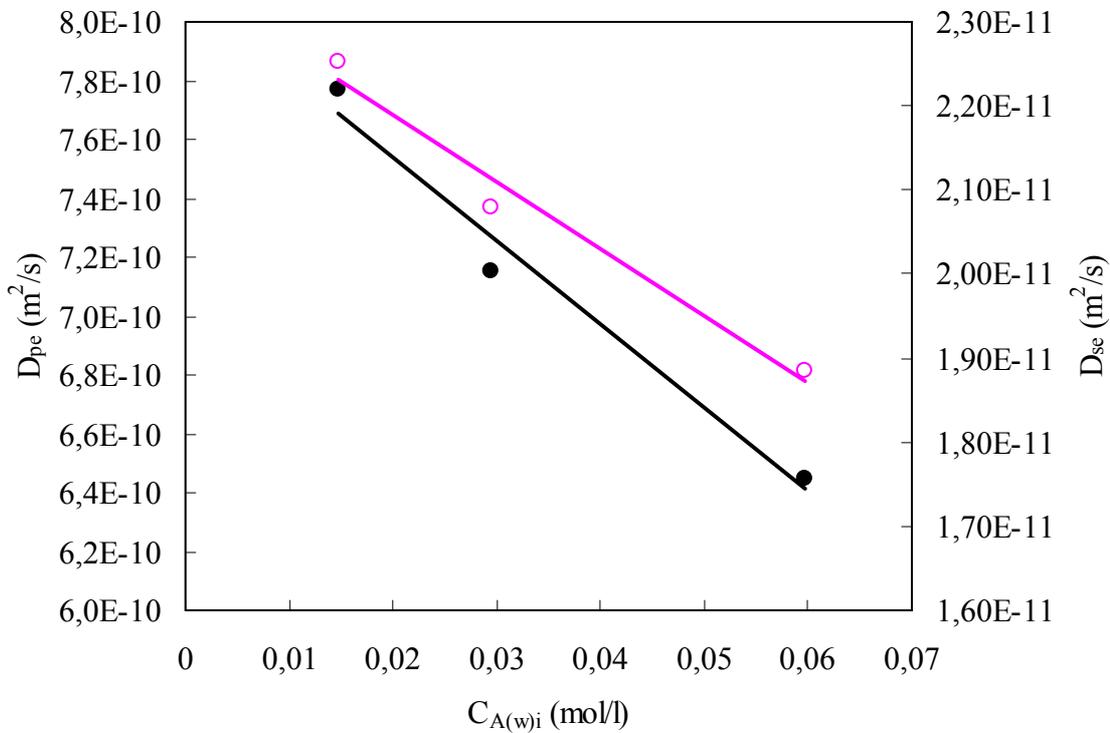


Fig. 68: Variación de las difusividades efectivas de poro y superficie con la concentración de ácido valérico en la alimentación. ●, D<sub>pe</sub>; ○, D<sub>se</sub>

Tabla 64 Difusividad efectiva de poro y superficie para los experimentos de la tabla 38.

Experimentos tabla 38	$D_{pe}$ ( $m^2/s$ )	$D_{se}$ ( $m^2/s$ )
I ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 1,4683$ mol/l R)	$7,15 \cdot 10^{-10}$	$2,08 \cdot 10^{-11}$
II ( $C_{A(w)i} = 0,0147$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 1,4683$ mol/l R)	$7,77 \cdot 10^{-10}$	$2,25 \cdot 10^{-11}$
III ( $C_{A(w)i} = 0,0598$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 1,4683$ mol/l R)	$6,45 \cdot 10^{-10}$	$1,88 \cdot 10^{-11}$
IV ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 0,5880$ mol/l R)	$3,85 \cdot 10^{-10}$	$1,66 \cdot 10^{-11}$
V ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 2,2884$ mol/l R)	$1,17 \cdot 10^{-9}$	$2,18 \cdot 10^{-11}$
VI ( $C_{A(w)i} = 0,0295$ mol/l; $[TBP]_{(R)} = 0$ mol/l R)	$1,28 \cdot 10^{-10}$	$1,25 \cdot 10^{-11}$

Parar determinar los valores de los coeficientes de difusión en el poro ( $D_p$ ) y en la superficie de los mismos ( $D_s$ ), se puede utilizar la Ec. (5.35) correspondiente a la definición de la difusividad efectiva de poro.

$$D_{pe} = D_p + D_s \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \frac{dq_A}{dC_{Ap}} \quad (5.35)$$

En la Fig. 69 se representan los valores de  $D_{pe}$  frente a  $X_p = \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \frac{dq_A}{dC_{Ap}}$ , de cuyo ajuste lineal se obtiene que  $D_p = 1,32 \cdot 10^{-18} m^2/s$  y  $D_s = 2,08 \cdot 10^{-11} m^2/s$ .

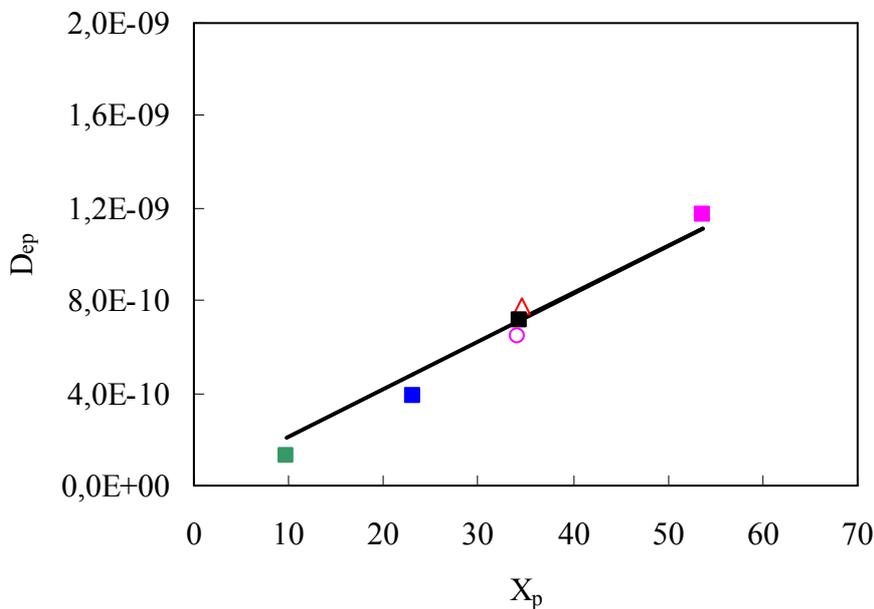


Fig. 69: Ajuste de la difusividad de poro efectiva (símbolos) de los experimentos de la tabla 38 a la Ec. (5.35) (línea) para la determinación de la difusividad de poro y superficial. Símbolos: ■, experimento I; △, experimento II; ○, experimento III; ■, experimento IV; ■, experimento V; ■, experimento VI.

Con los resultados obtenidos del ajuste mostrado en la Fig. 67 se puede concluir que al aplicar el modelo en paralelo  $D_p$  es 7 ordenes de magnitud inferior a  $D_s$ , así la difusión en el poro, por estar tan impedida, es la etapa más limitante del proceso de difusión intrapartícula.

---

### *Se concluye que:*

- En procesos de separación con resinas macroporosas sumergidas en volúmenes finitos con agitación, la resistencia debida a la transferencia de materia en el interior de la partícula (difusividad intrapartícula) suele ser la etapa controlante.
  - Los resultados de las cinéticas en tanques agitados se correlacionaron adecuadamente, con una desviación estándar media menor del 2%, mediante un modelo cinético basado en la segunda ley de Fick, que considera como resistencia limitante a la transferencia de materia la difusión intrapartícula del ácido y del complejo ácido-TBP y que existe equilibrio instantáneo en la interfase sólido-líquido
  - Las difusividades intrapartícula efectivas estimadas a partir del modelo, fueron del orden de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s en todos los sistemas estudiados. Un análisis detallado mostró que la difusividad crece al disminuir la concentración de ácido en la fase acuosa y al aumentar la concentración de TBP en la resina.
  - La aplicación de un modelo de difusión en paralelo del ácido valérico en las resinas impregnadas y sin impregnar, permite estimar las contribuciones de las resistencias en el poro y en la superficie de los mismos. La solución del modelo mostró que la difusividad de poro es 7 órdenes de magnitud inferior a la de superficie y por tanto se puede considerar como la etapa más limitante del proceso de difusión intrapartícula.
  - La concentración de ácido en el poro disminuye al aumentar la concentración de TBP en la RIE, este resultado puede deberse a que el TBP, altamente insoluble en agua, aumenta la hidrofobicidad de la resina.
-

### 5.6.3. Extracción de ácido valérico en columnas de lecho fijo de RIE

#### 5.6.3.1. Curvas de ruptura y discusión de resultados

Las curvas de ruptura del ácido valérico a 25 °C se determinaron bajo las condiciones experimentales detalladas en el apartado 5.5.3.4. Con fines comparativos, las cargas de TBP en las RIE en los experimentos en columna de lecho fijo fueron idénticas a las utilizadas en los experimentos de equilibrio y cinéticos. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 66-70.

Los volúmenes de lecho son números adimensionales y representan el número de veces que la alimentación circula por el lecho de RIE, calculándose como la relación entre el volumen de efluente y el volumen del lecho, tal como se muestra en Ec. (5.66):

$$VL = \frac{Q t}{V} \quad (5.66)$$

donde Q es el caudal de circulación expresado en cm<sup>3</sup>/s, t el tiempo y V es el volumen del lecho de RIE cuyo valor numérico es de 15 cm<sup>3</sup>.

Tabla 66 Datos experimentales en columnas de lecho fijo correspondientes al experimento I de la tabla 39.

t (s)	VL	C <sub>A(w)j</sub> /C <sub>A(w)i</sub>
71,5	1,00	0,0555
147	2,07	0,1109
306	4,30	0,2055
604	8,48	0,4245
1122	15,77	0,7400
1722	24,20	0,8691
2327	32,70	0,9509
2909	40,88	0,9864
3517	49,42	1,0045
4114	57,82	1,0009
4742	66,64	1,0100
5345	75,12	1,0009

Tabla 67 Datos experimentales en columnas de lecho fijo correspondientes al experimento II de la tabla 39.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
234	1,00	0,0014
495	2,12	0,0315
822	3,53	0,0306
1117	4,80	0,0287
1432	6,15	0,0417
1781	7,65	0,0713
2161	9,28	0,1481
2662	11,44	0,2843
3211	13,79	0,4519
3723	15,99	0,6148
4213	18,10	0,7426
4807	20,65	0,8463
5463	23,47	0,9130
6062	26,04	0,9519
6717	28,86	0,9796
7307	31,39	0,9889
7908	33,97	0,9954
8488	36,46	1,0037
9091	39,05	1,0130
9762	41,94	1,0111
10367	44,54	1,0093
11604	49,85	1,0157
11800	50,69	1,0056
12836	55,14	1,0046

Tabla 68 Datos experimentales en columnas de lecho fijo correspondientes al experimento III de la tabla 39.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
721	1,00	0,0148
1372	1,91	0,0067
1931	2,68	0,0052
2537	3,52	0,0049
3156	4,38	0,0037
3786	5,26	0,0056
4412	6,13	0,0056
5053	7,02	0,0077
5732	7,96	0,0139
6518	9,05	0,0191
7349	10,21	0,0481
8066	11,20	0,0769
8842	12,28	0,1301
9614	13,35	0,1972
10415	14,46	0,2917
11150	15,48	0,3796
11944	16,59	0,4861
12628	17,54	0,5546
13461	18,69	0,6870
14426	20,03	0,7722
15315	21,27	0,8417

Tabla 68 Datos experimentales en columnas de lecho fijo correspondientes al experimento III de la tabla 39 (continuación).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
16290	22,62	0,8667
17136	23,80	0,9111
18039	25,05	0,9519
18919	26,27	0,9593
19761	27,44	0,9574
20653	28,68	0,9741
21696	30,13	0,9796
22504	31,25	0,9852
23781	33,02	0,9833
25102	34,86	0,9944
26354	36,60	0,9880
27487	38,17	0,9944
29047	40,34	0,9907
31189	43,31	0,9981

Tabla 69 Datos experimentales en columnas de lecho fijo correspondientes al experimento IV de la tabla 39.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
754	1,04	0,0093
1337	1,84	0,0051
1962	2,71	0,0033
2552	3,52	0,0023
3193	4,41	0,0037
3761	5,19	0,0040
4347	6,00	0,0042
4934	6,81	0,0065
5619	7,75	0,0126
6363	8,78	0,0238
7051	9,73	0,0453
7109	10,80	0,1093
7732	11,66	0,1963
8429	12,63	0,3238
9274	13,79	0,5019
10288	15,19	0,6542
11416	16,75	0,7850
12226	17,87	0,8411
13597	19,76	0,9019
14850	21,49	0,9252
15572	22,48	0,9346
16554	23,84	0,9439
17628	25,32	0,9486
18651	26,73	0,9533
19775	28,28	0,9626
20922	29,87	0,9673
21630	30,84	0,9720
24212	34,41	0,9860
25196	35,76	0,9860
26031	36,92	0,9907
27967	39,59	0,9907
28811	40,75	0,9907

Tabla 70 Datos experimentales en columnas de lecho fijo correspondientes al experimento V de la tabla 39.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
778	1,07	0,0123
1352	1,87	0,0070
1932	2,67	0,0053
2529	3,49	0,0044
3137	4,33	0,0044
3803	5,25	0,0053
5223	7,21	0,0044
5870	8,10	0,0035
6448	8,90	0,0035
7029	9,70	0,0070
7738	10,68	0,0053
8583	11,84	0,0044
9833	13,57	0,0044
10822	14,93	0,0063
11540	15,93	0,0088
12144	16,76	0,0083
13183	18,19	0,0140
14063	19,41	0,0211
14887	20,54	0,0325
15903	21,95	0,0623
16678	23,02	0,1167
17917	24,73	0,2649
18943	26,14	0,4877
19803	27,33	0,6825
20820	28,73	0,8586
21649	29,88	0,9158
22559	31,13	0,9298
23376	32,26	0,9368
24253	33,47	0,9509
25196	34,77	0,9561
26118	36,04	0,9684
27064	37,35	0,9807
27958	38,58	0,9789
28823	39,78	0,9877
29713	41,00	0,9947
30714	42,39	0,9877
31457	43,41	0,9982
32456	44,79	0,9895
33349	46,02	1,0070
34236	47,25	0,9912
35188	48,56	0,9982
36002	49,68	1,0000
37171	51,30	1,0000
37936	52,35	1,0000

En la Fig. 70 se muestran las curvas de ruptura en función de los volúmenes de lecho para los experimentos I-III de la tabla 39, correspondientes al estudio del efecto del flujo de

alimentación. En estos experimentos se utilizó la misma carga de extractante en la RIE (0,8576 mol TBP/kg RIE) y la misma concentración de ácido valérico en la alimentación.

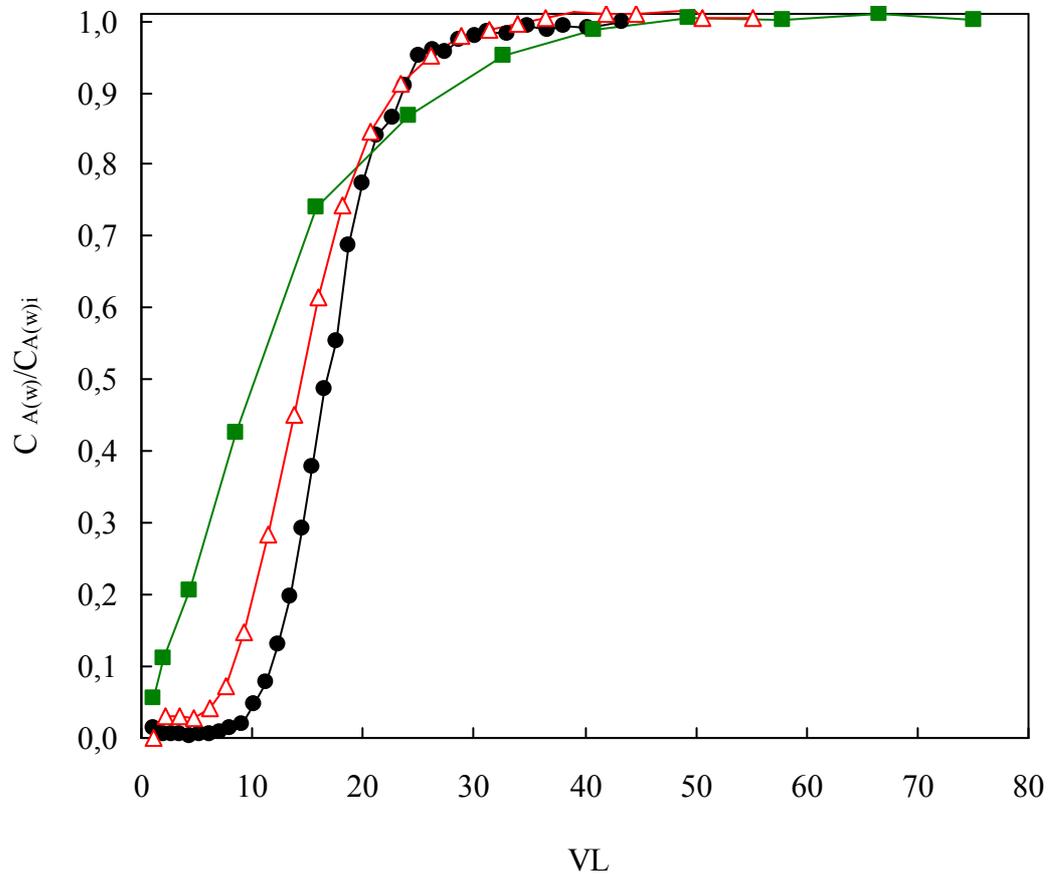


Fig. 70: Curvas de ruptura de adsorción de ácido valérico con RIE a distintas velocidades de flujo de la alimentación. Experimentos de la tabla 39: ■, I ( $Q = 0,2108 \text{ cm}^3/\text{s}$ ); △, II ( $Q = 0,0644 \text{ cm}^3/\text{s}$ ); ●, III ( $Q = 0,0208 \text{ cm}^3/\text{s}$ ).

En la Fig. 70 se observa que las curvas de ruptura obtenidas para la extracción de ácido valérico están afectadas por la velocidad de flujo de la alimentación. Un aumento de la velocidad de flujo produce un desplazamiento del punto de ruptura hacia volúmenes de lecho inferiores o incluso a su desaparición y además las curvas presentan mayor pendiente. Estos resultados están relacionados con el tiempo de residencia de la alimentación en la columna de RIE. Así, un aumento de la velocidad de flujo, reduce el tiempo de residencia y disminuye el tiempo de contacto entre la RIE y la alimentación, produciendo la obtención de efluentes con cantidad apreciable de ácido desde volúmenes de lecho, o tiempos, reducidos.

Juang *et al.* (Juang R. S. *et al.*, 1996 b) en la adsorción de metales divalentes en lechos de Amberlita XAD-2 impregnada con un extractante organofosforado obtuvieron también curvas de ruptura más favorables al disminuir la velocidad de flujo.

Para el estudio de los procesos de separación con lechos fijos de RIE, resulta aconsejable estudiar previamente los equilibrios y cinéticas en baños agitados, debido a que la evolución, forma y perfil de las curvas de ruptura depende directamente de la capacidad de la RIE y de la velocidad de transferencia de materia, así como de su variación con la concentración de extractante en la RIE y de adsorbato en la alimentación, (Juang R. S. et al., 1995 d; Juang R. S. et al., 1996).

En la Fig. 71 se muestran las curvas de ruptura de adsorción de ácido valérico a 25 °C en función de los volúmenes de lecho para los experimentos III y IV de la tabla 39, correspondientes al estudio del efecto de la concentración de ácido en la alimentación. En estos experimentos se utilizó la misma carga de extractante en la RIE (0,8576 mol TBP/kg RIE) y la misma velocidad de flujo de la alimentación.

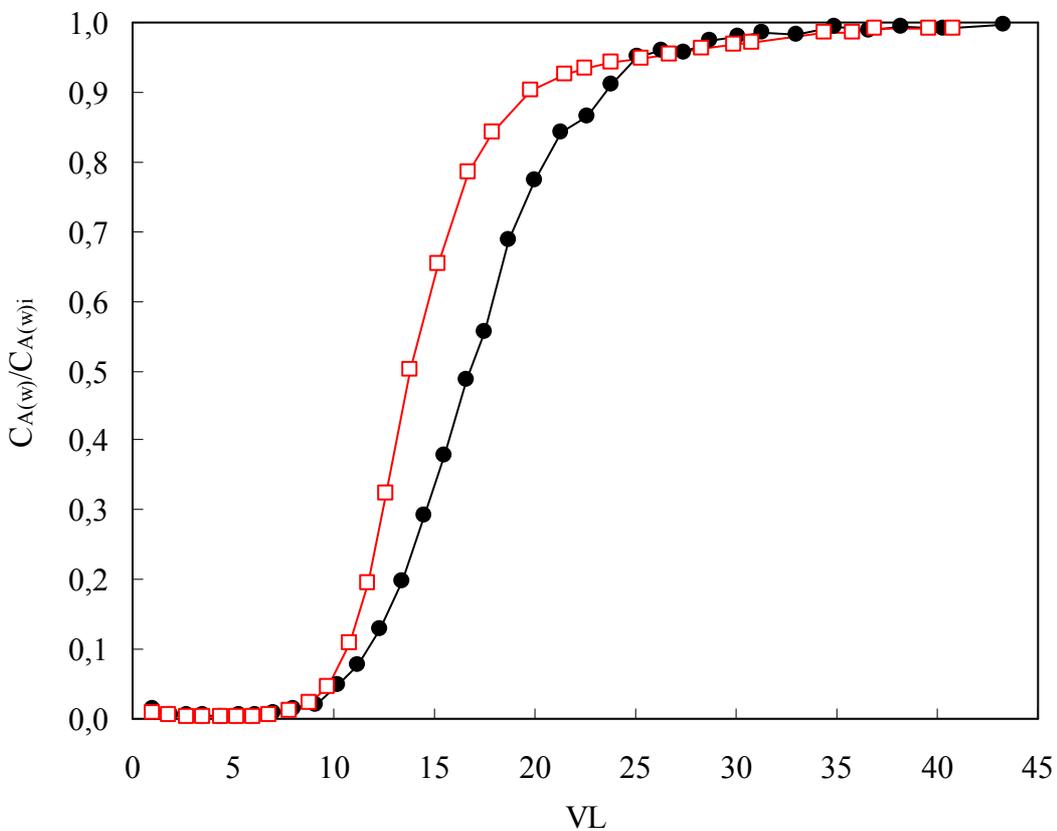


Fig. 71: Curvas de ruptura de adsorción de ácido valérico con RIE con distintas concentración de ácido valérico en alimentación. Experimentos de la tabla 39: ●, III ( $C_{A(w)i} = 0,0273$  mol/l); □, IV ( $C_{A(w)i} = 0,0535$  mol/l).

En la Fig. 71 se observa que las curvas de ruptura están afectadas por la concentración de ácido en la alimentación. Aunque ambas curvas presentan puntos de ruptura y saturación a idénticos volúmenes de lecho, al aumentar la concentración de ácido en la alimentación, la curva posee mayor pendiente. Este resultado está relacionado con la velocidad de

transferencia de materia del ácido valérico en la RIE. En los experimentos cinéticos se demostró que la velocidad de transferencia de materia del ácido aumenta al disminuir la concentración acuosa de la alimentación. Así, se puede justificar que el proceso de adsorción en columna se ve facilitado al disminuir la concentración de ácido en la alimentación, puesto que el proceso de adsorción es más rápido, obteniéndose comparativamente efluentes menos cargados de ácido a partir del punto de ruptura y curvas con menor pendiente.

En la Fig. 72 se muestran las curvas de ruptura de adsorción de ácido valérico a 25 °C en función de los volúmenes de lecho para los experimentos III y V de la tabla 39, correspondientes al estudio del efecto de la carga de TBP en la RIE. En estos experimentos se utilizó la misma concentración de ácido valérico en la alimentación y la misma velocidad de flujo de la alimentación.

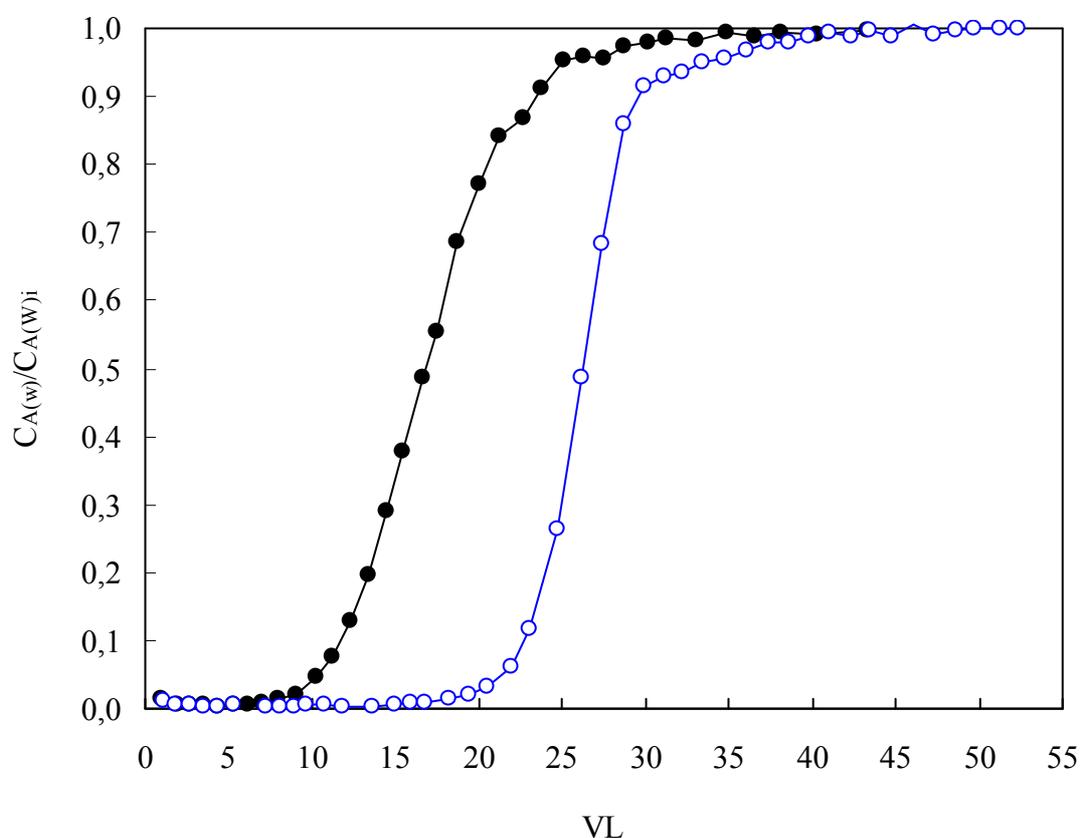


Fig. 72: Curvas de ruptura de adsorción de ácido valérico con RIE con distintas carga de TBP en la RIE. Experimentos de la tabla 39: ●, III ( $[TBP]_{(R)i} = 0,8576$  mol/kg RIE); ○, V ( $[TBP]_{(R)i} = 2,0099$  mol/kg RIE).

En la Fig. 72 se observa que al aumentar la carga de TBP en la RIE los puntos de ruptura y saturación se desplazan a volúmenes de lecho superiores. Este resultado está relacionado con los obtenidos en los ensayos de equilibrio y cinéticos que demostraron que el grado de

extracción del ácido y la velocidad de transferencia de materia aumentan al aumentar la carga de TBP en la RIE. Así, el proceso de extracción de ácido valérico en columna, bajo dichas condiciones, está facilitado lo que conduce a curvas de elución con puntos de ruptura a tiempos mayores y de menor pendiente, ya que la capacidad del lecho también es mayor.

---

*Se puede concluir:*

- Las curvas de ruptura para la separación de ácido valérico con Amberlita XAD-4 impregnada de TBP se ven afectadas por la velocidad de flujo. Un aumento de la velocidad de flujo reduce el tiempo de residencia, disminuye el tiempo de contacto entre la RIE del lecho y la alimentación, y produce efluentes con cantidades apreciables de ácido desde volúmenes de lecho, o tiempos, reducidos.
  - El proceso de separación de ácido valérico con lechos fijos de RIE está favorecido al disminuir la concentración de ácido en la alimentación y aumentar la carga de TBP en la RIE. Bajo estas condiciones la transferencia de materia es más rápida, y por tanto se obtienen curvas de elución con puntos de ruptura a tiempos mayores y de menor pendiente.
- 

### 5.6.3.2. Modelos para la simulación de las curvas de ruptura

En un proceso de adsorción isotérmico en un lecho fijo y uniforme de resina, con una porosidad  $\epsilon_L$ , y supuesto despreciable el término de dispersión axial, el balance de materia diferencial al ácido valérico se puede expresar con la Ec. (5.39) de cuya simplificación se obtiene la siguiente expresión:

$$u \frac{\partial C_{A(w)}}{\partial z} + \frac{\partial C_{A(w)}}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon_L}{\epsilon_L} \frac{\partial C_{A(R)}}{\partial t} = 0 \quad (5.67)$$

donde  $C_{A(R)}$  es la concentración total de ácido valérico adsorbida sobre la masa global de resina que compone el lecho expresada en mol/m<sup>3</sup> de resina,  $C_{A(w)}$  es la concentración de ácido valérico en la fase acuosa expresada en mol/m<sup>3</sup> y  $u$  es la velocidad intersticial del fluido en el lecho expresada en m/s.

Los estudios cinéticos, expuestos en el apartado 5.6.2., demostraron que la reacción química no es una etapa controlante del proceso de adsorción, y por tanto, se considerará que las resistencias en la película líquida externa e intrapartícula son las etapas controlantes del proceso de adsorción del ácido valérico en lechos fijos de RIE.

Además, suponiendo que en la interfase líquido-sólido se mantiene un equilibrio instantáneo, se define el coeficiente de distribución  $K$  para el ácido valérico por la relación de concentraciones expresadas en la Ec. (5.48)

$$K = \frac{C_{A(R)}}{[AH]_{(w)}} \quad (5.48)$$

Asumiendo que la difusividad de la fase resina ( $D_e$ ) es constante, la evolución de la concentración de ácido en dicha fase se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial (C_{A(R)}(r,t))}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{A(R)}(r,t)}{\partial r} \right) \quad 0 \leq r \leq a; t > 0 \quad (5.68)$$

y considerando que:

$$\frac{\partial (C_{A(R)}(r,t))}{\partial r} = \frac{3k_f}{r D_e} \left( [AH]_{(w)}(t) - \frac{C_{A(R)}(r,t)}{K} \right) \quad r=a; t>0 \quad (5.69)$$

con las condiciones límites e inicial que se citan a continuación:

$$C_{A(R)}(r,t) = K [AH]_{(w)}(t); \quad r = a; \quad t > 0 \quad (5.70)$$

$$\frac{\partial (C_{A(R)}(r,t))}{\partial r} = 0 \quad r=0 \quad t > 0 \quad (5.71)$$

$$C_{A(R)}(r,t) = 0; \quad 0 \leq r \leq a; \quad t = 0 \quad (5.72)$$

$$C_{A(R)}(r,t) = \text{finito}; \quad r = 0; \quad t > 0 \quad (5.73)$$

La cantidad media de ácido adsorbido en la masa global de RIE en función del tiempo,  $\bar{M}(t)$ , expresada en moles, se define con la Ec. (5.74):

$$\bar{M}(t) = 4\pi N \int_0^a r^2 C_{A(R)}(r,t) dr \quad (5.74)$$

donde  $N$  es el número de partículas que componen el lecho de RIE.

La solución analítica de la Ec. (5.67) resuelta conjuntamente con las Ecs. (5.68)-(5.74) fue dada por Rosen (*Rosen J. B., 1952; Rosen J. B., 1954; Ruthvens D. M., 1984*) y cuya solución general tiene la siguiente forma:

$$\frac{C_{A(w)}}{C_{A(w)i}} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\frac{3\tau}{2\lambda} - 1}{2\sqrt{\frac{1+5\Psi}{5\lambda}}} \right) \right] \quad (5.75)$$

donde erf es la función de error (*Crank J., 1975*) y los números adimensionales  $\lambda$ ,  $\tau$  y  $\Psi$  se definen como:

$$\lambda = 3 \frac{D_e}{a^2} \frac{K}{u} \frac{z}{\varepsilon_L} (1 - \varepsilon_L) \quad (5.76)$$

$$\tau = 2 \frac{D_e}{a^2} \left( t - \frac{z}{u} \right) \quad (5.77)$$

$$\Psi = 3 \frac{D_e K}{a k_f} \quad (5.78)$$

siendo  $D_e$  la difusividad intrapartícula efectiva expresada en  $m^2/s$  y determinada en el apartado 5.6.2. correspondiente a los ensayos cinéticos de adsorción en volúmenes finitos,  $K$  es el coeficiente de distribución definido en la Ec. (5.48),  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida externa expresada en  $m/s$ ,  $z$  la altura del lecho expresada en  $m$ ,  $u$  la velocidad intersticial expresada en  $m/s$  (constante durante el proceso de adsorción),  $a$  es el radio de la partícula expresado en  $m$  y  $\varepsilon_L$  es la porosidad del lecho.

Si  $\frac{\Psi}{\lambda}$  adquiere un valor muy pequeño o cero, el número adimensional  $\Psi$  tiende a cero y por tanto la resistencia debida a la película líquida externa es despreciable frente a la difusión intrapartícula. En esta situación la Ec. (5.74) se simplifica y se transforma en la siguiente expresión:

$$\frac{C_{A(w)}}{C_{A(w)i}} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\frac{3\tau}{2\lambda} - 1}{2\sqrt{\frac{1}{5\lambda}}} \right) \right] \quad (5.79)$$

La Ec. (5.79) es válida únicamente para los sistemas de adsorción en lechos fijos en los que etapa controlante del proceso de transferencia de materia es la difusividad intrapartícula.

Para valores de  $\frac{\Psi}{\lambda}$  constantes y mayores de cero, es necesario considerar la difusión en la película líquida externa, además de la difusividad intrapartícula. En esta situación, por lo general,  $\lambda$  es suficientemente elevada con respecto a  $\Psi$  y la Ec. (4.75) se transforma en la siguiente expresión:

$$\frac{C_{A(w)}}{C_{A(w)i}} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\frac{3\tau}{2\lambda} - 1}{2\sqrt{\frac{\Psi}{\lambda}}} \right) \right] \quad (5.80)$$

El coeficiente de distribución  $K$ , para cada curva de ruptura de la tabla 39, se evalúa empleando la Ec. (5.48) correspondiendo el denominador a la concentración de ácido en la fase acuosa inicial expresada en mol/m<sup>3</sup> y el numerador a la concentración media de ácido valérico adsorbida en el equilibrio sobre la masa global de resina expresada en mol/m<sup>3</sup> de resina (sin impregnar)

Como se observa en la tabla 71,  $K$  crece al aumentar la carga de TBP en la RIE y disminuye al aumentar la concentración de la alimentación, resultado que concuerda con los estudios de equilibrio mostrados en el apartado 5.1.6. debido a que las isotermas de adsorción no son lineales y dependen de la concentración de TBP en la RIE.

Para la aplicación del modelo de Rosen en la obtención de las curvas de ruptura se considera que  $a$  es el radio de la partícula de resina (sin impregnar) y  $\epsilon_L$  la porosidad del lecho de resina que se evalúa teóricamente empleando la siguiente expresión:

$$\epsilon_L = 1 - \frac{V_R}{V_L} = 1 - \frac{m_R/\rho_{p(R)}}{V_L} \quad (5.81)$$

donde  $V_L$  es el volumen del lecho y  $V_R$  es el volumen de sólido introducido con la RIE expresado en m<sup>3</sup> y evaluado conociendo la carga de TBP en la RIE, la masa de RIE introducida en el lecho y la densidad de la resina (sin impregnar).

El número adimensional  $\lambda$ , definido en la Ec. (5.76), se determina experimentalmente para cada curva de ruptura de la tabla 39 y  $\Psi$ , definido en la Ec. (5.78), se obtiene por tanteo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 71. Se observa que  $\lambda$  es considerablemente mayor que  $\Psi$  en todos los experimentos de la tabla 39, por tanto la ecuación a emplear para la predicción teórica de las curvas de ruptura es la Ec. (5.80). Además se observa que al aumentar la concentración de ácido en la alimentación y la concentración de TBP en la RIE  $\lambda$  aumenta y  $\Psi$  disminuye.

La resolución conjunta de las Ecs. (5.76)-(5.78) y (5.80) permite predecir las curvas de ruptura de adsorción de ácido valérico en lechos fijos de RIE.. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 71, observándose que  $k_f$  crece al aumentar la concentración de ácido en la alimentación y la carga de TBP en la RIE.

Tabla 71 Parámetros cinéticos evaluados con la Ec. (5.79) para los experimentos de la tabla 39.  $Q = 0,0208 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Experimentos	$u$ (m/s)	$K$	$\lambda$	$\Psi$	$k_f$ (m/s)	$D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
III	0,0013	21,614	3,884	0,150	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-11}$
IV	0,0013	17,239	3,109	0,070	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-11}$
V	0,0006	47,264	8,107	0,050	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-11}$

Para las curvas de ruptura ensayadas se obtiene que la difusividad efectiva intrapartícula ( $D_e$ ) es 6 o 7 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de transferencia de materia en la película líquida externa ( $k_f$ ), indicando que en los procesos de adsorción de ácido valérico en lechos fijos de RIE la etapa de transferencia de materia más controlante es la difusión intrapartícula.

En la Fig.73 se representa el ajuste (líneas) con la Ec. (5.80) de las curvas de ruptura de la tabla 39 (símbolos). En la Fig. 73 se observa la buena concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

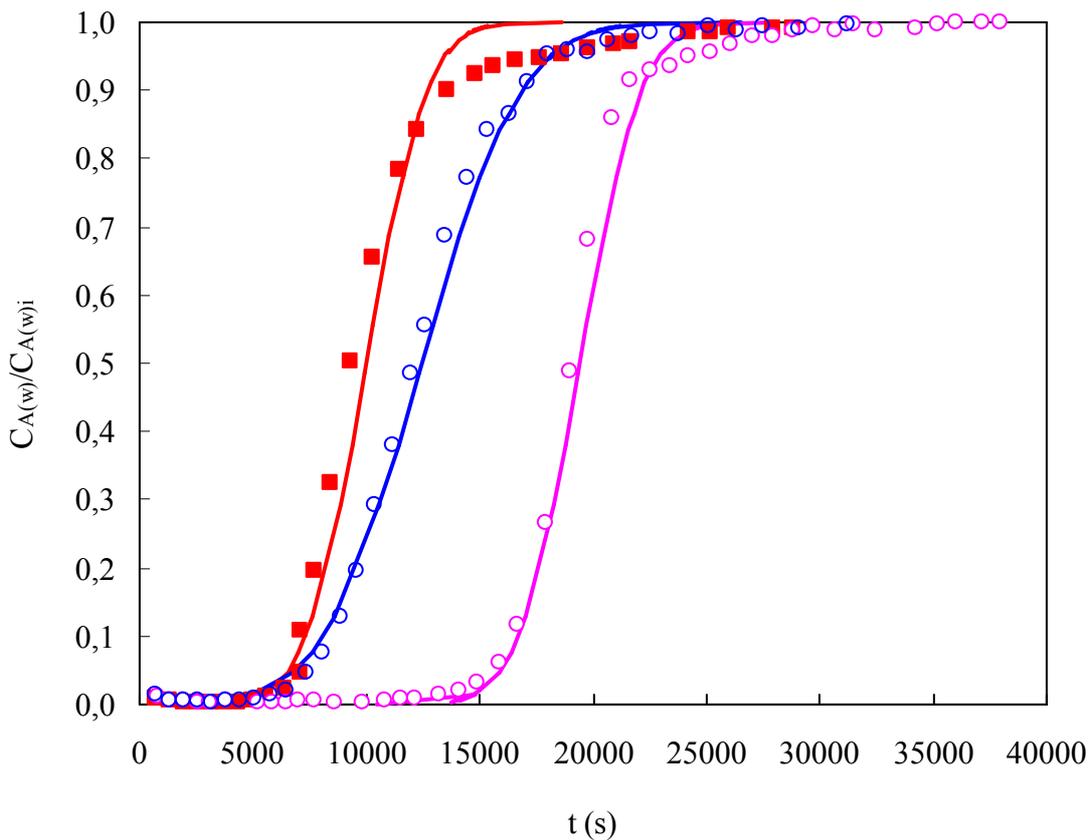


Fig. 73: Ajuste de los datos experimentales (símbolos) de la tabla 39 a la Ec. (5.80) (líneas).  $\circ$ , experimento III ( $C_{A(w)i} = 0,0273 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{TBP}]_{(R)} = 0,8576 \text{ mol/kg RIE}$ );  $\blacksquare$ , experimento IV ( $C_{A(w)i} = 0,0535 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{TBP}]_{(R)} = 0,8576 \text{ mol/kg RIE}$ );  $\circ$ , experimento V ( $C_{A(w)i} = 0,0279 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{TBP}]_{(R)} = 2,0099 \text{ mol/kg RIE}$ ).

En la Fig. 73 se observa que el modelo presenta desviaciones de los resultados experimentales en la zona final de la curva de adsorción en el experimento IV de la tabla 39, puede deberse a la suposición de un  $D_e = 1,59 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  a pesar de que el valor de  $D_e$  debería ser menor, ya que este coeficiente disminuye con el aumento de la concentración de ácido valérico.

---

A la vista de estos resultados *se puede concluir que*:

- Para la simulación de las curvas de ruptura de extracción de ácido valérico en lechos fijos de RIE, se adopta el modelo de Rosen que considera como etapas controlantes del proceso la resistencia en la película líquida externa y la resistencia intrapartícula.
  - El modelo propuesto se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales, obteniéndose que la difusividad efectiva intrapartícula,  $D_e$ , es 6 o 7 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de transferencia de materia en la película externa,  $k_f$ , bajo las condiciones ensayadas, indicando que es la difusión intrapartícula la etapa más limitante del proceso.
  - El coeficiente de reparto crece al aumentar la carga de TBP en la RIE y disminuye al aumentar la concentración de la alimentación, debido a que las isoterms de adsorción no son lineales y dependen de la concentración de TBP en la RIE.
- 

### 5.6.3.3. *Regeneración del lecho de RIE y estudio de ciclos sucesivos de extracción*

La regeneración del lecho de RIE y el estudio en ciclos sucesivos de extracción de ácido valérico se realizaron empleando el procedimiento experimental detallado en el apartado 5.5.3.5. con las condiciones iniciales y de operación mostradas en la tabla 40.

Los resultados experimentales de las curvas de ruptura obtenidos para los experimentos I de la tabla 40 se muestran en las tablas 68, 72 y 73 correspondientes al 1<sup>er</sup>, 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción respectivamente.

---

Los resultados experimentales de las curvas de ruptura obtenidos para los experimentos II de la tabla 40 se muestran en las tablas 70, 74 y 75 correspondientes al 1<sup>er</sup>, 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción respectivamente.

El lecho de RIE alcanza la saturación cuando está en equilibrio con la fase alimentación y por tanto empleando la Ec. (5.45), detallada en el apartado 5.6.4.1., se puede calcular la capacidad de saturación ( $Q_s$ ) teórica del lecho. Se obtuvieron valores de 0,771 y 0,886 mol/kg RIE para el primer ciclo de los experimentos I y II de la tabla 40 respectivamente.

Tabla 72 Datos experimentales 2<sup>o</sup> ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 40.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
740	1,00	0,0053
1473	1,98	0,0035
2188	2,95	0,0053
2828	3,81	0,0018
3603	4,85	0,0035
4382	5,90	0,0035
5271	7,10	0,0047
5866	7,90	0,0047
6592	8,88	0,0044
7223	9,73	0,0096
8138	10,96	0,0175
9002	12,12	0,0386
9942	13,39	0,1009
10831	14,59	0,2070
11704	15,76	0,3596
12619	16,99	0,5368
13566	18,27	0,7053
14419	19,42	0,7860
15331	20,65	0,8711
16222	21,85	0,9158
17004	22,90	0,9439
17954	24,18	0,9596
18923	25,48	0,9684
19821	26,69	0,9754
20709	27,89	0,9860
21698	29,22	0,9842
22598	30,43	0,9877
23512	31,66	0,9842
24334	32,77	0,9965
25410	34,22	0,9965
26528	35,72	0,9965
27827	37,47	0,9965
29132	39,23	0,9965
30431	40,98	0,9965

Tabla 73 Datos experimentales 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 40.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
740	1,02	0,0053
1473	2,03	0,0035
2188	3,02	0,0053
2828	3,90	0,0018
3603	4,97	0,0035
4382	6,05	0,0035
5271	7,27	0,0047
5866	8,10	0,0047
6592	9,10	0,0044
7223	9,97	0,0096
8138	11,23	0,0175
9002	12,42	0,0386
9942	13,72	0,1009
10831	14,95	0,2070
11704	16,15	0,3596
12619	17,41	0,5368
13566	18,72	0,7053
14419	19,90	0,7860
15331	21,16	0,8711
16222	22,39	0,9158
17004	23,47	0,9439
17954	24,78	0,9596
18923	26,11	0,9684
19821	27,35	0,9754
20709	28,58	0,9860
21698	29,94	0,9842
22598	31,19	0,9877
23512	32,45	0,9842
24334	33,58	0,9965
25410	35,07	0,9965
26528	36,61	0,9965
27827	38,40	0,9965
29132	40,20	0,9965
30431	41,99	0,9965

Tabla 74 Datos experimentales 2<sup>o</sup> ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 40.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
885	1,22	0,0025
1461	2,02	0,0037
2120	2,93	0,0019
2734	3,77	0,0028
3608	4,98	0,0028
4872	6,72	0,0028
5433	7,50	0,0037
6305	8,70	0,0028
7205	9,94	0,0056

Tabla 74 (Continuación).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
8109	11,19	0,0047
9066	12,51	0,0047
9905	13,67	0,0047
10863	14,99	0,0075
11849	16,35	0,0094
12613	17,41	0,0272
13507	18,64	0,0787
14416	19,89	0,1854
15403	21,26	0,3614
16203	22,36	0,5187
17103	23,60	0,7060
18006	24,85	0,8071
18994	26,21	0,8764
19899	27,46	0,9157
20703	28,57	0,9326
21675	29,91	0,9532
22503	31,05	0,9588
23528	32,47	0,9625
24641	34,00	0,9700
25748	35,53	0,9719
26614	36,73	0,9738
27937	38,55	0,9757
28839	39,80	0,9775
29756	41,06	0,9775
31133	42,96	0,9794
32438	44,76	0,9831
33349	46,02	0,9869
34241	47,25	0,9888
35132	48,48	0,9906
36096	49,81	0,9925
36998	51,06	0,9888
37930	52,34	0,9925
38710	53,42	0,9963
39601	54,65	0,9981
40969	56,54	0,9888

Tabla 75 Datos experimentales 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 40.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
724	1,00	0,0094
1088	1,50	0,0037
1687	2,33	0,0028
2416	3,33	0,0037
3331	4,60	0,0028
4607	6,36	0,0037
5576	7,69	0,0028
6363	8,78	0,0037
7223	9,97	0,0037
8181	11,29	0,0037
9018	12,44	0,0037
9923	13,69	0,0066

Tabla 75 Datos experimentales 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 40 (continuación).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
10827	14,94	0,0103
11704	16,15	0,0206
12604	17,39	0,0431
13612	18,78	0,1114
14514	20,03	0,2322
15303	21,12	0,3427
16281	22,47	0,5262
17149	23,67	0,6929
18003	24,84	0,8015
18940	26,14	0,9064
19862	27,41	0,9382
20799	28,70	0,9625
21614	29,83	0,9738
22450	30,98	0,9757
23639	32,62	0,9757
24539	33,86	0,9775
25645	35,39	0,9813
26636	36,76	0,9813
27189	37,52	0,9850
27981	38,61	0,9850
28803	39,75	0,9869
29751	41,06	0,9869
31821	43,91	0,9831
32527	44,89	0,9794
33396	46,09	0,9831
34226	47,23	0,9850
35191	48,56	0,9869
36223	49,99	0,9869
36934	50,97	0,9944
37802	52,17	0,9963
40034	55,25	0,9944

Para calcular la pérdida de capacidad de saturación del lecho después de la regeneración, se puede calcular la capacidad de saturación del lecho realizando el balance de materia al ácido valérico en la columna, desde el inicio del proceso ( $t=0$ ), hasta que el efluente alcanzó la concentración de la alimentación ( $t_s$ ). Los moles de ácido valérico que entran por la base de la columna durante todo el proceso de adsorción dinámica se determinan con la siguiente expresión:

$$\text{moles de ácido valérico que entran a la columna de RIE} = Q C_{A(w)i} \int_0^{t_s} dt \quad (5.82)$$

donde  $Q$  es el caudal de circulación expresado en l/s,  $C_{A(w)i}$  es la concentración de ácido valérico en la alimentación expresada en mol/l y  $t_s$  es el tiempo en que el efluente alcanza el valor de la concentración de la alimentación.

Los moles de ácido valérico que salen por la parte superior de la columna se pueden determinar con la Ec. (5.83):

$$\text{moles de ácido valérico que salen de la columna de RIE} = Q \int_0^{t_s} C_{A(w)}(t) dt \quad (5.83)$$

donde  $C_{A(w)}(t)$  es la concentración de ácido valérico en el efluente, expresadas en mol/l.

La acumulación de ácido valérico retenida en los huecos del lecho, se puede obtener mediante el siguiente balance de materia, donde se supone que no hay adsorción:

$$\varepsilon_L V_L \frac{dC_{A(w)}^*}{dt} = Q \left( C_{A(w)i} - C_{A(w)}^* \right) \quad (5.84)$$

donde  $C_{A(w)}^*$  es la concentración de ácido valérico en el efluente si no existiera adsorción en la RIE,  $V_L$  es el volumen del lecho de RIE ( $15 \text{ cm}^3$ ) y  $\varepsilon_L$  es la porosidad del lecho determinada experimentalmente en cada sistema.

La Ec. (5.85), obtenida de la integración de la Ec. (5.84), muestra la concentración de ácido que tendría el efluente suponiendo que no hay adsorción, bajo las condiciones de proceso:

$$C_{A(w)}^*(t) = C_{A(w)i} \left( 1 - e^{\frac{-Qt}{\varepsilon_L V_L}} \right) \quad (5.85)$$

Una vez determinada la curva sin adsorción se calculan los moles de ácido valérico que se acumulan, entre los huecos del lecho y dentro de la partícula, con la siguiente expresión:

$$\text{moles de ácido valérico acumulados en el lecho} = Q \left[ C_{A(w)i} \int_0^{t_s} dt - \int_0^{t_s} C_{A(w)}^*(t) dt \right] \quad (5.86)$$

En las Figs. 74-79 se representan las curvas de ruptura con y sin adsorción para los experimentos I y II de la tabla 40. En estas Figs. se observa que la adsorción del ácido es predominante frente a la acumulación en los huecos del lecho, e incluso esta se podría considerar despreciable.

A partir del balance de materia al ácido valérico, considerando que el término de acumulación es el calculado con la Ec. (5.84) y dividiendo entre la masa de RIE que compone el lecho, se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de la capacidad de saturación:

$$Q_S = \frac{Q \int_0^{t_s} (C_{A(w)}^*(t) - C_{A(w)}(t)) dt}{m} \quad (5.87)$$

donde  $m$  es la masa de RIE del lecho expresada en kg y determinada experimentalmente por pesada. Para el primer ciclo del experimento I y II ( tabla 40) se calculó la capacidad de saturación del lecho con las Ecs. (5.45) y (5.87) obteniéndose un porcentaje de error inferior al 6% en ambos casos.

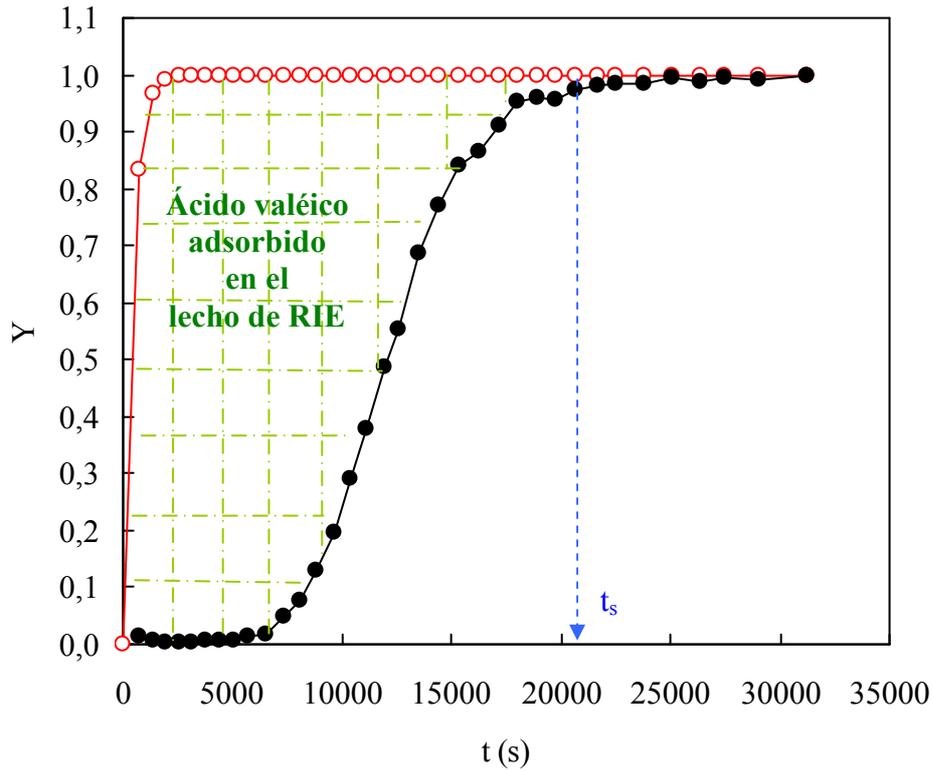


Fig. 74: Curvas de ruptura de ácido valérico con y sin adsorción para el 1<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 40. ●,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ; ○,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

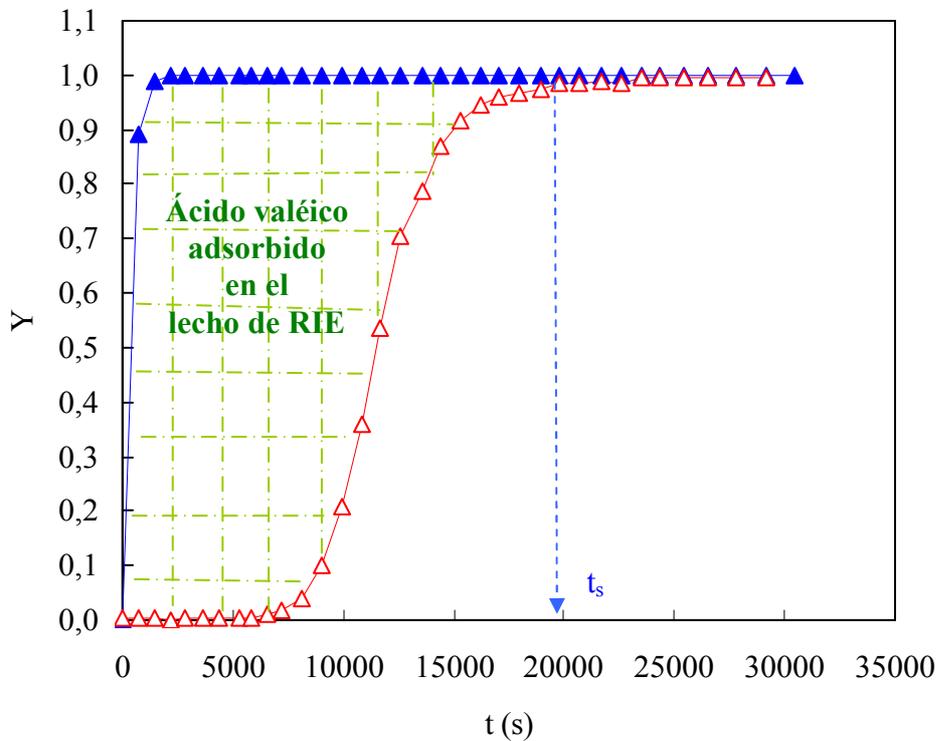


Fig. 75: Curvas de ruptura de ácido valérico con y sin adsorción para el 2<sup>o</sup> ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 40. △,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ; ▲,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

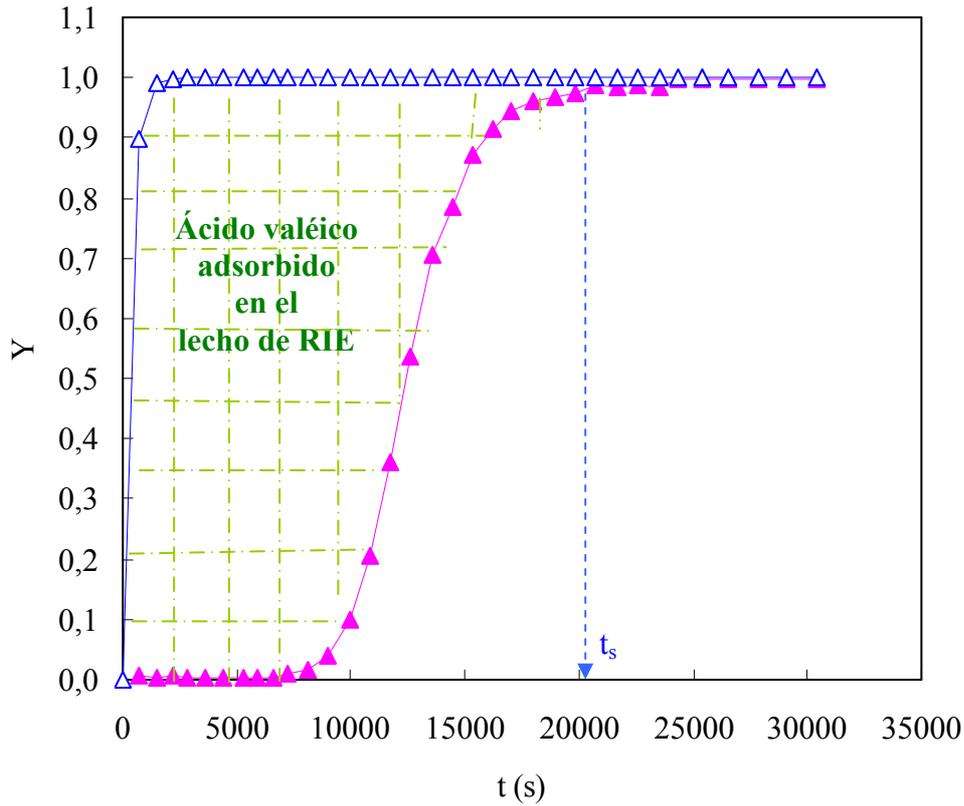


Fig. 76: Curvas de ruptura de ácido valérico con y sin adsorción para el 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 40. ▲,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ; Δ,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

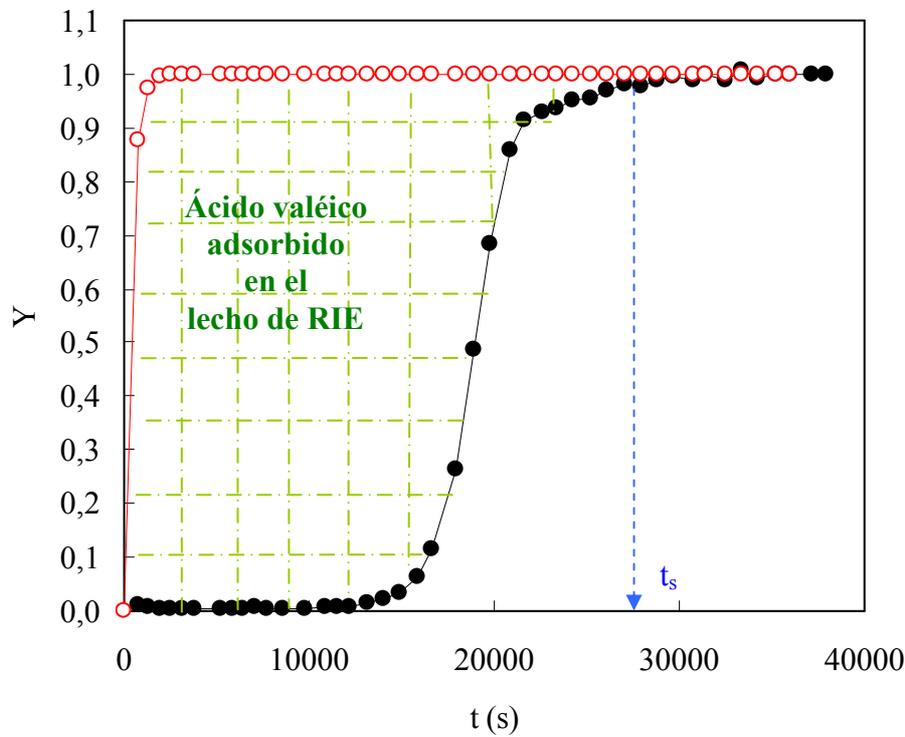


Fig. 77: Curvas de ruptura de ácido valérico con y sin adsorción para el 1<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 40. ●,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ; ○,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

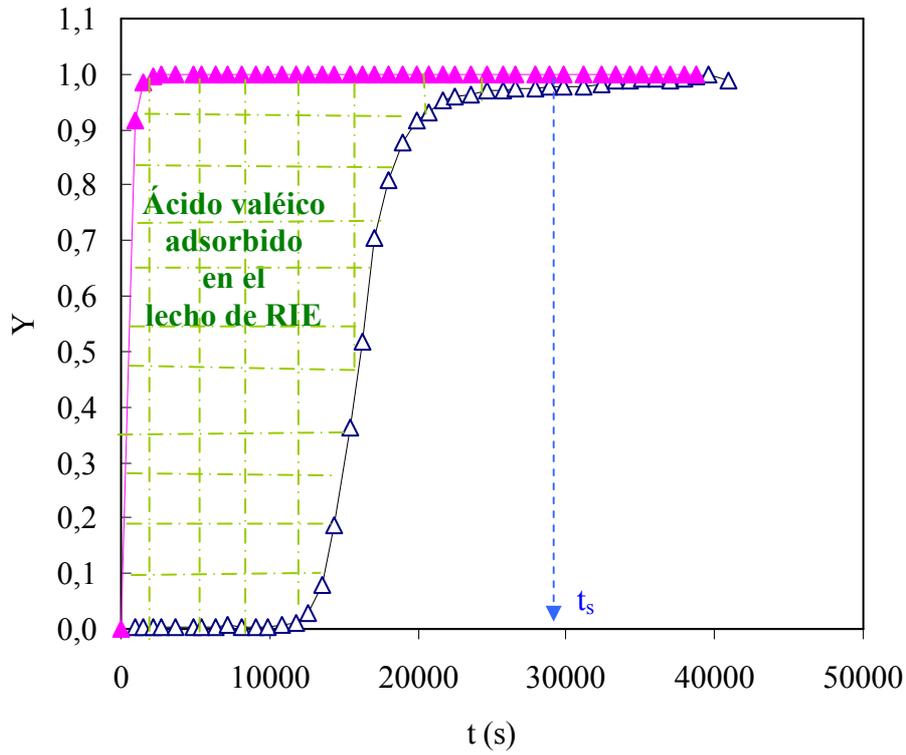


Fig. 78: Curvas de ruptura de ácido valérico con y sin adsorción para el 2º ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 40.  $\Delta$ ,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

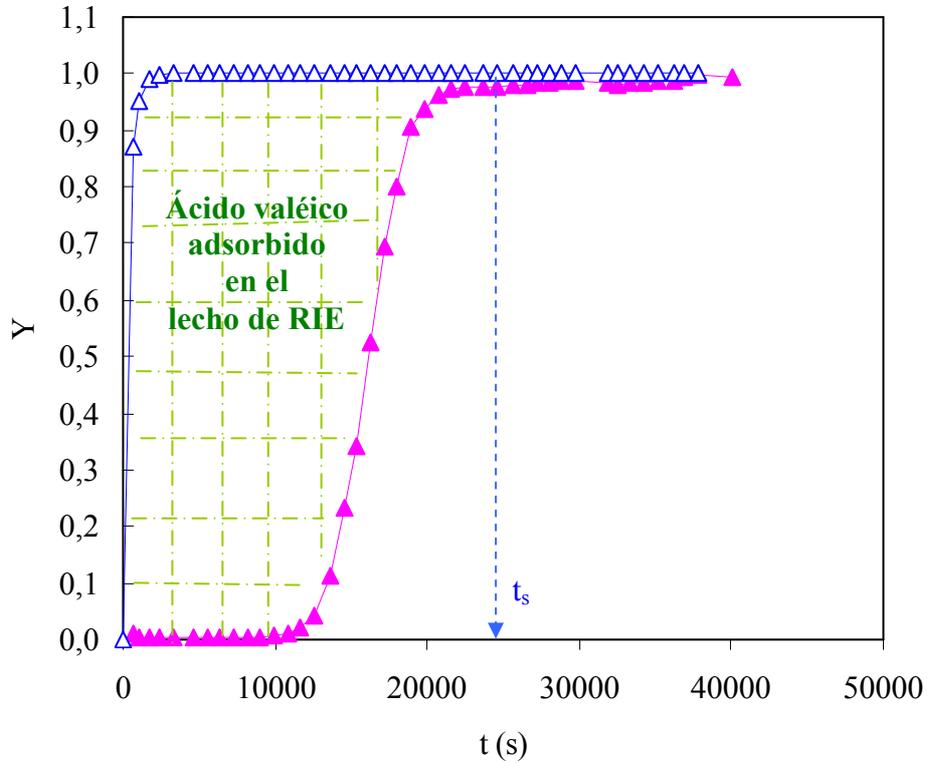


Fig. 79: Curvas de ruptura de ácido valérico con y sin adsorción para el 3º ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 40.  $\blacktriangle$ ,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ;  $\Delta$ ,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

En la Fig. 80 se representan las curvas de ruptura para el experimento I de la tabla 42, correspondientes a los tres ciclos consecutivos de adsorción, empleando en la regeneración hidróxido de sodio 0,1 N. En esta Fig. no se observan cambios apreciables en los puntos de ruptura ni en los de saturación. Además, con la Ec. (5.87) se ha determinado la capacidad de saturación en los tres ciclos obteniéndose en el tercer ciclo una disminución inferior al 1%. Así la regeneración del lecho parece ser completa y no existir efectos de desimpregnación o desactivación de la RIE con la disolución de desorción.

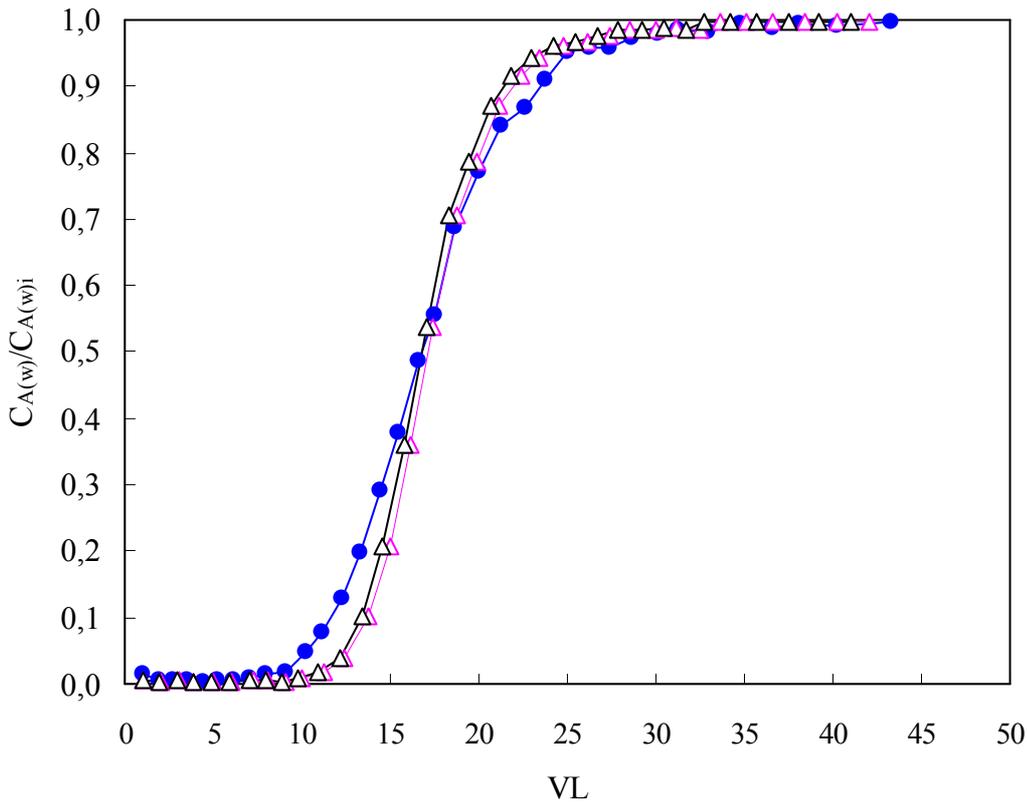


Fig. 80: Curvas de ruptura a 25 °C para el experimento I de la tabla 40. ●, 1<sup>er</sup> ciclo; Δ, 2<sup>o</sup> ciclo; ▲, 3<sup>er</sup> ciclo.

En la Fig. 81 se representan las curvas de ruptura para el experimento II de la tabla 40 correspondientes a los tres ciclos de adsorción, empleando en la regeneración hidróxido de sodio 0,5 N entre el primer y segundo ciclo y 0,1N entre el segundo y tercer ciclo.

En la Fig. 81 se observa que al emplear la disolución de hidróxido de sodio 0,5 N los puntos de ruptura y de saturación se desplazan a volúmenes de lecho inferiores, mientras que con la 0,1N no se aprecian cambios. Se ha evaluado con la Ec. (5.87) la capacidad de saturación en los tres ciclos, obteniéndose que la disminución es del 17% entre el primer y segundo ciclo e inferior al 1% entre el segundo y tercer ciclo. Estos resultados podría estar relacionado con posibles efectos de desimpregnación de la RIE al aumentar la concentración de la disolución de desorción.

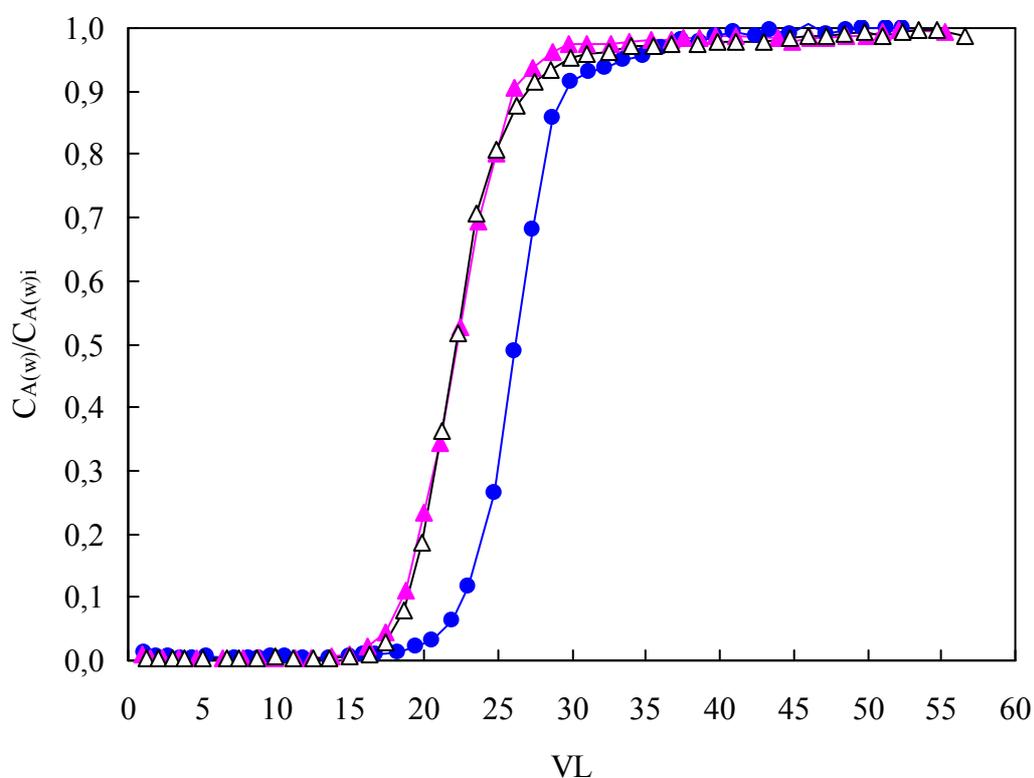


Fig. 81: Curvas de ruptura a 25 °C para el experimento II de la tabla 40. ●, 1<sup>er</sup> ciclo; Δ, 2<sup>o</sup> ciclo; ▲, 3<sup>er</sup> ciclo.

**Se concluye:**

- La regeneración del lecho de Amberlita XAD-4 impregnada de TBP se realizó mediante las etapas secuenciales de vaciado de líquido, reextracción y lavado.
- Para llevar a cabo la reextracción del ácido valérico de los lechos de RIE se sugiere un proceso químico análogo al de reextracción líquido-líquido, que emplea como agente de reextracción disoluciones de hidróxido de sodio, obteniéndose efluentes cargados de valeriato sódico. A partir de estos efluentes se puede separar ácido valérico puro por adición de un ácido inorgánico fuerte.
- Cuando se emplea como agente de reextracción disoluciones de hidróxido de sodio 0,1 N las curvas de ruptura de ciclos sucesivos de extracción no presentan cambios

apreciables, resultado la regeneración del lecho completa. Sin embargo, al aumentar la concentración a 0,5 N los puntos de ruptura y saturación se desplazan a volúmenes de lecho inferiores y la capacidad de saturación del lecho disminuye un 17%. Estos resultados pueden estar relacionados con posibles efectos de desimpregnación o de desactivación de la RIE al aumentar la concentración de la disolución de reextracción.

---

### **5.7.5.7. $\alpha$ -FENILGLICINA: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

#### **5.7.1. Equilibrio de extracción de $\alpha$ -fenilglicina con RIE**

##### *5.7.1.1. Resultados de la impregnación de Amberlita XAD-4 con Tomac*

Los resultados de los experimentos de impregnación de la resina Amberlita XAD-4 con Tomac disuelto en n-hexano y que se detallan en el apartado 5.5.4.1., se recogen en la tabla 76.

Tabla 76 Datos de impregnación de Amberlita XAD-4 con Tomac con distintas disoluciones de impregnación.

% en peso Tomac en n-hexano	mol Tomac/kg RIE	mol Tomac/kg resina sin impregnar
1,39	0,104	0,109
2,50	0,160	0,171
3,28	0,212	0,232
3,64	0,215	0,235
4,75	0,292	0,331
8,04	0,522	0,661
11,21	0,655	0,891
15,32	0,813	1,210
19,12	0,914	1,448
23,50	1,003	1,687
25,53	1,042	1,799
28,27	1,136	2,099
29,78	1,135	2,098

En la Fig. 82 se representan los resultados obtenidos en la impregnación de la resina Amberlita XAD-4 en función de la concentración de Tomac en n-hexano, y muestra que la concentración de Tomac en la fase resina crece al aumentar la concentración de Tomac en

la disolución de impregnación, alcanzando un valor constante a partir de una concentración de Tomac del 28% en peso. Por encima de esta concentración la RIE, no admite más extractante, y presentan un aspecto húmedo y pegajoso después del proceso de impregnación. La concentración máxima de Tomac en la resina fue de 1,136 mol Tomac/kg RIE o de 2,099 mol Tomac/kg de resina sin impregnar.

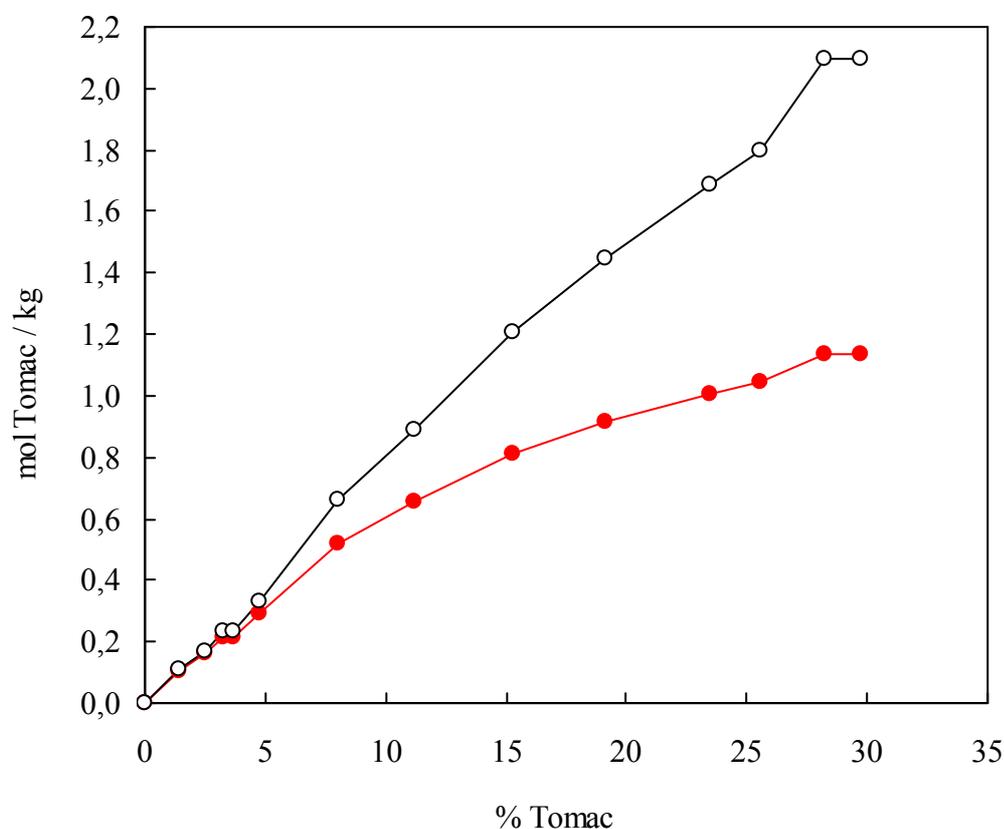


Fig. 82: Impregnación de la resina Amberlita XAD-4 con Tomac. Contenido de Tomac en la resina en función de la concentración de Tomac en la disolución de impregnación (Tomac + n-hexano): ○, mol Tomac/kg resina sin impregnar; ● mol Tomac/kg RIE.

A la vista de estos resultados *se puede concluir que:*

- La concentración de Tomac en la fase resina crece al aumentar la concentración de Tomac en la disolución de impregnación (Tomac+n-hexano) y alcanza un valor constante con concentraciones de Tomac superiores al 28% en peso. Por encima de esta concentración la resina no admite más extractante, presentando un aspecto húmedo y pegajoso después del proceso de impregnación.
- La concentración máxima de Tomac en la resina es de 1,136 mol Tomac/kg RIE o de 2,099 mol Tomac/kg R.

5.7.1.2. *Isotermas de equilibrio de  $\alpha$ -fenilglicina con Amberlita XAD-4 impregnada con Tomac y sin impregnar*

Las condiciones experimentales de las isotermas de equilibrio se relacionan en la tabla 41. Los resultados obtenidos de las isotermas se muestran en las tablas 77-79.

Tabla 77 Datos de equilibrio de reparto de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE para el sistema I de la tabla 41 ( $pH_i = 11,13$ ;  $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,661$  mol/kg RIE;  $T = 30$  °C).

$C_{A(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	pH	$[A^-]_{(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$[Q^+A^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Q^+OH^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$D_A$	$D_{OH}$
3,285	10,85	3,239	0,177	0,064	0,054	0,091
4,949	10,89	4,886	0,223	0,048	0,045	0,062
8,118	10,97	8,032	0,274	0,045	0,034	0,048
11,202	10,99	11,089	0,311	0,040	0,028	0,041
13,624	10,99	13,486	0,331	0,040	0,024	0,041
16,950	11,01	16,786	0,358	0,036	0,021	0,035

Tabla 78 Datos de equilibrio de reparto de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE para el sistema II de la tabla 41 ( $pH_i = 11,13$ ;  $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol/kg RIE;  $T = 30$  °C).

$C_{A(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	pH	$[A^-]_{(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$[Q^+A^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Q^+OH^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$D_A$	$D_{OH}$
2,927	10,73	2,874	0,189	0,088	0,065	0,163
4,659	10,76	4,579	0,243	0,077	0,052	0,134
7,316	10,77	7,194	0,307	0,061	0,042	0,104
10,250	10,87	10,114	0,353	0,058	0,034	0,078
13,754	10,91	13,587	0,391	0,060	0,028	0,074
16,281	10,91	16,083	0,423	0,051	0,026	0,062

Tabla 79 Datos de equilibrio de reparto de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE para el III de la tabla 41 ( $pH_i = 12,03$ ;  $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol/kg RIE;  $T = 30$  °C).

$C_{A(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	pH	$[A^-]_{(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$[Q^+A^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Q^+OH^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$D_A$	$D_{OH}$
3,356	11,95	3,352	0,165	0,180	0,049	0,020
5,062	11,96	5,057	0,216	0,160	0,043	0,017
7,869	11,96	7,860	0,280	0,135	0,036	0,015
10,264	11,98	10,254	0,325	0,117	0,032	0,012
13,759	11,99	13,745	0,378	0,094	0,027	0,010
16,034	12,00	16,018	0,398	0,096	0,025	0,010

Asimismo, se determinaron las isotermas de equilibrio de reparto de  $\alpha$ -fenilglicina de disoluciones acuosas a  $pH_i = 11$  y  $pH_i = 12$ , a 30 °C con Amberlita XAD-4 sin impregnar.

En la Fig. 83 representa la concentración total de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase resina frente a la concentración de aminoácido en la fase acuosa en el equilibrio, para los tres sistemas con resina impregnada y para los dos sistemas con resina sin impregnar.

La Fig. 83 muestra que la resina sin impregnar no adsorbe aminoácido (ni iones hidroxilo), así, se puede considerar que no hay interacción entre la cadena orgánica del aminoácido y la matriz sólida de la resina, lo cual puede deberse a efectos de repulsión entre la matriz polimérica y los radicales que presentan carga. Además, se observa que la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase resina aumenta con la carga de Tomac en la RIE y es mayor a  $\text{pH} = 11$  que a  $\text{pH} = 12$ .

La diferencia existente entre las isotermas de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina a  $\text{pH} = 11$  y  $\text{pH} = 12$  se debe al efecto de coextracción de iones hidroxilo. El aminoácido  $\alpha$ -fenilglicina a un  $\text{pH}$  mayor del  $\text{pK}_{a2}$  (9,00) se encuentra preferentemente en su forma aniónica, y la adsorción de aminoácido por la resina impregnada con Tomac tiene lugar por una reacción de intercambio iónico con el Tomac en el cual la forma aniónica del aminoácido es intercambiada por el contra-ión cloruro en la interfase. A altos valores de  $\text{pH}$ , los iones hidroxilo en la disolución compiten efectivamente con los aniones de aminoácido.

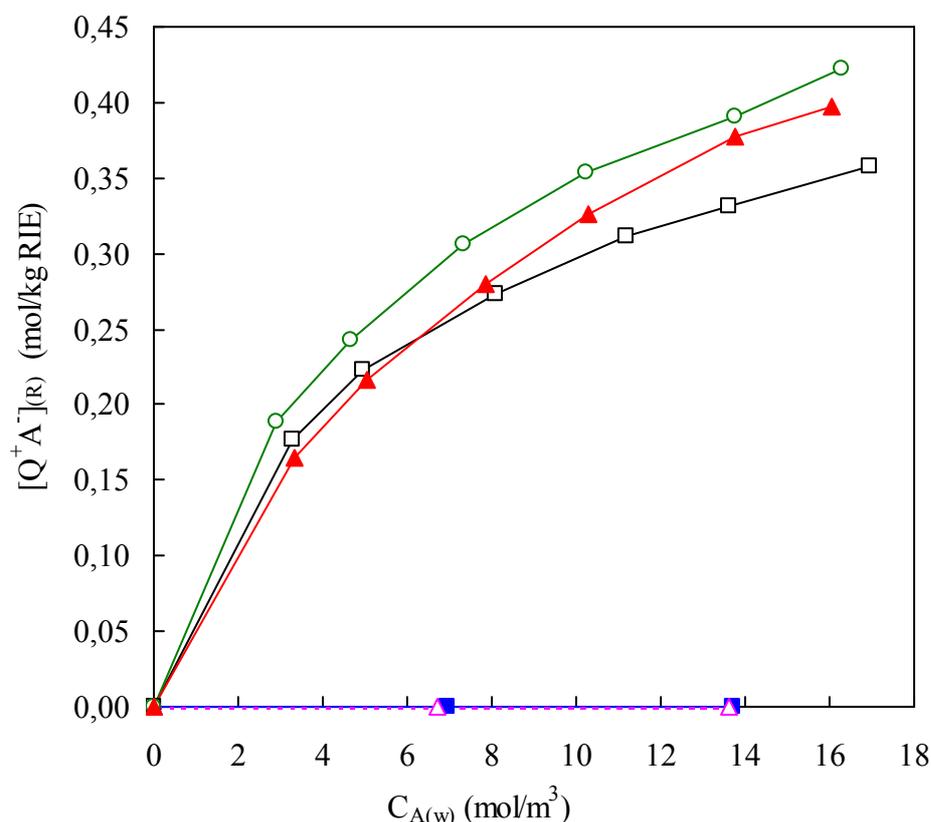


Fig. 83: Isotermas de equilibrio de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C para los sistemas de la tabla 41:  $\square$ , experimento I ( $\text{pH}_i = 11,13$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(R)i} = 0,661$  mol/kg RIE);  $\circ$ , experimento II ( $\text{pH}_i = 11,13$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(R)i} = 0,877$  mol/kg RIE);  $\blacktriangle$ , experimento III ( $\text{pH}_i = 12,03$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(R)i} = 0,877$  mol/kg RIE);  $\blacksquare$ , experimento IV ( $\text{pH}_i = 11,13$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(R)i} = 0$  mol/kg RIE);  $\blacktriangle$ , experimento V ( $\text{pH}_i = 12,03$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(R)i} = 0$  mol/kg RIE).

Experimentalmente se observó una relación lineal entre los iones totales, aminoácidos e hidroxilos, extraídos en fase orgánica y el aminoácido extraído, tal como se observó en la extracción con el disolvente libre.

El efecto de la coextracción de iones hidroxilo con respecto a la extracción de aminoácido a los valores de pH de 11 y 12 se muestran en la Fig. 84. Como puede observarse, la coextracción es más elevada a pH = 12 y crece al aumentar la concentración de Tomac en la fase resina, y en ambos casos, disminuye al aumentar la concentración de aminoácido extraído. Este efecto es debido a que extracción y coextracción tienen lugar simultáneamente y ambas dependen del pH inicial, de la concentración de aminoácido y de la concentración de extractante.

El comportamiento lineal en la extracción total, mostrado en la Fig. 84 para los tres sistemas estudiados, se puede expresar adecuadamente utilizando la expresión (4.65) en donde las concentraciones en fase orgánica son sustituidas por las concentraciones en fase resina, obteniéndose:

$$[Q^+A^-]_{(R)} + [Q^+OH^-]_{(R)} = f [Q^+A^-]_{(R)} + g \quad (5.88)$$

Los parámetros de ajuste f y g se presentan en la tabla 80, junto con sus regresiones lineales.

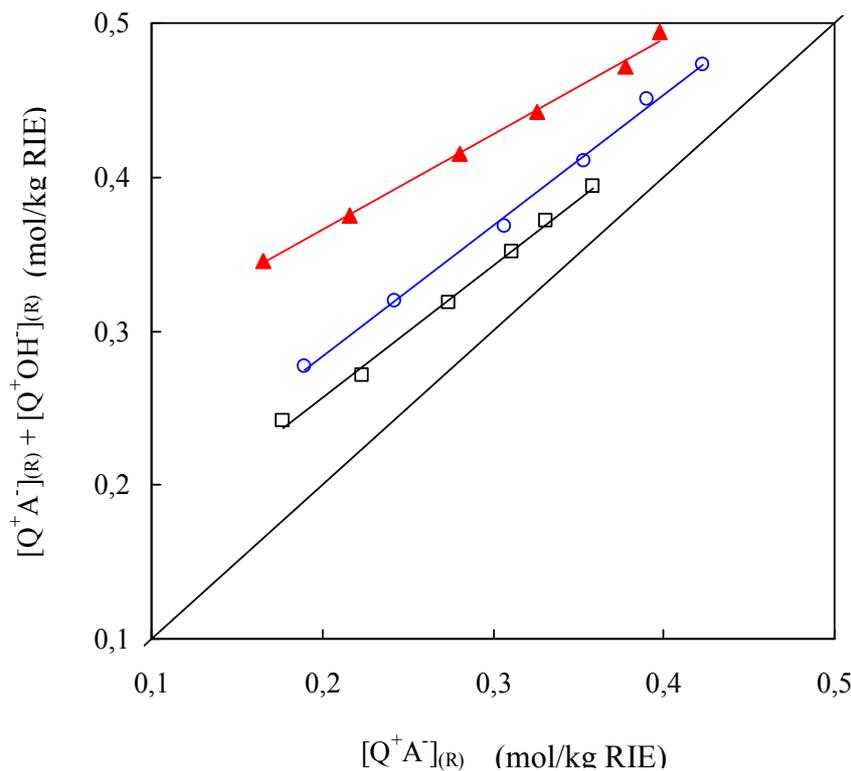


Fig. 84: Efecto de la coextracción de iones hidroxilo. Comparación entre la extracción total y la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina para los sistemas de la tabla 41:  $\square$ , experimento I ( $pH_i = 11,13$ ,  $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,661$  mol/kg RIE);  $\circ$ , experimento II ( $pH_i = 11,13$ ,  $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol/kg RIE);  $\blacktriangle$ , experimento III ( $pH_i = 12,03$ ,  $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol/kg RIE).

Tabla 80 Parámetros de ajuste de la Ec. (5.88) y coeficientes de regresión.

Sistema	f	g	r
0,661 mol Tomac/ kg RIE, pH = 11,13	0,862	0,084	0,998
0,877 mol Tomac/ kg RIE, pH = 11,13	0,851	0,113	0,998
0,877 mol Tomac/ kg RIE, pH = 12,03	0,622	0,241	0,998

Asimismo, los coeficientes de distribución del aminoácido,  $D_A$ , y de los iones hidroxilo,  $D_{OH}$ , definidos en la Ec. (4.66) se transforman en las siguientes expresiones:

$$D_A = \frac{[Q^+A^-]_{(R)}}{C_{A(w)}} = \frac{V}{m} \left( \frac{C_{A(w)i}}{C_{A(w)}} - 1 \right) \quad (5.89)$$

$$D_{OH} = \frac{[Q^+OH^-]_{(R)}}{[OH^-]_{(w)}} = \frac{V}{m} \left( 10^{pH_i - pH} - 1 \right) \quad (5.90)$$

donde  $m$  es la masa de RIE expresada en kg,  $V$  es el volumen de la fase acuosa en  $m^3$  y  $C_{A(w)i}$  y  $C_{A(w)}$  son las concentraciones de aminoácido iniciales y en el equilibrio expresadas en  $mol/m^3$  respectivamente.

En la Fig. 85 se representan los coeficientes de distribución del aminoácido y de los iones hidroxilo en función de la concentración de aminoácido en fase acuosa en el equilibrio. Ambos  $D_A$  y  $D_{OH}$ , son mayores a  $pH = 11$  que a  $pH = 12$ , y aumentan al aumentar la cantidad de Tomac en la fase resina.

La selectividad de la fase resina definida en la Ec. (4.66) como la relación entre los coeficientes de distribución del aminoácido y de los iones hidroxilo se representa en la Fig. 86. Se observa que, para los tres sistemas estudiados, se obtiene un valor de la selectividad prácticamente constante e independiente de la concentración de aminoácido, sin embargo, varía con el  $pH$  y con la concentración de Tomac en la fase resina. La selectividad es mayor a  $pH = 12$ , y disminuye al aumentar la concentración de Tomac. Aunque la concentración de aminoácido extraíble en la fase acuosa (aniones) es mayor a  $pH = 12$ , la concentración de iones hidroxilo en la fase acuosa es 10 veces mayor a  $pH = 12$  que a  $pH=11$  y, por tanto proporciona un valor de la selectividad mayor. Por otra parte, al aumentar la concentración de Tomac en la fase resina la coextracción también aumenta proporcionando una disminución de la selectividad como se observa en la Fig. 86.

Estos resultados reflejan una tendencia opuesta entre capacidad y selectividad debido a la reacción competitiva de coextracción de los iones hidroxilo, tal como se obtuvo en las experiencias de extracción líquido-líquido reflejadas en el apartado 4.6.1.4.

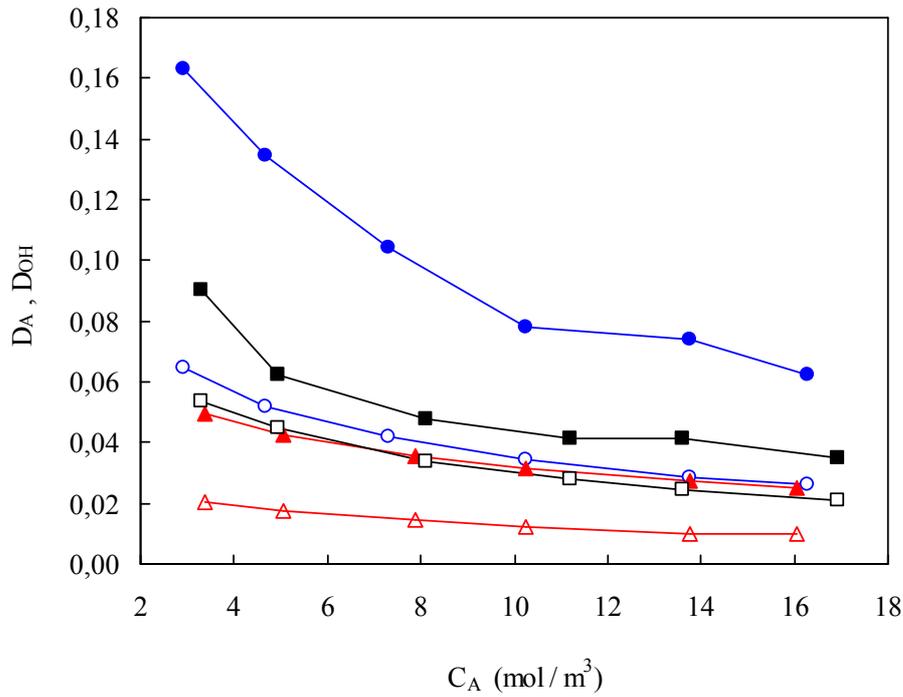


Fig. 85: Variación del coeficiente de distribución de  $\alpha$ -fenilglicina,  $D_A$ , y de iones hidroxilo,  $D_{OH}$ , en función de la concentración de aminoácido en la fase acuosa en el equilibrio a 30 °C.  $\square$ ,  $D_A$  y  $\blacksquare$ ,  $D_{OH}$  (experimento I tabla 41);  $\circ$ ,  $D_A$  y  $\bullet$ ,  $D_{OH}$  (experimento II tabla 41);  $\blacktriangle$ ,  $D_A$ ; y  $\triangle$ ,  $D_{OH}$  (experimento III tabla 41).

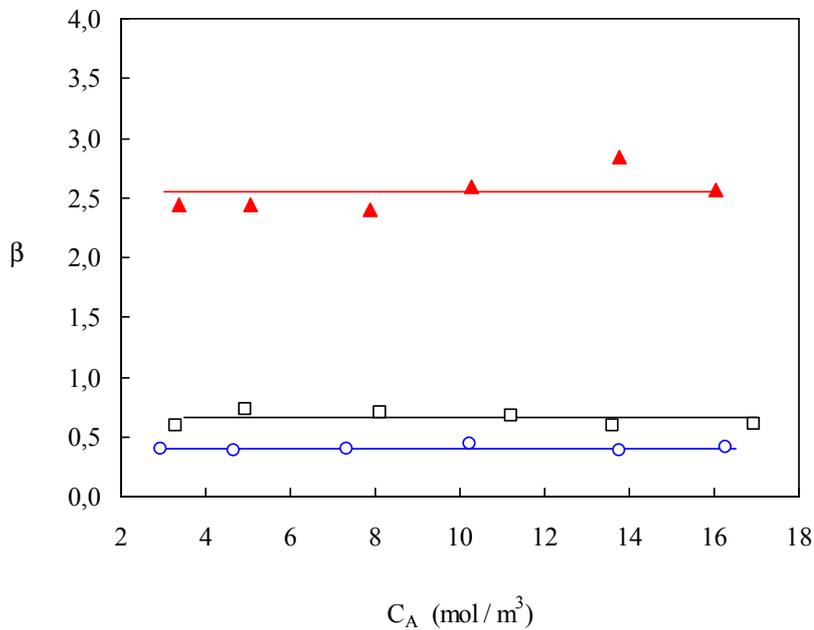


Fig. 86: Variación de la selectividad,  $\beta$ , con la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa en el equilibrio a 30 °C para los sistemas de la tabla 41:  $\square$ , experimento I;  $\circ$ , experimento II;  $\blacktriangle$ , experimento III.

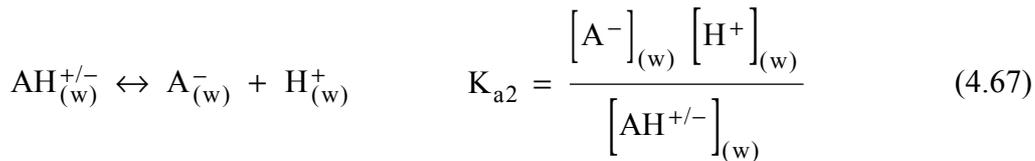
*Se puede concluir:*

- La adsorción física de  $\alpha$ -fenilglicina en su forma aniónica y de iones hidroxilo debida a la matriz polimérica de la resina fue nula.
- Los resultados obtenidos en la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE fueron análogos a los obtenidos en la extracción líquido-líquido, lo que induce a presuponer que el mecanismo de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE es similar al de extracción reactiva con el disolvente libre, lo que demuestra que el extractante no está químicamente enlazado a la matriz polimérica y que la extracción tiene lugar por reacciones de intercambio iónico, de la forma aniónica del aminoácido y de los iones hidroxilo, con los iones cloruro del Tomac impregnado en la resina.
- El grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE aumenta al aumentar la carga de Tomac en la RIE y a pH = 11.
- La diferencia existente entre las isothermas de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina se debe al efecto de coextracción de los iones hidroxilo que es más elevado a pH = 12 y crece al aumentar la concentración de Tomac en la fase resina, y en ambos casos, disminuye al aumentar la concentración de aminoácido extraído. Este efecto es debido a que extracción y coextracción tienen lugar simultáneamente y ambas dependen del pH inicial, de la concentración de aminoácido y de la concentración de extractante.
- Los coeficientes de distribución,  $D_A$  y  $D_{OH}$ , son mayores a pH = 11 que a pH = 12, y aumentan al aumentar la carga de Tomac en la fase resina. Por otra parte, la selectividad adquiere un valor prácticamente constante e independiente de la concentración de aminoácido, sin embargo, crece a pH = 12 y disminuye al aumentar la concentración de Tomac. Así, capacidad y selectividad presentan una tendencia opuesta debido a la reacción competitiva de coextracción de los iones hidroxilo.

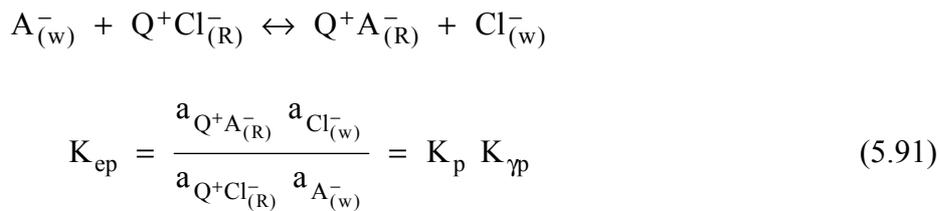
5.7.1.3. *Modelo del proceso de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Amberlita XAD-4 impregnada con Tomac (RIE)*

La extracción de  $\alpha$ -fenilglicina e iones hidroxilo en la resina impregnada de Tomac se puede expresar por el mismo modelo químico que describe el proceso de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina y coextracción de iones hidroxilo con Tomac disuelto en queroseno o en tolueno expuesto en el apartado 4.6.1.5. y que se adapta y transforma como se detalla a continuación:

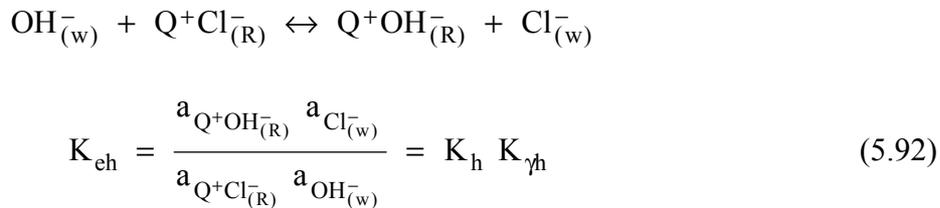
i) Disociación de  $\alpha$ -fenilglicina en la disolución acuosa básica:



ii) Reacción de intercambio iónico de  $\alpha$ -fenilglicina con el Tomac impregnado en la resina:



iii) Coextracción de iones  $\text{OH}^{-}$  con el Tomac impregnado en la resina:



donde  $K_p$  y  $K_h$  son las constantes de equilibrio expresadas en términos de concentración y definidas como se muestra a continuación:

$$K_p = \frac{[\text{Q}^{+}\text{A}^{-}]_{(R)} [\text{Cl}^{-}]_{(w)}}{[\text{Q}^{+}\text{Cl}^{-}]_{(R)} [\text{A}^{-}]_{(w)}} \quad (5.93)$$

$$K_h = \frac{[\text{Q}^{+}\text{OH}^{-}]_{(R)} [\text{Cl}^{-}]_{(w)}}{[\text{Q}^{+}\text{Cl}^{-}]_{(R)} [\text{OH}^{-}]_{(w)}} \quad (5.94)$$

y  $K_{\gamma p}$  y  $K_{\gamma h}$  son función de los coeficientes de actividad dados en las Ecs. (5.95) y (5.96):

$$K_{\gamma p} = \frac{\gamma_{Q^+A^-}_{(R)} \gamma_{Cl^-}_{(w)}}{\gamma_{Q^+Cl^-}_{(R)} \gamma_{A^-}_{(w)}} \quad (5.95)$$

$$K_{\gamma h} = \frac{\gamma_{Q^+OH^-}_{(R)} \gamma_{Cl^-}_{(w)}}{\gamma_{Q^+Cl^-}_{(R)} \gamma_{OH^-}_{(w)}} \quad (5.96)$$

Si se considera que no hay agregación de las especies extraídas en fase resina y se asume que la única especie de  $\alpha$ -fenilglicina presente es  $Q^+A^-$  y de iones hidroxilo es  $Q^+OH^-$ , sus concentraciones pueden obtenerse por los siguientes balances de materia:

$$[Q^+A^-]_{(R)} = \frac{V}{m} \left\{ C_{A(w)i} - C_{A(w)} \right\} \quad (5.97)$$

$$[Q^+OH^-]_{(R)} = \frac{V}{m} \left\{ 10^{(3+pH_i-pK_w)} - 10^{(3+pH-pK_w)} \right\} \quad (5.98)$$

donde  $C_{A(w)i}$  y  $C_{A(w)}$  son las concentraciones totales de  $\alpha$ -fenilglicina en la disolución acuosa inicial y de equilibrio respectivamente,  $pH_i$  y  $pH$  se refieren al valor inicial y de equilibrio respectivamente,  $pK_w$  representa la constante de disociación del agua expresada en términos de  $pK$ ,  $m$  es la masa de RIE y  $V$  es el volumen de fase acuosa supuesto constante durante todo el proceso.

Por otra parte, como no hay agregación del extractante en fase resina y la solubilidad del Tomac en disoluciones acuosas básicas es despreciable, la concentración del extractante,  $[Q^+Cl^-]_{(R)i}$  se puede expresar como:

$$[Q^+Cl^-]_{(R)i} = [Q^+A^-]_{(R)} + [Q^+OH^-]_{(R)} + [Q^+Cl^-]_{(R)} \quad (5.99)$$

donde  $[Q^+Cl^-]_{(R)}$ ,  $[Q^+A^-]_{(R)}$  y  $[Q^+OH^-]_{(R)}$  son las concentraciones de Tomac,  $\alpha$ -fenilglicina y  $OH^-$  en el equilibrio en fase resina respectivamente.

El proceso de intercambio iónico es bimolecular, es decir, los iones  $Cl^-$  son intercambiados estequiométricamente con los iones aminoácido y  $OH^-$ , por tanto la concentración de los iones cloruro en fase acuosa en el equilibrio se puede determinar por el siguiente balance de materia:

$$[Cl^-]_{(w)} = \frac{m}{V} \left\{ [Q^+A^-]_{(R)} + [Q^+OH^-]_{(R)} \right\} \quad (5.100)$$

La concentración de iones cloruro se determinó experimentalmente, en todos los sistemas de la tabla 41 empleando el método descrito en el apartado 4.4.4.3.

En la Fig. 87 se representa la concentración de iones cloruro en fase acuosa, calculados por balance de materia, Ec. (5.100), frente a los experimentales. Como se observa en la Fig. 87, los resultados obtenidos para los experimentos I-III de la tabla 41 se ajustan a una la línea

recta de pendiente 1 y regresión lineal de 0,999, deduciéndose que existe una perfecta concordancia entre los valores experimentales y los calculados por balance de materia, Ec. (5.100).

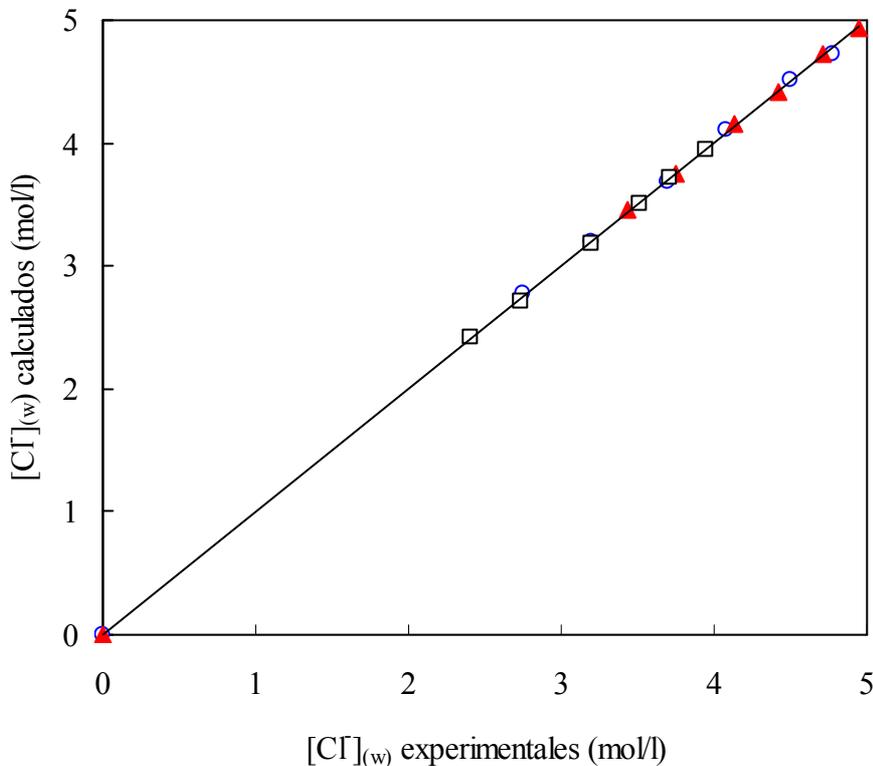


Fig. 87: Concentración de iones cloruro en fase acuosa calculados por balance de materia, Ec. (5.100), frente a los experimentales, a la temperatura de 30 °C para los sistemas de la tabla 41: □, experimento I (pH<sub>i</sub> =11,13, [Q<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]<sub>(R)i</sub> = 0,661 mol/kg RIE); ○, experimento II (pH<sub>i</sub> =11,13, [Q<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]<sub>(R)i</sub> = 0,877 mol/kg RIE); ▲, experimento III (pH<sub>i</sub> =12,03, [Q<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]<sub>(R)i</sub> = 0,877 mol/kg RIE). Línea sólida: ajuste lineal.

Considerando que a los pHs de equilibrio las concentraciones de la especie A<sup>+</sup> son despreciablemente pequeñas, la concentración de la especie A<sup>-</sup> en las fases acuosas se puede expresar con la Ec. (4.80) del apartado 4.6.1.5.

Con los balances de materia expresados por las Ecs. (5.97)-(5.100) se obtienen las concentraciones en el equilibrio de las especies que intervienen en el proceso de extracción reactiva con Tomac, expresadas en mol/m<sup>3</sup> para la fase acuosa y en mol/kg RIE para la fase resina. Los resultados obtenidos de los balances, para los sistemas I-III de la tabla 41, se muestran en las tablas 77-79 y 81-83.

Suponiendo el mismo procedimiento deductivo que el descrito en el equilibrio con disolventes, se supuso, en una primera aproximación un comportamiento ideal de las fases en equilibrio y por tanto se asume que las constantes K<sub>p</sub> y K<sub>h</sub>, definidas en las Ecs. (5.93) y

(5.94) respectivamente, coinciden con las constantes termodinámicas  $K_{ep}$  y  $K_{eh}$  debido a que los valores de  $K_{yp}$  y  $K_{yh}$  son iguales a la unidad.

En la Fig. 88 se representa el producto  $[Q^+A^-]_{(R)} [Cl^-]_{(w)}$  frente al producto  $[Q^+Cl^-]_{(R)} [A^-]_{(w)}$  para los sistemas I-III de la tabla 41. Se observa que los tres sistemas se ajustan a una línea recta de cuya pendiente se obtiene el valor de  $K_p$  resultando de 0,314 con una regresión lineal de 0,999. Así el aminoácido parece presentar un comportamiento ideal en el intervalo de concentraciones estudiado para los tres sistemas.

En la Fig. 89 se representa, para los tres sistemas estudiados, el producto  $[Q^+OH^-]_{(R)} [Cl^-]_{(w)}$  frente al producto  $[Q^+Cl^-]_{(R)} [OH^-]_{(w)}$ . Se observa que los tres sistemas no se ajustan a una única línea recta, por lo tanto  $K_h$  no permanece constante y depende del pH y de la concentración de Tomac en la RIE. Este comportamiento demuestra que no es correcta la suposición de comportamiento ideal de las fases y que una interpretación correcta de los datos de equilibrio debe considerar la no idealidad de ambas fases resina y acuosa.

Tabla 81 Datos de equilibrio para el sistema I de la tabla 41.

$[Q^+Cl^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Cl^-]_{(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$[Q^+A^-]_{(R)}+[Q^+OH^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Q^+Cl^-]_{(R)}/[Q^+Cl^-]_{(R)i}$	Ln $K_p$	Ln $K_h$
0,4199	2,4107	0,2411	0,6353	-1,1593	-0,6542
0,3896	2,7133	0,2713	0,5895	-1,1458	-0,8370
0,3425	3,1842	0,3184	0,5182	-1,1495	-0,8088
0,3097	3,5127	0,3513	0,4685	-1,1454	-0,7594
0,2896	3,7134	0,3713	0,4382	-1,1560	-0,6368
0,2672	3,9379	0,3938	0,4042	-1,1570	-0,6648

Tabla 82. Datos de equilibrio para el experimento II de la tabla 41.

$[Q^+Cl^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Cl^-]_{(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$[Q^+A^-]_{(R)}+[Q^+OH^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Q^+Cl^-]_{(R)}/[Q^+Cl^-]_{(R)i}$	Ln $K_p$	Ln $K_h$
0,6002	2,7681	0,2768	0,6844	-1,1915	-0,2851
0,5570	3,2000	0,3200	0,6351	-1,1894	-0,2584
0,5090	3,6801	0,3680	0,5804	-1,1769	-0,2834
0,4662	4,1076	0,4108	0,5316	-1,1791	-0,3773
0,4263	4,5072	0,4507	0,4861	-1,1904	-0,2483
0,4039	4,7313	0,4731	0,4605	-1,1782	-0,3168

Tabla 83. Datos de equilibrio para el sistema III de la tabla 41.

$[Q^+Cl^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Cl^-]_{(w)}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$[Q^+A^-]_{(R)}+[Q^+OH^-]_{(R)}$ (mol/kg RIE)	$[Q^+Cl^-]_{(R)}/[Q^+Cl^-]_{(R)i}$	Ln $K_p$	Ln $K_h$
0,5314	3,4557	0,3456	0,6060	-1,1374	-2,0285
0,5017	3,7532	0,3753	0,5720	-1,1416	-2,0337
0,4619	4,1511	0,4151	0,5267	-1,1389	-2,0163
0,4350	4,4198	0,4420	0,4960	-1,1317	-2,0877
0,4050	4,7195	0,4719	0,4619	-1,1390	-2,1856
0,3828	4,9422	0,4942	0,4365	-1,1375	-2,0829

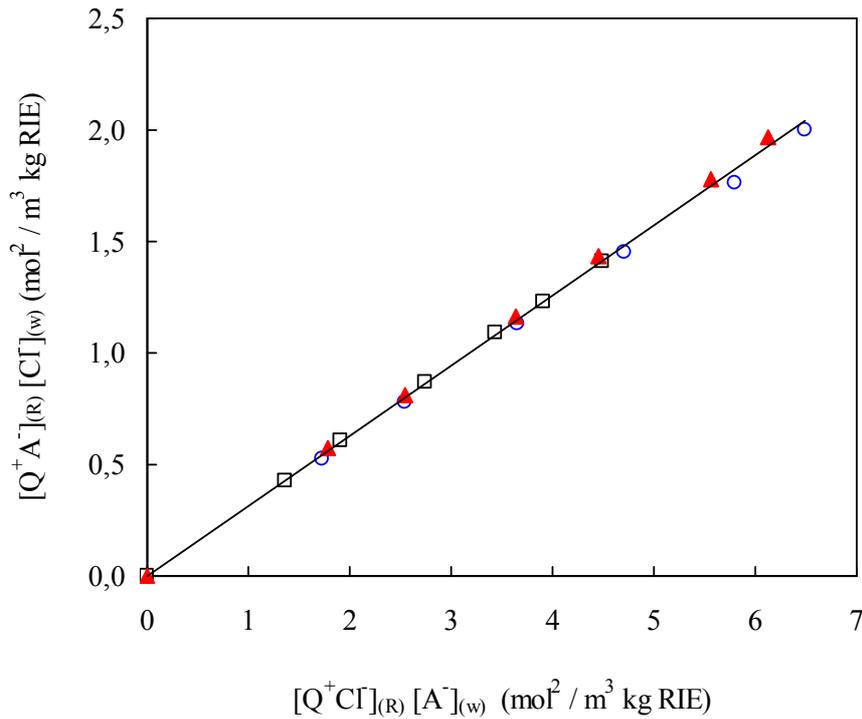


Fig. 88: Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C, para los sistemas I- III de la tabla 41.  $\square$ , experimento I;  $\circ$ , experimento II;  $\blacktriangle$ , experimento III. Línea sólida: ajuste lineal a la Ec. (5.93) para la determinación de  $K_p$ .

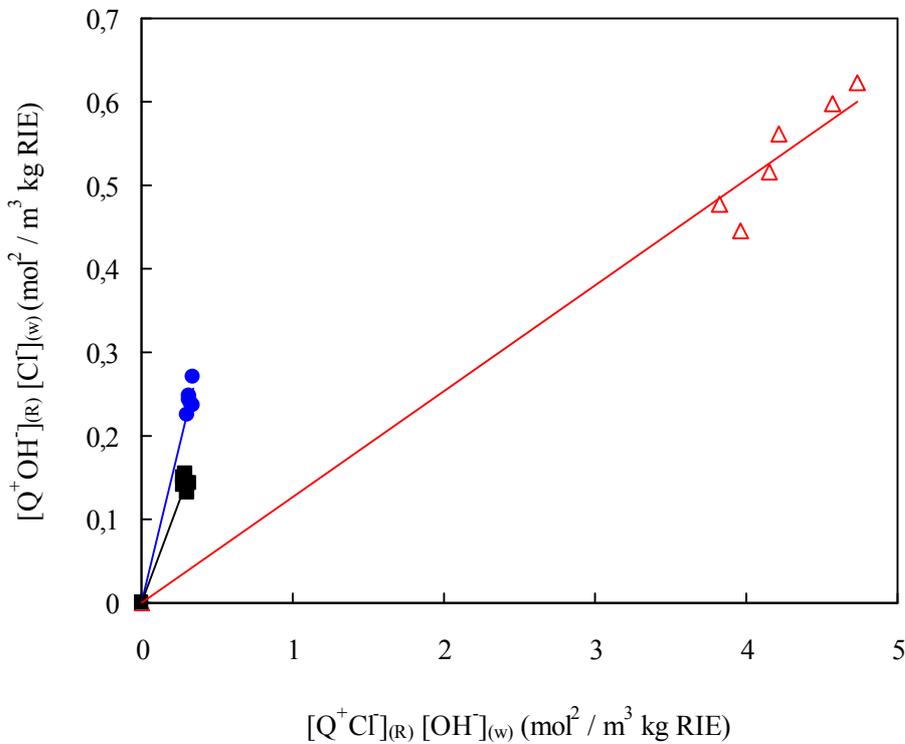


Fig. 89: Datos de equilibrio de extracción de iones hidroxilo a 30 °C, para los sistemas I- III de la tabla 41.  $\blacksquare$ , experimento I;  $\bullet$ , experimento II;  $\triangle$ , experimento III. Líneas sólidas: ajuste lineal a la Ec. (5.94) para la determinación de  $K_h$ .

Un comportamiento similar se observó en la extracción reactiva de  $\alpha$ -fenilglicina con Tomac disuelto en queroseno o tolueno expuesta en el apartado 4.6.1.5. Por tanto, se propone el mismo modelo de correlación de los datos experimentales que se consideró para la extracción del equilibrio líquido-líquido mediante las Ecs (4.83)-(4.88), con la diferencia que las especies en fase orgánica son sustituidas por las especies en fase resina, por lo tanto, las Ecs. (4.87) y (4.88) se transforman en las siguientes expresiones:

$$\ln K_p = G + C \left( \frac{[Q^+Cl^-]_{(R)}}{[Q^+Cl^-]_{(R)i}} \right)^D \quad (5.101)$$

$$\ln K_h = H + E \left( \frac{[Q^+Cl^-]_{(R)}}{[Q^+Cl^-]_{(R)i}} \right)^F \quad (5.102)$$

donde los parámetros C, D, E, G, H y F son parámetros de ajuste y G y H son función de los coeficientes de actividad de las especies presentes en fase acuosa y de las constantes de equilibrio  $K_{ep}$  y  $K_{eh}$  representadas mediante las Ecs. (4.89) y (4.90) respectivamente

La Fig. 90 representa el  $\ln K_p$  y  $\ln K_h$  obtenidos por las Ecs. (5.27) y (5.28), frente a la fracción molar de Tomac libre para los tres sistemas. La fracción molar de Tomac libre se muestra en las tablas 81-83.

En la Fig. 90 se observa que  $K_p$  y  $K_h$  adquieren valores independientes de la fracción molar de Tomac libre en el equilibrio, en todo el intervalo de concentraciones ensayado. Así las Ecs (5.101) y (5.102) se simplifican convirtiéndose en ecuaciones de un único parámetro ajustable, como se muestra a continuación:

$$\ln K_p = G \quad (5.103)$$

$$\ln K_h = H \quad (5.104)$$

Los valores de G y H obtenidos para los tres sistemas estudiados se muestran en la tabla 84.

Tabla 84 Parámetros de ajuste de la Ecs. (5.103) y (5.104) para los sistemas I-III de la tabla 41.

Sistema	G	H
I	-1,158	-0,727
II	-1,158	-0,295
III	-1,158	-2,072

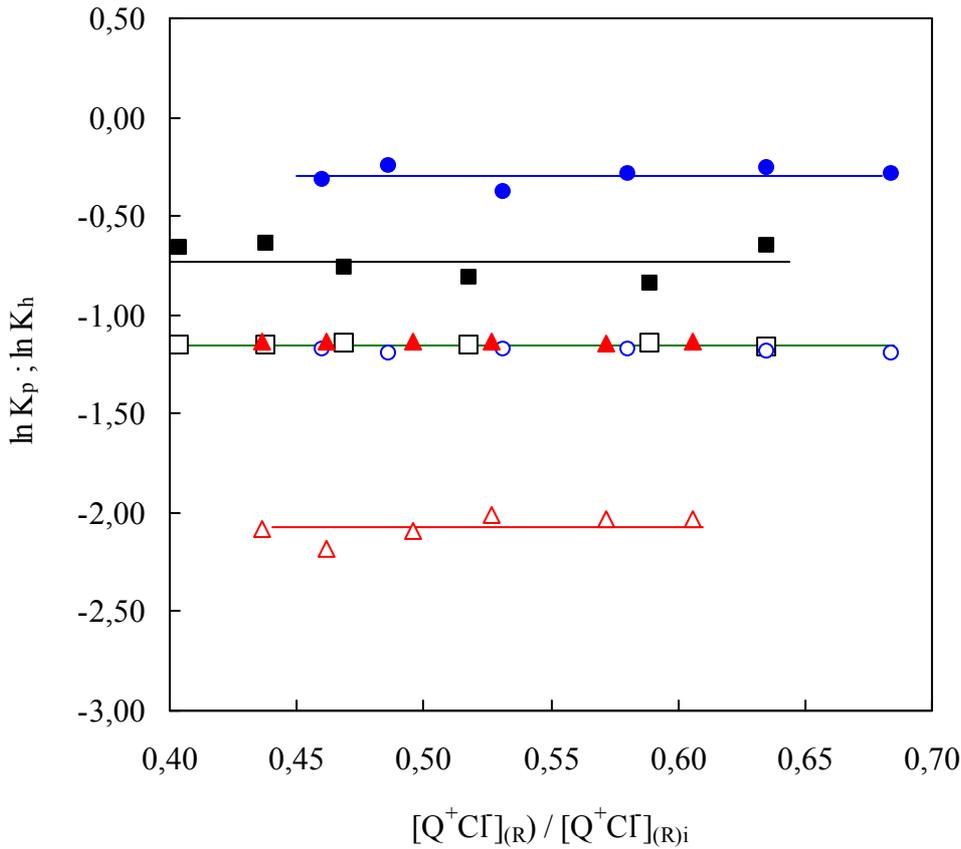


Fig. 90: Ajuste de los datos experimentales a las Ecs. (5.27) y (5.28). □,  $\ln K_p$ ; ■,  $\ln K_h$  (experimento I de la tabla 41); ○,  $\ln K_p$ ; ●,  $\ln K_h$  (experimento II de la tabla 41); ▲,  $\ln K_p$ ; △,  $\ln K_h$  (experimento III de la tabla 41).

En el ajuste de los datos experimentales a la Ec. (5.103) se obtuvieron valores similares del parámetro G para los tres sistemas ensayados, mostrando que G es independiente del pH y de la carga de Tomac en la RIE. Las pequeñas diferencias obtenidas fueron atribuidas al error experimental, por lo tanto el parámetro G reflejado en la tabla 84 representa un ajuste común para los tres sistemas. El parámetro de coextracción, H, determinado con el ajuste de los datos experimentales a la Ec. (5.104) es dependiente del pH y de la carga de Tomac en la RIE, como se muestra en la Fig. 90.

Para validar el modelo propuesto, se propone un modelo para la estimación de la concentración total de aminoácido e iones hidroxilo en fase resina. Este modelo se obtiene por combinación de las Ecs. (5.93), (5.94), (5.99), (5.100), (5.103) y (5.104), resultando la siguiente expresión:

$$[Q^+A^-]_{(R)} + [Q^+OH^-]_{(R)} = \left[ \frac{Y}{4} \left( Y + 4 [Q^+Cl^-]_{(R)i} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{Y}{2} \quad (5.105)$$

donde Y es definido por la siguiente ecuación:

$$Y = \frac{V}{m} \left( [A^-]_{(w)} \exp(G) + [OH^-]_{(w)} \exp(H) \right) \quad (5.106)$$

La Fig. 91 muestra la buena concordancia existente entre las concentraciones experimentales obtenidas por las Ecs (5.97) y (5.98) y las concentraciones simuladas con las Ecs. (5.105) y (5.106) utilizando los valores de los parámetros G y H de la tabla 84. Del ajuste de los datos simulados y experimentales se obtiene una línea recta de pendiente unidad y de regresión lineal 0,9999. El error estándar en todos los sistemas es inferior al 1%.

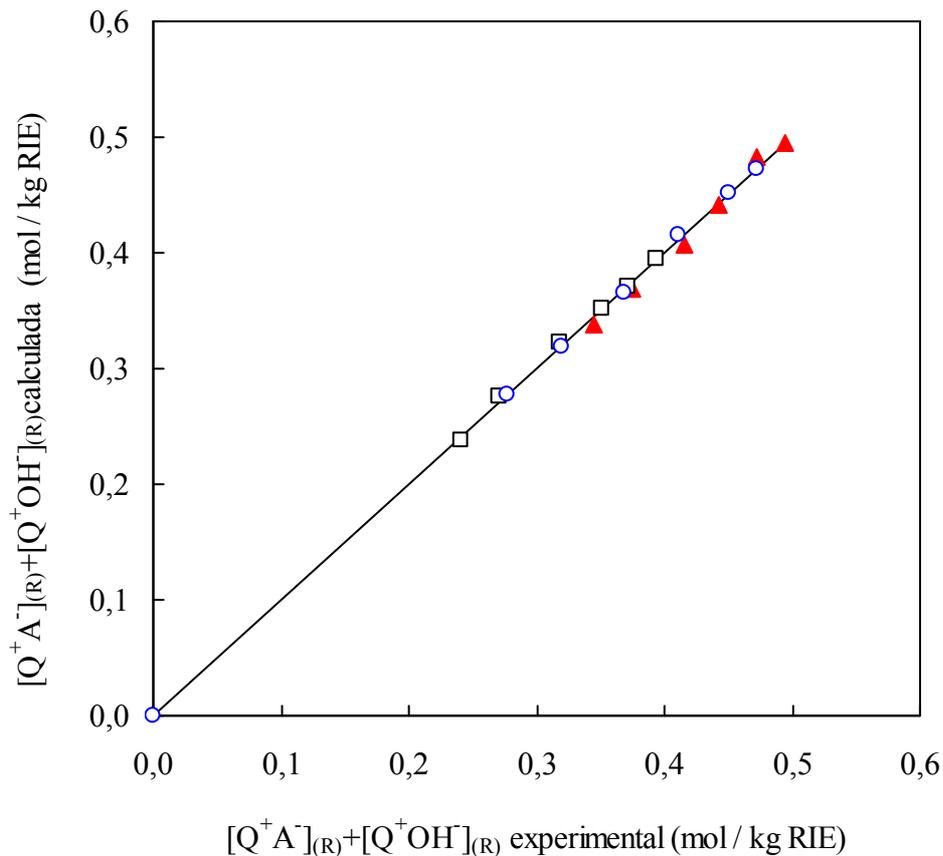


Fig. 91: Concentración total de  $\alpha$ -fenilglicina e iones hidroxilo calculadas con las Ecs. (5.105) y (5.106) frente a los valores experimentales obtenidos por las Ecs (5.97) y (5.98), para los sistemas I-III de la tabla 41. □, experimento I; ○, experimento II; ▲, experimento III

Combinando las Ecs. (5.88) y (5.105) se obtiene la siguiente expresión para la estimación de los datos de equilibrio de  $\alpha$ -fenilglicina en fase resina:

$$[Q^+A^-]_{(R)} = \frac{\left[ \frac{Y}{4} \left( Y + 4 [Q^+Cl^-]_{(R)i} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{Y}{2} - g}{f} \quad (5.107)$$

En la Fig. 92 se representa la concentración de equilibrio de aminoácido en fase resina frente a la concentración de equilibrio de aminoácido en su forma aniónica en fase acuosa. En esta Fig. se comparan los resultados experimentales (símbolos) con los estimados a partir de las Ecs. (5.106) y (5.107) y los valores de los parámetros G y H (curva sólida). El error medio entre los valores de los datos predichos y experimentales, definido por la Ec. (4.94) es menor del 2,2% en todos los casos.

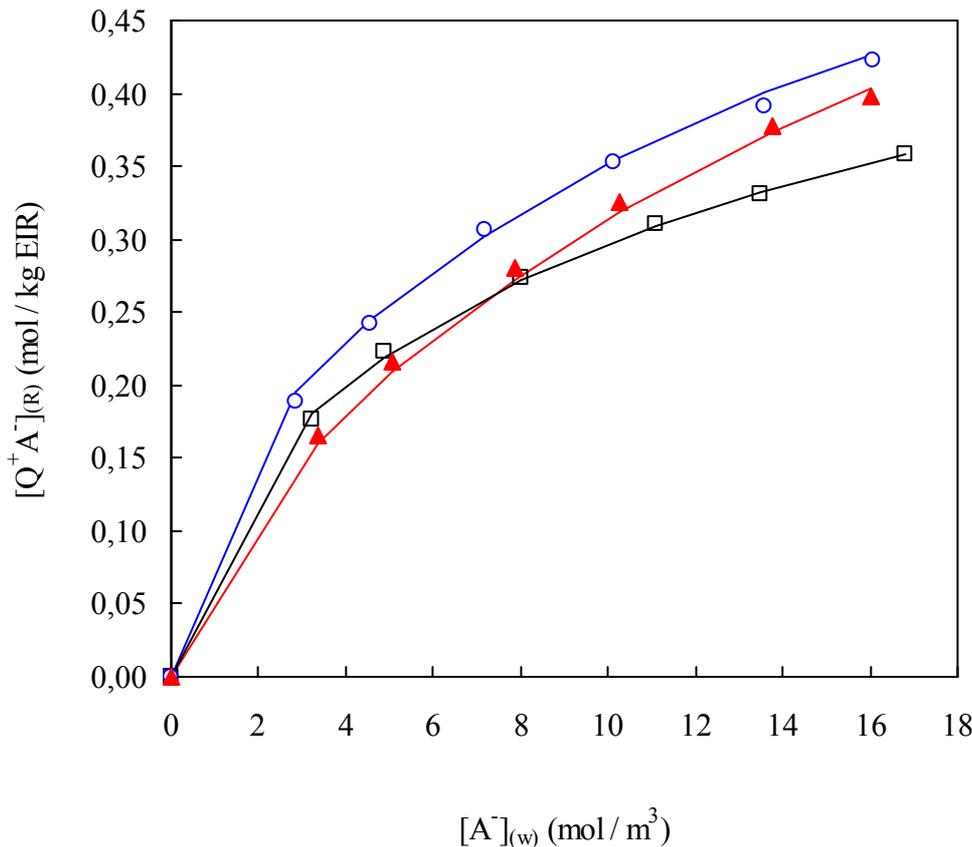


Fig. 92: Datos de equilibrio de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C para los sistemas I-III de la tabla 41. Datos experimentales: símbolos. Ajuste con las Ecs. (5.106) y (5.107): líneas. □, —, experimento I; ○, —, experimento II; ▲, —, experimento III.

A la vista de los resultados, se pueden obtener *las siguientes conclusiones*:

- En la determinación del modelo de equilibrio de separación de  $\alpha$ -fenilglicina con resinas impregnadas de extractante se ha empleado el mismo modelo matemático que

en la extracción reactiva con disolventes orgánicos mostrada en el apartado 4.6.1.5. que incluye el comportamiento no ideal de ambas fases, acuosa y resina.

- Este modelo de equilibrio, que ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales, demuestra que las constantes aparentes  $K_p$  y  $K_h$  son independientes de la fracción molar de Tomac libre, en todo el intervalo de concentraciones ensayado. Así, el modelo de equilibrio que describe el comportamiento no ideal de las fases, es un modelo de dos parámetros, frente al de seis parámetros propuesto en la extracción reactiva con el extractante libre.
  - El parámetro de extracción  $G$  es independiente del pH y de la carga de Tomac en la RIE, sin embargo, el parámetro de coextracción,  $H$ , es dependiente del pH y de la carga de Tomac en la RIE.
- 

## 5.7.2. Cinética de separación de $\alpha$ -fenilglicina con RIE en baños agitados

### 5.7.2.1. Datos cinéticos y discusión de resultados

Los estudios cinéticos de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina se determinaron a la temperatura de 30 °C, bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 42. Las cargas de Tomac en las RIE en los experimentos cinéticos fueron idénticas a las utilizadas en los experimentos de equilibrio. En las tablas 85-88 se muestran los resultados obtenidos para los experimentos cinéticos reflejados en la tabla 42.

La concentración de  $\alpha$ -fenilglicina en su forma aniónica se puede calcular utilizando la Ec. (5.108) ya que el pH de la disolución acuosa en todo momento es mayor que el  $pK_{a2}$  y por tanto la concentración de la forma catiónica de aminoácido es despreciable.

$$[A^-]_{(w)}(t) = \frac{C_{A(w)}(t)}{1 + 10^{[pK_{a2} - pH(t)]}} \quad (5.108)$$

donde  $C_{A(w)}(t)$  y  $[A^-]_{(w)}(t)$  expresados en mol/m<sup>3</sup> y representan la concentración total y aniónica del aminoácido en la fase acuosa en el tiempo cuyo pH también es función del tiempo. Los estudios de equilibrio con RIE demostraron que la única especie de aminoácido presente en fase resina es  $Q^+A^-$  y de iones hidroxilo es  $Q^+OH^-$  y sus concentraciones en el tiempo se obtienen a través de los siguientes balances de materia:

$$[Q^+A^-]_{(R)}(r,t) = \frac{V}{V_{(R)}} \left( C_{A(w)i} - C(t)_{A(w)} \right) \quad (5.109)$$

$$[Q^+OH^-]_{(R)}(r,t) = \frac{V}{V_{(R)}} \left\{ 10^{(3+pH_i-pK_w)} - 10^{(3+pH(t)-pK_w)} \right\} \quad (5.110)$$

donde el subíndice R representa a la fase resina,  $C_{A(w)i}$  y  $pH_i$  son concentración total inicial de aminoácido y el pH inicial en la fase acuosa respectivamente, V es el volumen de la fase acuosa expresado en  $m^3$ ,  $V_{(R)} = (4/3)\pi a^3 N$  es el volumen de la resina sin impregnar en  $m^3$ , donde a es el radio de la partícula esférica de la resina macroporosa y N el número de partículas de RIE en solución.  $[Q^+A^-]_{(R)}(r,t)$  es la concentración molar de aminoácido en fase resina y  $[Q^+OH^-]_{(R)}(r,t)$  es la concentración molar de iones hidroxilo en fase resina, ambas dependientes de la posición radial r y del tiempo t, expresadas en  $mol/m^3$  de resina sin impregnar.

En la Fig. 93 se muestra la evolución de la concentración total de  $\alpha$ -fenilglicina con el tiempo para los experimentos indicados en la tabla 42. Se observa que en todos los experimentos cinéticos se obtienen curvas de forma y evolución similar, lo cual induce a pensar que el proceso cinético posee las mismas características y etapas controlantes en todos los sistemas estudiados. Además se observa que los procesos cinéticos de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina son rápidos y alcanzan el equilibrio a tiempos reducidos inferiores a 6000 s (una hora y media).

Tabla 85 Datos cinéticos de  $\alpha$ -fenilglicina a la temperatura de 30 °C, para el experimento cinético I de la tabla 42 ( $pH_i=11,07$ ,  $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 718,49 \text{ mol/m}^3$  resina;  $C_{A(w)i} = 7,256 \text{ mol/m}^3$ ).

t (s)	$C_{A(w)}(t)$ ( $mol/m^3$ )	$[A^-]_{(w)}(t)$ ( $mol/m^3$ )	pH(t)	$[Q^+A^-]_{(R)}(r,t)$ ( $mol/m^3$ resina)	$[Q^+OH^-]_{(R)}(r,t)$ ( $mol/m^3$ resina)
0	7,256	7,195	11,07	0,000	0,000
130	6,707	6,603	10,80	44,930	44,560
430	5,934	5,807	10,66	108,297	58,804
700	5,663	5,542	10,66	130,474	58,804
1080	5,442	5,328	10,67	148,569	57,932
1380	5,298	5,174	10,62	160,407	62,099
1680	5,221	5,099	10,62	166,668	62,099
1930	5,188	5,058	10,59	169,393	64,378
2238	5,155	5,032	10,61	172,086	62,876
2770	5,119	4,985	10,57	175,080	65,813
3360	5,098	4,955	10,54	176,778	67,844

Tabla 86 Datos cinéticos de  $\alpha$ -fenilglicina a la temperatura de 30 °C, para el experimento cinético II de la tabla 42 ( $\text{pH}_i = 11,07$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{R})i} = 477,01 \text{ mol/m}^3$  resina;  $C_{\text{A}(\text{w})i} = 7,256 \text{ mol/m}^3$ ).

t (s)	$C_{\text{A}(\text{w})}(\text{t})$ ( $\text{mol/m}^3$ )	$[\text{A}^-]_{(\text{w})}(\text{t})$ ( $\text{mol/m}^3$ )	pH(t)	$[\text{Q}^+\text{A}^-]_{(\text{R})(\text{r},\text{t})}$ ( $\text{mol/m}^3$ resina)	$[\text{Q}^+\text{OH}^-]_{(\text{R})(\text{r},\text{t})}$ ( $\text{mol/m}^3$ resina)
0	7,256	7,195	11,07	0,0000	0,0000
120	7,058	6,970	10,90	14,2646	27,4661
423	6,429	6,328	10,80	59,7052	39,2568
680	6,082	5,985	10,79	84,7378	40,2933
1085	5,835	5,739	10,78	102,5704	41,3063
1385	5,738	5,635	10,74	109,5564	45,1327
1682	5,614	5,509	10,72	118,4915	46,9177
2040	5,589	5,487	10,73	120,3189	46,0355
2520	5,513	5,419	10,76	125,7783	43,2635
3090	5,476	5,384	10,77	128,4747	42,2962
3690	5,448	5,349	10,73	130,4676	46,0355
4890	5,432	5,331	10,72	131,6228	46,9177
7200	5,421	5,320	10,72	132,3946	46,9177

Tabla 87 Datos cinéticos de  $\alpha$ -fenilglicina a la temperatura de 30 °C, para la experimento cinético III de la tabla 42 ( $\text{pH}_i = 12,06$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{R})i} = 718,49 \text{ mol/m}^3$  resina;  $C_{\text{A}(\text{w})i} = 7,256 \text{ mol/m}^3$ ).

t (s)	$C_{\text{A}(\text{w})}(\text{t})$ ( $\text{mol/m}^3$ )	$[\text{A}^-]_{(\text{w})}(\text{t})$ ( $\text{mol/m}^3$ )	pH(t)	$[\text{Q}^+\text{A}^-]_{(\text{R})(\text{r},\text{t})}$ ( $\text{mol/m}^3$ resina)	$[\text{Q}^+\text{OH}^-]_{(\text{R})(\text{r},\text{t})}$ ( $\text{mol/m}^3$ resina)
0	7,256	7,250	12,06	0,0000	0,000
120	6,876	6,868	11,93	31,0886	243,336
465	6,294	6,286	11,91	78,8150	274,720
840	5,994	5,987	11,91	103,3784	274,720
1185	5,863	5,856	11,96	114,1488	193,465
1548	5,694	5,687	11,92	127,9377	259,209
1845	5,664	5,658	11,98	130,4059	158,251
2240	5,599	5,593	11,97	135,7237	176,061
2640	5,564	5,557	11,93	138,6364	243,336
3010	5,528	5,522	11,94	141,5316	227,093
3600	5,509	5,502	11,94	143,1384	227,093
4340	5,467	5,460	11,92	146,5687	259,209
4860	5,470	5,464	11,96	146,3282	193,465

Tabla 88 Datos cinéticos de  $\alpha$ -fenilglicina a la temperatura de 30 °C, para la experimento cinético IV de la tabla 42 ( $\text{pH}_i = 11,07$ ,  $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]_{(\text{R})i} = 718,49 \text{ mol/m}^3$  resina;  $C_{\text{A}(\text{w})i} = 13,235 \text{ mol/m}^3$ ).

t (s)	$C_{\text{A}(\text{w})}(t)$ (mol/m <sup>3</sup> )	$[\text{A}^-]_{(\text{w})}(t)$ (mol/m <sup>3</sup> )	pH(t)	$[\text{Q}^+\text{A}^-]_{(\text{R})(\text{r},t)}$ (mol/m <sup>3</sup> resina)	$[\text{Q}^+\text{OH}^-]_{(\text{R})(\text{r},t)}$ (mol/m <sup>3</sup> resina)
0	13,343	13,235	11,09	0,0000	0,000
171	11,859	11,686	10,83	121,5784	45,400
420	11,128	10,958	10,81	181,4667	47,893
660	10,826	10,653	10,79	206,1758	50,273
1095	10,466	10,295	10,78	235,7150	51,423
1380	10,378	10,208	10,78	242,9065	51,423
1695	10,265	10,097	10,78	252,1512	51,423
2040	10,215	10,052	10,79	256,2431	50,273
2570	10,176	10,010	10,78	259,4252	51,423
3130	10,156	9,997	10,80	261,0912	49,097
3660	10,135	9,977	10,80	262,8196	49,097
4800	10,162	10,017	10,84	260,5865	44,110
6780	10,168	10,006	10,79	260,0834	50,273

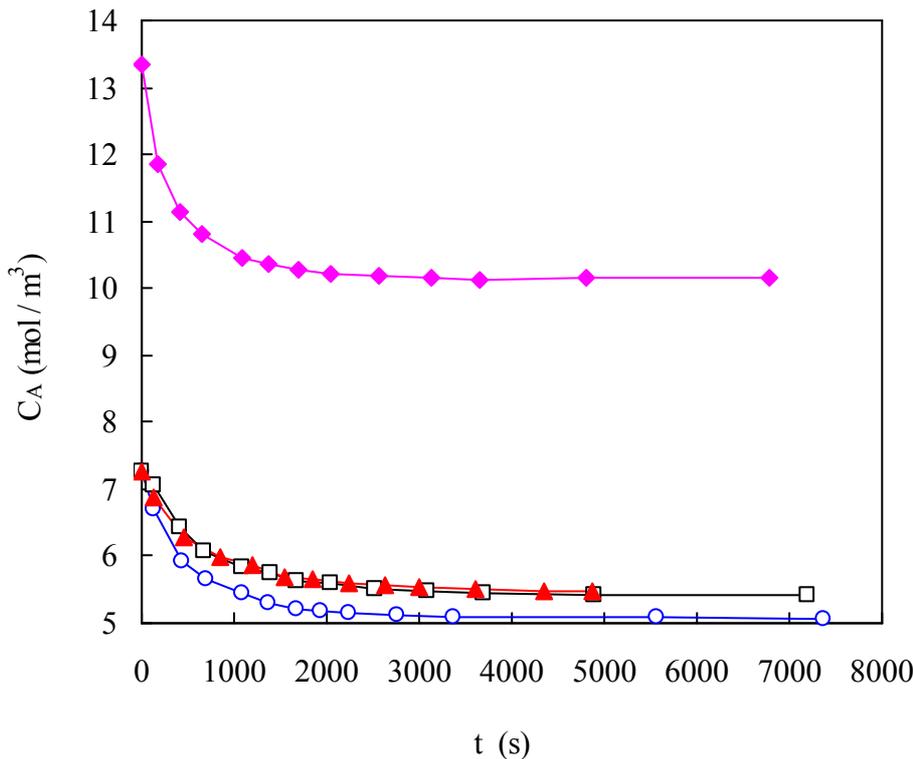


Fig. 93: Evolución de la concentración total de  $\alpha$ -fenilglicina en la fase acuosa con el tiempo para los experimentos mostrados en la tabla 42 a 30 °C. ○, experimento I; □, experimento II; ▲, experimento III; ◆, experimento IV.

La coextracción de los iones hidroxilo tiene lugar simultáneamente a la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina. En la Figs. 94-97 se muestra la comparación entre la velocidad de extracción y coextracción para los experimentos de la tabla 42.

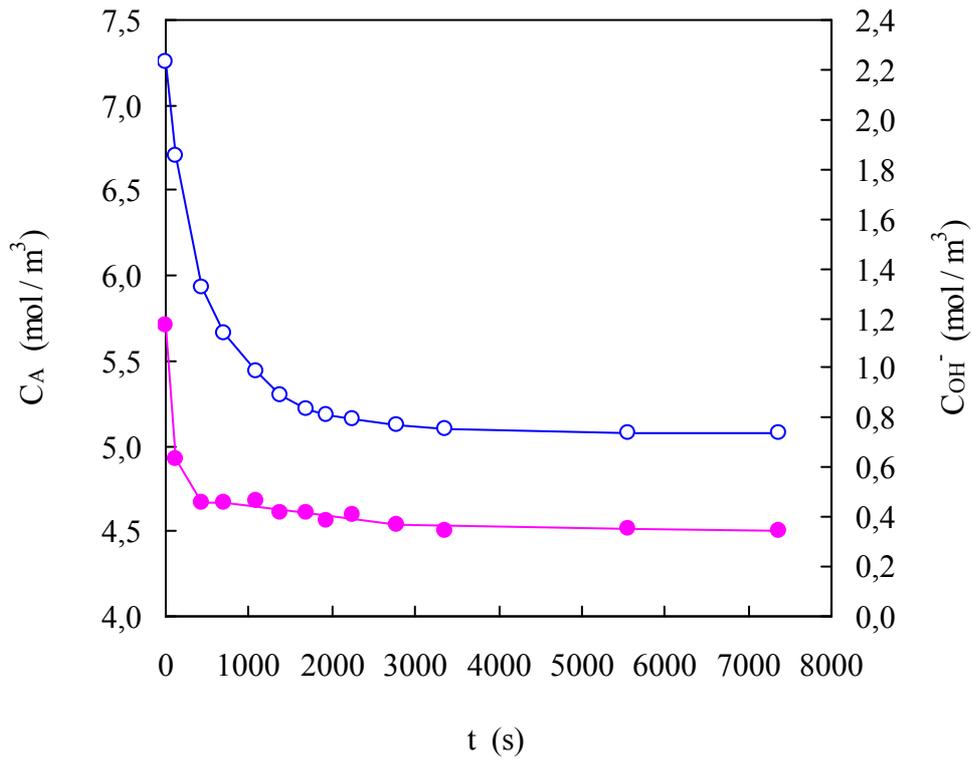


Fig. 94: Velocidades de extracción y coextracción para el experimento I de la tabla 42.   
 ○,  $\alpha$ -fenilglicina; ●, iones hidroxilo.

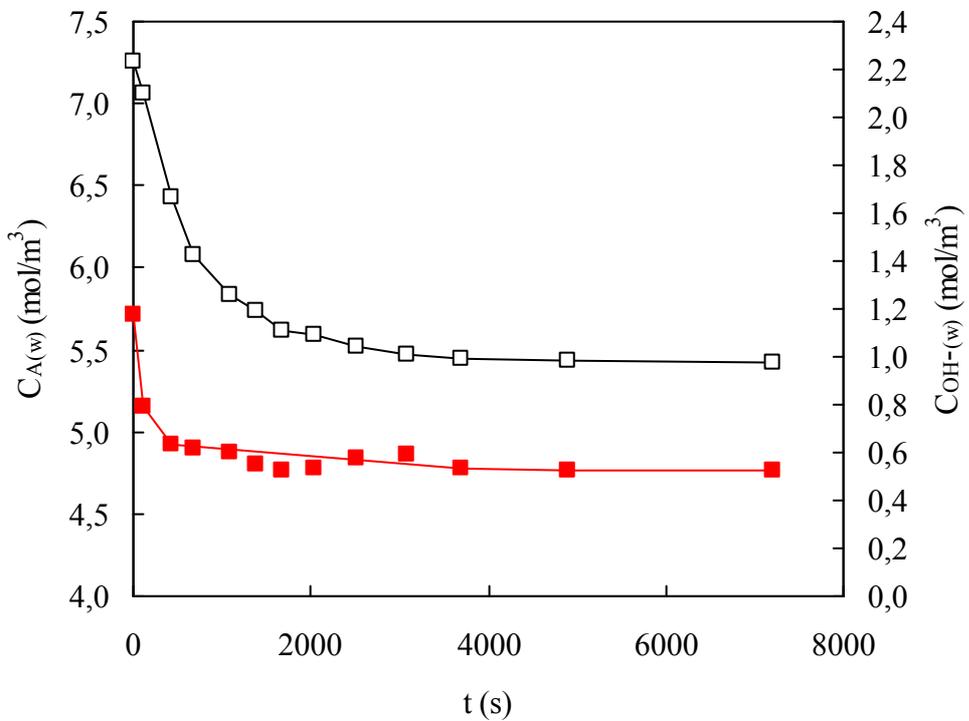


Fig. 95: Velocidades de extracción y coextracción para el experimento II de la tabla 42.   
 □,  $\alpha$ -fenilglicina; ■, iones hidroxilo

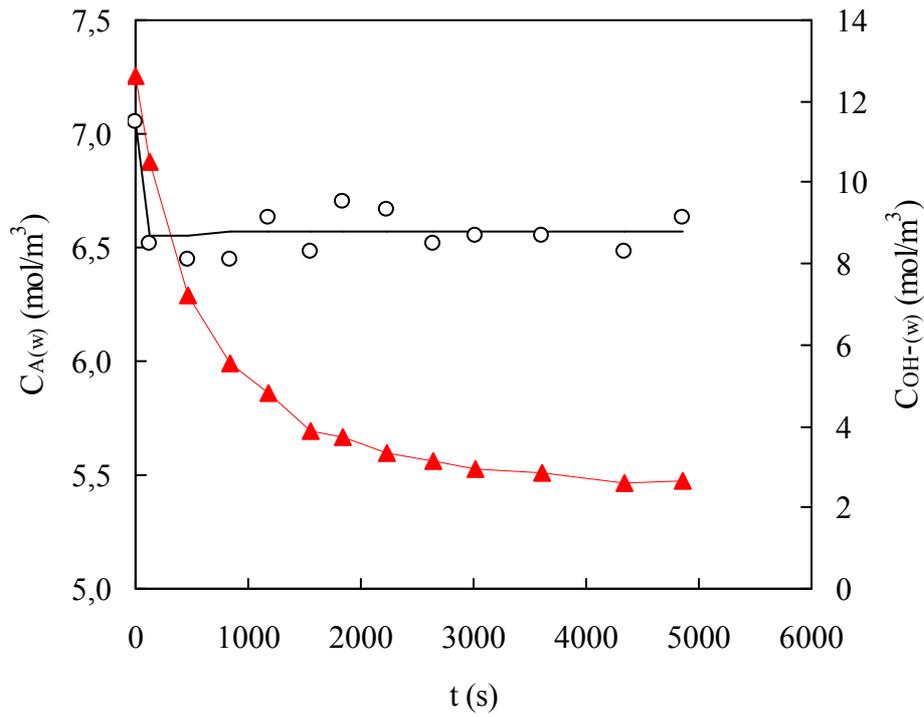


Fig. 96: Velocidades de extracción y coextracción para el experimento III de la tabla 42.  $\blacktriangle$ ,  $\alpha$ -fenilglicina;  $\circ$ , iones hidroxilo.

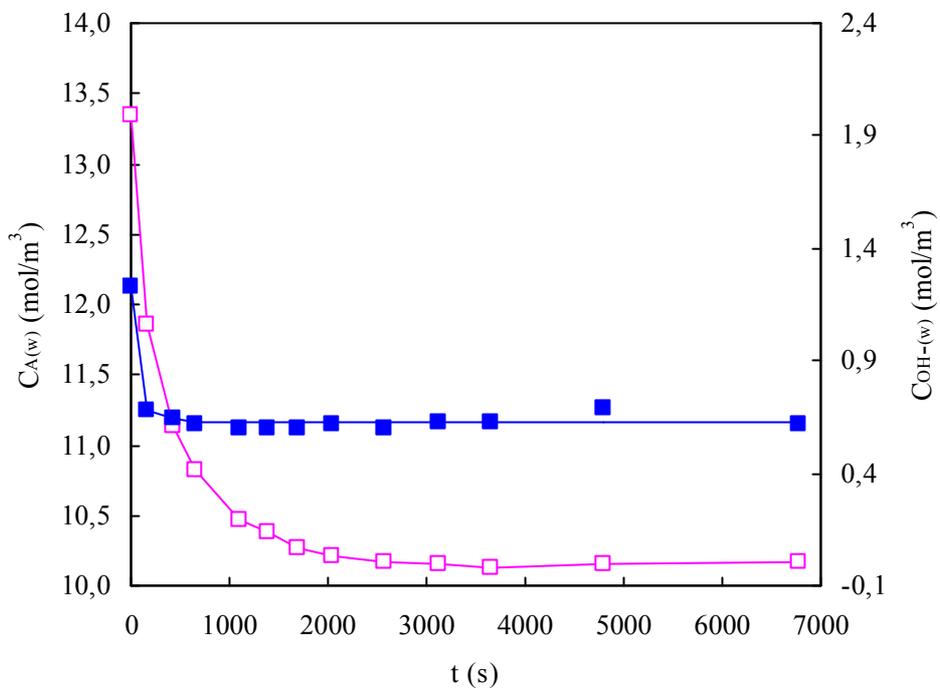


Fig. 97: Velocidades de extracción y coextracción para el experimento IV de la tabla 42.  $\square$ ,  $\alpha$ -fenilglicina;  $\blacksquare$ , iones hidroxilo

En las Figs. 94-97 se observa que la velocidad de coextracción de iones hidroxilo es bastante más rápida que la velocidad de extracción del aminoácido y consecuentemente el proceso de intercambio iónico de  $\alpha$ -fenilglicina no parece estar controlado por la coextracción. Este efecto puede deberse al menor tamaño de los iones hidroxilo respecto al del aminoácido.

Así, la velocidad del proceso de intercambio iónico puede estar controlada por la difusión del aminoácido en la película líquida externa, por la reacción química en la superficie con Tomac impregnado en la resina o por la difusión intrapartícula del complejo Tomac-aminoácido, o bien por una combinación de dos o más de estas etapas limitantes del proceso.

---

Con los resultados obtenidos *se puede concluir que*:

- La forma y evolución de las curvas cinéticas es similar en todas las experiencias realizadas, por tanto el proceso cinético debe poseer las mismas características y estar controlado por los mismos mecanismos de transferencia de materia.
- Los procesos cinéticos de separación de  $\alpha$ -fenilglicina son rápidos y se alcanza el equilibrio a tiempos reducidos, pero varían con la carga de Tomac en la RIE, con el pH y con la concentración de aminoácido en la fase acuosa.
- La coextracción de iones hidroxilo tiene lugar simultáneamente a la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina, resultando la velocidad de coextracción considerablemente más rápida que la velocidad de extracción y consecuentemente, el proceso de intercambio iónico no está controlado por la coextracción de los iones hidroxilo. Este efecto puede deberse al reducido tamaño de los iones hidroxilo frente al tamaño del aminoácido.
- La velocidad del proceso de intercambio iónico puede estar controlada por la difusión del aminoácido en la película líquida externa, por la reacción química en la superficie con el Tomac impregnado en la resina o por difusión intrapartícula del complejo Tomac-aminoácido, o bien por una combinación de dos o más de estas etapas limitantes del proceso.

5.7.2.2. *Determinación de la etapa controlante del proceso cinético de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina en tanques agitados*

El modelo propuesto por Bhandari *et al.* (Bhandari V. M. *et al.*, 1992) es un modelo aproximado para correlacionar la dinámica de difusión en partícula, en procesos de adsorción de ácidos con resinas básicas débiles de intercambio iónico en medios agitados finitos que considera la reversibilidad de los procesos de adsorción. Juang and Lin (Juang R. S. *et al.*, 1995 b; Juang R. S. *et al.*, 1995 c) extendieron este modelo a cinéticas de adsorción donde la etapa controlante del proceso no es únicamente la difusión en partícula, sino también la difusión en película o incluso la reacción química. Este modelo se aplicó con éxito a procesos cinéticos de adsorción de iones de cobre y zinc de disoluciones acuosas con resinas macroporosas (Amberlita XAD) impregnadas con ácido di(2-etilhexil)fosfórico en tanques finitos.

Aunque un modelo más riguroso de correlación de los resultados cinéticos se basa en las leyes de Fick o de Nerst-Planck, el modelo de Bhandari permite estimar de manera aproximada las resistencias implicadas en el transporte de materia y por tanto es útil como un primer paso en el tratamiento de los datos cinéticos.

La evolución de la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina adsorbida en la RIE expresada en fracción molar en función del tiempo durante el proceso de adsorción, X, se define como:

$$X = \frac{[Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{[Q^+Cl^-]_{(R)i}} \quad (5.111)$$

donde  $[Q^+Cl^-]_{(R)i}$  es la concentración de Tomac en la resina expresada en mol/m<sup>3</sup> de resina sin impregnar y  $[Q^+A^-]_{(R)}(r,t)$  está definido en la Ec. (5.109)

Para evaluar la evolución de la concentración de  $\alpha$ -fenilglicina adsorbida en la RIE en función del tiempo, este modelo propone las Ecs. (5.112)-(5.114). Estas ecuaciones fueron determinadas considerando que el proceso de adsorción está controlado independiente por difusión en la película líquida, en la partícula o por reacción química:

i) Para control por difusión en la película líquida:

$$X = \frac{3 D_f}{a \delta [Q^+Cl^-]_{(R)i}} \int_0^t [A^-]_{(w)} dt \quad (5.112)$$

ii) Para control por difusión en la partícula:

$$Y = \frac{X_e}{K} \left[ 1 - 3 \left(1 - \frac{X}{X_e}\right)^{\frac{2}{3}} + 2 \left(1 - \frac{X}{X_e}\right) \right] = \frac{6 D_e}{a^2 [Q^+Cl^-]_{(R)i}} \int_0^t [A^-]_{(w)} dt \quad (5.113)$$

iii) Para control por reacción química:

$$Z = \frac{1}{K} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{X}{X_e} \right)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{K_C}{a} \int_0^t [A^-]_{(w)} dt \quad (5.114)$$

donde  $\delta$  es el espesor de la película líquida estancada,  $D_f$  y  $D_e$  son las difusividades en la película líquida y en la fase resina respectivamente;  $K_c$  es la constante de velocidad aparente de reacción química;  $X_e$  es la concentración instantánea de  $\alpha$ -fenilglicina adsorbida en la superficie externa de la RIE en función del tiempo, expresada en fracción molar, y  $K$  es el coeficiente de distribución de la forma aniónica del aminoácido en el equilibrio expresada como:

$$K = \frac{[Q^+A^-]_{(R=a)}}{[A^-]_{(w)}} \quad (5.115)$$

donde  $[Q^+A^-]_{(R=a)}$  es la concentración de equilibrio de aminoácido en la superficie de la RIE expresada en mol/m<sup>3</sup> de resina sin impregnar y  $[A^-]_{(w)}$  es la concentración de equilibrio de la forma aniónica del aminoácido en la fase acuosa expresada en mol/m<sup>3</sup>.

Considerando que todos los puntos de la superficie de la RIE están en equilibrio con la disolución acuosa extra-partícula se puede definir  $X_e$  utilizando la Ec. (5.115) como la siguiente relación:

$$X_e = \frac{K [A^-]_{(w)}(t)}{[Q^+Cl^-]_{(R)i}} \quad (5.116)$$

Las Ecs (5.111) y (5.116) muestran que  $X$  y  $X_e$  son función del tiempo. En la Fig. 98 se representa la variación de  $X_e$  y del pH acuoso con el tiempo para los experimentos de la tabla 42.

En esta Fig. se observa un descenso mucho más rápido, hasta alcanzar un valor constante, del pH que de  $X_e$ , para todos los procesos cinéticos ensayados. Este resultado pone de manifiesto que la coextracción de iones hidroxilo es mucho más rápida que la extracción de la forma aniónica del aminoácido, y por tanto se puede considerar que la coextracción no es un factor controlante para la determinación de los parámetros cinéticos.

En las tablas 89-92 se muestran los valores de  $X$ ,  $X_e$ ,  $Y$ ,  $Z$  y  $\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$  para los sistemas de la tabla 42.

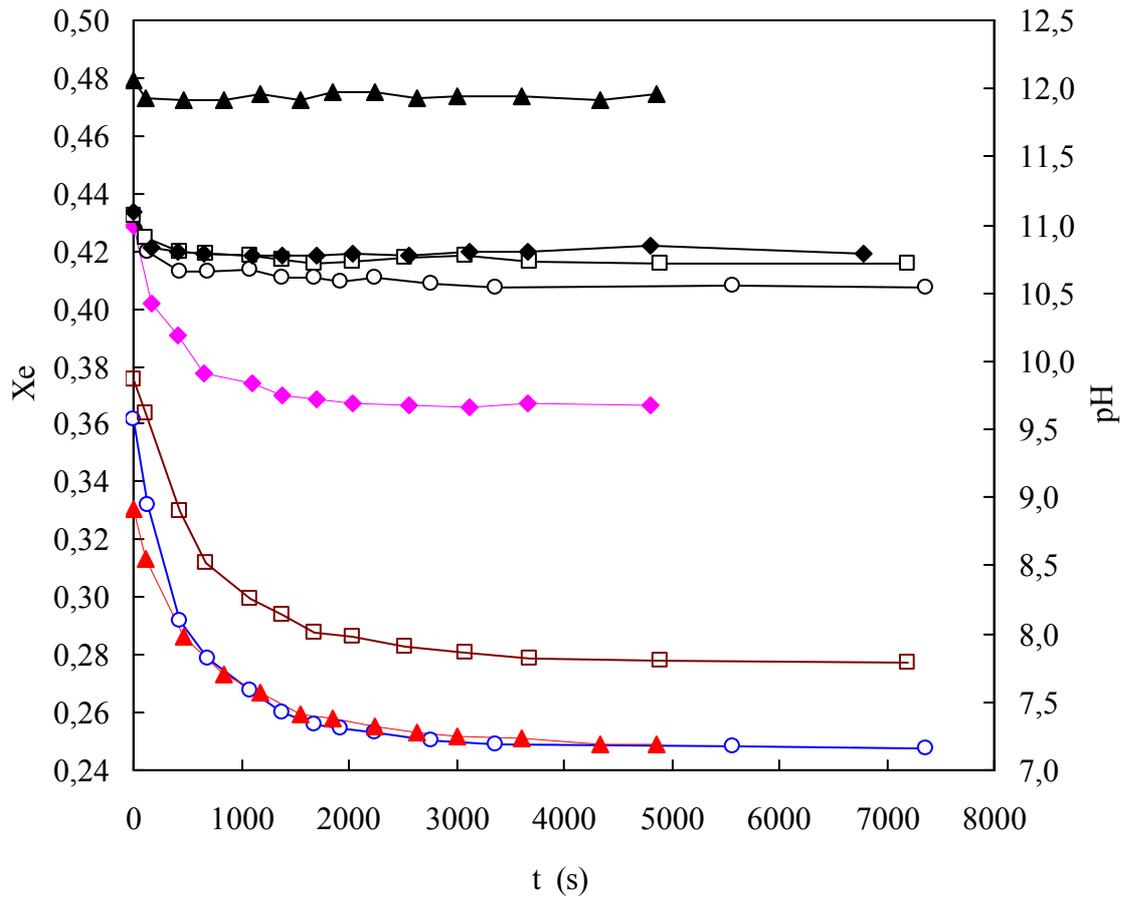


Fig. 98: Variación de  $X_e$  y pH con el tiempo para los sistemas de la tabla 42.  $\circ$ ,  $X_e$  y  $\circ$ , pH experimento I;  $\square$ ,  $X_e$  y  $\square$ , pH experimento II;  $\blacktriangle$ ,  $X_e$  y  $\blacktriangle$ , pH experimento III;  $\blacklozenge$ ,  $X_e$  y  $\blacklozenge$ , pH experimento IV.

Tabla 89 Datos cinéticos de separación de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a la temperatura de 30 °C, para el experimento cinético I de la tabla 42.

$X_e$	X	Y	Z	$\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$
0,362	0,000	0,0000	0,0000	0,000
0,332	0,063	0,0001	0,0019	896,828
0,292	0,151	0,0010	0,0060	2758,267
0,278	0,182	0,0016	0,0082	4290,352
0,268	0,207	0,0025	0,0108	6355,710
0,260	0,223	0,0034	0,0133	7931,019
0,256	0,232	0,0040	0,0151	9471,929
0,254	0,236	0,0044	0,0162	10741,572
0,253	0,240	0,0048	0,0173	12295,402
0,250	0,244	0,0054	0,0194	14959,721
0,249	0,246	0,0060	0,0214	17891,891
0,2483	0,248	0,0067	0,0255	22043,767

Tabla 90 Datos cinéticos de separación de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a la temperatura de 30 °C, para el experimento cinético II de la tabla 42.

$X_e$	X	Y	Z	$\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$
0,3753	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
0,3637	0,0299	0,0000	0,0011	849,904
0,3301	0,1252	0,0009	0,0059	2864,661
0,3122	0,1776	0,0020	0,0098	4446,875
0,2994	0,2150	0,0034	0,0138	6820,997
0,2940	0,2297	0,0042	0,0160	8527,199
0,2874	0,2484	0,0057	0,0195	10182,137
0,2862	0,2522	0,0059	0,0204	12150,353
0,2827	0,2637	0,0073	0,0238	14767,662
0,2809	0,2693	0,0082	0,0263	17846,567
0,2790	0,2735	0,0093	0,0293	21066,399
0,2781	0,2759	0,0101	0,0322	27473,814
0,2775	0,2775	0,0112	0,0402	39775,194

Tabla 91 Datos cinéticos de separación de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a la temperatura de 30 °C, para el experimento cinético III de la tabla 42.

$X_e$	X	Y	Z	$\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$
0,3306	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
0,3132	0,0433	0,0001	0,0015	847,071
0,2867	0,1097	0,0005	0,0045	3116,207
0,2730	0,1439	0,0010	0,0067	5417,345
0,2670	0,1589	0,0014	0,0079	7460,223
0,2594	0,1781	0,0019	0,0098	9555,372
0,2580	0,1815	0,0020	0,0102	11240,191
0,2551	0,1889	0,0023	0,0111	13462,341
0,2534	0,1930	0,0025	0,0116	15692,407
0,2518	0,1970	0,0027	0,0122	17742,038
0,2509	0,1992	0,0028	0,0125	20994,220
0,2490	0,2040	0,0031	0,0133	25050,397
0,2492	0,2037	0,0030	0,0132	27890,645

Tabla 92 Datos cinéticos de separación de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a la temperatura de 30 °C, para el experimento cinético IV de la tabla 42.

$X_e$	X	Y	Z	$\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$
0,4853	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
0,4285	0,1692	0,0010	0,0059	2130,761
0,4018	0,2526	0,0029	0,0107	4949,927
0,3906	0,2870	0,0043	0,0136	7543,285
0,3775	0,3281	0,0070	0,0187	12099,472
0,3743	0,3381	0,0080	0,0205	15021,147
0,3702	0,3509	0,0096	0,0238	18219,283
0,3686	0,3566	0,0106	0,0259	21695,024
0,3670	0,3611	0,0117	0,0284	27011,422
0,3666	0,3634	0,0124	0,0302	32613,459
0,3658	0,3658	0,0139	0,0380	37906,528
0,3673	0,3627	0,0120	0,0291	49302,916
0,3669	0,3620	0,0120	0,0290	69125,592

Si se cumple el modelo propuesto en las Ecs. (5.112)-(5.114) y el sistema está controlado por difusión de película, difusión de partícula y/o reacción química representando X, Y, Z frente a  $\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$  deberían obtenerse líneas rectas con ordenada en el origen cero y de cuya pendiente se puede evaluar  $D_f$ ,  $D_e$  y  $K_C$  respectivamente.

En las Figs. 99-102 se representa X, Y, Z frente a  $\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$  para todos los sistemas mostrados en la tabla 42.

Las Figs 99-102 muestran que las Ecs (5.112) y (5.114) no ajustan los datos cinéticos experimentales, en todos los sistemas ensayados, así se puede suponer que la difusión de película y la reacción química no son etapas controlantes de la velocidad de los procesos cinéticos de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina.

La Ec. (5.113) proporciona un buen ajuste de los datos cinéticos experimentales indicando que el proceso está controlado por difusión intrapartícula. La desviación de la linealidad observada en los puntos finales, puede deberse a la acumulación de errores cometido en el cálculo de Y.

Los valores obtenidos de las difusividades,  $D_e$ , evaluadas por las pendientes de Y frente a  $\int_0^t [A^-]_{(w)} dt$  se muestran en la tabla 93 junto con sus regresiones lineales.

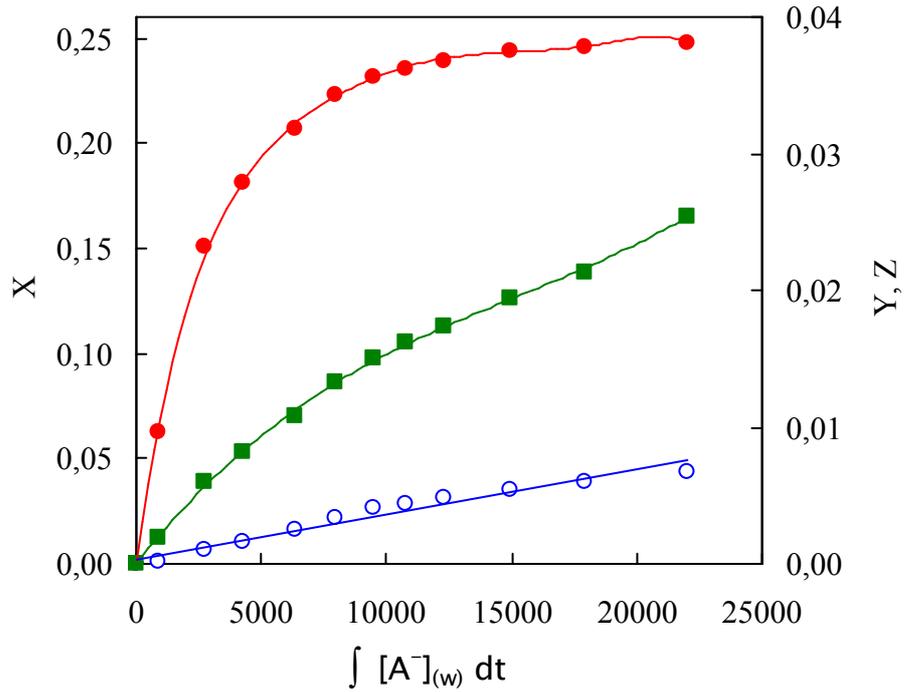


Fig. 99: Determinación de la etapa controlante de la velocidad de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con resina impregnada con Tomac para el experimento I de la tabla 42. ●, X definido en la Ec. (5.112); ○, Y definido en la Ec. (5.113); ■, Z definido en la Ec. (5.114).

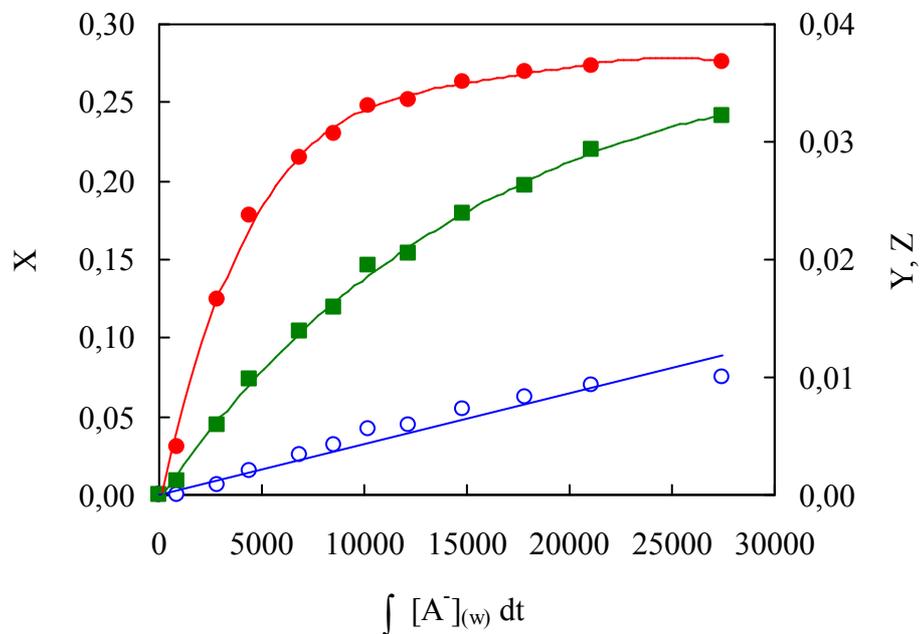


Fig. 100: Determinación de la etapa controlante de la velocidad de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con resina impregnada con Tomac para el experimento II de la tabla 42. ●, X definido en la Ec. (5.112); ○, Y definido en la Ec. (5.113); ■, Z definido en la Ec. (5.114).

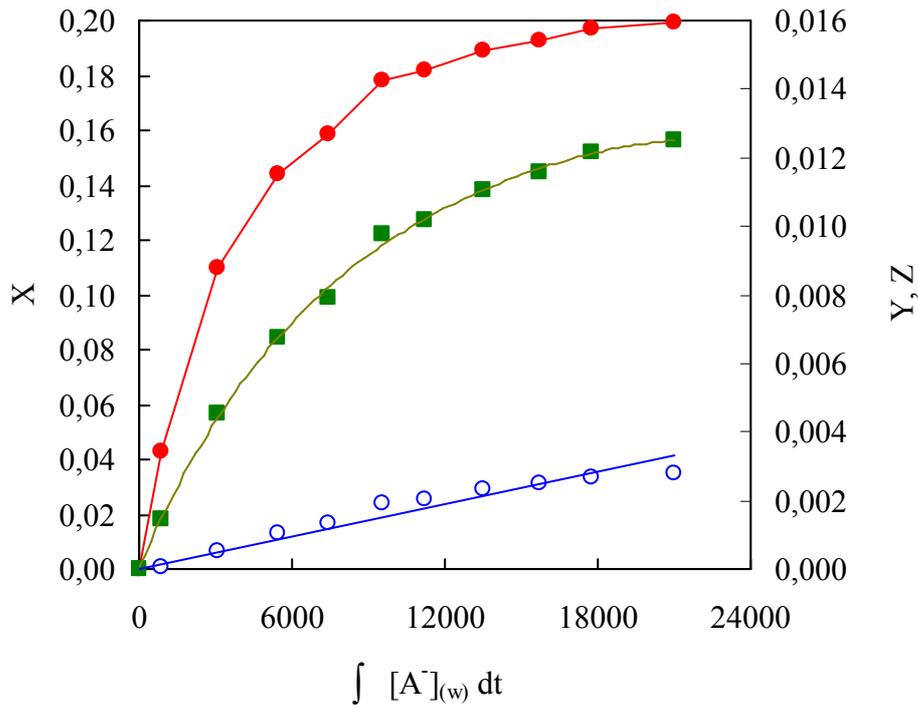


Fig. 101: Determinación de la etapa controlante de la velocidad de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con resina impregnada con Tomac para el experimento III de la tabla 42. ●, X definido en la Ec. (5.112); ○, Y definido en la Ec. (5.113); ■, Z definido en la Ec. (5.114).

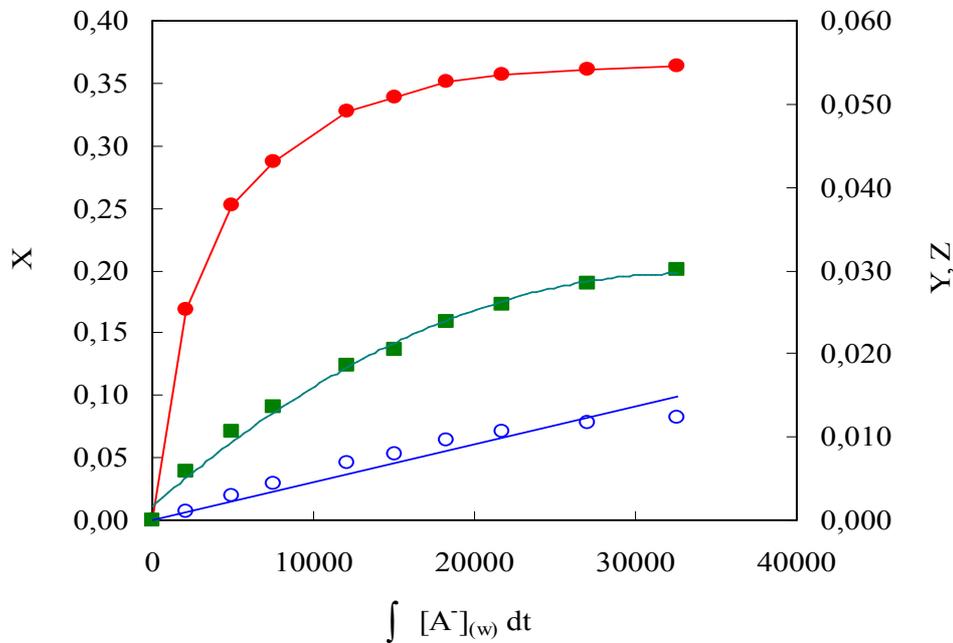


Fig. 102: Determinación de la etapa controlante de la velocidad de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con resina impregnada con Tomac para el experimento IV de la tabla 42. ●, X definido en la Ec. (5.112); ○, Y definido en la Ec. (5.113); ■, Z definido en la Ec. (5.114).

Tabla 93      Valores de la difusividad,  $D_e$ , evaluado con la Ec. (5.113).

Experimentos	$D_e$	r
I	$6,38 \cdot 10^{-12}$	0,976
II	$5,22 \cdot 10^{-12}$	0,973
III	$2,86 \cdot 10^{-12}$	0,970
IV	$8,19 \cdot 10^{-12}$	0,962

---

Con los resultados obtenido *se puede concluir que:*

- La velocidad de coextracción de los iones hidroxilo es considerablemente más rápida que la velocidad de extracción del aminoácido, por tanto no es una etapa controlante para la determinación de los parámetros cinéticos.
  - En una primera aproximación se aplicó el modelo propuesto por Bhandari para determinar las etapas controlantes de la transferencia de materia de  $\alpha$ -fenilglicina en Amberlita XAD-4 impregnada de Tomac. Este modelo simplificado reveló que el proceso está controlado por la difusión intrapartícula.
- 

### 5.7.2.3      *Modelo cinético basado en la ley de Fick*

Los procesos de intercambio iónico se describen de forma rigurosa mediante las ecuaciones de Nerst-Planck que consideran los procesos de contra-difusión de iones de diferente movilidad causada por gradientes de concentración y de potencial electrostático (*Helfferich F. et al., 1958*). El modelo más sencillo de ***difusión de partícula*** es el descrito por la segunda ley de Fick y debido a su simplicidad y rigor es el adoptado en el estudio de los datos cinéticos experimentales.

El modelo considera una reacción de intercambio iónico heterogénea entre las partículas esféricas de la RIE y la disolución acuosa agitada de volumen finito en la cual están inmersas. La resistencia a la difusión en la película líquida se puede considerar despreciable, por efecto de la agitación. En la interfase líquido-sólido se mantiene un

equilibrio instantáneo y  $K$  es el coeficiente de distribución de la especie que difunde entre ambas fases, definido en el equilibrio en la Ec. (5.115). Posteriormente la especie adsorbida en la superficie de la RIE difunde lentamente al interior de la fase resina.

Se asume que la concentración de aniones de aminoácido en el seno de la fase acuosa varia con el tiempo y que la difusividad en la fase resina es constante.

El balance de materia en coordenadas esféricas, aplicado a la especie aniónica del aminoácido en la fase resina viene expresado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial [Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial [Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{\partial r} \right); \quad 0 \leq r \leq a; t > 0 \quad (5.117)$$

con las condiciones límite e iniciales que se citan a continuación:

$$[Q^+A^-]_{(R)}(r,t) = K [A^-]_{(w)}(t); \quad r = a; \quad t > 0 \quad (5.118)$$

$$[Q^+A^-]_{(R)}(r,t) = 0; \quad 0 \leq r \leq a; \quad t = 0 \quad (5.119)$$

$$[Q^+A^-]_{(R)}(r,t) = \text{finito}; \quad r = 0; \quad t \geq 0 \quad (5.120)$$

donde “ $a$ ” es el radio de la partícula de resina sin impregnar.

Debido a la naturaleza irreversible de la reacción de intercambio iónico que tiene lugar en la superficie de la partícula, la constante de equilibrio viene expresada como la relación entre las constantes cinéticas de la reacción directa e inversa.

Expresando el equilibrio instantáneo mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{d [Q^+A^-]_{(R)}(r=a,t)}{dt} = k_1 [A^-]_{(w)}(t) [Q^+Cl^-]_{(R)}(r=a) - k_2 [Cl^-]_{(w)} [Q^+A^-]_{(R)}(r=a,t) \quad (5.121)$$

En este punto hay que considerar que la reacción no es del 100% y siempre hay una cantidad considerablemente alta de Tomac sin reaccionar. Asimismo hay un exceso de iones cloruro en fase acuosa con respecto a la especie  $A^-$ , ya que la rápida reacción de intercambio iónico con los iones hidroxilo proporciona exceso de iones cloruro en el medio acuoso. Como consecuencia del exceso de estas especies, sus concentraciones se pueden considerar constantes, definiendo así dos nuevas constantes cinéticas  $K_1$  y  $K_2$ :

$$K_1 = k_1 [Q^+Cl^-]_{(R)}(r=a) \quad (5.122)$$

$$K_2 = k_2 [Cl^-]_{(w)} \quad (5.123)$$

Combinando las Ecs. (5.121)-(5.123) se obtiene la siguiente expresión (*Juang R. S. et al., 1995 c; Huang T. C. et al., 1982*):

$$\frac{d \left[ Q^+A^- \right]_{(R)}(r=a,t)}{dt} = K_1 \left[ A^- \right]_{(w)}(t) - K_2 \left[ Q^+A^- \right]_{(R)}(r=a,t) \quad (5.124)$$

La Ec. (5.125) muestra la relación existente entre el coeficiente de distribución K, definido en la Ec. (5.115), y la constante de equilibrio  $K_p$  definida en la Ec. (5.93).

$$K = \frac{\left[ Q^+A^- \right]_{(R)}(r=a)}{\left[ A^- \right]_{(w)}} = K_p \frac{\left[ Q^+Cl^- \right]_{(R)}(r=a)}{\left[ Cl^- \right]_{(w)}} \quad (5.125)$$

La Ec. (5.125) demuestra que el valor numérico de K depende de la concentración de Tomac en la RIE y de la concentración de iones cloruro en fase acuosa íntimamente relacionados con el pH como se muestra en la Ec. (5.100).

La cantidad de aminoácido adsorbido en la RIE en función del tiempo,  $M(t)$ , se puede determinar conociendo la cantidad de aminoácido transferida de la disolución acuosa utilizando el balance de materia de la Ec. (5.109), así se obtiene la siguiente igualdad:

$$M(t) = 4\pi N \int_0^a r^2 \left[ Q^+A^- \right]_{(R)}(r,t) dr = V \left( C_{A(w)i} - C_{A(w)}(t) \right) \quad (5.126)$$

donde N es el número de partículas de resina en la suspensión.

Empleando la transformada de Laplace con respecto a t de las Ecs. (5.117)-(5.120) y (5.126), y el método de residuos (*Crank J., 1975*), se puede obtener la solución de  $\left[ Q^+A^- \right]_{(R)}(r,t)$ .

La fracción final de aminoácido adsorbida en la RIE en un volumen de disolución finito se expresa en términos del parámetro  $\alpha$  con la siguiente ecuación:

$$\frac{M(\infty)}{V \left[ A^- \right]_{(w)i}} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (5.127)$$

La fracción de aminoácido adsorbida por la RIE en función del tiempo se obtiene con la siguiente expresión:

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha (1+\alpha) \exp(-g_n T)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 g_n^2} \quad (5.128)$$

donde  $g_n$  son las raíces distintas de cero de la siguiente ecuación:

$$\frac{g_n}{\tan g_n} = 1 + \frac{\alpha g_n^2}{3} \quad (5.129)$$

y  $\alpha$  y T son números adimensionales definidos como:

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi a^3 NK} \quad \text{y} \quad T = \frac{D_e t}{a^2} \quad (5.130)$$

La Ec. (5.128) muestra que  $M(t)/M(\infty)$  es función de  $\alpha$  cuyo valor depende del pH inicial, de la concentración inicial de aminoácido en la fase acuosa y de la concentración de Tomac en la RIE, tal como se muestra en la Ec. (5.127).

En las Figs. 103-105 se representa  $\log(1 - M(t)/M(\infty))$  frente al tiempo. El valor de la difusividad efectiva de partícula se obtiene sustituyendo la Ec. (5.130) en la Ec. (5.128). En la tabla 94 se presentan los resultados obtenidos de  $\alpha$ ,  $K$  y  $D_e$  para todos los sistemas de la tabla 42.

Tabla 94 Parámetros cinéticos evaluados con la segunda ley de Fick para los experimentos de la tabla 42.

Experimentos	$\alpha$ (Ec.(5.127))	$K$ (Ec. (5.125))	$D_e$ (Ec. (5.130)) (m <sup>2</sup> /s)
I	2,303	36,105	1,47 10 <sup>-11</sup>
II	2,922	24,886	1,16 10 <sup>-11</sup>
III	3,059	32,764	1,13 10 <sup>-11</sup>
IV	3,125	26,344	1,85 10 <sup>-11</sup>

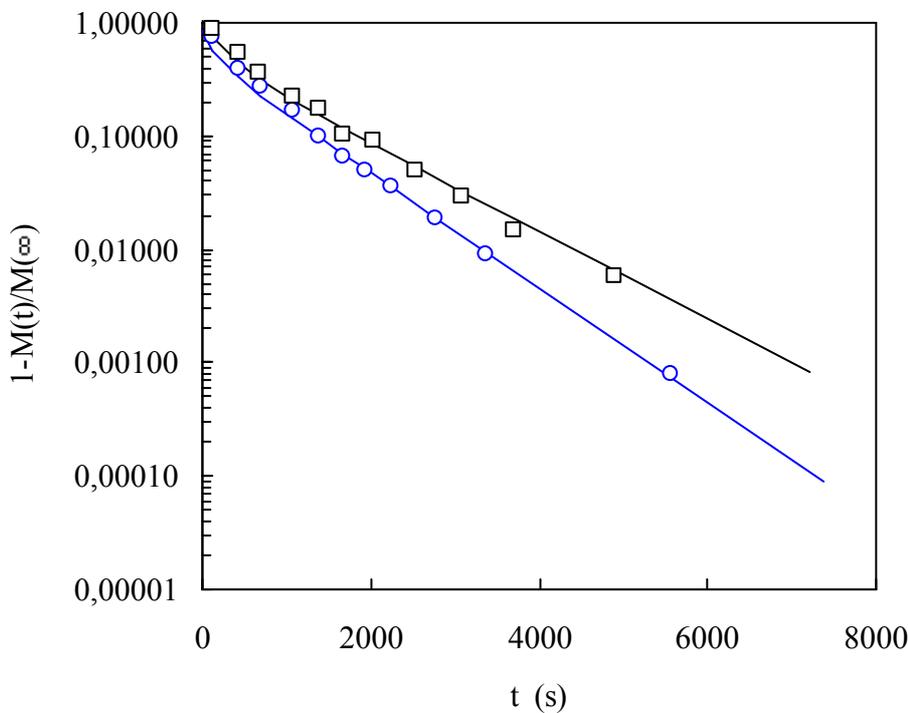


Fig. 103: Efecto de la concentración inicial de Tomac en la RIE sobre la velocidad de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C.  $\circ$ , experimento I de la tabla 42 ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 718,49 \text{ mol/m}^3 \text{ R}$ );  $\square$ , experimento II de la tabla 42 ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 477,01 \text{ mol/m}^3 \text{ R}$ ). Las curvas sólidas calculadas con la Ec. (5.128)

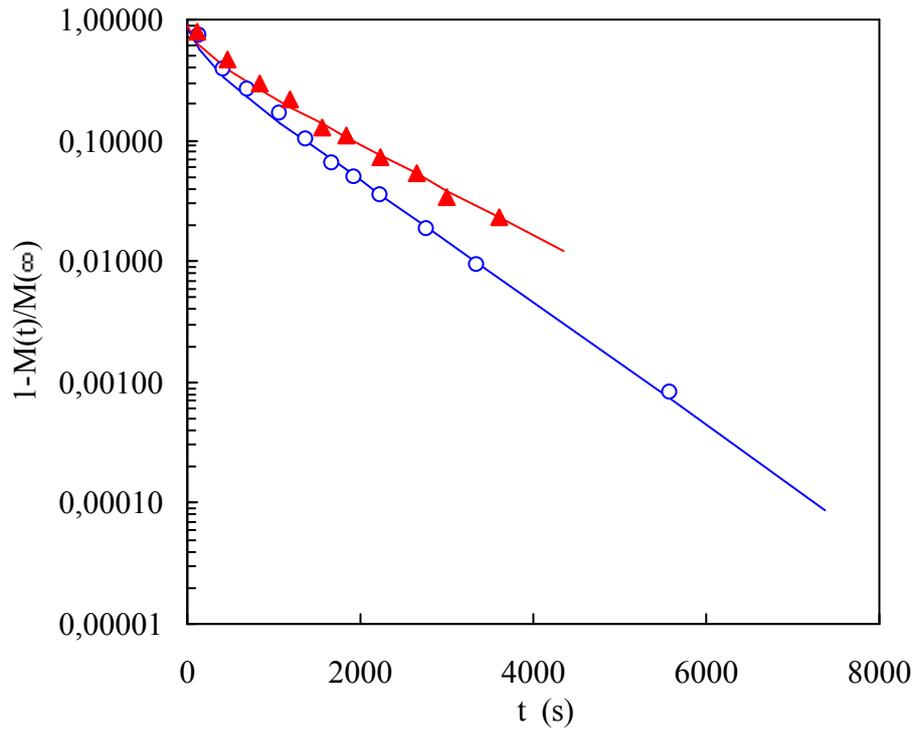


Fig. 104: Efecto del pH inicial sobre la velocidad de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C.  $\circ$ , experimento I de la tabla 42 ( $\text{pH}_i = 11,13$ );  $\blacktriangle$ , experimento III de la tabla 42 ( $\text{pH}_i = 12,06$ ). Las curvas sólidas calculadas con la Ec. (5.128)

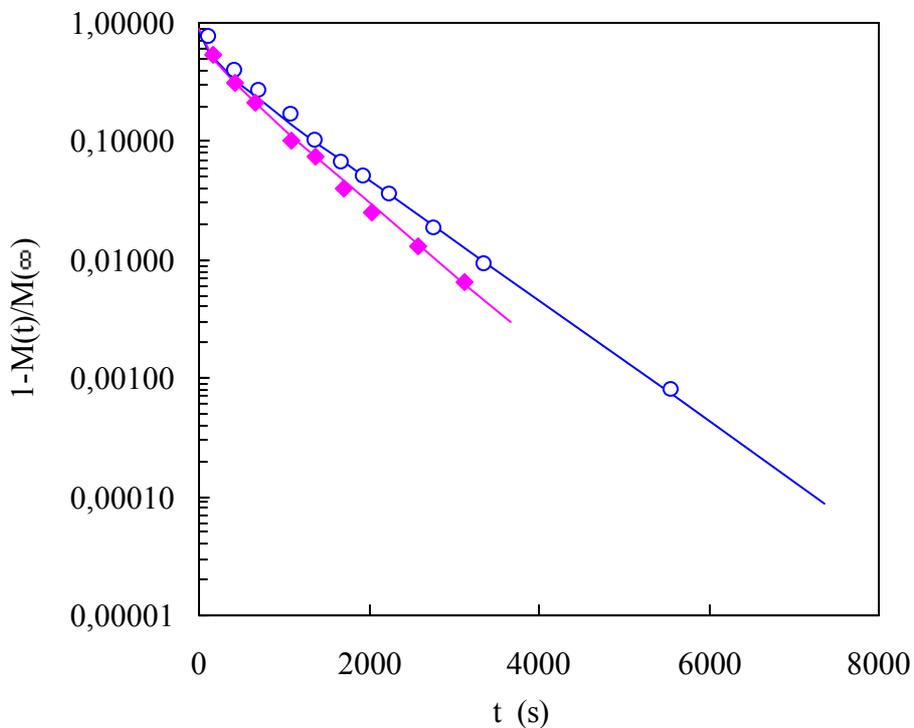


Fig. 105: Efecto de la concentración inicial se  $\alpha$ -fenilglicina sobre la velocidad de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C.  $\circ$ , experimento I de la tabla 42 ( $C_{A(w)i} = 7,256 \text{ mol/m}^3$ );  $\blacklozenge$ , experimento IV de la tabla 42 ( $C_{A(w)i} = 13,235 \text{ mol/m}^3$ ). Las curvas sólidas calculadas con la Ec. (5.128)

En las Figs. 103-105 se observa la buena concordancia existente entre las velocidades medidas experimentalmente (símbolos) y las calculadas (líneas). Obteniéndose una desviación estándar media menor del 2% para los sistemas.

Los valores de las difusividades efectivas,  $D_e$ , presentados en la tabla 94 muestran que la difusividad es prácticamente constante, con valores comprendidos entre  $1,15 \cdot 10^{-11}$  y  $1,85 \cdot 10^{-11}$ , si bien un análisis más detallado indica que la difusividad crece, al aumentar la concentración de aminoácido en la fase acuosa, al aumentar la concentración de Tomac en la fase RIE y es mayor a un pH inicial de 11 frente a los ensayos realizados a pH = 12.

Las isothermas de equilibrio presentadas en el apartado 5.6.4. y obtenidas bajo idénticas condiciones experimentales que las experiencias cinéticas, mostraron que los valores más altos de concentración de aminoácido en fase resina se obtuvieron precisamente para las mismas condiciones expuestas de mayor concentración de aminoácido en fase acuosa, pH = 11 y mayor concentración de Tomac en la RIE, lo que indica que son estas circunstancias las que crean mayor fuerza impulsora para el proceso de difusión, siendo el flujo difusivo dependiente del coeficiente de difusión intrapartícula y del coeficiente de distribución.

Los valores de la difusividad efectiva obtenidos con la segunda ley de Fick son del orden de  $10^{-11}$  y por tanto mayores que los obtenidos con el modelo cinético propuesto por Bhandari en el apartado 5.7.2.2 que son del orden de  $10^{-12}$ . Estos resultados pueden ser debidos a que este modelo considera el llenado parcial de los huecos reactivos de la RIE y consecuentemente predice un camino de difusión más corto que el modelo de Fick. Debido a que el camino de difusión es más corto, proporciona la misma velocidad de adsorción con un valor más pequeño de la difusividad.

Para eliminar el efecto de la concentración inicial de soluto sobre el valor de la difusividad efectiva,  $D_e$ , se puede determinar una difusividad corregida,  $D_{eo}$ , que depende de las características de equilibrio del sistema en concreto. La expresión que relaciona  $D_e$  con  $D_{eo}$  es la siguiente (Ruthven D. M., 1984):

$$D_e = D_{eo} \frac{\partial \ln[A^-]_{(w)}}{\partial \ln[Q^+A^-]_{(R)}} \quad (5.131)$$

En la Fig. 106 se representa la difusividad de partícula,  $D_e$ , frente al valor de  $\partial \ln[A^-]_{(w)} / \partial \ln[Q^+A^-]_{(R)}$  determinado mediante la Ec. (5.107) que corresponde al modelo de equilibrio obtenido en el apartado 5.7.1.3.

En la Fig. 106 se observa que únicamente los sistemas I y IV de la tabla 42, que corresponden a los sistemas con igual concentración de Tomac en la RIE y pH inicial de 11, es decir, pertenecientes a la misma isoterma de equilibrio, se ajustan a una línea recta con ordenada en el origen cero. Estos resultados se pueden explicar por la dependencia de las isothermas de equilibrio con el pH inicial y con la concentración de Tomac en la RIE. Del ajuste a la Ec. (5.131) de los sistemas I y IV de la tabla 42 se obtiene un valor de la difusividad corregida,  $D_{eo}$ , de  $8,18 \cdot 10^{-12}$  con un coeficiente de regresión lineal de 0,997.

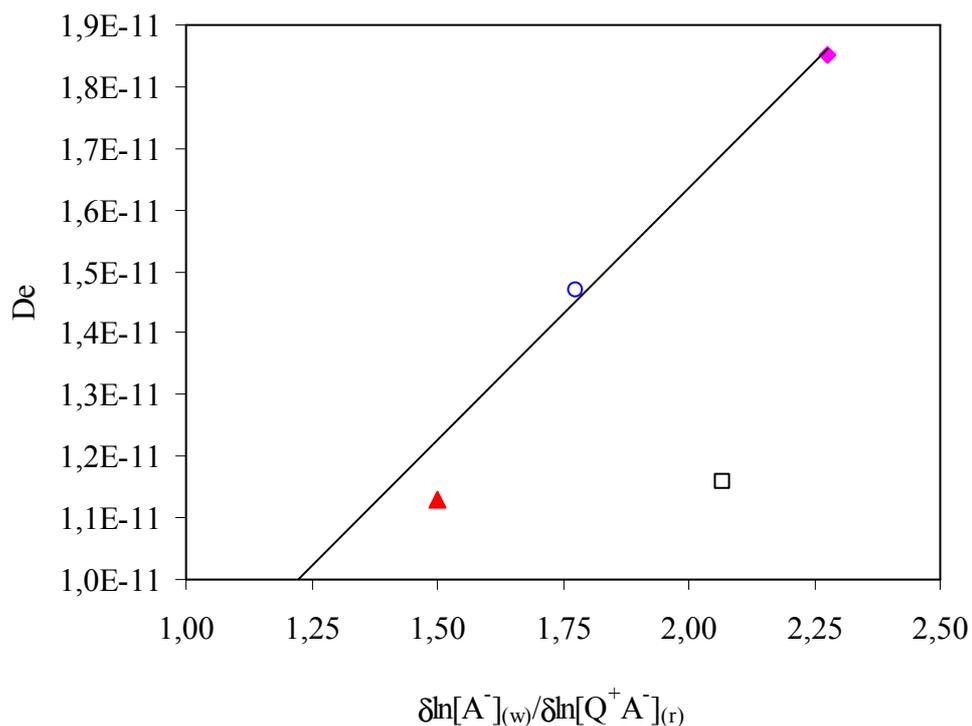


Fig. 106: Ajuste con la Ec. (5.131) para la determinación de la difusividad  $D_{eo}$ . ○, experimento I de la tabla 42; □, experimento II de la tabla 42; ▲, experimento III de la tabla 42; ◆, experimento IV de la tabla 42; —, ajuste con la Ec. (5.131)

Con los resultados obtenido *se puede concluir que:*

- Los resultados de las cinéticas en tanques agitados se correlacionaron adecuadamente, mediante un modelo cinético basado en la segunda ley de Fick, considerando que el proceso de transferencia de materia está controlado por la difusión intrapartícula del complejo aminoácido-Tomac y que existe equilibrio instantáneo en la interfase sólido-líquido.
- Las difusividades efectivas estimadas a partir del modelo, fueron del orden de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s en todos los sistemas ensayados. Un análisis detallado mostró que la difusividad crece, al aumentar la concentración de aminoácido en la fase acuosa, al aumentar la concentración de Tomac en la fase RIE y es mayor a pH inicial de 11 que a pH = 12.

## Extracción de $\alpha$ -fenilglicina en columnas de lecho fijo con RIE

### 5.7.3.1. Curvas de ruptura y discusión de resultados

Las curvas de ruptura de  $\alpha$ -fenilglicina se determinaron bajo las condiciones experimentales detalladas en el apartado 5.5.4.4. Los volúmenes de lecho (VL) se calcularon con Ec. (5.66) definida en el apartado 5.6.3.1. Los resultados obtenidos para los experimentos I-VIII de la tabla 43 se recogen en las tablas 95-102.

Tabla 95 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento I de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 8,89-10,87).

t(s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
139	1,29	0,3905	0,1717
210	1,95	0,3266	0,2195
298	2,76	0,3121	0,2388
353	3,27	0,2943	0,2473
413	3,83	0,3161	0,2633
474	4,40	0,3202	0,2916
545	5,05	0,3275	0,3022
614	5,69	0,3354	0,3174
682	6,32	0,3426	0,3275
749	6,94	0,3644	0,3527
820	7,60	0,3934	0,3829
969	8,98	0,4118	0,4034
1039	9,63	0,4353	0,4279
1112	10,31	0,4749	0,4675
1246	11,55	0,4919	0,4851
1314	12,18	0,5077	0,5014
1385	12,84	0,5223	0,5163
1457	13,51	0,5412	0,5359
1529	14,16	0,5571	0,5508
1597	14,80	0,5744	0,5695
1672	15,49	0,5923	0,5868
1739	16,12	0,6366	0,6312
1946	18,03	0,6720	0,6671
2134	19,77	0,7497	0,7458
2519	23,34	0,8019	0,7981
2912	26,98	0,8468	0,8434
3338	30,93	0,8798	0,8773
3711	34,39	0,8987	0,8962
3963	36,72	0,9092	0,9066
4294	39,79	0,9258	0,9227
4619	42,80	0,9340	0,9310
5078	47,05	0,9565	0,9526
5494	50,91	0,9640	0,9604
5841	54,13	0,9714	0,9680
6185	57,31	0,9679	0,9645
6443	59,70	0,9706	0,9673

Tabla 95 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento I de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 8,89-10,87) (continuación).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
6974	64,62	0,9754	0,9725
7232	67,01	0,9772	0,9745
7452	69,06	0,9840	0,9806
7838	72,63	0,9833	0,9794
8177	75,77	0,9829	0,9802
8675	80,39	0,9900	0,9865
9011	83,50	0,9971	0,9924
11532	106,86	1,0000	0,9983
9592	88,88	0,9993	0,9948
10067	93,29	0,9997	0,9952
10592	98,15	1,0000	0,9971
10773	99,83	1,0000	0,9979
11088	102,75	1,0000	0,9978

Tabla 96 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento II de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente:6,67-10,87)

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
465	1,12	0,3070	0,0014
585	1,41	0,2296	0,0022
707	1,70	0,1645	0,0064
828	1,99	0,1272	0,0297
962	2,31	0,1083	0,0478
1122	2,69	0,1019	0,0565
1269	3,05	0,1015	0,0759
1469	3,53	0,1026	0,0886
1649	3,96	0,1066	0,0962
1827	4,38	0,1187	0,0958
2018	4,84	0,1348	0,1295
2198	5,28	0,1466	0,1419
2438	5,85	0,1606	0,1570
2678	6,43	0,1676	0,1645
2979	7,15	0,1760	0,1730
3281	7,87	0,1787	0,1757
3584	8,60	0,1890	0,1860
3879	9,31	0,1963	0,1932
4206	10,09	0,2130	0,2099
4717	11,32	0,2527	0,2500
5015	12,04	0,2921	0,2899
5315	12,76	0,3317	0,3292
5693	13,66	0,3796	0,3771
6121	14,69	0,4315	0,4285
6586	15,81	0,4781	0,4752
6939	16,65	0,5343	0,5316
7529	18,07	0,5922	0,5889
8006	19,21	0,6449	0,6419
8660	20,78	0,7058	0,7034
9109	21,86	0,7522	0,7476
9705	23,29	0,8001	0,7970
10597	25,43	0,8608	0,8567
11099	26,64	0,8788	0,8757
11735	28,16	0,8998	0,8958

Tabla 96 (continuación)

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
12395	29,75	0,9116	0,9080
12974	31,14	0,9197	0,9154
14189	34,05	0,9280	0,9254
14727	35,34	0,9336	0,9297
15303	36,73	0,9423	0,9397
15577	37,38	0,9528	0,9501
15863	38,07	0,9528	0,9483
19463	46,71	0,9845	0,9805
25163	60,39	0,9919	0,9872
28583	68,60	1,0000	0,9984

Tabla 97 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento III de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 6,08-10,86).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
861	1,09	0,3141	0,0004
1062	1,35	0,2346	0,0002
1256	1,59	0,1839	0,0002
1474	1,87	0,1351	0,0001
1737	2,20	0,1296	0,0008
2002	2,54	0,1204	0,0007
2320	2,94	0,0829	0,0006
2607	3,30	0,0714	0,0006
2921	3,70	0,0684	0,0095
3254	4,12	0,0692	0,0107
3442	4,36	0,0649	0,0107
3738	4,73	0,0553	0,0107
4058	5,14	0,0494	0,0165
4463	5,65	0,0499	0,0202
4870	6,17	0,0491	0,0231
5419	6,86	0,0472	0,0226
6065	7,68	0,0475	0,0267
6693	8,48	0,0752	0,0568
7262	9,20	0,0978	0,0789
7871	9,97	0,1265	0,1039
8474	10,73	0,1820	0,1586
9673	12,25	0,2726	0,2514
10287	13,03	0,3327	0,3082
10964	13,89	0,3863	0,3663
12888	16,32	0,4917	0,4743
13442	17,03	0,5430	0,5177
14094	17,85	0,6037	0,5761
14604	18,50	0,6560	0,6340
15113	19,14	0,6891	0,6690
15397	19,50	0,7085	0,6860
16151	20,46	0,7379	0,7106
16789	21,27	0,7707	0,7487
17358	21,99	0,8105	0,7923
17991	22,79	0,8381	0,8222
18581	23,54	0,8703	0,8555
19227	24,35	0,9149	0,9039

Tabla 97 (continuación).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
19893	25,20	0,9344	0,9252
20515	25,99	0,9467	0,9385
21106	26,73	0,9616	0,9538
21833	27,66	0,9702	0,9627
22481	28,48	0,9769	0,9720
23053	29,20	0,9780	0,9740
23660	29,97	0,9800	0,9736
24284	30,76	0,9764	0,9711
24866	31,50	0,9807	0,9770
25457	32,25	0,9823	0,9762
26159	33,13	0,9809	0,9741
26827	33,98	0,9860	0,9813
27466	34,79	0,9966	0,9918
31683	40,13	1,0000	0,9998

Tabla 98 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento IV de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 7,41-11,17).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
454,7	1,07	0,2053	0,0052
635,0	1,49	0,1326	0,0075
836,4	1,96	0,0960	0,0037
1022,6	2,40	0,0605	0,0145
1202,4	2,82	0,0432	0,0204
1395,3	3,27	0,0362	0,0207
1642,3	3,85	0,0298	0,0260
1867,0	4,38	0,0307	0,0287
2190,0	5,14	0,0309	0,0300
2545,0	5,97	0,0297	0,0291
3131,0	7,35	0,0278	0,0276
3676,0	8,63	0,0303	0,0301
4148,0	9,73	0,0338	0,0336
4989,0	11,71	0,0393	0,0392
5614,0	13,17	0,0525	0,0524
6246,0	14,66	0,0633	0,0631
6862,0	16,10	0,0851	0,0849
7524,0	17,66	0,1218	0,1215
8178,0	19,19	0,1577	0,1575
9079,0	21,31	0,2192	0,2190
9737,0	22,85	0,2762	0,2757
10309,0	24,19	0,3363	0,3358
10869,0	25,51	0,3876	0,3871
11432,0	26,83	0,4519	0,4516
12024,0	28,22	0,5386	0,5382
12599,0	29,57	0,5890	0,5886
13168,0	30,90	0,6439	0,6437
13705,0	32,16	0,7067	0,7062
14695,0	34,48	0,7700	0,7678
15138,0	35,52	0,8021	0,8003
15479,0	36,32	0,8046	0,8019

Tabla 98 (continuación).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
16019,6	37,59	0,8335	0,8303
16679,0	39,14	0,8588	0,8569
17639,0	41,39	0,8894	0,8872
18479,0	43,36	0,9128	0,9095
19019,0	44,63	0,9341	0,9306
19568,0	45,92	0,9438	0,9421
20219,0	47,45	0,9643	0,9620
20819,0	48,86	0,9787	0,9767
21419,0	50,26	1,0000	0,9872
22049,0	51,74	1,0000	0,9923
22679,0	53,22	1,0000	0,9984
24839,0	58,29	1,0000	0,9973

Tabla 99 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento V de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 6,18-11,18)

t(s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
439	1,02	0,2358	0,0004
664,5	1,55	0,1085	0,0001
1003,6	2,34	0,0470	0,0001
1400,0	3,27	0,0203	0,0000
1718,4	4,01	0,0110	0,0001
2088,0	4,87	0,0081	0,0064
2457,0	5,73	0,0080	0,0077
2868,0	6,69	0,0089	0,0087
3345,0	7,81	0,0104	0,0102
4006,0	9,35	0,0132	0,0131
4622,0	10,78	0,0166	0,0165
5466,0	12,75	0,0220	0,0219
6003,0	14,01	0,0290	0,0290
6582,0	15,36	0,0353	0,0352
7272,0	16,97	0,0416	0,0415
7865,0	18,35	0,0465	0,0465
8476,0	19,78	0,0561	0,0560
9073,0	21,17	0,0676	0,0676
9681,0	22,59	0,0833	0,0833
10427,0	24,33	0,0972	0,0972
11119,0	25,94	0,1199	0,1197
11872,0	27,70	0,1454	0,1452
12523,0	29,22	0,1747	0,1746
13150,0	30,68	0,2009	0,2006
13901,0	32,44	0,2378	0,2376
14738,0	34,39	0,2672	0,2670
15454,0	36,06	0,3053	0,3051
16202,0	37,80	0,3348	0,3347
16930,0	39,50	0,3728	0,3727
17690,0	41,28	0,4097	0,4093
18458,0	43,07	0,4468	0,4463
19217,0	44,84	0,4847	0,4845
19970,0	46,60	0,5214	0,5208
20632,0	48,14	0,5600	0,5595

Tabla 99 (continuación).

t(s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
21300,0	49,70	0,5945	0,5942
22071,0	51,50	0,6275	0,6271
22973,0	53,60	0,6615	0,6610
23688,0	55,27	0,6996	0,6991
24820,0	57,91	0,7447	0,7442

Tabla 100 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento VI de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 6,79-12,08).

t(s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
430	1,00	0,0963	0,0006
965	2,25	0,0209	0,0208
1567	3,66	0,0219	0,0219
2227	5,20	0,0319	0,0319
2792	6,51	0,0475	0,0475
3364	7,85	0,0676	0,0675
4021	9,38	0,0949	0,0949
4637	10,82	0,1367	0,1367
5234	12,21	0,1782	0,1782
5872	13,70	0,2315	0,2315
6431	15,01	0,2782	0,2782
7128	16,63	0,3420	0,3420
7797	18,19	0,4103	0,4103
8378	19,55	0,4683	0,4683
9004	21,01	0,5341	0,5341
9607	22,42	0,5751	0,5751
10208	23,82	0,6149	0,6148
10845	25,31	0,6503	0,6503
11560	26,97	0,6857	0,6857
12335	28,78	0,7195	0,7195
13260	30,94	0,7607	0,7607
13881	32,39	0,7783	0,7783
14403	33,61	0,7872	0,7872
15463	36,08	0,8191	0,8191
16055	37,46	0,8413	0,8412
16814	39,23	0,8542	0,8542
17474	40,77	0,8748	0,8748
18347	42,81	0,8896	0,8896
19286	45,00	0,9185	0,9185
19871	46,37	0,9288	0,9288
20602	48,07	0,9441	0,9440
21204	49,48	0,9476	0,9475
21945	51,21	0,9626	0,9626
22614	52,77	0,9671	0,9672
23363	54,51	0,9812	0,9812
24067	56,16	0,9925	0,9924
24878	58,05	0,9998	0,9998
26202	61,14	0,9999	0,9999

Tabla 101 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento VII de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 6,76-11,18)

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
461	1,08	0,2185	0,0013
841	1,96	0,1065	0,0063
1262	2,95	0,0541	0,0111
1685	3,93	0,0324	0,0170
2103	4,91	0,0308	0,0262
2531	5,91	0,0367	0,0349
2955	6,90	0,0420	0,0412
3370	7,86	0,0528	0,0523
3843	8,97	0,0641	0,0637
4444	10,37	0,0816	0,0812
4906	11,45	0,0947	0,0944
5346	12,47	0,1104	0,1101
5939	13,86	0,1285	0,1281
6494	15,15	0,1494	0,1489
7085	16,53	0,1714	0,1710
7673	17,90	0,1965	0,1960
8222	19,18	0,2305	0,2301
8826	20,59	0,2676	0,2672
9441	22,03	0,2973	0,2968
10053	23,46	0,3408	0,3405
10813	25,23	0,4119	0,4115
11404	26,61	0,4519	0,4513
12110	28,26	0,4901	0,4897
12654	29,53	0,5241	0,5238
13221	30,85	0,5597	0,5594
13802	32,20	0,5972	0,5969
14406	33,61	0,6354	0,6350
14950	34,88	0,6641	0,6637
15504	36,18	0,6889	0,6885
16259	37,94	0,7315	0,7310
16837	39,29	0,7479	0,7475
17400	40,60	0,7757	0,7753
18180	42,42	0,8053	0,8048
18818	43,91	0,8256	0,8250
19410	45,29	0,8443	0,8438
19909	46,45	0,8633	0,8628
20571	48,00	0,8845	0,8841
21142	49,33	0,8977	0,8973
21753	50,76	0,9112	0,9107
22457	52,40	0,9325	0,9319
23251	54,25	0,9460	0,9454
23922	55,82	0,9618	0,9612
24619	57,44	0,9785	0,9779
25366	59,19	0,9863	0,9857
26487	61,80	1,0000	0,9994
27071	63,17	1,0000	0,9994
28080	65,52	1,0000	0,9995

Tabla 102 Resultados experimentales de adsorción en columnas: experimento VIII de la tabla 43. (Intervalo de variación del pH del efluente: 6,09-11,09).

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$	$[A^-]_{(w)}/[A^-]_{(w)i}$
443	1,03	0,2826	0,0003
950	2,22	0,0301	0,0000
1528	3,57	0,0045	0,0000
2131	4,97	0,0036	0,0034
2721	6,35	0,0038	0,0038
3326	7,76	0,0047	0,0047
3930	9,17	0,0061	0,0061
4509	10,52	0,0068	0,0068
5121	11,95	0,0111	0,0110
5740	13,39	0,0162	0,0162
6355	14,83	0,0280	0,0279
6934	16,18	0,0362	0,0362
7561	17,64	0,0654	0,0653
8217	19,17	0,1265	0,1264
8867	20,69	0,2292	0,2288
9588	22,37	0,3356	0,3350
10267	23,96	0,5403	0,5391
10925	25,49	0,7211	0,7203
11665	27,22	0,9315	0,9295
12567	29,32	0,9911	0,9895
13787	32,17	0,9965	0,9953
14350	33,48	0,9952	0,9944
15066	35,15	0,9961	0,9943
15682	36,59	0,9967	0,9942

En la Fig. 107 se muestran las curvas de ruptura de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C en función de los volúmenes de lecho para los experimentos I-III de la tabla 43 correspondientes al estudio del efecto del flujo de alimentación. En estos experimentos se utilizó la misma carga de extractante en la RIE, idéntica concentración de aminoácido en la alimentación y  $pH_i = 11$  en la alimentación.

En la Fig. 107 se observa que las curvas de ruptura obtenidas para la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina están afectadas por la velocidad del flujo de alimentación. Un aumento de la velocidad del flujo produce efluentes con mayor cantidad de aminoácido desde volúmenes de lecho reducidos. Además se observa que las curvas de ruptura no presentan puntos de ruptura. Estos resultados están relacionados con el tiempo de residencia de la alimentación en la columna. Así, un aumento de la velocidad de flujo, reduce el tiempo de residencia y disminuye el tiempo de contacto entre la RIE y la alimentación, produciendo la obtención de efluentes con cantidades apreciables de  $\alpha$ -fenilglicina desde volúmenes de lecho, o tiempos, reducidos.

En los experimentos I-III la concentración de Tomac en la RIE es muy pequeña (0,39 mol Tomac/kg RIE) y tanto la capacidad de extracción de la RIE como la velocidad de transferencia de materia aumentan con la carga de extractante en la RIE.. Así, la ausencia de puntos de ruptura puede deberse a que los flujos de alimentación son demasiado altos en comparación con velocidad de transferencia de materia del aminoácido en la RIE (*Juang R. S. et al., 1996 b; Juang R. S. et al., 1995 d*).

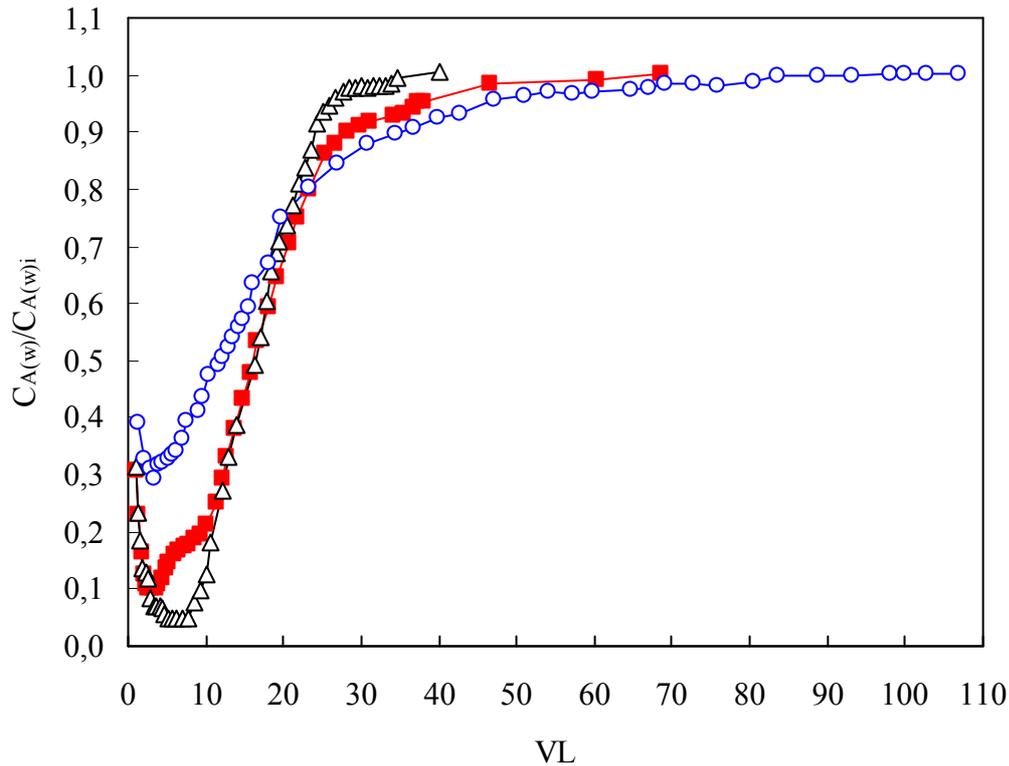


Fig. 107: Curvas de ruptura de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a distintas velocidades de flujo de la alimentación. Experimentos de la tabla 43:  $\circ$ , I ( $Q = 0,139 \text{ cm}^3/\text{s}$ );  $\blacksquare$ , II ( $Q = 0,036 \text{ cm}^3/\text{s}$ );  $\blacktriangle$ , III ( $Q = 0,019 \text{ cm}^3/\text{s}$ ).

En la Fig. 108 se muestran las curvas de ruptura de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  en función de los volúmenes de lecho para los experimentos II, IV y V de la tabla 43, correspondientes al estudio del efecto de la carga de Tomac en la RIE. En estos experimentos se utilizó la misma disolución de alimentación y el mismo flujo.

En la Fig. 108 se observa que sólo la experiencia con mayor carga de Tomac en la RIE presenta punto de ruptura. Asimismo, al aumentar la carga de Tomac en la RIE, las curvas presentan menor pendiente y los puntos de saturación se desplazan a volúmenes de lecho superiores. Este resultado está relacionado con los obtenidos en los ensayos de equilibrio y cinéticos (apartados 5.7.1 y 5.7.2. respectivamente) que demostraron que el grado de extracción del aminoácido y la velocidad de transferencia de materia aumentan al aumentar

la carga de Tomac en la RIE. Así, el proceso de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina en columna, bajo dichas condiciones, está facilitado, lo que conduce a curvas de elución con puntos de ruptura a tiempos mayores y de menor pendiente, ya que la capacidad del lecho es también mayor.

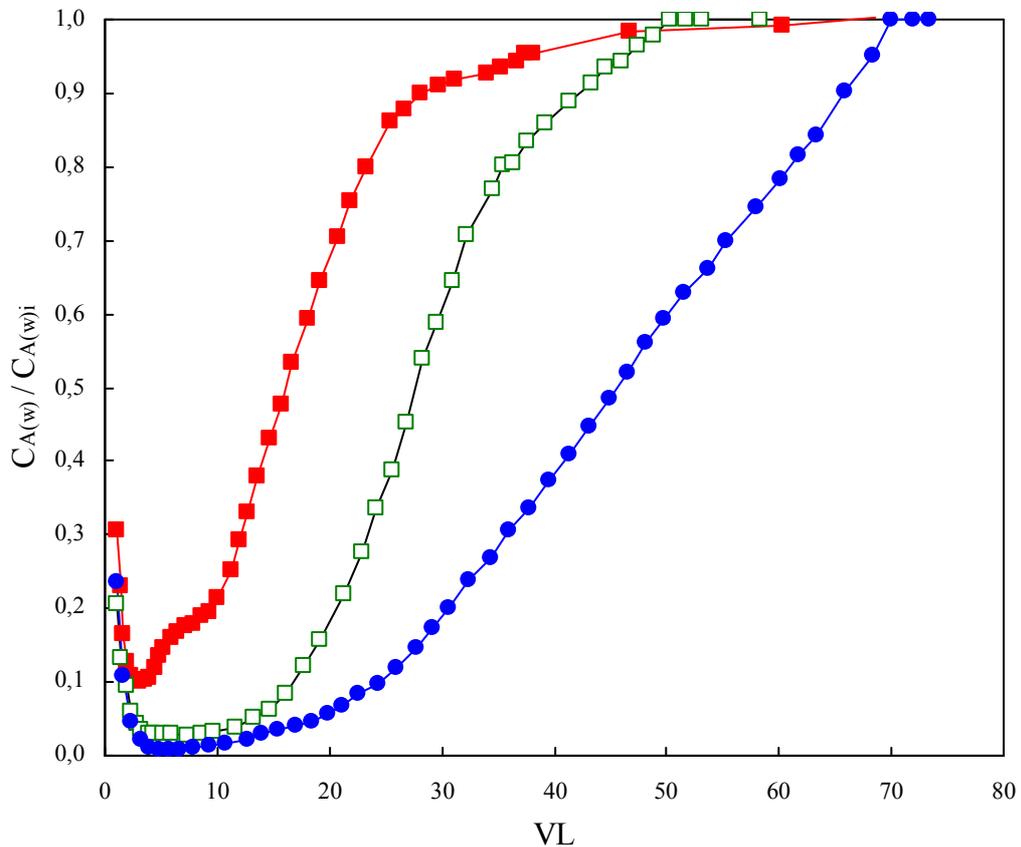


Fig. 108: Curvas de ruptura de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE con distintas carga de Tomac en la RIE. Experimentos de la tabla 43: ■, II ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,390$  mol/kg RIE); □, IV ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,661$  mol/kg RIE); ●, V ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol/kg RIE).

En la Fig. 109 se muestran las curvas de ruptura de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C en función de los volúmenes de lecho para los experimentos V y VI de la tabla 43 correspondientes al estudio del efecto del pH de la alimentación. En estos experimentos se utilizó la misma concentración de  $\alpha$ -fenilglicina, idéntica carga de Tomac en la RIE y la misma velocidad de flujo de alimentación.

En la Fig. 109 se observa que con alimentaciones a  $pH_i$  de 11 los puntos de ruptura y saturación se desplazan a volúmenes de lecho superiores debido a que bajo estas condiciones el proceso de transferencia de materia es más rápido y la capacidad de saturación mayor, resultados que se obtuvieron en los estudios cinéticos y de equilibrio respectivamente. Como consecuencia de ambos resultados la pendiente de la curva de elución es menor a  $pH_i = 11$  y el punto de ruptura se alcanza a un tiempo superior.

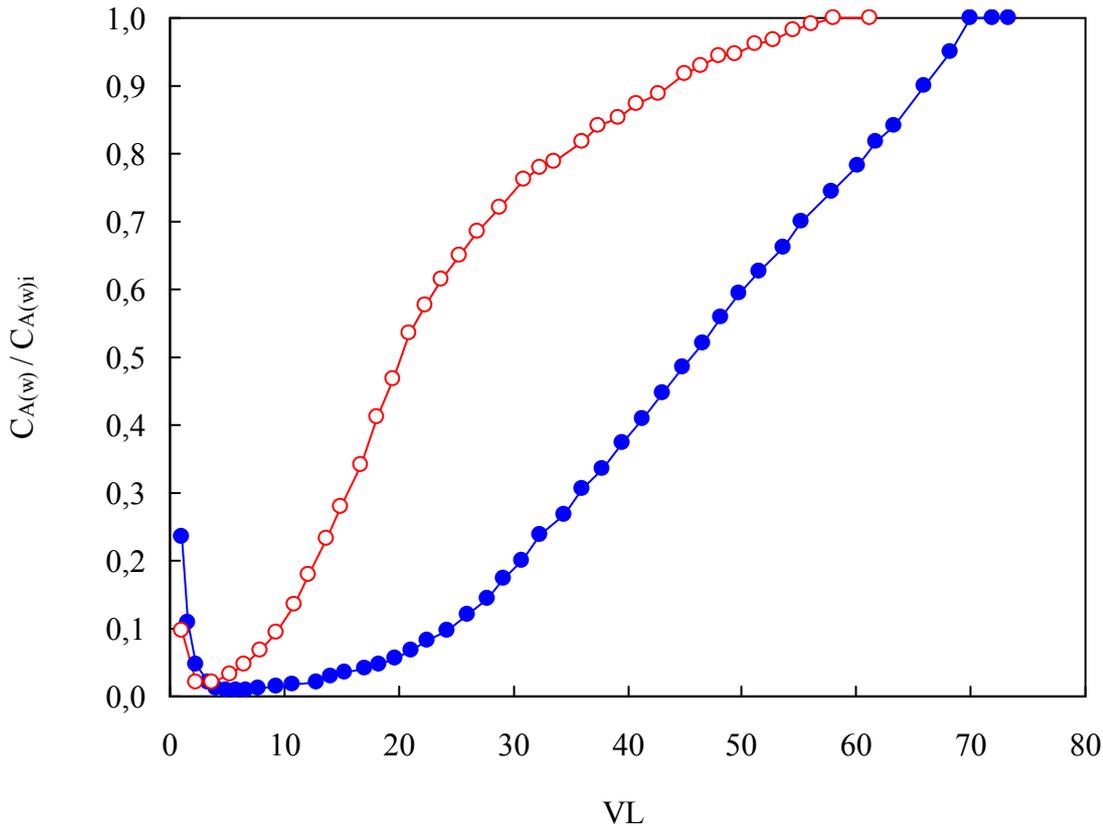


Fig. 109: Curvas de ruptura de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE con alimentaciones a distintos pHs. Experimentos de la tabla 43: ●, V (pH<sub>i</sub> = 11,22); ○, VI (pH<sub>i</sub> = 12,08).

En la Fig. 110 se muestran las curvas de ruptura de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C en función de los volúmenes de lecho para los experimentos V y VII de la tabla 43 correspondientes al estudio del efecto de la concentración de aminoácido en la alimentación. En estos experimentos se utilizó igual carga de extractante en la RIE, pH<sub>i</sub> = 11 en la alimentación y la misma velocidad de flujo.

En la Fig. 110 se observa que cuando se disminuye la concentración de aminoácido en la alimentación los puntos de ruptura y saturación se desplazan a volúmenes de lecho superiores, y la curva presenta menor pendiente,. Este resultado parece contradictorio con los resultados obtenidos en los estudios cinéticos, ya que el proceso de adsorción en columna se comprobó estar facilitado al aumentar la concentración de aminoácido en la alimentación.

Si ambas experiencias trabajan con distintas concentraciones en la alimentación, y en el equilibrio el pH es el mismo (pH = 11,18), necesariamente dichos puntos de equilibrio tienen que pertenecer a diferentes isotermas, estando el punto de saturación del experimento VII en una isoterma con menor capacidad de extracción, o lo que es lo mismo, con un pH inicial más próximo a la isoterma de pH = 12. Esto justifica que el punto de saturación del lecho resultante en el experimento VII se sitúe a un volumen de lecho inferior.

Por otra parte, los estudios cinéticos demostraron que la velocidad de transferencia de materia de  $\alpha$ -fenilglicina, es menor a pH<sub>i</sub> = 12. Así, la velocidad de transferencia de

materia del experimento V debe ser mayor que la del experimento VII, debiendo presentar el experimento V una curva de ruptura más favorable, con puntos de ruptura desplazados a volúmenes de lecho superiores y de menor pendiente. Este comportamiento es el observado en la Fig. 110 corroborando el mayor efecto del pH frente a la concentración sobre la cinética del proceso.

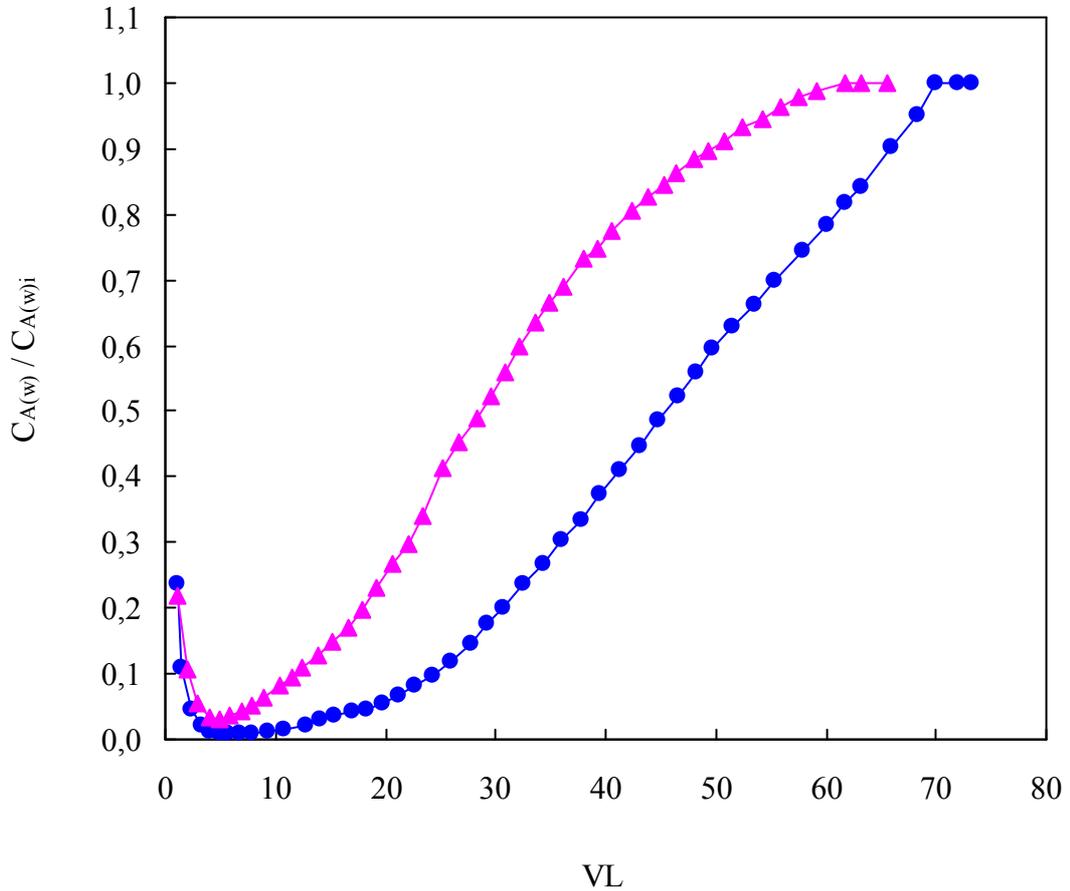


Fig. 110: Curvas de ruptura de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE con distintas concentración  $\alpha$ -fenilglicina de en alimentación. Experimentos de la tabla 43: ●, V ( $C_{A(w)i} = 7,1822$  mmol/l); ▲, VII ( $C_{A(w)i} = 13,4791$  mmol/l).

Las curvas de ruptura de las Figs. 107-110 presentan un comportamiento aparentemente anómalo en la secuencia inicial del proceso de adsorción, así en los primeros volúmenes de lecho la extracción del aminoácido es menor que en periodos posteriores. Este comportamiento es debido al efecto competitivo de la coextracción de iones hidroxilo con el Tomac presente en la resina, tal como se deduce de las Figs 111-117 que representan las curvas de ruptura para los iones hidroxilo, la forma aniónica del aminoácido y el aminoácido total, correspondientes a los experimentos I-VII de la tabla 43, en los primeros volúmenes de lecho.

En las Figs. 112-117 se observa que en el primer periodo el efluente sufre una disminución brusca del pH debido a la rápida coextracción de los iones hidroxilo, por tanto la disolución acuosa tiene un pH inferior al  $pK_{a2}$  de la  $\alpha$ -fenilglicina, produciéndose la conversión del aminoácido de su forma aniónica a sus formas catiónica y neutra, las cuales no producen la reacción de intercambio iónico con el Tomac presente en la resina, y se

produce la inhibición del proceso de extracción del aminoácido. Cuando el pH de la disolución dentro del lecho empieza a ser superior al  $pK_{a2}$  del aminoácido, las tres curvas de ruptura coinciden en un punto. A partir de este punto, la coextracción de los iones hidroxilo se ve desfavorecido, presentando una curva de mayor pendiente que el aminoácido, y las dos curvas del aminoácido coinciden.

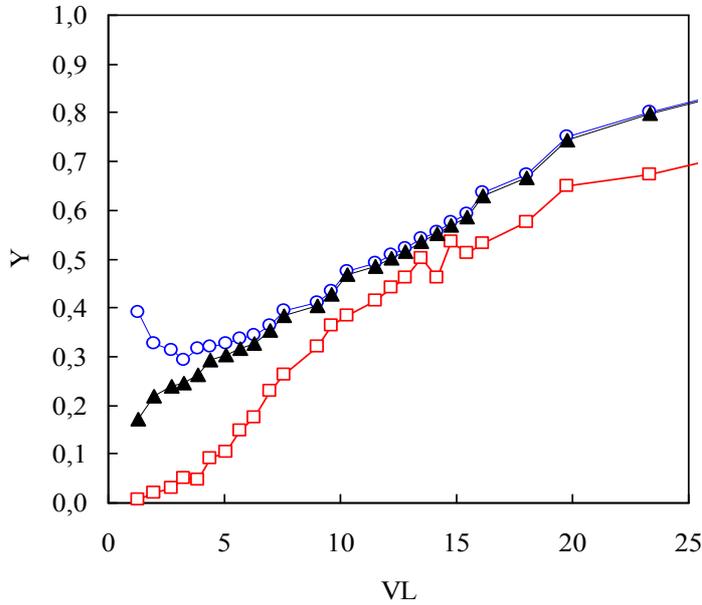


Fig. 111: Curvas de ruptura correspondientes al experimento I de la tabla 43.  $\square$ ,  $Y = [\text{OH}]_{(w)} / [\text{OH}]_{(w)i}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $Y = [\text{A}^-]_{(w)} / [\text{A}^-]_{(w)i}$ ;  $\circ$ ,  $Y = C_{A(w)} / C_{A(w)i}$ .

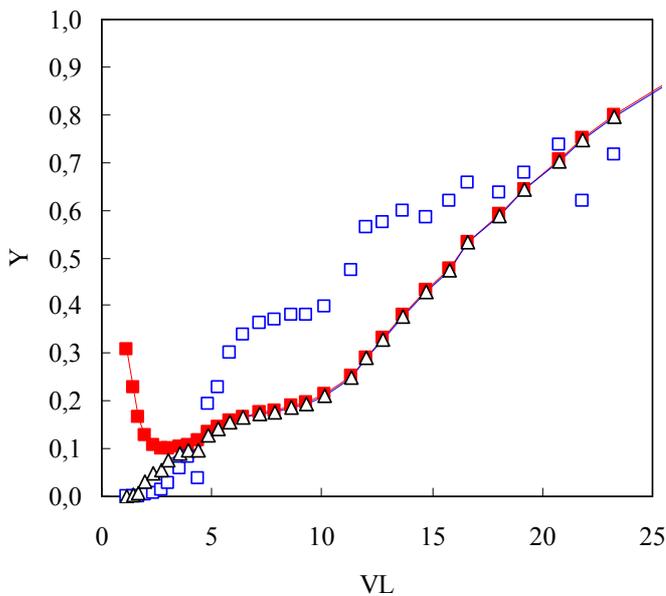


Fig. 112: Curvas de ruptura correspondientes al experimento II de la tabla 43.  $\square$ ,  $Y = [\text{OH}]_{(w)} / [\text{OH}]_{(w)i}$ ;  $\Delta$ ,  $Y = [\text{A}^-]_{(w)} / [\text{A}^-]_{(w)i}$ ;  $\blacksquare$ ,  $Y = C_{A(w)} / C_{A(w)i}$ .



Fig. 113: Curvas de ruptura correspondientes al experimento III de la tabla 43.  $\square$ ,  $Y = [\text{OH}]_{(w)} / [\text{OH}]_{(w)i}$ ;  $\blacksquare$ ,  $Y = [\text{A}^-]_{(w)} / [\text{A}^-]_{(w)i}$ ;  $\Delta$ ,  $Y = C_{\text{A}(w)} / C_{\text{A}(w)i}$ .

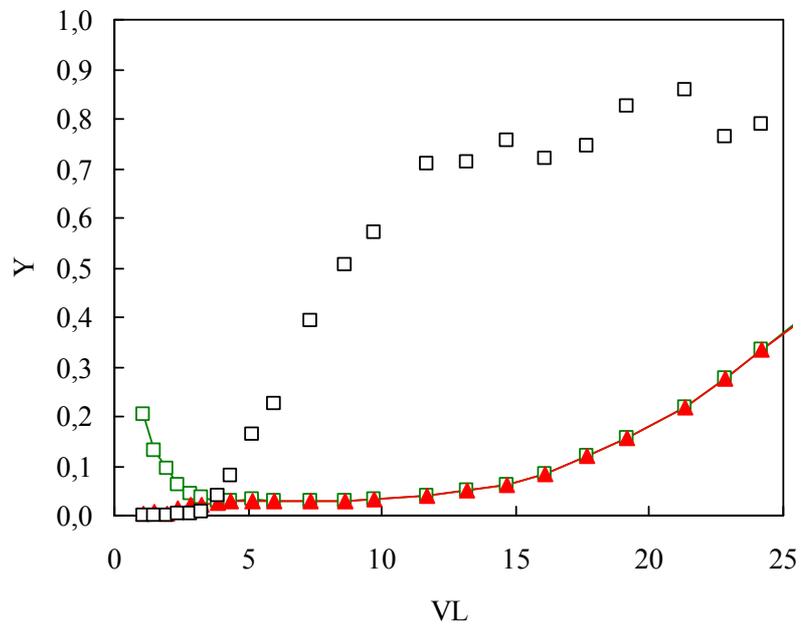


Fig. 114: Curvas de ruptura correspondientes al experimento IV de la tabla 43.  $\square$ ,  $Y = [\text{OH}]_{(w)} / [\text{OH}]_{(w)i}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $Y = [\text{A}^-]_{(w)} / [\text{A}^-]_{(w)i}$ ;  $\square$ ,  $Y = C_{\text{A}(w)} / C_{\text{A}(w)i}$ .

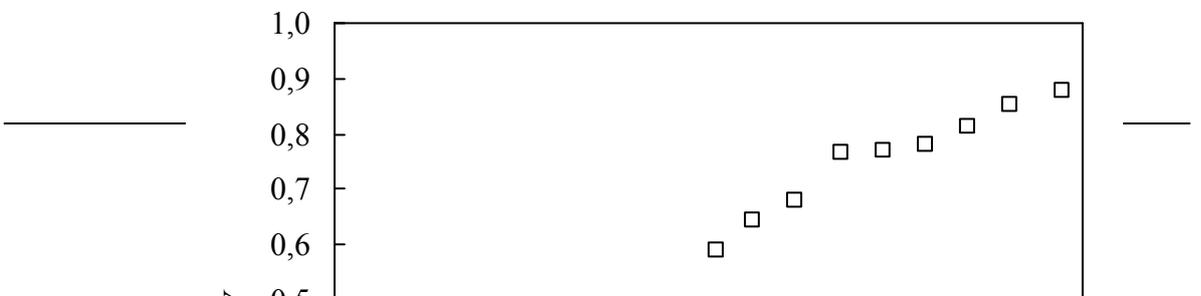


Fig. 115: Curvas de ruptura correspondientes al experimento V de la tabla 43.  $\square$ ,  $Y = [\text{OH}]_{(w)} / [\text{OH}]_{(w)i}$ ;  $\Delta$ ,  $Y = [\text{A}^-]_{(w)} / [\text{A}^-]_{(w)i}$ ;  $\bullet$ ,  $Y = C_{\text{A}(w)} / C_{\text{A}(w)i}$ .

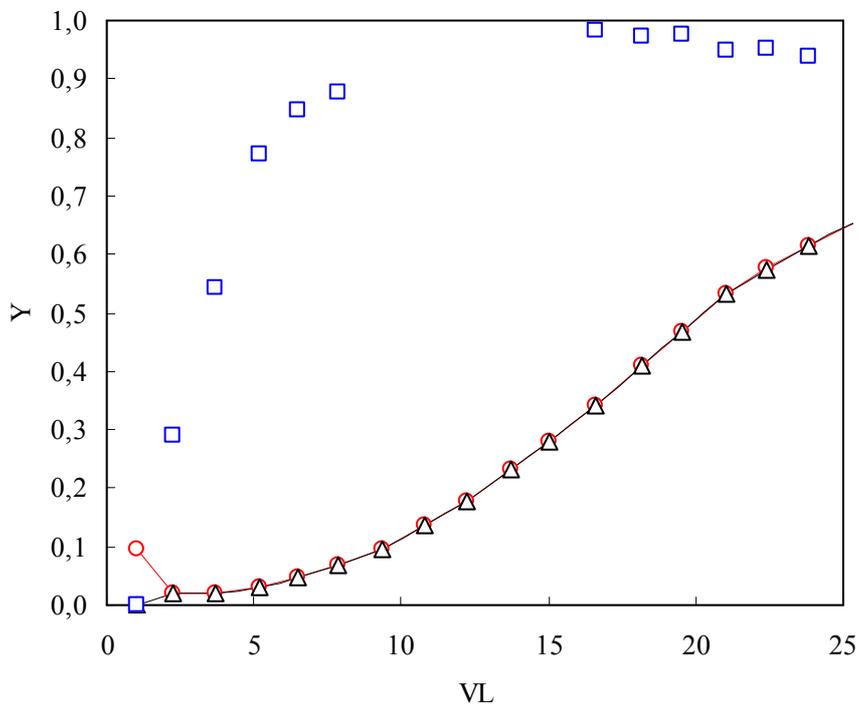


Fig. 116: Curvas de ruptura correspondientes al experimento VI de la tabla 43.  $\square$ ,  $Y = [\text{OH}]_{(w)} / [\text{OH}]_{(w)i}$ ;  $\circ$ ,  $Y = [\text{A}^-]_{(w)} / [\text{A}^-]_{(w)i}$ ;  $\Delta$ ,  $Y = C_{\text{A}(w)} / C_{\text{A}(w)i}$ .



Fig. 117: Curvas de ruptura correspondientes al experimento VII de la tabla 43.  $\square$ ,  $Y = [\text{OH}]_{(w)} / [\text{OH}]_{(w)i}$ ;  $\circ$ ,  $Y = [\text{A}^-]_{(w)} / [\text{A}^-]_{(w)i}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $Y = C_{\text{A}(w)} / C_{\text{A}(w)i}$ .

En la Fig. 111 se observa que a un pH superior al  $\text{pK}_{a2}$  del aminoácido, las curvas de ruptura del aminoácido total y de su forma aniónica coinciden pero no interceptan en ningún momento con la curva de los iones hidroxilo. Además la curva de los iones hidroxilo presenta en todo momento menor pendiente que la del aminoácido, así la coextracción de los iones hidroxilo se ve favorecida en todo momento con respecto a la extracción del aminoácido. Este efecto puede deberse a la alta velocidad de flujo de la alimentación en comparación con la lenta velocidad de adsorción que presenta el aminoácido.

En la Fig. 118 se muestran las curvas de ruptura de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina en función de los volúmenes de lecho para los experimentos IV y VIII de la tabla 43 correspondientes al estudio del efecto de la temperatura. En estos experimentos se utilizó igual carga de extractante en la RIE,  $\text{pH}_i = 11$  en la alimentación y la misma velocidad de flujo. En la Fig. 118 se observa que al aumentar la temperatura los puntos de ruptura y saturación se desplazan a volúmenes de lecho inferiores, además la curva posee mayor pendiente. El resultado revela que el proceso de extracción está favorecido a baja temperatura, propio de la reacción de intercambio iónico entre el aminoácido y la RIE.

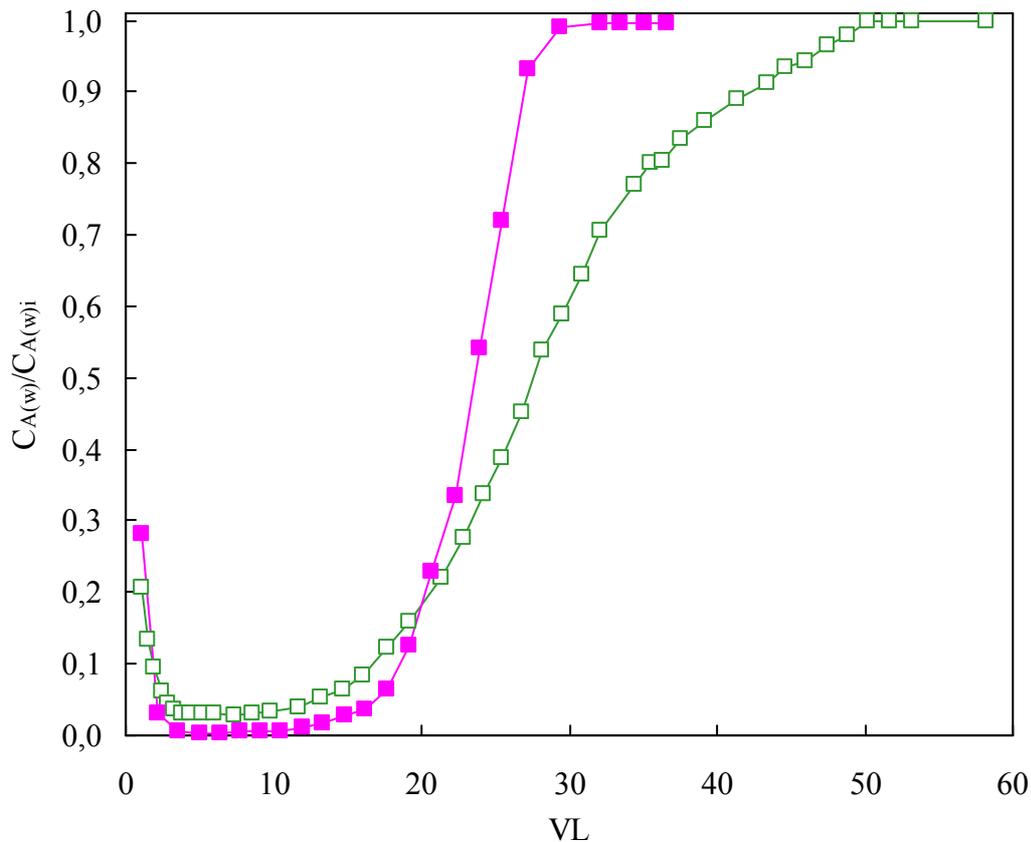


Fig. 118: Curvas de ruptura de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE a distintas temperaturas. Experimentos de la tabla 43:  $\square$ , IV (Temperatura = 30 °C);  $\blacksquare$ , VIII (Temperatura = 45 °C).

A la vista de los resultados, se pueden obtener *las siguientes conclusiones*:

- Las curvas de ruptura para la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con Amberlita XAD-4 impregnada con Tomac se ven afectadas por la velocidad de flujo, por la carga de Tomac en la RIE y por la concentración y pH de la alimentación.

- Las curvas de ruptura del aminoácido presentan un comportamiento aparentemente anómalo en la secuencia inicial del proceso de extracción, así en los primeros volúmenes de lecho la extracción del aminoácido es menor que en periodos posteriores. Este comportamiento es debido al efecto competitivo de la coextracción de iones hidroxilo con el Tomac presente en la resina.
  - En el primer periodo del ciclo de extracción el efluente sufre una disminución brusca del pH debido a la rápida coextracción de los iones hidroxilo, por tanto la disolución acuosa tiene un pH inferior al  $pK_{a2}$  de la  $\alpha$ -fenilglicina, produciéndose la conversión del aminoácido de su forma aniónica a su forma catiónica y neutra, las cuales no producen la reacción de intercambio iónico con el Tomac presente en la resina, y se produce la inhibición del proceso de extracción del aminoácido. Cuando el pH de la disolución dentro del lecho empieza a ser superior al  $pK_{a2}$  del aminoácido, la extracción de los iones hidroxilo se ve desfavorecida presentando una curva de mayor pendiente que el aminoácido.
  - Un aumento de la velocidad de flujo reduce el tiempo de residencia, disminuye el tiempo de contacto entre la RIE del lecho y la alimentación y produce efluentes con cantidades crecientes de ácido desde volúmenes de lecho, o tiempos, reducidos.
  - El proceso de separación de  $\alpha$ -fenilglicina en columnas de RIE está favorecido al aumentar la carga de Tomac en la RIE y con alimentaciones a pH de 11. Bajo estas condiciones la RIE presenta mayor capacidad y la transferencia de materia es más rápida, y por tanto se obtienen curvas de elución con puntos de ruptura a tiempos mayores y de menor pendiente
  - El proceso de separación de  $\alpha$ -fenilglicina en lechos de RIE está favorecido a baja temperatura, debido a su carácter exotérmico.
- 

### 5.7.3.2. Modelos para la simulación de las curvas de ruptura

En un proceso de extracción isotérmico en un lecho fijo y uniforme de resina, con una porosidad  $\epsilon_L$ , y supuesto despreciable el término de dispersión axial, el balance de materia

diferencial al aminoácido  $\alpha$ -fenilglicina se puede expresar con la Ec. (5.67) determinada en el apartado 5.6.7.2. y que se transforma en la siguiente expresión:

$$u \frac{\partial C_{A(w)}}{\partial z} + \frac{\partial C_{A(w)}}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial [Q^+A^-]_{(R)}}{\partial t} = 0 \quad (5.132)$$

donde  $[Q^+A^-]_{(R)}$  es la concentración media de aminoácido adsorbida sobre la masa global de resina que compone el lecho expresada en mol/m<sup>3</sup> de resina,  $C_{A(w)}$  es la concentración de aminoácido en la fase acuosa expresada en mol/m<sup>3</sup> y  $u$  es la velocidad intersticial del fluido en el lecho expresada en m/s.

Los estudios cinéticos, expuestos en el apartado 5.7.2., demostraron que la reacción química no es una etapa controlante del proceso de adsorción, por tanto, se considerará que las resistencias en la película líquida externa e intrapartícula son las etapas controlantes del proceso de adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina en lechos fijos de RIE.

Además, suponiendo que en la interfase líquido-sólido se mantiene un equilibrio instantáneo, se define el coeficiente de distribución  $K$  para el aminoácido por la relación de concentraciones expresadas en la Ec. (5.115) y detallado en el apartado 5.7.2.2.

$$K = \frac{[Q^+A^-]_{(R=a)}}{[A^-]_{(w)}} \quad (5.115)$$

Suponiendo que la difusividad de la fase resina ( $D_e$ ) es constante, la evolución de la concentración de ácido en dicha fase se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial [Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial [Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{\partial r} \right); \quad 0 \leq r \leq a; t > 0 \quad (5.117)$$

y considerando que:

$$\frac{\partial [Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{\partial r} = \frac{3k_f}{r D_e} \left( [A^-]_{(w)}(t) - \frac{[Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{K} \right) \quad r=a; t > 0 \quad (5.133)$$

con las condiciones límite e iniciales que se citan a continuación:

$$[Q^+A^-]_{(R)}(r,t) = K [A^-]_{(w)}(t); \quad r = a; \quad t > 0 \quad (5.134)$$

$$[Q^+A^-]_{(R)}(r,t) = 0; \quad 0 \leq r \leq a; \quad t = 0 \quad (5.135)$$

$$\frac{\partial [Q^+A^-]_{(R)}(r,t)}{\partial r} = 0; \quad r=0; \quad t > 0 \quad (5.136)$$

$$\left[Q^+A^-\right]_{(R)}(r,t) = \text{finito}; \quad r = 0; \quad t > 0 \quad (5.137)$$

La cantidad media de aminoácido adsorbido en la masa global de RIE en función del tiempo,  $\bar{M}(t)$ , expresada en moles, se define con la Ec. (5.138):

$$\bar{M}(t) = 4\pi N \int_0^a r^2 \left[Q^+A^-\right]_{(R)}(r,t) dr \quad (5.138)$$

donde N es el número de partículas que componen el lecho de RIE.

La solución analítica de la Ec. (5.132) resuelta conjuntamente con las Ecs. (5.117), (5.133)-(5.138) fue dada por Rosen (*Rosen J. B., 1952; Rosen J. B., 1954; Ruthvens D. M., 1984*) y cuya solución general, Ec. (5.75), y posibles simplificaciones se han detallado en el apartado 5.6.3.2. Así, las curvas de ruptura para la adsorción de  $\alpha$ -fenilglicina se pueden evaluar teóricamente empleando la Ec. (5.80):

$$\frac{C_{A(w)}}{C_{A(w)i}} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\frac{3\tau}{2\lambda} - 1}{2\sqrt{\frac{\Psi}{\lambda}}} \right) \right] \quad (5.80)$$

donde erf es la función de error (*Crank J., 1975*) y los números adimensionales  $\lambda$ ,  $\tau$  y  $\Psi$  se definen como:

$$\lambda = 3 \frac{D_e}{a^2} \frac{K}{u} \frac{z}{\epsilon_L} (1 - \epsilon_L) \quad (5.76)$$

$$\tau = 2 \frac{D_e}{a^2} \left( t - \frac{z}{u} \right) \quad (5.77)$$

$$\Psi = 3 \frac{D_e K}{a k_f} \quad (5.78)$$

siendo  $D_e$  la difusividad intrapartícula efectiva expresada en  $m^2/s$ , K es el coeficiente de distribución definido en la Ec. (5.115),  $k_f$  es la difusividad en la película líquida externa expresada en  $m/s$ , z la altura del lecho expresada en m, u la velocidad intersticial expresada en  $m/s$  (constante durante el proceso de adsorción), a es el radio de la partícula expresado en m y  $\epsilon_L$  es la porosidad del lecho.

La difusividad intrapartícula efectiva,  $D_e$ , determinada en los ensayos cinéticos en tanques agitados, apartado 5.7.2.3. es del orden de  $10^{-11}$ . Por la imposibilidad de conocer su valor en cada sistema de la tabla 43, se considerará constante e igual a  $10^{-11}$ .

El coeficiente de distribución K, para cada curva de ruptura de la tabla 43, se evalúa empleando la Ec. (5.115) correspondiendo el denominador a la concentración de la forma aniónica del aminoácido en la fase acuosa inicial expresada en  $mol/m^3$  y el numerador a la concentración media de aminoácido adsorbida en el equilibrio sobre la masa global de resina expresada en  $mol/m^3$  de resina (sin impregnar).

Como se observa en la tabla 103, K crece al aumentar la carga de Tomac en la RIE, a pH = 11 y disminuye al aumentar la concentración de la alimentación, resultado que concuerda con los estudios de equilibrio mostrados en el apartado 5.7.1. debido a que las isotermas de adsorción no son lineales y dependen del pH y de la concentración de Tomac en la RIE.

En la solución del modelo propuesto por Rosen, se consideró que tal como se hizo anteriormente con el ácido valérico, que “a” es el radio de la partícula de resina (sin impregnar) y  $\epsilon_L$  la porosidad del lecho de resina que se evalúa teóricamente empleando la siguiente expresión:

$$\epsilon_L = 1 - \frac{V_R}{V_L} = 1 - \frac{m_R/\rho_{p(R)}}{V_L} \quad (5.81)$$

donde  $V_L$  es el volumen del lecho y  $V_R$  es el volumen de sólido introducido con la RIE expresado en  $m^3$  y evaluado conociendo la carga de Tomac en la RIE, la masa de RIE introducida en el lecho y la densidad de la resina (sin impregnar).

El número adimensional  $\lambda$ , definido en la Ec. (5.76), se determina experimentalmente para cada curva de ruptura de la tabla 43 y  $\Psi$ , definido en la Ec. (5.78), se obtiene por tanteo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 103. Se observa que  $\lambda$  es considerablemente mayor que  $\Psi$  en todos los experimentos de la tabla 43, por tanto se ratifica que la ecuación a emplear para la predicción teórica de las curvas de ruptura es la Ec. (5.80).

La resolución conjunta de las Ecs. (5.76)-(5.78) y (5.80) predicen las curvas de ruptura de separación de  $\alpha$ -fenilglicina en lechos fijos de RIE. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 103, observándose que  $k_f$  crece al aumentar la concentración de Tomac en la RIE y disminuye al aumentar la concentración de aminoácido en la alimentación y a pH = 12.

Tabla 103 Parámetros cinéticos evaluados con la Ec. (5.80) para los experimentos III-VII de la tabla 43.

Experimentos	u (m/s)	K	$\lambda$	$\Psi$	$k_f$ (m/s)	$D_e$ ( $m^2/s$ )
II	0,0031	19,183	1,34	0,28	$5,28 \cdot 10^{-6}$	$10^{-11}$
IV	0,0027	32,553	2,29	0,15	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$10^{-11}$
V	0,0022	54,997	3,72	0,25	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$10^{-11}$
VI	0,0022	28,620	1,92	0,30	$7,36 \cdot 10^{-6}$	$10^{-11}$
VII	0,0020	37,213	2,44	0,30	$9,56 \cdot 10^{-6}$	$10^{-11}$

Para las curvas de ruptura ensayadas se obtiene que la difusividad efectiva intrapartícula ( $D_e$ ) es 5 o 6 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de transferencia de materia en la película líquida externa ( $k_f$ ), indicando que en los procesos de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina en lechos fijos de RIE, la etapa de transferencia de materia más limitante es la difusión intrapartícula. En la Fig. 119 se representa el ajuste (líneas) con la Ec. (5.80) de las curvas de ruptura de los sistemas de la tabla 43 (símbolos) II, IV y V y en la Fig. 120 los sistemas VI-VII. Se observa la buena concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

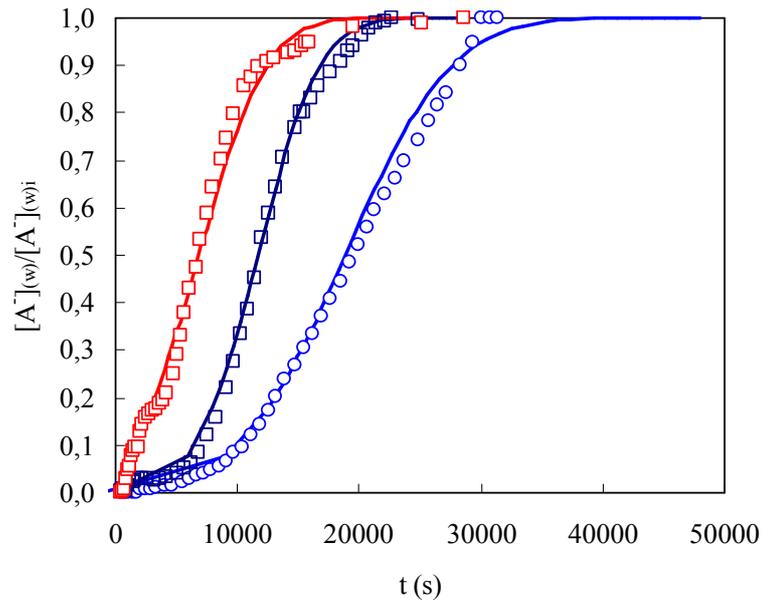


Fig. 119: Ajuste de los sistemas II-V (símbolos) de la tabla 43 con la Ec. (5.80) (líneas).  $\square$ , experimento II ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,390$  mol Tomac/kg RIE;  $pH_i = 11$ ;  $C_{A(w)i} = 7,1822$  mol/l;  $Q = 0,036$  cm<sup>3</sup>/s);  $\blacksquare$ , experimento IV ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,661$  mol Tomac/kg RIE;  $pH_i = 11,22$ ;  $C_{A(w)i} = 7,1822$  mol/l;  $Q = 0,035$  cm<sup>3</sup>/s);  $\circ$ , experimento V ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol Tomac/kg RIE;  $pH_i = 11,22$ ;  $C_{A(w)i} = 7,1822$  mol/l;  $Q = 0,035$  cm<sup>3</sup>/s).

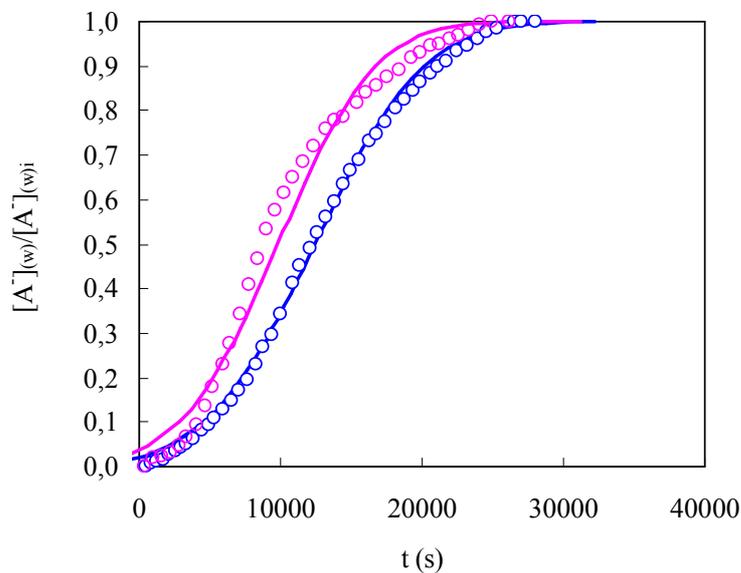


Fig. 120: Ajuste de los sistemas VI-VII (símbolos) de la tabla 43 con la Ec. (5.80) (líneas).  $Q = 0,035$  cm<sup>3</sup>/s.  $\circ$ , experimento VI ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol Tomac/kg RIE;  $pH_i = 12,08$ ;  $C_{A(w)i} = 7,1819$  mmol/l);  $\circ$ , experimento V ( $[Q^+Cl^-]_{(R)i} = 0,877$  mol Tomac/kg RIE;  $pH_i = 11,22$ ;  $C_{A(w)i} = 13,4701$  mmol/l).

A la vista de estos resultados *se puede concluir*:

- Para la simulación de las curvas de ruptura de separación de  $\alpha$ -fenilglicina en lechos fijos de RIE, se adopta el modelo de Rosen que considera como etapas controlantes del proceso la resistencia en la película líquida externa y la difusión intrapartícula. El modelo propuesto se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales, obteniéndose que la difusividad efectiva intrapartícula,  $D_e$ , es 5 o 6 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de transferencia de materia en la película líquida externa,  $k_f$ , indicando que en la separación de  $\alpha$ -fenilglicina en lechos fijos de RIE la etapa de transferencia de materia más limitante es la difusión intrapartícula.
  - El coeficiente de distribución crece al aumentar la carga de Tomac en la RIE, a pH = 11 y disminuye al aumentar la concentración de la alimentación, debido a que las isoterms de adsorción no son lineales y dependen del pH y de la concentración de Tomac en la RIE.
- 

### 5.7.3.3. *Regeneración del lecho de RIE y estudio de ciclos sucesivos de extracción*

La regeneración del lecho de RIE y el estudio de la extracción de  $\alpha$ -fenilglicina en ciclos sucesivos se realizaron empleando el procedimiento experimental detallado en el apartado 5.5.4.5. y con las condiciones iniciales y de operación mostradas en la tabla 44.

Los resultados experimentales de las curvas de ruptura, obtenidos para el experimento I de la tabla 44, se muestran en las tablas 99 y 104 correspondientes al 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> ciclo de adsorción respectivamente. En las tablas 105 y 106 se recogen los resultados experimentales del 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> ciclo de desorción respectivamente.

Los resultados experimentales de las curvas de ruptura obtenidos para el experimento II de la tabla 44 se muestran en las tablas 100, 107 y 108 correspondientes al 1<sup>er</sup>, 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción respectivamente. En las tablas 109 y 110 se muestran los resultados experimentales del 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> ciclo de desorción respectivamente.

Tabla 104 Datos experimentales del 2º ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 44

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
420	1,01	0,3862
681	1,63	0,1088
1470	3,53	0,0480
2085	5,00	0,0154
2565	6,16	0,0133
3090	7,42	0,0107
3765	9,04	0,0103
4263	10,23	0,0075
4860	11,66	0,0053
5490	13,18	0,0068
6105	14,65	0,0067
6720	16,13	0,0098
7260	17,42	0,0128
8085	19,40	0,0227
8850	21,24	0,0266
9306	22,33	0,0355
10128	24,31	0,0597
10890	26,14	0,0806
11460	27,50	0,1053
12054	28,93	0,1347
12678	30,43	0,1888
13332	32,00	0,2264
13860	33,26	0,2694
14460	34,70	0,3187
15531	37,27	0,3819
16218	38,92	0,4445
16854	40,45	0,4844
17490	41,98	0,5151
17985	43,16	0,5559
18420	44,21	0,5879
19104	45,85	0,6424
19740	47,38	0,6960
20790	49,90	0,7483
21666	52,00	0,8042
22206	53,29	0,8357
22710	54,50	0,8579
23244	55,79	0,9065
23815	57,16	0,9493
24333	58,40	0,9703
24900	59,76	0,9998
25500	61,20	0,9999
26220	62,93	1,0000

Tabla 105 Datos experimentales del 1<sup>er</sup> ciclo de desorción del experimento I de la tabla 44.

t (s)	VL	$C_{A(w)}$ (mmol/l)
442	1,00	25,1864
986	2,23	25,1864
1603	3,63	25,1864
2114	4,79	25,1864
2747	6,23	24,9167
3383	7,67	19,8787
4007	9,08	7,3827
5380	12,20	3,1098
6002	13,60	1,8695
6772	15,35	1,1667
7342	16,64	0,7084
8567	19,42	0,5076
9017	20,44	0,1112
9633	21,83	0,0549
10378	23,52	0,0260
10998	24,93	0,0000

Tabla 106 Datos experimentales del 2<sup>o</sup> ciclo de desorción del experimento I de la tabla 44.

t (s)	VL	$C_{A(w)}$ (mmol/l)
481	1,09	25,1864
996	2,26	25,1864
1613	3,66	25,1864
2134	4,84	25,1864
2807	6,36	24,6661
3383	7,67	19,2524
4127	9,35	7,3331
5140	11,65	3,0349
5702	12,92	1,8741
6652	15,08	1,1637
8062	18,27	0,7082
8447	19,15	0,5059
9377	21,25	0,0790
9933	22,51	0,0534
10738	24,34	0,0253
11118	25,20	0,0000

Tabla 107 Datos experimentales del 2º ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 44.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
485	1,00	0,0607
675	1,40	0,0048
1258	2,60	0,0020
1803	3,73	0,0027
2453	5,07	0,0042
3034	6,27	0,0061
3570	7,38	0,0086
4171	8,62	0,0122
4796	9,91	0,0164
5473	11,31	0,0279
6064	12,53	0,0387
6684	13,81	0,0500
7269	15,02	0,0666
7791	16,10	0,0889
8363	17,28	0,1185
8982	18,56	0,1334
9589	19,82	0,1655
10144	20,96	0,1954
10857	22,44	0,2477
11477	23,72	0,3129
11923	24,64	0,3442
12904	26,67	0,4322
13643	28,20	0,5112
14290	29,53	0,5956
15007	31,01	0,6545
15603	32,25	0,7125
16224	33,53	0,7597
16903	34,93	0,7904
17509	36,19	0,8160
18177	37,57	0,8708
18778	38,81	0,9009
19361	40,01	0,9169
19936	41,20	0,9415
20589	42,55	0,9595
21209	43,83	0,9846
21785	45,02	1,0000
22394	46,28	1,0000
22996	47,53	1,0000

Tabla 108 Datos experimentales del 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 44.

t (s)	VL	$C_{A(w)}/C_{A(w)i}$
430	1,03	0,0450
784	1,88	0,0047
1593	3,82	0,0009
2238	5,37	0,0014
2837	6,81	0,0020
3386	8,13	0,0032
3992	9,58	0,0074
4593	11,02	0,0115
5180	12,43	0,0256
5814	13,95	0,0524
6977	16,74	0,0881
7564	18,15	0,1436
8288	19,89	0,2172
9471	22,73	0,3253
10623	25,50	0,4315
11835	28,40	0,5356
13096	31,43	0,6266
14329	34,39	0,7335
14933	35,84	0,8186
15439	37,05	0,8431
15904	38,17	0,8786
16943	40,66	0,9206
17776	42,66	0,9552
18429	44,23	0,9796
19638	47,13	0,9903
20381	48,91	0,9953
20994	50,39	1,0000
21581	51,79	1,0000

Tabla 109 Datos experimentales del 1<sup>er</sup> ciclo de desorción del experimento II de la tabla 44.

t (s)	VL	$C_{A(w)}$ (mmol/l)
452	1,06	25,0979
560	1,31	25,0979
916	1,86	25,0979
1101	2,29	25,0979
1528	2,87	25,0979
1687	3,38	22,9525
1844	4,02	19,4515
2069	4,83	13,1369
2391	5,58	8,6300
2768	6,46	6,3477
3123	7,29	4,9470
3504	8,18	3,4075
3940	9,19	1,7880
4445	10,37	0,8211
4958	11,57	0,3999

Tabla 109 Datos experimentales del 1<sup>er</sup> ciclo de desorción del experimento II de la tabla 44.

t (s)	VL	C <sub>A(w)</sub> (mmol/l)
5479	12,78	0,2092
6024	14,06	0,0638
6563	15,31	0,0353
7103	16,57	0,0276
7634	17,81	0,0127
8365	19,52	0,0000
8976	20,94	0,0000

Tabla 110 Datos experimentales del 2<sup>o</sup> ciclo de desorción del experimento II de la tabla 44.

t (s)	VL	C <sub>A(w)</sub> (mmol/l)
428	1,00	25,0964
855	2,00	25,0954
1098	2,56	25,0979
1498	3,50	25,0979
1669	3,89	25,0976
1715	4,00	22,1941
1929	4,50	18,4403
2209	5,15	14,4010
2391	5,58	10,6524
3008	7,02	5,5893
3123	7,29	4,9470
3598	8,40	3,4075
4000	9,33	1,7855
4865	11,35	0,7959
5558	12,97	0,3746
6679	15,58	0,2067
7524	17,56	0,0664
7883	18,39	0,0328
8303	19,37	0,0253
8894	20,75	0,0130
9505	22,18	0,0000
10116	23,60	0,0000

En la Fig. 121 se representan el primer y segundo ciclo de desorción de  $\alpha$ -fenilglicina para los experimentos I y II de la tabla 44. Las curvas de la Fig. 121 son iguales para los dos ciclos de desorción y presentan dos zonas bien diferenciadas. La primera zona es una línea horizontal y corresponde a las muestras de efluente compuestas por disolución saturada del aminoácido y  $\alpha$ -fenilglicina en estado sólido. La segunda zona es una curva, que corresponde a disoluciones con concentración decreciente de  $\alpha$ -fenilglicina. Además, en la Fig. 121 se observa que la desorción de  $\alpha$ -fenilglicina es rápida y completa en ambos experimentos.

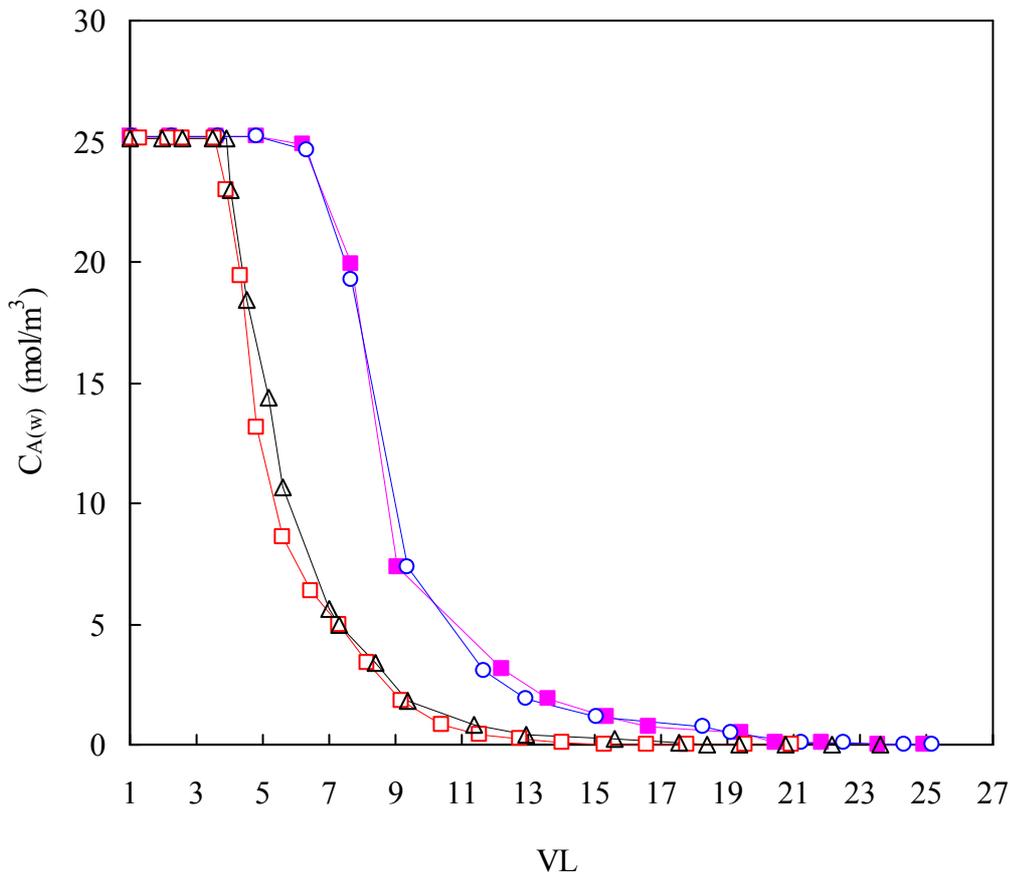


Fig. 121: Curva de desorción de  $\alpha$ -fenilglicina a 30 °C para el experimento I y II de la tabla 44. ■, 1<sup>er</sup> ciclo de desorción del experimento I; ○, 2<sup>o</sup> ciclo de desorción del experimento I; □, 1<sup>er</sup> ciclo de desorción del experimento II; △, 2<sup>o</sup> ciclo de desorción del experimento II.

Para determinar la cantidad de aminoácido en estado sólido obtenido en los ciclos de desorción se empleó la técnica experimental detallada en el apartado 5.5.4.5. En los ciclos de desorción del experimento I se obtuvieron 0,203 g de sólido de  $\alpha$ -fenilglicina en el primer ciclo y 0,151 g en el segundo, mientras que en el experimento II se obtuvieron 0,059 g en el primer ciclo y 0,075 g en el segundo.

Estas diferencias de masa entre los dos ciclos de desorción muestran que existen diferencias entre el primer y segundo ciclo de adsorción, por tanto el proceso de regeneración altera la capacidad de saturación del lecho de RIE.

En la Fig. 122 se representan las curvas de ruptura, para el experimento I de la tabla 44, correspondientes al 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> ciclos de adsorción. Se observa que el 2<sup>o</sup> ciclo de adsorción presenta un ligero desplazamiento del punto de ruptura a volúmenes de lecho superiores pero es una curva con mayor pendiente alcanzándose el punto de saturación a tiempos o volúmenes de lecho inferiores.

En la Fig. 123 se representan las curvas de ruptura para el experimento II de la tabla 44 correspondientes a los tres ciclos de adsorción. En esta figura se observa que el 2<sup>o</sup> ciclo de adsorción presenta un desplazamiento del punto de ruptura a volúmenes de lecho superiores pero es una curva con mayor pendiente, alcanzándose el punto de saturación a tiempos o volúmenes de lecho inferiores. Además, se observa que no existen diferencias significativas entre el 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> ciclo de adsorción.

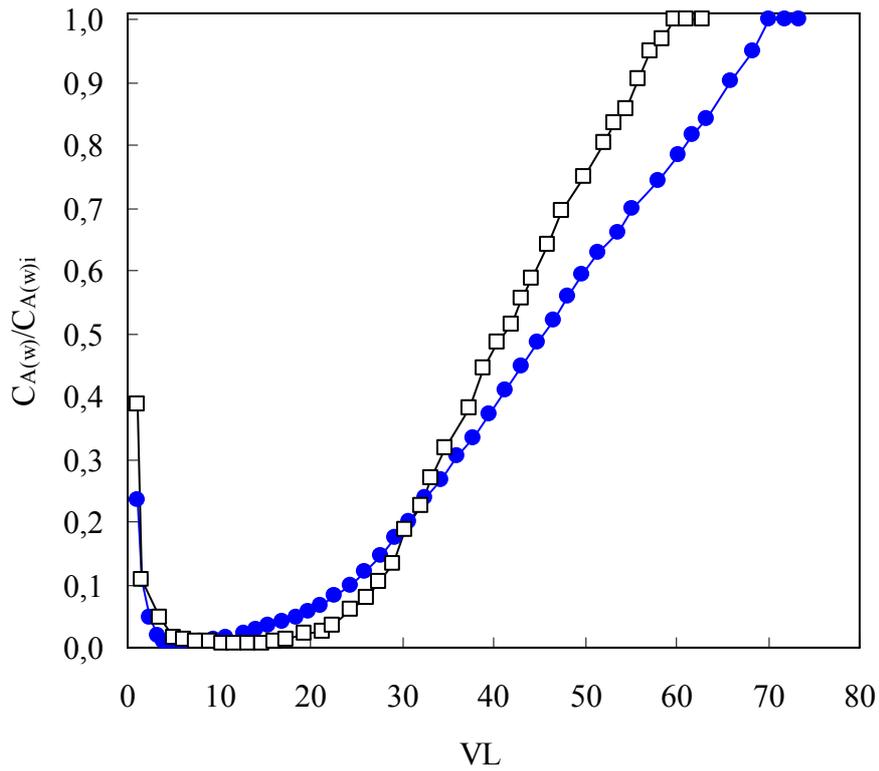


Fig. 122: Curvas de ruptura a 30 °C para el experimento I de la tabla 44. ●, 1<sup>er</sup> ciclo; □, 2<sup>º</sup> ciclo.

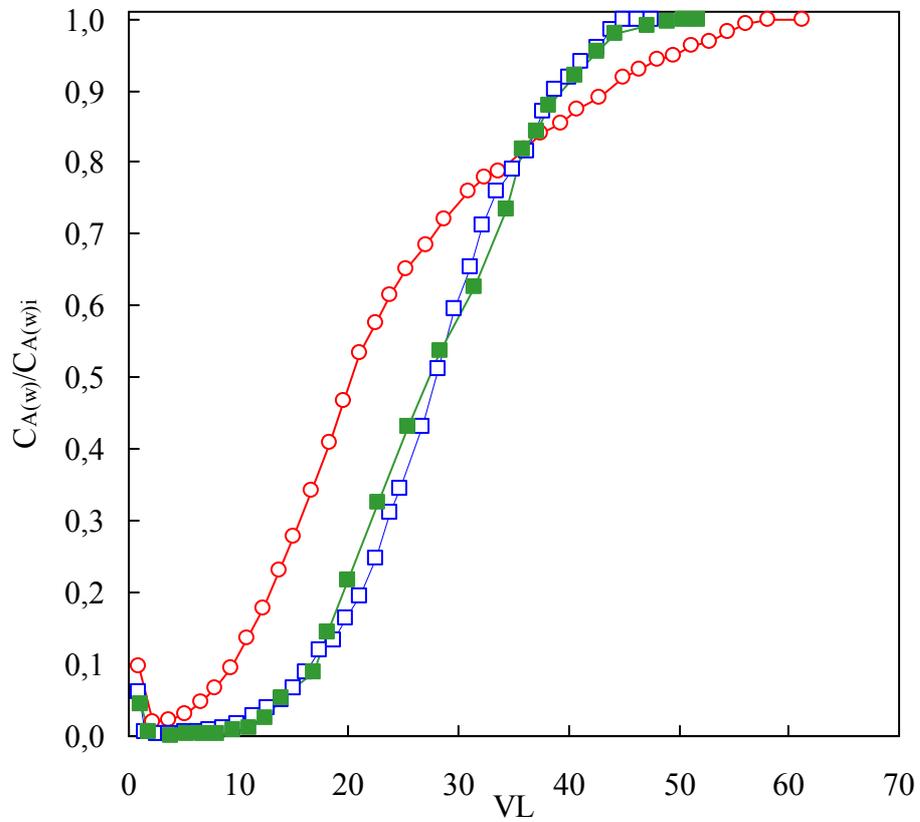


Fig. 123: Curvas de ruptura a 30 °C para el experimento II de la tabla 44. ○, 1<sup>er</sup> ciclo; □, 2<sup>º</sup> ciclo; ■, 3<sup>er</sup> ciclo.

La capacidad de saturación del lecho después de la regeneración, se evaluó mediante el balance de materia al aminoácido desde el inicio del proceso ( $t=0$ ) hasta que el efluente alcanzó la concentración de la alimentación ( $t_s$ ), aplicando la Ec. (5.69) detallada en el apartado 5.6.3.2.:

$$Q_S = \frac{Q \int_0^{t_s} (C_{A(W)}^* - C_{A(W)}) dt}{m} \quad (5.69)$$

donde  $Q$  es el caudal de circulación expresado en l/s,  $t_s$  es el tiempo en que el efluente alcanza el valor de la concentración de la alimentación,  $C_{A(w)}$  y  $C_{A(w)}^*$  son las concentraciones de  $\alpha$ -fenilglicina en el efluente con y sin adsorción, expresadas en mol/l y  $m$  es la masa de RIE del lecho, expresada en kg y determinada experimentalmente por pesada, con un valor de  $9,77 \cdot 10^{-3}$  kg.

En las Figs. 124-128 se representan las curvas de ruptura con y sin adsorción para los experimentos I y II de la tabla 44. Se observa que la masa de aminoácido adsorbida es predominante frente a la acumulación en los huecos del lecho.

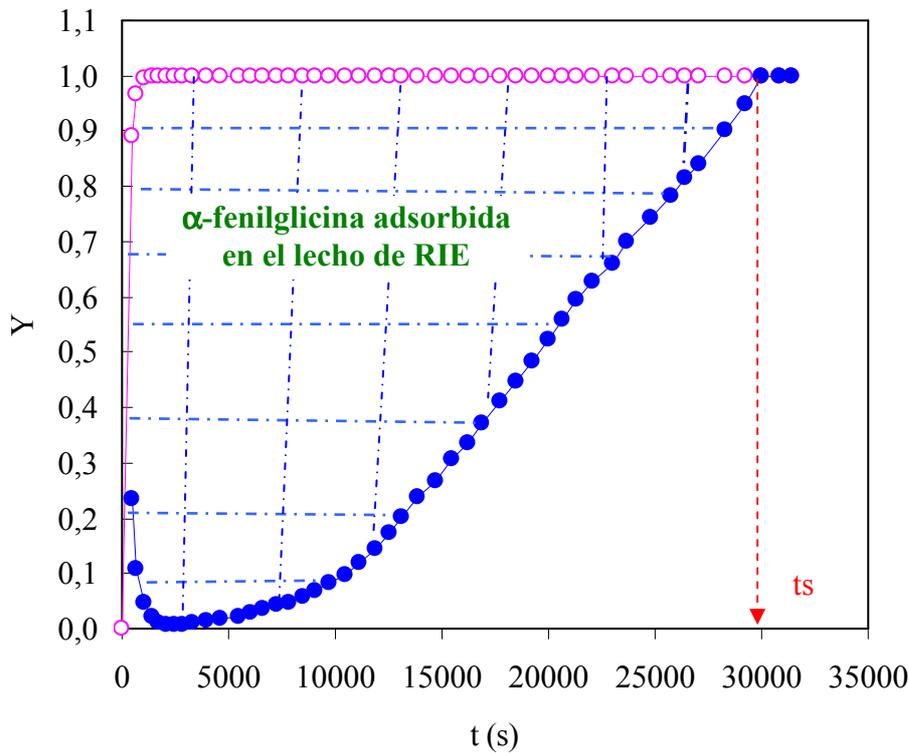


Fig. 124: Curvas de ruptura de  $\alpha$ -fenilglicina con y sin adsorción para el 1<sup>er</sup> ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 44. ●,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ; ○,  $Y = C_{A(w)}^*/C_{A(w)i}$ .

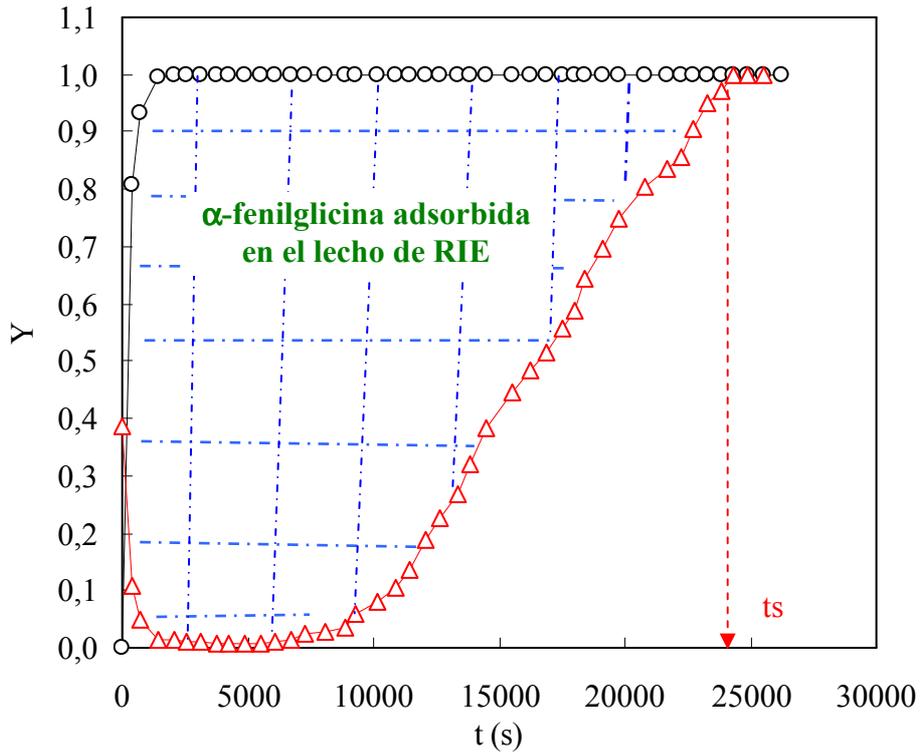


Fig. 125: Curvas de ruptura de  $\alpha$ -fenilglicina con y sin adsorción para el 2º ciclo de adsorción del experimento I de la tabla 44.  $\Delta$ ,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ;  $\circ$ ,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

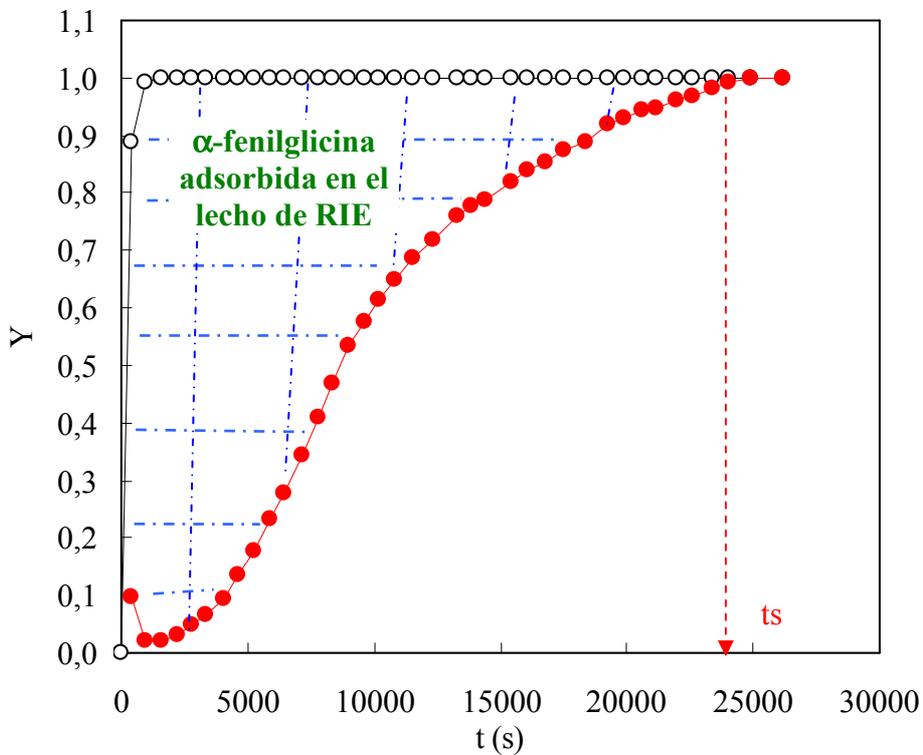


Fig. 126: Curvas de ruptura de  $\alpha$ -fenilglicina con y sin adsorción para el 1º ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 44.  $\bullet$ ,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ;  $\circ$ ,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

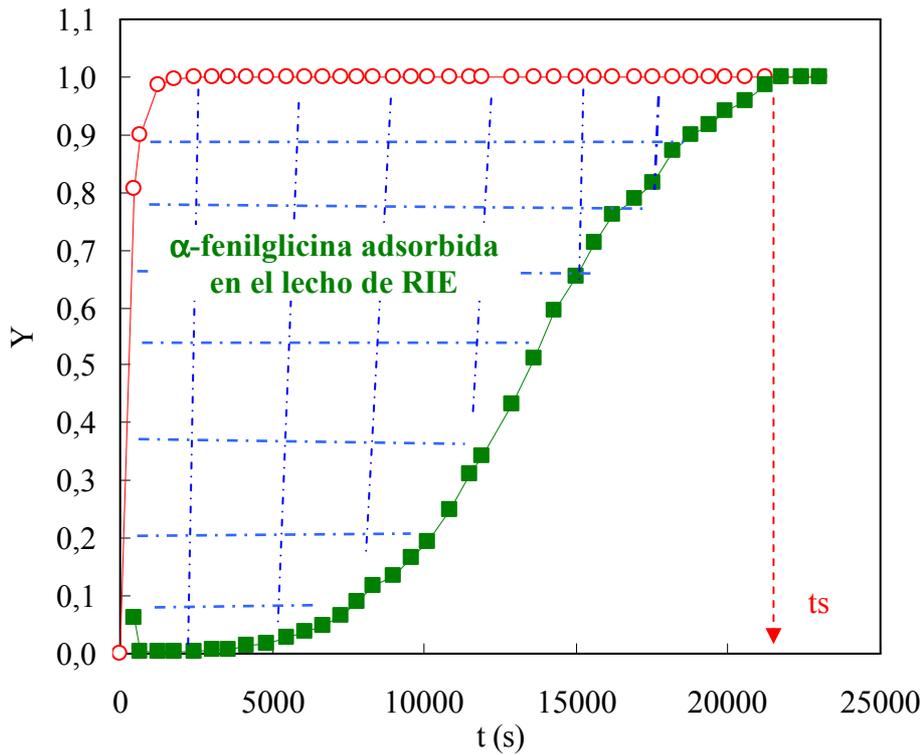


Fig. 127: Curvas de ruptura de  $\alpha$ -fenilglicina con y sin adsorción para el 2º ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 44. ■,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ; ○,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

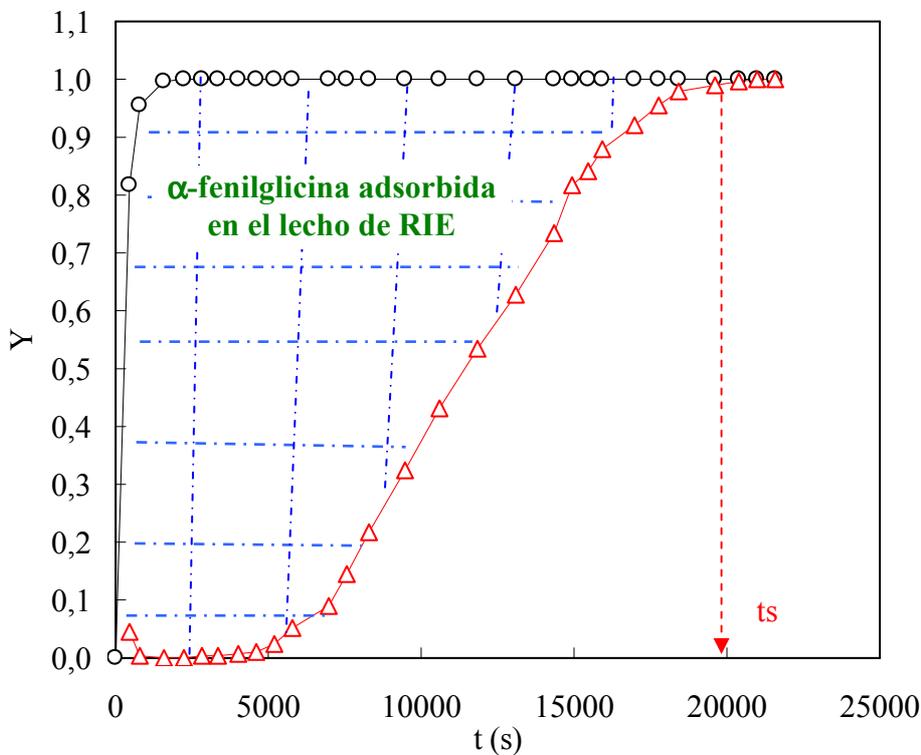


Fig. 128: Curvas de ruptura de  $\alpha$ -fenilglicina con y sin adsorción para el 3º ciclo de adsorción del experimento II de la tabla 44. △,  $Y = C_{A(w)}/C_{A(w)i}$ ; ○,  $Y = C^*_{A(w)}/C_{A(w)i}$ .

Tal como se observa en la Fig. 122 entre el primer y segundo ciclo se produjo un descenso del 9,2% en la capacidad de saturación, evaluadas con la Ec. (5.69). Este resultado podría deberse a que no se lavó con agua después del ciclo de reextracción. Este hecho conduce a la acidificación de la alimentación con la consiguiente neutralización de los iones hidroxilo, el pH disminuye por debajo del  $pK_{a2}$  del aminoácido y se produce la transformación de la forma aniónica del aminoácido en su forma anfótera o incluso catiónica, por tanto se produce la inhibición de la reacción de intercambio iónico entre el extractante impregnado en la resina y el aminoácido en los primeros volúmenes de lecho. Posteriormente, a volúmenes de lecho superiores, se produce la competencia entre la reacción de intercambio iónico del aminoácido y de los iones hidroxilo, favorecida esta última por la alta velocidad de extracción que presentan los iones hidroxilo, por tanto, la curva de ruptura de  $\alpha$ -fenilglicina es más pendiente y se produce la saturación del lecho a volúmenes de lecho inferiores.

Para el experimento II de la tabla 44 se ha obtenido un aumento de la capacidad de saturación del 19% entre el primer y segundo ciclo de adsorción, que se mantiene en el tercer ciclo. Debido a este resultado se procedió a realizar unas experiencias pretratando al lecho de RIE con una disolución de ácido clorhídrico 0,1 N y agua antes del primer ciclo de adsorción, que se realizó a 30 °C. En la Fig. 129 se comparan las curvas de ruptura del experimento II de la tabla 44 con la curva obtenida pretratando el lecho de RIE con ácido clorhídrico. En esta Fig. se observa la coincidencia entre las curvas de ruptura con la RIE pretratada y los ciclos segundo y tercero del experimento II. Este resultado pudiera deberse a que el ácido clorhídrico active al extractante polimerizado o bien inhiba la coextracción de iones hidroxilo y por tanto favorezca y mejore el proceso de extracción del aminoácido.

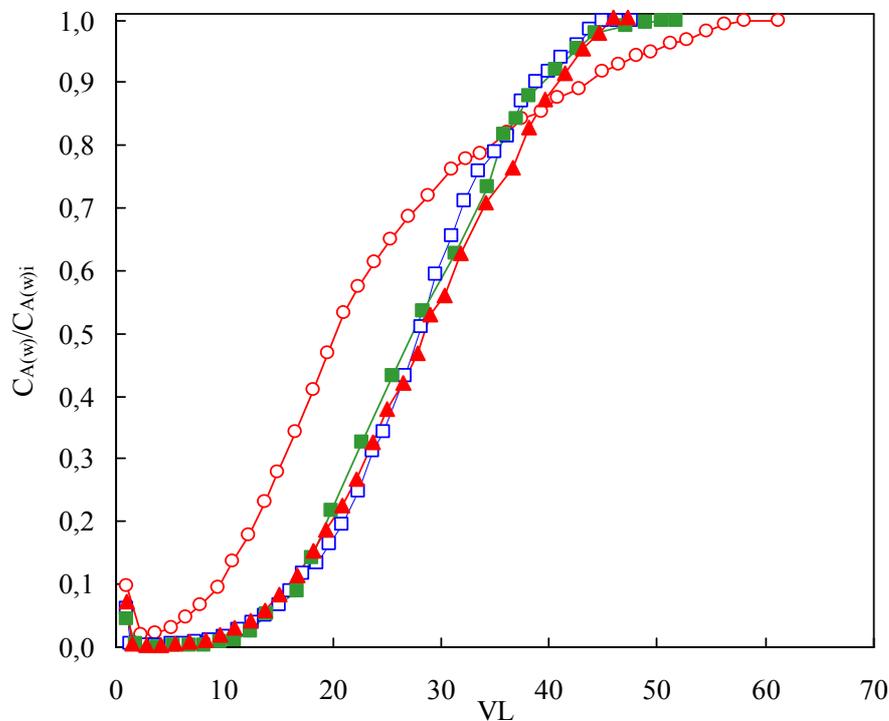


Fig. 129: Comparación de la curva de ruptura obtenida pretratado el lecho de RIE con ácido clorhídrico y las curvas de ruptura del experimento II de la tabla 44.  $\blacktriangle$ , pretratada;  $\circ$ , 1<sup>er</sup> ciclo del experimento II;  $\square$ , 2<sup>o</sup> ciclo del experimento II;  $\blacksquare$ , 3<sup>er</sup> ciclo del experimento II

-----

A la vista de los resultados, se pueden obtener *las siguientes conclusiones*:

- La regeneración del lecho de Amberlita XAD-4 impregnada de Tomac se realizó con ciclos sucesivos de vaciado de líquido, reextracción y lavado. Esta última etapa es fundamental para evitar la pérdida de capacidad de saturación del lecho.
  - Para llevar a cabo la reextracción del aminoácido  $\alpha$ -fenilglicina de los lechos de RIE se sugiere un proceso químico de intercambio iónico análogo al de reextracción líquido-líquido, que emplea como agente de reextracción disoluciones de ácido clorhídrico, que produce simultáneamente la reextracción del aminoácido y la regeneración del lecho de RIE. Los efluentes obtenidos, en los primeros tiempos están formados por  $\alpha$ -fenilglicina en estado sólido, suspendida en una disolución ácida saturada de aminoácido.
  - Las curvas de ruptura con alimentaciones a  $\text{pH}_i = 12$  presentan un aumento de la capacidad de saturación del 19% entre el primer y segundo ciclo de adsorción, dicho aumento se mantiene constante en el tercer ciclo de adsorción. Así, los ciclos sucesivos de adsorción presentan curvas de ruptura más favorables con menor pendiente y con puntos de ruptura que se desplazan a volúmenes de lecho superiores. Este resultado puede deberse a que el ácido clorhídrico active al extractante polimerizado o bien inhiba la coextracción de iones hidroxilo y por tanto favorezca y mejore el proceso de adsorción del aminoácido.
-

## CONCLUSIONES

### 5.8.1. Ácido valérico

- La concentración de TBP en la fase resina crece al aumentar la concentración de TBP en la disolución de impregnación (TBP+n-hexano) hasta alcanzar un valor constante de saturación de 2,127 mol TBP/kg RIE, que corresponde a una disolución del 57% en peso de TBP en la disolución de impregnación. Por encima de esta concentración, la resina, no admite más extractante presentando un aspecto húmedo y pegajoso después del proceso de impregnación.
- La distribución del ácido valérico entre la fase acuosa y fase resina sin impregnar, se puede considerar como una adsorción física del ácido no dissociado, ajustándose los datos experimentales a una isoterma de adsorción de tipo Freundlich.
- La separación de ácido valérico con Amberlita XAD-4 impregnada con TBP (RIE) puede describirse adecuadamente mediante un modelo que combina la adsorción física debida a la matriz polimérica y la extracción reactiva debida al extractante impregnado. El modelo propuesto ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales, obteniéndose, en los tres sistemas ensayados, valores distintos para los parámetros de adsorción física,  $k$  y  $n$ , e igual valor para la constante de formación del complejo ácido valérico-TBP, resultando su valor igual al obtenido en la extracción con el extractante libre ( $K_C = 24,508$  l/mol). Este resultado revela que el TBP no está químicamente unido a la matriz polimérica y que el proceso de impregnación no disminuye la capacidad del TBP de formar complejos con el ácido.
- Los resultados de las cinéticas en tanques agitados se correlacionaron adecuadamente mediante un modelo cinético basado en la segunda ley de Fick, que considera que existe equilibrio instantáneo en la interfase sólido-líquido y que la difusión intrapartícula es la etapa limitante del transporte de materia. Las difusividades efectivas intrapartícula estimadas a partir del modelo, fueron del orden de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s en todos los sistemas estudiados.
- La simulación de las curvas de ruptura se realizó adecuadamente mediante el modelo de Rosen que considera como etapas controlantes del proceso la resistencia en la película líquida externa y la difusión intrapartícula. El modelo propuesto se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales, obteniéndose que la difusividad intrapartícula efectiva,  $D_e$ , es 6 o 7 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de transferencia de materia en la película externa,  $k_f$ , indicando que, bajo las condiciones estudiadas, es la difusión intrapartícula la etapa limitante del proceso.

- La regeneración del lecho de Amberlita XAD-4 impregnada de TBP se realizó mediante las etapas secuenciales de vaciado de líquido, reextracción y lavado. La etapa de reextracción del ácido valérico de los lechos de RIE se puede realizar adecuadamente mediante un proceso químico análogo al de reextracción líquido-líquido, que emplea como agente de reextracción disoluciones de hidróxido de sodio, obteniéndose efluentes cargados de valeriato sódico. A partir de estos efluentes se puede separar ácido valérico puro por adicción de un ácido inorgánico fuerte.

### 5.8.2. $\alpha$ -Fenilglicina

- La concentración de Tomac en la fase resina crece al aumentar la concentración de Tomac en la disolución de impregnación (Tomac+n-hexano) hasta alcanzar un valor constante de saturación de 1,136 mol Tomac/kg RIE lo que corresponde a una disolución de impregnación del 28% en peso de Tomac. Por encima de esta concentración, la resina no admite más extractante, presentando un aspecto húmedo y pegajoso después del proceso de impregnación.
- La adsorción física de aniones de  $\alpha$ -fenilglicina e hidroxilo por la resina (sin impregnar) fue nula. Este hecho prueba que la extracción de los iones cuando se utiliza RIE se debe exclusivamente al Tomac impregnado en dicha resina.
- La extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE puede explicarse por un mecanismo similar al de extracción reactiva, lo que demuestra que el extractante no está químicamente enlazado a la matriz polimérica.
- Igual que en la extracción con disolventes, el grado de extracción de  $\alpha$ -fenilglicina con RIE aumenta con la carga de Tomac en la RIE y fue superior a pH = 11 que a pH = 12.
- Los procesos cinéticos de separación de  $\alpha$ -fenilglicina son rápidos y se alcanza el equilibrio a tiempos reducidos, inferiores a una hora y media. La velocidad del proceso varía con la carga de Tomac en la RIE, con el pH y con la concentración de aminoácido en la fase acuosa. La velocidad de coextracción de iones hidroxilo presentes en el medio, fue mucho más rápida que la extracción del aminoácido. Este efecto puede deberse al reducido tamaño de los iones hidroxilo frente al tamaño del aminoácido.
- Los resultados de las cinéticas en tanques agitados se correlacionaron adecuadamente mediante un modelo cinético basado en la segunda ley de Fick, considerando que el proceso de transferencia de materia está controlado por la

difusión intrapartícula del complejo aminoácido-Tomac y que existe equilibrio instantáneo en la interfase sólido-líquido. Las difusividades efectivas estimadas a partir del modelo, fueron del orden de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s en todos los sistemas ensayados. Un análisis detallado mostró que la difusividad crece, al aumentar la concentración de aminoácido en la fase acuosa, al aumentar la concentración de Tomac en la fase RIE y es mayor a pH inicial de 11 que a pH = 12.

- La simulación de las curvas de ruptura se realizó adecuadamente mediante el modelo de Rosen que considera como etapa controlante del proceso la resistencia en la película líquida externa y la difusión intrapartícula. El modelo propuesto se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales, obteniéndose que la difusividad intrapartícula efectiva,  $D_e$ , es 5 o 6 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de transferencia de materia en la película externa,  $k_f$ , indicando que, bajo las condiciones estudiadas, es la difusión intrapartícula etapa más limitante del proceso.
- La regeneración del lecho de Amberlita XAD-4 impregnada de Tomac se realizó con etapas sucesivas de vaciado de líquido, reextracción y lavado. Esta última etapa es fundamental para evitar la pérdida de capacidad de saturación del lecho. Para llevar a cabo la reextracción del aminoácido  $\alpha$ -fenilglicina de los lechos de RIE se sugiere un proceso químico de intercambio iónico análogo al de reextracción líquido-líquido, que emplea como agente de reextracción disoluciones de ácido clorhídrico, que producen simultáneamente la reextracción del aminoácido y la regeneración del lecho de RIE. Los efluentes obtenidos presentan  $\alpha$ -fenilglicina, en estado sólido, en suspensión en una disolución saturada.

**BIBLIOGRAFÍA**

**Akita S. and Takeuchi H.**, Sorption and Separation of Metals from Aqueous Solutions by a Macroporous Resin Containing Tri-n-octylamine: *J. Chem. Eng. Japan* 23 (4) (1990) 439 - 443.

**Akita S. and Takeuchi H.**, Sorption and Separation of Divalent Metals by a Macromolecular Resin Containing Organophosphorus Acids: *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 303 - 306.

**Akita S., Hirano K. and Ohashi Y.**, Equilibrium Distribution of Palladium (II) between Hydrochloric Acid Solution and Macromolecular Resin Containing Tri-n-octylamine: *Solv. Extr. Ion Exch.* 11 (5) (1993 a) 797 - 810.

**Akita S. and Takeuchi H.**, Column Sorption and Separation of Divalent Metals by a Macroporous Resin Containing Organophosphorus Acids: *J. Chem. Eng. Japan* 26 (1993 b) 442 - 444.

**Barre R. M.**, Flow into and Through Zeolite Beds and Compacts: *Langmuir* 3 (1987) 309 - 315.

**Bhandari V. M., Juvekar V. A. and Patwardhan S. R.**, Modified Shrinking Core Model for Reversible Sorption on Ion-Exchange Resins: *Sep. Sci. Technol.* 27 (8-9) (1992) 1043 - 1064.

**Browne T. E. and Cohen Y.**, Polymer-Grafted Silica: A Screening System for Polymeric Adsorption Resin Development: *Ing. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 716 - 725.

**Camporro A.**, Eliminación/Recuperación de Fenol y Derivados de Efluentes Industriales Mediante Procesos de Sorción. Tesis Doctoral, (1991), Universidad de Oviedo.

**Casillas J. L., Addo-Yobo F., Kenney C. N. and Martínez M.**, The Use of Modified Divinylbenzene-Polystyrene Products. A case Study Utilizing Amino Acids and a Dipeptide: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 55 (1992) 163 - 169.

**Cheremisinoff P. N. and Morresi A. C.**, Carbon Adsorption Applications. In Carbon Adsorption Handbook, P. Cheremisinoff and F. Ellerbusch (Eds.), Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1978.

**Costa C. and Rodrigues A.,** Intraparticle Diffusion of Phenol in Macroreticular Adsorbents: Modelling and Experimental Study of Barth and CSTR Adsorbers: *Chem. Eng. Sci.* 40 (6) (1985 a) 983 – 993.

**Costa C. and Rodrigues A.,** Design of Cyclic Fixed-Bed Adsorption Processes: *AIChE J.* 31 (10) (1985 b) 1645 – 1654.

**Coulson J. M. and Richardson J. F.,** Chemical Engineering. Particle Technology and Separation Processes. 4<sup>a</sup> ed., vol 2, Pergamon Press, Oxford, 1993.

**Crank J.,** The Mathematics of Diffusion, 2nd edn., Oxford University Press, London, 1975.

**Do D. D. and Rice R. G.,** On the Relative Importance of Pore and Surface Diffusion in Non-Equilibrium Adsorption Rate Processes: *Chem. Eng. Sci.* 42 (10) (1987) 2269 – 2284.

**Do D. D. and Rice R. G.,** A Simple Method of Determining Pore and Surface Diffusivities in Adsorption Studies. *Chem. Eng. Comm.* 107 (1991) 151 – 161.

**Firouztale E., Maikner J. J., Deissler K. C. and Cartier P. G.,** Validation of a Theoretical Model for Adsorption using Cephalosporin-C and Polymeric Reversed-Phase Resins: *J. Chromatography* 658 (1994) 361 – 370.

**Grant T. M. and King C. J.,** Mechanism of Irreversible Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbons: *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 264 – 271.

**Gusler G. M., Browne T. E. and Cohen Y.,** Sorption of Organics from Aqueous Solution onto Polymeric Resins: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2727 – 2735.

**Hasanain M. A. and Hines A. L.,** Application of the Adsorption Potential Theory to Adsorption of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions onto a Macroreticular: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 621 – 625.

**Helferich F. and Plesset M. S.,** Ion Exchange Kinetics. A Nonlinear Diffusion Problem: *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 418 – 424.

**Huang, T. C. and Tsai, F. N.,** Effects of Intraparticle Diffusion and Surface Chemical Reaction on the Kinetics of Heterogeneous Isotopic. Exchange Reactions: *Chem. Eng. J.* 24 (1982) 47 - 53.

**Jones I. and Carta G.,** Ion Exchange of Amino Acid and Dipeptides on Cation Resins with Varying Degree of Cross-Linking. 1. Equilibrium: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993a) 107 - 117.

**Jones I. and Carta G.,** Ion Exchange of Amino Acid and Dipeptides on Cation Resins with Varying Degree of Cross-Linking. 2. Intraparticle Transport: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993b) 117 - 125.

**Juang R. S. and Su J. Y.,** Sorption of Copper and Zinc from Aqueous Sulfate Solutions with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid-Impregnated Macroporous Resin: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (12) (1992 a) 2774 - 2779.

**Juang R. S. and Su J. Y.,** Separation of Zinc and Copper from Aqueous Sulfate Solutions with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid-Impregnated Macroporous Resin: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (12) (1992 b) 2779 - 2783.

**Juang R. S. and Chang H. L.,** Distribution Equilibrium of Citric Acid between Aqueous Solutions and Tri-n-octylamine-Impregnated Macroporous Resins: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995 a) 1294 - 1301.

**Juang R. S. and Lin H. C.,** Metal Sorption with Extractant-Impregnated Macroporous Resins. 1. Particle Diffusion Kinetics: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62 (1995 b) 132 - 140.

**Juang R. S. and Lin H. C.,** Metal Sorption with Extractant-Impregnated Macroporous Resins. 2. Chemical Reaction and Particle Diffusion Kinetics: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62 (1995 c) 141 - 147.

**Juang, R. S. and Chang H. L.,** Column Sorption of Citric Acid from Aqueous Solutions Using Tri-n-octylamine-Impregnated Macroporous Resins: *Sep. Sci. Technol.* 30 (6) (1995 d) 917 - 931.

**Juang R. S. and Chou T. C.,** Sorption Kinetics of Citric Acid from Aqueous Solutions by Macroporous Resins Containing a Tertiary Amine: *J. Chem. Eng. Japan* 29 (1996 a) 146 - 151.

**Juang R. S. and Lee S. H.,** Column Sorption of Divalent Metals from Sulfate Solutions by Extractant-Impregnated Macroporous Resins. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 66 (1996 b) 153 - 159.

**Komiyama H. and Smith J. M.,** Intraparticle Mass Transport in Liquid-Filled Pores: *AIChE J.* 20 (4) (1974 a) 728 - 734.

**Komiyama H. and Smith J. M.**, Surface Diffusion in Liquid-Filled Pores: *AIChE J.* 20 (6) (1974 b) 1110 – 1117.

**Liapis A. L. and Rippin W. T.**, A General Model for the Simulation of Multi-Component Adsorption from a Finite Bath: *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977) 619 – 627.

**Ma Z., Whitley R. D. and Wang N. H. L.**, Pore and Surface Diffusion in Multicomponent Adsorption and Liquid Chromatography Systems: *AIChE J.* 42 (5) (1996) 1244 – 1262.

**McCabe W. L., Smith J. C. and Harriot P.**, Operaciones Básicas de Ingeniería Química. 4ª ed., McGraw-Hill, Madrid, 1991.

**Maity N., Payne G. F. and Chipchosky J. L.**, Adsorptive Separations Based on the Differences in Solute-Sorbent Hydrogen-Bonding Strengths: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2456 – 2463.

**Mijangos F., González C. and Varona F.**, Envenenamiento Inducido y Regeneración Química con Disolventes de Resinas Adsorbentes Apolares: *Afinidad LV* 477 (1998) 369 – 376.

**Parrish J. R.**, Macroporous Resins as Supports for a Chelating Liquid ion-exchanger in Extraction Chromatography. *Analytical Chemistry* 49 (8) (1977) 1189 – 1192.

**Perry R. H. and Chilton C. H.**, Chemical Engineer's Handbook, 6 th ed., McGraw-Hill, Co., New York, 1984.

**Riddick J. A., Bunger W. B. and Sakano T. K.**, Techniques of Chemistry, O.S.F.E.A. Wilssberg II. Organic Solvent, 4 th. Arnold Wilssberg, John Wiley and Sons (Eds.), New York.

**Robinson S. M., Arnold W. D. and Byers C. H.**, Mass-Transfer Mechanisms for Zeolite Ion Exchange in Wastewater Treatment: *AIChE J.* 40 (12) (1994) 2045 – 2054.

**Rosen J. B.**, Kinetics of a Fixed Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particle: *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 387 – 394.

**Rosen J. B.**, General Numerical Solution for Solid Diffusion in Fixed Beds: *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1590 – 1594.

**Ruthven D. M.**, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley-Interscience, John Wiley and Sons (Eds.), New York, 1984.

**Saunders M. S., Vierow J. B. and Carta G.,** Uptake of Phenylalanine and Tyrosine by a Strong-Acid Cation Exchanger: *AIChE J.* 35 (1) (1989) 53 –68.

**Treybal R. E.,** Ingeniería Química II. Operaciones Básicas, McGraw-Hill, Mexico, 1980.

**Villaescusa I., Salvadó V. and De Pablo J.,** Liquid-liquid and Solid-liquid Extraction of Gold by Trioctylmethylammonium Chloride (TOMACl) Dissolved in Toluene and Impregnated on Amberlite XAD-2 Resin: *Hydrometallurgy* 41 (1996) 303 - 311.

**Yang R. T.,** Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworth Publishers, 1987.

**Yang S. A. and Pyle D. L.,** The Adsorption Kinetics of Cephalosporin-C on Non-Ionic Polymeric Macropore Amberlite XAD-16 Resin: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 216 – 220.

**Yoshida H. and Ruthven D. M.,** Dynamic Behavior of an Adiabatic Adsorption Column-I: *Chem. Eng. Sci.* 38 (6) (1983) 877 – 884.

**Yoshida H., Kataoka T. and Ruthven D. M.,** Analytical Solution of the Breakthrough Curva for Rectangular Isotherm Systems: *Chem. Eng. Sci.* 19 (10) (1984) 1489 – 1497.

**Yoshida H., Kataoka T. and Ikeda S.,** Intraparticle Mass Transfer in Bidispersed Porous Ion Exchanger. Part I: Isotopic Ion Exchange: *Can. J. Chem. Eng.* 63 (6) (1985) 422 – 435.

**Yoshida H., Yoshikawa M. and Kataoka T.,** Parallel Transport of BSA by Surface and Pore Diffusion in Strongly Basic Chitosan: *AIChE J.* 40 (12) (1994) 2034 – 2044.

**Warshawsky A.,** Extraction with Solvent-Impregnated Resins. In Ion Exchange and Solvent Extraction. vol. 8, pp 229 – 310, J. A. Marinsky and Y. Marcus (Eds), Marcel-Dekker, New York, 1981.

**Weast R. C.,** CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75 th CRC, Press Inc. Boca Ratón, D. R. Lide, H. P. R. Frederikse (Eds.), Florida, 1994-1995.

## 5.10 NOMENCLATURA

### *Lista de símbolos*

a	actividad de las especies, y radio de la resina sin impregnar expresada en m.
A <sup>-</sup>	forma aniónica del aminoácido y del ácido
AH	forma protonada del ácido
AH <sup>+</sup>	forma catiónica del aminoácido
AH <sup>+/-</sup>	forma anfótera del aminoácido
A, B, C, D, E, F	parámetros de las Ecs. (5.101 ) y (5.102)
C	concentración total de soluto
C <sub>A</sub>	concentración total de $\alpha$ -fenilglicina y de ácido valérico expresadas en mol/m <sup>3</sup> y en mol/l respectivamente
C <sub>Ap</sub>	concentración de soluto en el fluido que llena los poros de la resina definida en la Ec. (5.19)
Cl <sup>-</sup>	iones cloruro
D	coeficiente de dispersión axial definido en la Ec. (5.39)
D <sub>e</sub>	coeficiente de difusión efectivo definido en la Ec. (5.15)
D <sub>eo</sub>	coeficiente de difusión efectivo corregido definido en la Ec. (5.131)
D <sub>p</sub>	coeficiente de difusión en el poro definido en la Ec. (5.12)
D <sub>s</sub>	coeficiente de difusión en la superficie definido en la Ec. (5.13)
D <sub>m</sub>	coeficiente de difusión en la superficie del microporo
D <sub>A</sub>	coeficiente de distribución del aminoácido definido en la Ec. (5.89)
D <sub>OH</sub>	coeficiente de distribución de los iones hidroxilo definido en la Ec. (5.90)
f, g	parámetros de la Ec. (5.88)
G, H	parámetros definidos en las Ecs. (5.103) y (5.104)
HATBP	complejo ácido-TBP
j	número de puntos experimentales de la Ec. (4.94)
J <sub>Ap</sub>	densidad de flujo difusivo en el poro de la especie A definido en la Ec. (5.12)
J <sub>As</sub>	densidad de flujo difusivo en la superficie de la especie A definido en la Ec. (5.13)
k	constante de la ec. de Freundlich definida en la Ec. (5.42)
K	coeficiente de distribución de la forma aniónica del aminoácido y de la forma protonada del ácido definidos en las Ecs.(5.115) y (5.48) respectivamente.

## Nomenclatura

---

$K_{a1}, K_{a2}$	constantes de disociación del aminoácido expresadas en mol/l
$K_a$	constantes de disociación del ácido expresadas en mol/l y definida en la Ec. (4.40)
$K_C$	constante aparente de equilibrio en términos de concentración definida en la Ec. (5.43)
$K_{eh}$	constante de equilibrio definida en la Ec. (5.92)
$K_{ep}$	constante de equilibrio definida en la Ec. (5.91)
$k_f$	coeficiente de transferencia de masa de la película líquida externa definido en la Ec. (5.11)
$K_h$	relación de equilibrio expresada en términos de concentración de la Ec. (5.94)
$K_p$	relación de equilibrio expresada en términos de concentración de la en la Ec. (5.93)
$K_{\gamma h}$	relación de los coeficientes de actividad de la Ec. (5.96)
$K_{\gamma p}$	constante de los coeficientes de actividad de la Ec. (5.97)
$K_w$	constante de disociación del agua ( $\text{mol}^2/\text{l}^2$ )
$m$	masa de RIE expresada en kg
$m_R$	masa de resina sin impregnar expresada en kg
$M(t)$	cantidad total de ácido o aminoácido adsorbido en la RIE en función del tiempo, expresado en mol y definido en las Ecs. (5.53) y (5.126) respectivamente
$M(\infty)$	cantidad total de soluto adsorbido en la RIE en el equilibrio, expresado en mol y definido en la Ec. (5.54)
$n$	constante de la ec. de Freundlich definida en la Ec.. (5.42)
$N$	número de partículas de resina
$\text{OH}^-$	iones hidroxilo
$q_A$	concentración total de soluto en la fase resina expresada en $\text{mol}/\text{m}^3$
$q$	concentración de ácido adsorbido en el sólido definida en la Ec. (5.58)
$Q$	caudal de circulación de la fase alimentación en los lechos de RIE, expresado en $\text{cm}^3/\text{s}$
$Q_s$	capacidad de saturación de los lechos de RIE definida en la Ec. (5.71) y expresada en mol/kg de RIE
$Q^+\text{Cl}^-$	Tomac
$Q^+\text{A}^-$	complejo $\alpha$ -fenilglicina-Tomac
$Q^+\text{OH}^-$	complejo iones hidroxilo-Tomac
$r$	coordenada radial
$T$	constante definida en la Ec. (5.57)
TBP	tri-n-butilfosfato

## Nomenclatura

---

u	velocidad intersticial del fluido en el lecho fijo expresada en m/s
$u_c$	velocidad de propagación de la concentración de soluto en el lecho definida en la Ec. (5.41)
V	volúmenes de las fases
VL	volúmenes de lecho definidos en la Ec. (5.66)
X	variable de la Ec. (5.112)
$X_e$	variable de la Ec. (5.116)
Y	variable de la Ec. (105) definida en la Ec. (4.106); variable de la Ec. (5.113)
Z	variable de la Ec. (5.114)
z	altura del lecho expresada en m

### Otros

[ ]	concentración molar
$\alpha$	constante definida en la Ec. (5.57)
$\beta$	selectividad del disolvente definida en la Ec. (4.66)
$\gamma$	coeficiente de actividad
$\epsilon_p$	porosidad de la partícula
$\epsilon_L$	porosidad del lecho fijo
$\lambda$	constante definida en la Ec. (5.76)
$\rho_p$	densidad de la resina sin impregnar
$\tau$	constante definida en la Ec. (5.77)
$\Psi$	constante definida en la Ec. (5.78)

### Subíndices

i	condiciones iniciales o de la alimentación en lechos fijos
calc	calculada
erf	función de error
exp	experimental
L	lecho
p	en el poro de la resina
R	fase resina
T	total
w	fase acuosa