



**Universidad
Zaragoza**

**Determinación de coeficientes de
transferencia de materia en emulsiones
estabilizadas por nanohíbridos tipo
NTC/Soporte.**

**Ingeniería Química y Tecnología del
Medioambiente**

Autor: Adrián Ramírez Galilea

Director: Antonio Monzón Bescós

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Universidad de Zaragoza

Curso 2011 / 2012
Junio 2012

AGRADECIMIENTOS:

El presente proyecto es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas ya fuese leyendo, opinando, corrigiendo, dando ánimo, o bien acompañando en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad.

En primer lugar quisiera agradecer a D. Antonio Monzón la oportunidad que me ha brindado para realizar este proyecto y aprender de él, y al Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medioambiente el haberme permitido realizarlo.

Gracias también a Fernando Cazaña por haberme ayudado en mi adaptación al laboratorio y haber ejercido de hermano mayor los primeros días.

Gracias a todos aquellos profesores y alumnos de la universidad que de una u otra forma me han ayudado a realizar este trabajo, y aunque no les mencione de forma explícita, no les puedo negar un sincero agradecimiento.

Y finalmente, no puedo dejar de agradecer la comprensión de mis familiares y amigos, gracias por su apoyo y por conseguir que todos los días valga la pena vivirlos con una sonrisa en la cara.

Sin todos ellos, esto nunca habría sido posible.

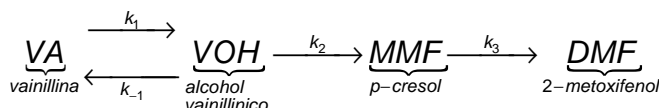
Gracias a todos.

Determinación de coeficientes de transferencia de materia en emulsiones estabilizadas por nanohíbridos tipo NTC/Soporte.

RESUMEN

El proyecto fin de carrera que se describe a continuación se enmarca dentro del proyecto de investigación "Desarrollo de nanohíbridos tipo Me-NTC-Soporte para nuevos procesos catalíticos de transferencia de fase". Uno de los objetivos del proyecto de investigación es el modelado del sistema catalítico de reacción "nanohíbrido-emulsión" en reactores semicontínuos de mezcla perfecta. Como reacción test se ha elegido el refinado catalítico de los líquidos procedentes de la pirólisis de la biomasa. Más en concreto, se ha estudiado la hidrogenación de la vainillina en una emulsión agua-decalina tipo "pickering" (i.e. estabilizada por partículas sólidas) formada por nanohíbridos Me-NTC-Soporte. Estas partículas sólidas, además de favorecer la formación de la emulsión, actúan como catalizador selectivo en la reacción test seleccionada.

El objetivo principal de este PFC es desarrollar un modelo matemático que describa los fenómenos de transferencia de materia que ocurren en las reacciones descritas anteriormente. De esta forma, se ha realizado el estudio de la reacción catalizada por transferencia de fase que transforma la vainillina (VA), soluble en la fase acuosa, en 2-metoxifenol (DMF), soluble en la fase orgánica.



En particular, se han determinado los coeficientes globales de transporte en ausencia de emulsión estable, así como los coeficientes de reparto entre ambas fases, para cada uno de los compuestos que aparecen en la reacción de hidrogenación de vainillina. En este estudio también se ha analizado la influencia de las principales variables de operación:

- i) velocidad de agitación
- ii) temperatura de operación

En última instancia, se ha estudiado la emulsión agua-decalina tipo "pickering" formada por sílice hidrofóbica y se han determinado los respectivos coeficientes de transporte. Esto acerca el estudio al objetivo final del proyecto, ya que esta sílice será el soporte sobre el que se hace crecer los nanotubos de carbono (NTC) en los cuales pretende ir depositado el catalizador de la reacción de refinado de bio-oil.

ÍNDICE

1.- Introducción.....	5
1.1.- Transferencia de masa entre fases inmiscibles	
1.1.1.- Modelos de transferencia de masa	
1.1.2.- Equilibrio y coeficientes de reparto	
1.2.- Emulsiones estabilizadas tipo “pickering”	
1.2.1.- Conceptos generales	
1.2.2.- Angulo de contacto	
1.2.3.- Sílice hidrofóbica	
1.2.- Reacción test de refino catalítico de bio-oil	
2.- Procedimiento experimental y resultados.....	13
2.1.- Calibrado de los equipos	
2.2.- Medida de transferencia de vainillina	
2.2.1.-Transferencia entre fases sin agente emulsionante	
2.2.1.1.- Influencia de la velocidad de agitación	
2.2.1.2.- Influencia de la temperatura	
2.2.2.-Transferencia entre fases en emulsión estable	
2.2.3.-Curva de equilibrio	
2.3.- Medida de transferencia de p-cresol	
2.3.1.-Transferencia entre fases sin agente emulsionante	
2.3.1.1.- Influencia de la velocidad de agitación	
2.3.1.2.- Influencia de la temperatura	
2.3.2.-Transferencia entre fases en emulsión estable	
2.3.3.-Curva de equilibrio	
2.4.- Medida de transferencia de alcohol vainillínico	
3.- Modelado de la transferencia de materia: cálculo de los coeficientes de transferencia.....	27
3.1.- Desarrollo de modelos cinéticos de transferencia	
3.1.1.-Transferencia entre fases sin agente emulsionante	
3.1.2.-Transferencia entre fases en emulsión estable	
3.1.2.1.- Modelo potencial	
3.1.2.2.- Modelo exponencial	
3.2.- Transferencia de vainillina	
3.2.1.-Transferencia entre fases sin agente emulsionante	
3.2.1.1.- Influencia de la velocidad de agitación	
3.2.1.2.- Influencia de la temperatura	
3.2.1.3.- Cálculo de la longitud característica	
3.2.2.-Transferencia entre fases en emulsión estable	
3.2.2.1.- Fase aceite emulsión	
3.2.2.2.- Fase agua emulsión	
3.2.2.3.- Fase agua libre	
3.2.2.4.- Selección y comparación de modelos	

3.3.- Transferencia de p-cresol	
3.3.1.-Transferencia entre fases sin agente emulsionante	
3.3.1.1.- Influencia de la velocidad de agitación	
3.3.1.2.- Influencia de la temperatura	
3.3.1.3.- Cálculo de la longitud característica	
3.3.2.-Transferencia entre fases en emulsión estable	
3.3.2.1.- Fase aceite emulsión	
3.3.2.2.- Fase agua emulsión	
3.3.2.3.- Fase agua libre	
3.3.2.4.- Selección y comparación de modelos	
4.- Conclusiones.....	53
5.- Bibliografía.....	54
6.- Nomenclatura.....	55
7.- Anexos.....	
7.1.- Características del método instrumental	
7.2.- Rectas de calibrado para el cromatógrafo de gases	
7.3.- Parámetros de ajuste de la transferencia de vainillina en emulsión	
7.4.- Parámetros de ajuste de la transferencia de p-cresol en emulsión	

1.- INTRODUCCIÓN

Con el fin de utilizar como combustible los aceites derivados de la pirólisis de la biomasa, los productos hidrófilos deben ser eliminados por varias etapas de refinado. De esta forma, las reacciones catalíticas deben llevarse a cabo en un sistema con dos fases inmiscibles, una fase acuosa y otra orgánica [1]. Para aumentar el área superficial interfacial, y así facilitar la transferencia de masa entre las fases, se forma una emulsión estable por medio de la adición de tensoactivos. Sin embargo, los tensoactivos convencionales son difíciles de separar del producto final, mientras que las partículas sólidas pueden estabilizar la emulsión y son recuperables de forma más sencilla

1.1.- Transferencia de masa entre fases inmiscibles

La transferencia de materia dentro de la fase puede originarse mediante difusión molecular o mediante la convección y la difusión molecular simultáneamente. En un medio inmóvil la transferencia solamente ocurre por difusión molecular. Cuando el medio es móvil, el transporte se producirá tanto por difusión molecular como por convección.

En los cálculos típicos que se realizan en el estudio de la transferencia de masa se suele definir un parámetro que agrupa todos los efectos convectivos y difusivos, de tal forma que el flujo total sea proporcional a dicho parámetro global, a un gradiente de concentraciones, e inversamente proporcional al espesor de la capa en la cual se efectúa la transferencia [2]. Este parámetro es el coeficiente global de transferencia de masa, KL . De esta forma, para un soluto A que se transfiere desde una fase acuosa (w) a una orgánica (o), la ecuación de transferencia en la fase orgánica es la siguiente:

$$\frac{dC_A^o}{dt} = (KL_A^o a) \cdot (C_A^{o,*} - C_A^o) \quad [1-1]$$

Donde $C_{A,o}$ y $C_{A,o}^*$ son la concentración del soluto en la fase orgánica y el límite de saturación en dicha fase respectivamente, mientras que a es el área interfacial. Asimismo, el producto $KL_A^o a$ representa el coeficiente volumétrico de transferencia en la fase orgánica.

1.1.1.- Modelos de transferencia de masa

Existen una serie de modelos teóricos que se utilizan para tratar de explicar el mecanismo de transferencia de masa entre las distintas fases, siendo los más conocidos la teoría de la capa límite, la teoría de la doble capa, la teoría de la renovación de superficie, y el modelo película-renovación [3].

Pese a ser todos los modelos usados y conocidos, la teoría de la renovación de superficie y el modelo película-renovación no mejoran las dos primeras teorías en cuanto a resultados. Además, la teoría más aceptada a nivel académico es la teoría de la doble capa.

La teoría de la doble capa fue desarrollada por Lewis y Whitman en 1924. Esta teoría se basa en dos postulados:

- La resistencia a la transferencia reside en la existencia de dos películas muy delgadas a ambos lados de la interfase, una por cada fase.
- Las fases se encuentran en equilibrio con la interfase.

La figura 1-1 muestra el concepto de la doble película para un soluto A que se transfiere de la fase acuosa (w) a la fase orgánica (o) a través de la interfase (i) formada por la doble película:

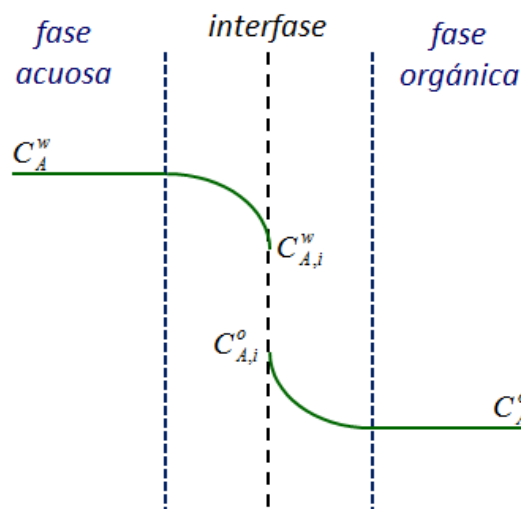


Figura 1-1: Teoría de la doble capa

1.1.1.- Equilibrio y coeficientes de reparto

Cuando un soluto, a temperatura constante, es añadido en dos solventes inmiscibles que se encuentran en contacto entre sí, el soluto se distribuye entre los dos solventes con diferentes equilibrios de concentración [4]. Si C_A y C_B representan las concentraciones en el primer y segundo solvente, entonces:

$$H = \frac{C_A}{C_B} \quad [1-2]$$

La constante H es llamada el coeficiente de distribución o de reparto del soluto entre los dos solventes a la temperatura dada.

La ecuación anterior es la forma matemática de la ley de distribución de Nernst. Esta ley establece que a temperatura constante, cuando un soluto se puede distribuir entre dos solventes inmiscibles en contacto entre ellos, la relación en equilibrio entre la concentración del soluto en las dos fases es constante. Esta ley funciona para soluciones ideales, no obstante, si la cantidad de soluto añadida es lo suficientemente pequeña, entonces el coeficiente de distribución es relativamente independiente de las concentraciones.

La figura 1-2 muestra la relación entre las concentraciones para un sustrato A que se transfiere de la fase acuosa (w) a la orgánica (o), teniendo en cuenta la teoría de la doble capa.

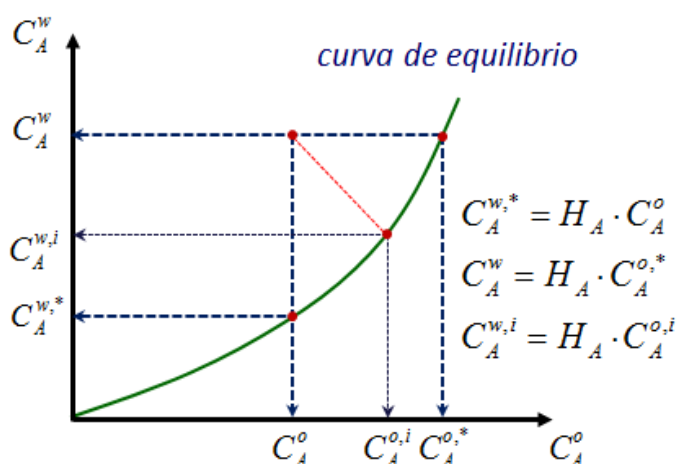


Figura 1-2: Curva de equilibrio

Las concentraciones con el superíndice * representan la concentración final o de saturación en cada una de las fases, mientras que las concentraciones en la interfase (i) están en equilibrio entre sí como indica la teoría de la doble capa. De esta forma, cuanto mayor sea el coeficiente de reparto menor será la solubilidad del soluto en la fase orgánica y viceversa.

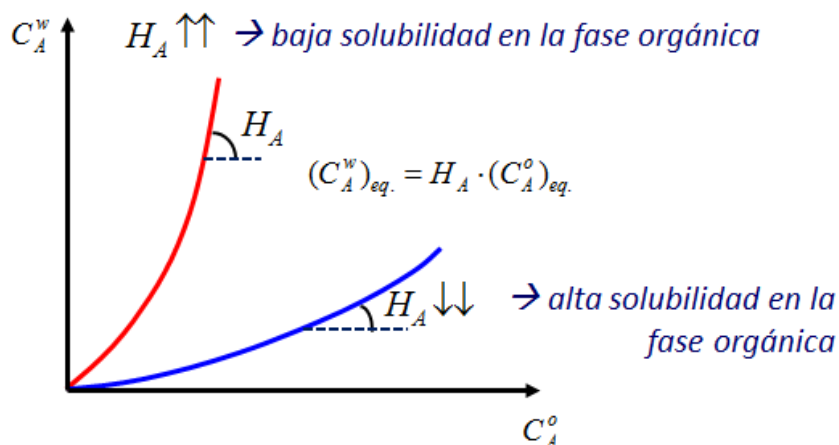


Figura 1-3: Influencia del coeficiente de reparto en la solubilidad

1.2.- Emulsiones estabilizadas tipo “pickering”

1.2.1.- Conceptos generales

La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de gotas. La fase dispersa o discontinua es el líquido en forma de gotas, mientras que el líquido circundante es la fase continua [5]. La suspensión es un sistema de dos fases muy semejante a la emulsión, cuya fase dispersa es un sólido. El camino más simple para la obtención de una emulsión es proporcionar energía mecánica al sistema. Este propósito puede ser fácilmente alcanzado usando agitadores mecánicos, o por efectos de cavitación mediante ultrasonidos.

La baja estabilidad de las emulsiones requiere generalmente la adición de un estabilizante para la formación de la emulsión, ya que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables pero cinéticamente estables. Existen tres tipos de estabilizantes: surfactantes, macromoléculas o partículas sólidas finas. Las partículas finas estabilizan las denominadas emulsiones tipo “pickering” que son las formadas en el sistema estudiado. Las partículas finas tienen la ventaja de ser más fácilmente recuperables una vez rota la emulsión.

Las emulsiones tipo “pickering” se descubrieron en el año 1900 cuando Ramsden y Pickering observaron que partículas sólidas muy pequeñas podían adsorberse sobre una interfase aceite/agua y con ello estabilizar emulsiones. Sin embargo, no fue hasta el trabajo de Finkle et al. cuando se encontró una relación entre el tipo de partícula sólida y la naturaleza de la emulsión [6]. Estos investigadores encontraron que en una emulsión que contenga dos líquidos inmiscibles uno de los líquidos moja más la partícula que el otro líquido, siendo este último la fase dispersa que se encuentra en forma de gotas. Este hecho es similar la regla de Bancroft que ocurre en el caso de los agentes tensoactivos.

Recientemente, Resasco y col. han demostrado que las emulsiones pueden ser formadas y estabilizadas utilizando nanohíbridos del tipo NTC/soporte [7]. Después de la impregnación con un metal catalítico, por ejemplo paladio o platino, los nanohíbridos NTC/SiO₂ son capaces de estabilizar y simultáneamente catalizar algunas de las reacciones en una de las fases.

1.2.2.- Angulo de contacto

La mojabilidad de las partículas en la interfase agua-aceite se suele medir por el ángulo de contacto θ que las partículas forman en la misma interfase. Si el ángulo θ (medido a través de la fase acuosa) es menor que 90° las partículas se mojan preferentemente por el agua y estabilizan emulsiones “oil in water” (o/w) [8].

Si la partícula es mojada preferentemente por el aceite, el ángulo de contacto será mayor que 90° y la emulsión será “water in oil” (w/o). Sin embargo, si las partículas son demasiado hidrófilas (bajo θ) o demasiado hidrófobas (alto θ), tienden a estar dispersas tanto en la fase acuosa como en la orgánica, dando lugar a emulsiones inestables.

En la figura 1-4 se muestra un esquema de cómo se adsorben las partículas parcialmente hidrófilas y parcialmente hidrófobas en la interfase agua-aceite.

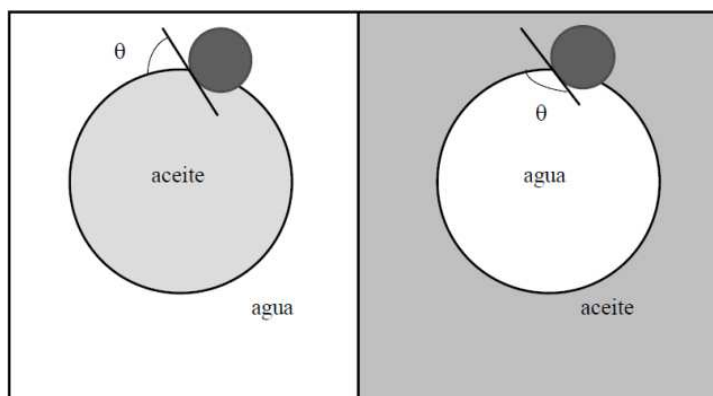


Figura 1-4: z Esquema del ángulo de contacto

1.2.3.- Sílice hidrofóbica

La sílice pirogénica (“fumed silica”) es un dióxido de silicio amorfo finamente dividido producido por hidrólisis a alta temperatura de tetracloruro de silicio en una llama oxígeno-hidrógeno. En general, el comportamiento de las emulsiones estabilizadas por partículas de sílice hidrófoba, descrito por Binks para sistemas de aceite-agua [9], es el siguiente:

- Interfases polares (ésteres y alcoholes) forman preferencialmente emulsiones w/o.
- Interfases no polares (alcanos) dan lugar a emulsiones o/w.

Si la partícula es mojada preferentemente por el aceite es debido a su carácter lipofílico (hidrofóbico), por lo que el ángulo de contacto será mayor que 90° , dando lugar a una emulsión w/o formada por gotas de agua en la fase orgánica. Este caso es de la sílice usada en el estudio (con grupos hidroxilo).

Por otro lado, la concentración de sílice condiciona fuertemente la transferencia de materia en el seno la emulsión, ya que afecta al tamaño de gota que se relaciona con el área interfacial, influyendo así en el coeficiente volumétrico de transferencia de materia ($KL \cdot a$).

Para una emulsión w/o formada por agua y decalina, similar a la empleada en el estudio, la imagen 1-5 muestra el efecto de la concentración de sílice en el tamaño de las gotas y en la fracción volumétrica de emulsión [10]. Estos datos nos muestran que a partir de una concentración de sílice del 0.4% la fracción volumétrica de emulsión permanece constante, aunque el tamaño de las gotas disminuye conforme aumenta la concentración de sílice.

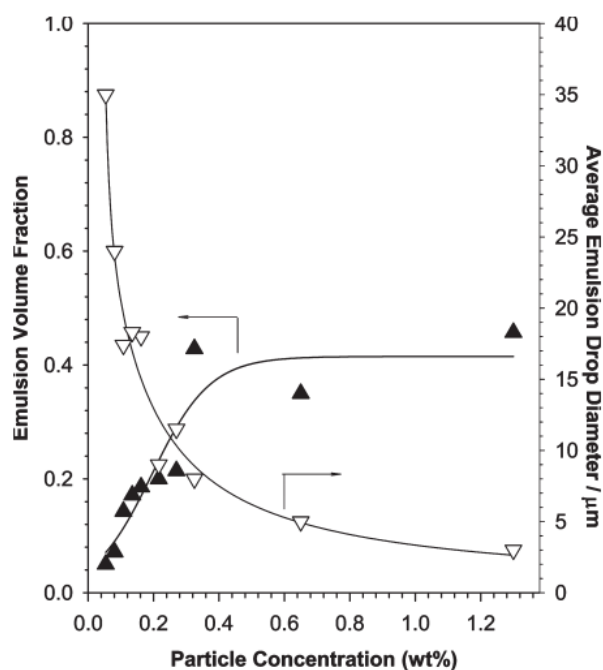


Figura 1-5: Influencia de la cantidad de sílice en la estabilidad de la emulsión

Hay que tener en cuenta que aunque una mayor cantidad de sílice implica gotas de menor diámetro, y por lo tanto mayor área para la transferencia de materia, también implica un mayor gasto en sílice, sobre todo si está impregnada por partículas de un catalizador caro como el paladio o el platino. Debido a esto, hay que llegar a un compromiso entre la cantidad de sílice y el tamaño de gotas que podemos obtener.

1.3.- Reacción test de refinó catalítico de bio-oil

La reacción test que se pretende estudiar es la hidrogenación de la vainillina, un componente común del bio-oil, en una emulsión agua-decalina tipo “pikering”. Esta reacción test es interesante por las siguientes razones:

- La vainillina es un componente común de los líquidos de pirólisis de la lignina.
- Los compuestos que intervienen tienen tres tipos diferentes de grupos funcionales oxigenados (aldehído, éter e hidroxilo) de distinta reactividad.
- Estos compuestos son parcialmente solubles tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa.

Así, el objetivo del estudio es determinar los distintos coeficientes globales de transferencia que controlan la reacción catalizada por transferencia de fase que transforma la vainillina (soluble en la fase acuosa) en 2-metoxifenol (soluble en la fase orgánica).

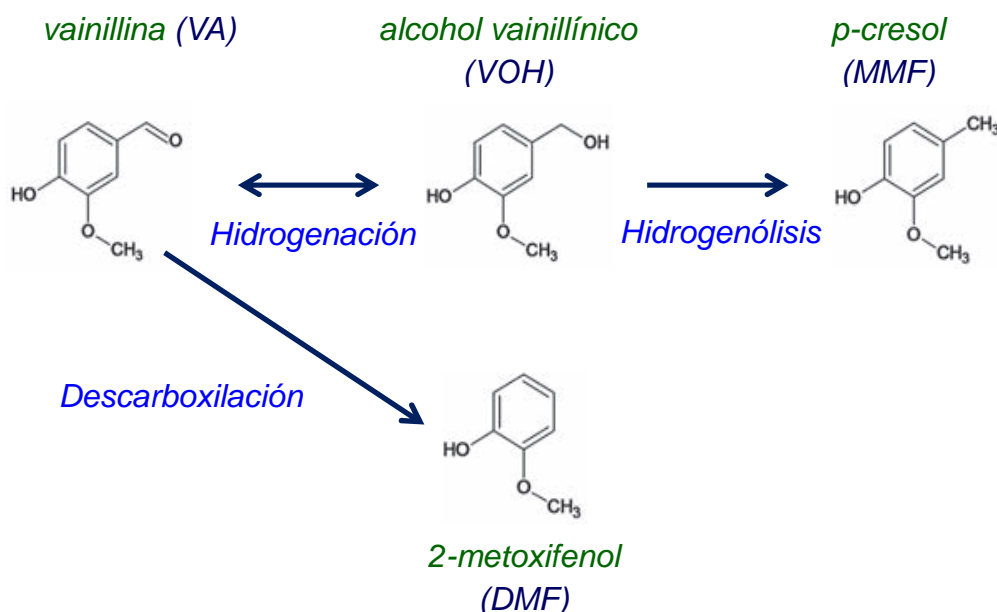


Figura 1-6: Reacción test de catálisis de vainillina

Dependiendo de la temperatura de reacción las reacciones predominantes son la hidrogenación, la hidrogenólisis o la descarboxilación, y dependiendo de las solubilidades relativas los productos permanecen en la fase acuosa o migran a la fase orgánica [7].

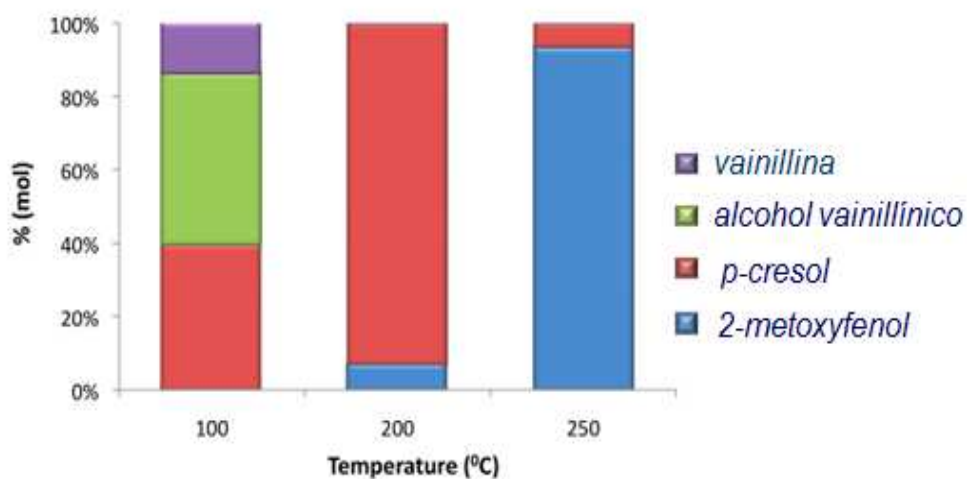


Figura 1-7: Fracción molar de los distintos productos en función de la temperatura

El 2-metoxifenol sólo se forma a altas temperaturas y, puesto que en etapas posteriores del proyecto de investigación no se desarrollarán temperaturas tan elevadas en el reactor semicontínuo de mezcla perfecta, no es necesario estudiar los fenómenos de transferencia de materia para este compuesto ya que nunca estará presente en el sistema.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

2.1.- Calibrado de los equipos

El equipo empleado para analizar la concentración de las distintas sustancias empleadas en los experimentos de transferencia de materia es un cromatógrafo de gases Agilent 6890A. Las características de la técnica analítica empleada se recogen en el anexo 7.1.

Para calibrar el equipo se preparan disoluciones de distinta concentración para la vainillina (VA), el p-cresol (MMF) y el alcohol vainillínico (VOH), tanto en agua (fase acuosa) como en decalina (fase orgánica), y se inyectan en el cromatógrafo para su análisis.

Para las inyecciones en fase acuosa se emplea metanol como disolvente y para las inyecciones en fase orgánica se emplea diclorometano, manteniendo siempre una relación de volumen muestra-disolvente de 2 a 1. Todas las inyecciones se realizan por triplicado y se calcula la media aritmética de los resultados. Esto se cumplirá en todas las inyecciones realizadas, tanto en el calibrado como en el análisis experimental. Las gráficas recogidas en el anexo 7.2 muestran las rectas de calibrado para las tres sustancias estudiadas.

Hay que señalar que la casi nula solubilidad del alcohol vainillínico en la decalina implica que la sensibilidad del método instrumental no es suficiente para detectar tan bajas concentraciones, por lo que en los experimentos de transferencia de materia la concentración de alcohol vainillínico en la fase orgánica se obtendrá por balance de materia con la fase acuosa.

Finalmente, hay que tener en cuenta que la propia decalina actúa como patrón interno en las inyecciones en fase orgánica a diferencia de lo que ocurre en la fase acuosa, donde el metanol es un patrón externo. De esta forma, el error humano de los datos experimentales es menor en la fase orgánica.

2.2.- Medida de transferencia de vainillina

2.2.1.- Transferencia entre fases sin agente emulsionante

El sistema consta de dos fases líquidas inmiscibles, una acuosa y otra orgánica, que con agitación moderada (<500 rpm) no llegan a mezclarse, formando un vórtice en la interfase. Con agitación vigorosa la fase orgánica se mezcla con la fase acuosa formando una dispersión de gotas de decalina (fase orgánica) en la fase acuosa (disolución de vainillina en agua), pero sin llegar a formar emulsión.

2.2.1.1.- *Influencia de la velocidad de agitación*

Los experimentos se llevan a cabo poniendo en contacto 5 ml de una disolución de vainillina en agua de concentración 0.01 M con 5 ml de decalina (proporción 1:1) en un vial de 20 mL. A continuación se añade un agitador magnético y se mantiene en agitación a unas revoluciones determinadas durante distintos tiempos de contacto.

Una vez cumplido el tiempo elegido se separan las dos fases y se inyectan en el cromatógrafo de gases para determinar la evolución de la concentración de vainillina con el tiempo. Los resultados obtenidos para las distintas velocidades de agitación en cada una de las fases se muestran en la figuras 2-1 y 2-2.

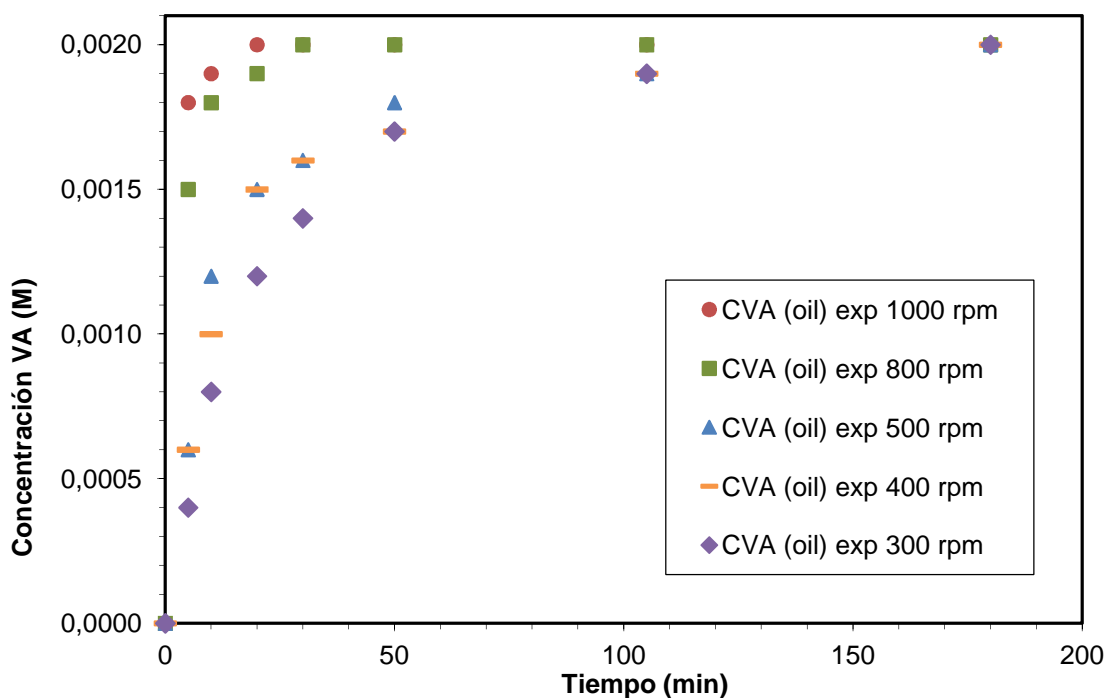


Figura 2-1: Influencia de la velocidad de agitación en la transferencia de vainillina en la fase orgánica

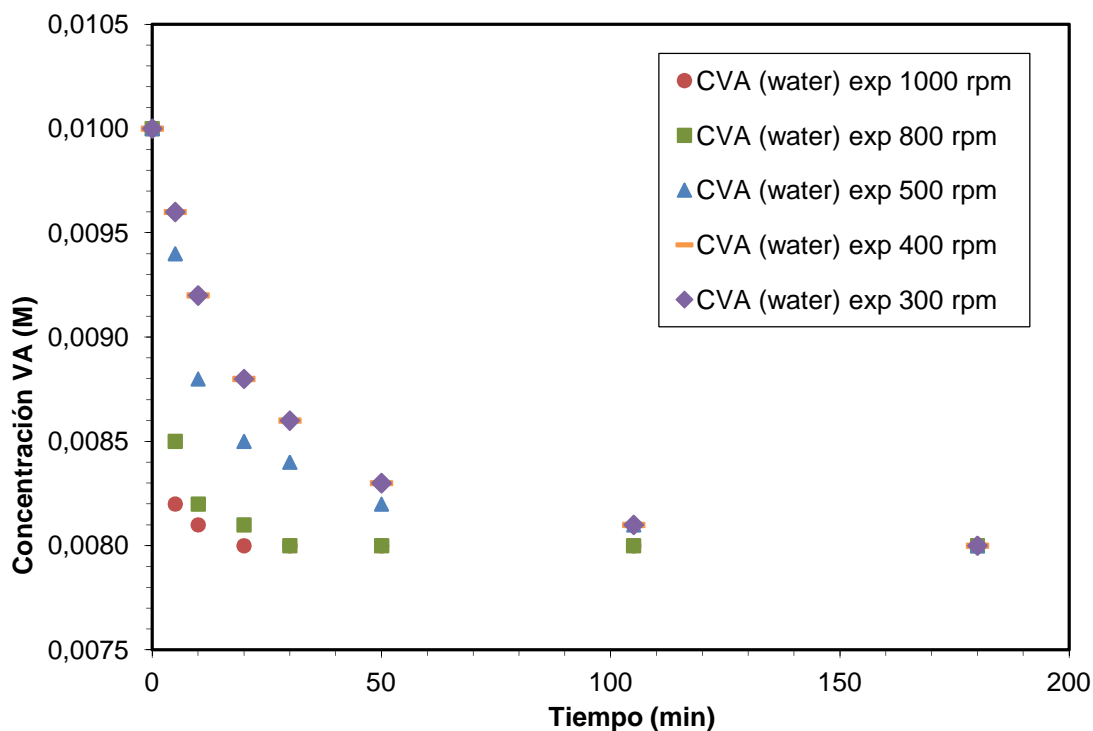


Figura 2-2: Influencia de la velocidad de agitación en la transferencia de vainillina en la fase acuosa

2.2.1.2.- Influencia de la temperatura

Los experimentos a realizar son análogos a los realizados para estudiar la influencia de la velocidad de agitación en el apartado 2.2.1.1, pero ahora se mantiene fija la velocidad de agitación a 300 rpm y se varía la temperatura.

De esta forma, se ponen en contacto 5 ml de una disolución de vainillina en agua de concentración 0.01 M con 5 ml de decalina (proporción 1:1) en un vial de 20 mL. A continuación se añade un agitador magnético y se mantiene en agitación a 300 rpm durante distintos tiempos de contacto. Una vez cumplido el tiempo de contacto seleccionado se separan las dos fases y se inyectan en el cromatógrafo de gases para su análisis.

Las temperaturas estudiadas son 25, 40 y 60°C, y se consiguen mantener mediante un baño de polietilenglicol controlado mediante un termopar. Todas las disoluciones iniciales se encuentran a la temperatura de trabajo mediante un baño de polietilenglicol idéntico al anterior. Los resultados obtenidos para las distintas temperaturas, a 300 rpm, se muestran en las figuras 2-3 y 2-4.

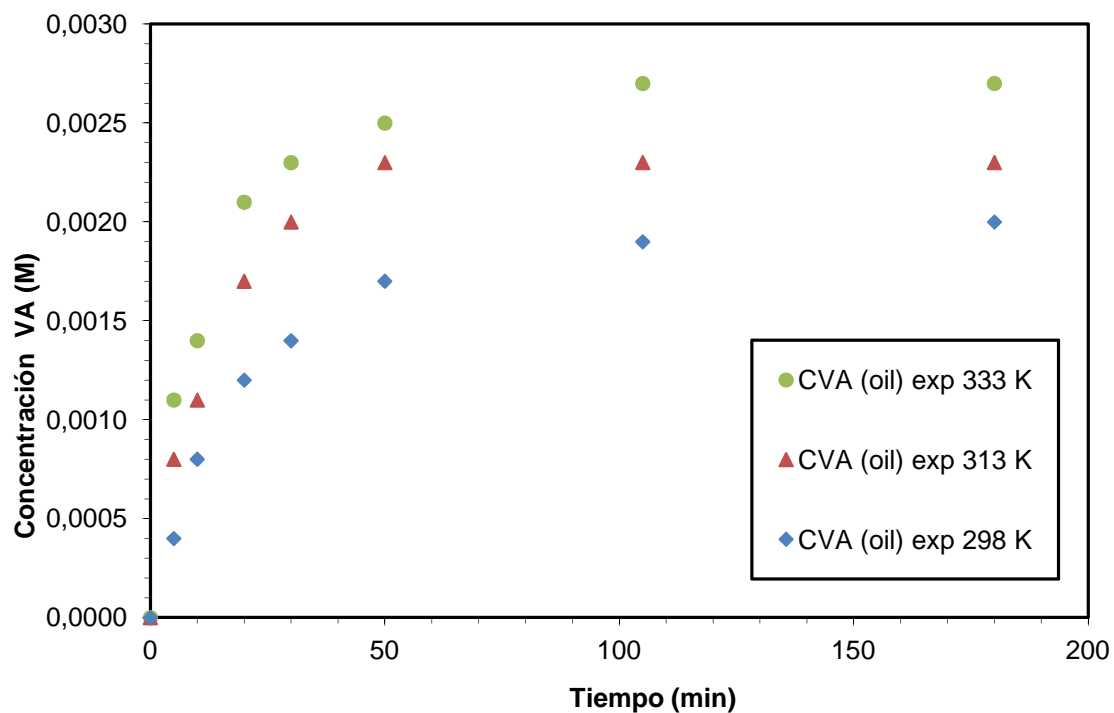


Figura 2-3: Influencia de la temperatura en la transferencia de vainillina en la fase orgánica

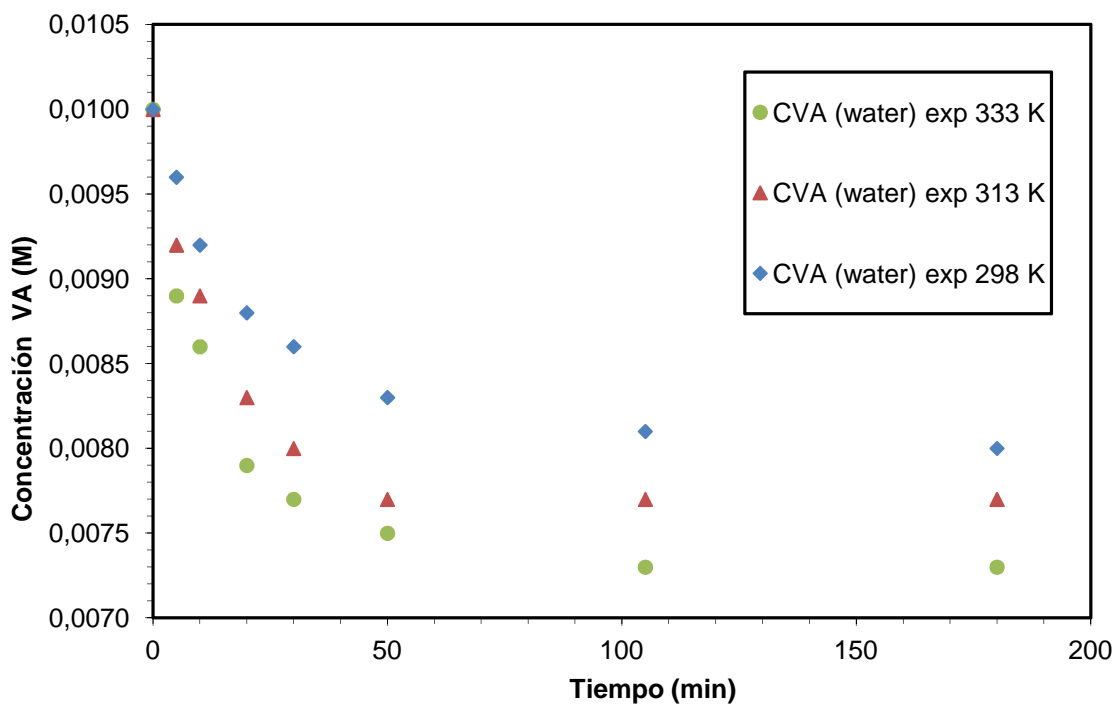


Figura 2-4: Influencia de la temperatura en la transferencia de vainillina en la fase acuosa

2.2.2.- Transferencia entre fases en emulsión estable

Los experimentos se llevan a cabo poniendo en contacto 5 ml de agua con 5 ml de decalina (proporción 1:1) en un vial de 20 mL, al que previamente se le han añadido 20 mg de Aerosil R972. La cantidad de sílice necesaria para estabilizar la emulsión se estima teniendo en cuenta que, como se detalló en el apartado 1.2.3, hay que llegar a un compromiso entre el tamaño de las gotas y el coste económico del estabilizante. Así, una concentración de sílice del 0,4% en peso en fase acuosa (20 mg de sílice en 5 mL de agua) nos proporciona un tamaño de gota adecuado sin necesidad de emplear una cantidad elevada de estabilizante.

Para formar la emulsión se introduce el vial en un sonicador durante 4 minutos a una amplitud del 20% sin pulsos. Una vez la emulsión está formada se deja durante 24 horas en reposo para que se estabilice. La figura 2-5 muestra el aspecto del vial antes de realizar la sonicación y una vez formada la emulsión.

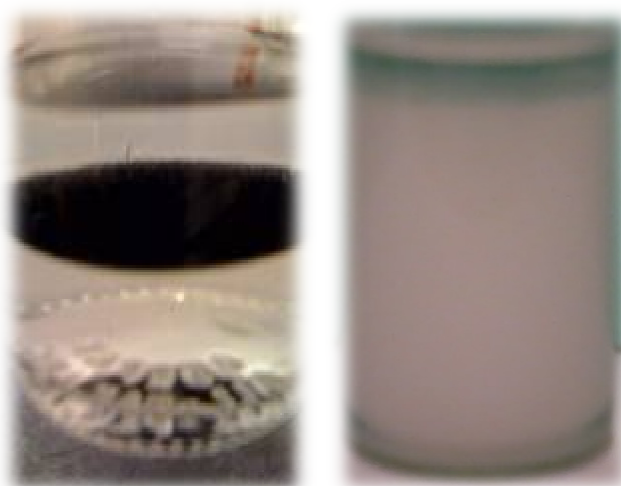


Figura 2-5: Sistema antes y después de la sonicación

Se puede observar como antes de la sonicación la fase acuosa y la fase orgánica no están mezcladas, sin embargo, después de la sonicación coexisten tres fases: la decalina o aceite libre en la parte superior, el agua libre en la parte inferior y la propia emulsión formada por gotas de agua suspendidas en decalina. Luego, se tendrán que analizar cuatro fracciones del sistema: aceite libre, agua libre, agua de la emulsión y aceite de la emulsión.

Una vez la emulsión es estable se inyectan 2 mL de vainillina en agua 0.037 M al vial. Estos 2 mL de disolución de vainillina van a parar a la parte inferior de la emulsión por diferencia de densidades, aumentando el volumen del agua libre y siendo la única fase que a tiempo cero contiene vainillina.

Posteriormente se introduce un agitador magnético y se mantiene en agitación a 100 rpm durante distintos tiempos de contacto. A continuación se separan las distintas fases que coexisten en el vial (agua libre, aceite libre y la propia emulsión) con la ayuda de una jeringuilla. Acto seguido se rompe la emulsión por filtrado y se separan el agua y la decalina. Finalmente, se vuelven a filtrar cada una de las cuatro fracciones para eliminar los posibles restos de sílice y se introducen en el cromatógrafo de gases para su análisis.

Los resultados obtenidos para la vainillina en el aceite de la emulsión se muestran en la gráfica 2-6.

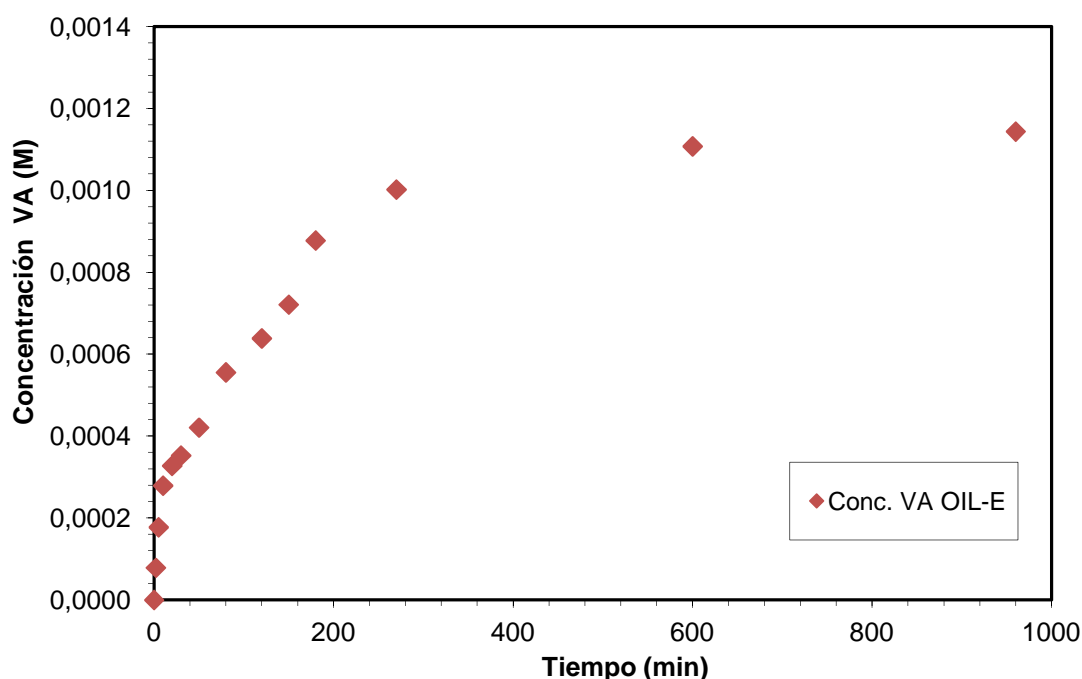


Figura 2-6: Concentración de vainillina en el aceite de la emulsión

La evolución de la concentración de vainillina en las gotas de agua de la emulsión y en el agua libre se muestra en la gráfica 2-7. De los resultados se desprende que la concentración de vainillina en el agua libre disminuye con el tiempo, ya que se transfiere tanto al agua de la emulsión como al aceite de la emulsión hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Por otro lado, la concentración de vainillina en el aceite libre es cero para todos los tiempos estudiados, por lo que no será necesario su ajuste en etapas posteriores. Esto se debe a que la baja agitación empleada (100 rpm) solamente es apreciable en la interfase agua-emulsión en la parte inferior del vial. Por ello, aunque en un principio la decalina es la fase continua, la vainillina no llega por difusión al aceite libre en la parte superior del vial. Es decir, el vial se comporta como un flujo pistón de forma que, a los tiempos de contacto estudiados, la vainillina no llega a transferirse al aceite libre situado en la parte superior.

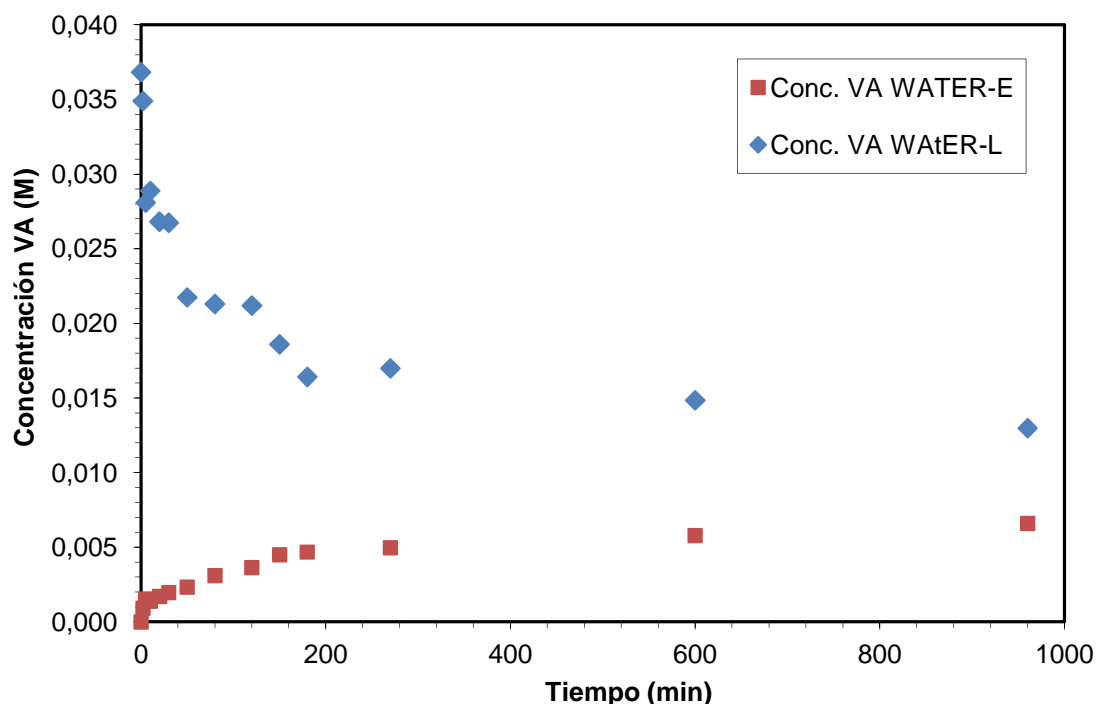


Figura 2-7: Concentración de vainillina en el agua de la emulsión y en el agua libre

2.2.3.- Curva de equilibrio

Los experimentos se llevan a cabo poniendo en contacto 5 ml de una disolución de vainillina en agua con 5 ml de decalina en un vial de 20 mL. Se trabaja a una velocidad de agitación de 1000 rpm durante 16 horas variando las concentraciones iniciales de la disolución de vainillina en agua. La alta velocidad de agitación y el elevado tiempo de contacto implican que se alcanza el equilibrio entre las dos fases, puesto que, como se puede observar en la figura 2-1, para una velocidad de agitación de 1000 rpm 50 minutos son suficientes para alcanzar la saturación de una disolución de concentración inicial de vainillina en agua 0.01 M.

Una vez cumplidas las 16 horas se separan las dos fases y se inyectan en el cromatógrafo de gases para su análisis. Los resultados obtenidos para las distintas concentraciones iniciales de vainillina, así como la recta que se ajusta a los puntos experimentales, se muestran en la figura 2-8.

La curva de equilibrio nos indica que, para las concentraciones de trabajo, nos situamos en la zona lineal de la curva de equilibrio, por lo que se puede aplicar la ley de distribución de Nernst para relacionar las concentraciones entra la fase acuosa y la orgánica mediante el coeficiente de reparto correspondiente.

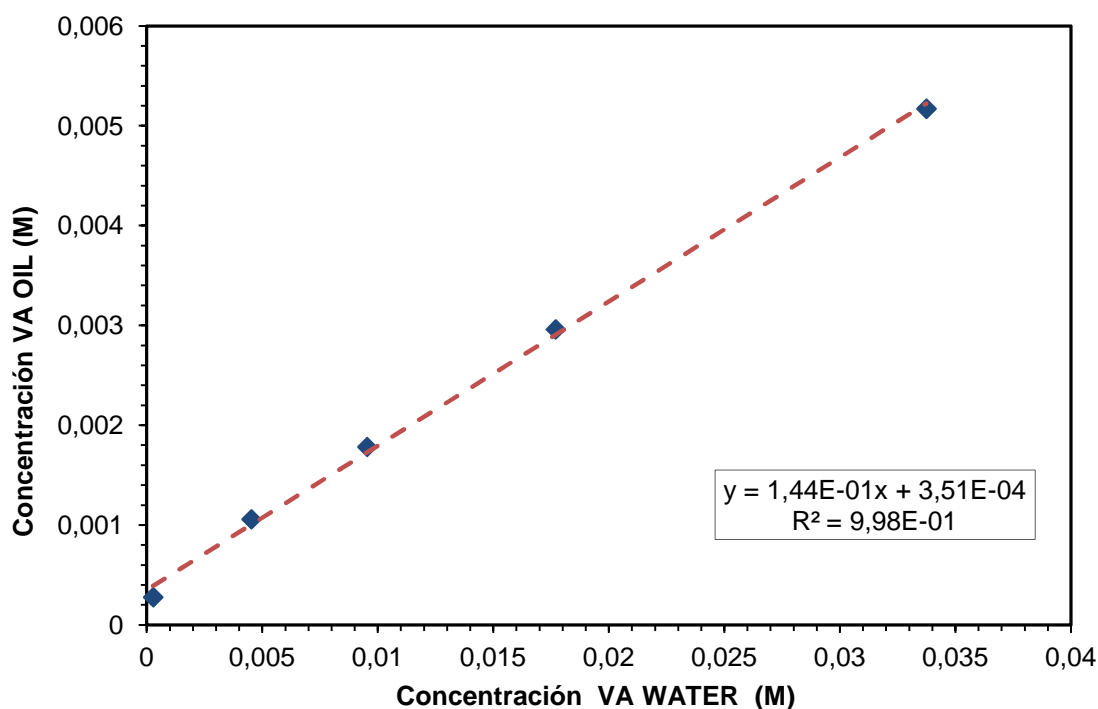


Figura 2-8: Curva de equilibrio de la vainillina

2.3.- Medida de transferencia de p-cresol

2.3.1.- Transferencia entre fases sin agente emulsionante

El sistema experimental es análogo al empleado para la vainillina, cambiando únicamente el sustrato. Así, el sistema consta de dos fases inmiscibles, una orgánica formada por decalina y una acuosa formada por una disolución de p-cresol (MMF) en agua, que se ponen en contacto con una velocidad de agitación determinada.

2.3.1.1.- *Influencia de la velocidad de agitación*

Los experimentos se llevan a cabo poniendo en contacto 5 ml de una disolución de MMF en agua de concentración 0.005 M con 5 ml de decalina en un vial de 20 mL. A continuación se mantiene el vial en agitación a unas revoluciones determinadas durante distintos tiempos de contacto.

Una vez cumplido el tiempo elegido se separan las dos fases y se analizan mediante cromatografía de gases para determinar la concentración de MMF en ambas fases. Los resultados obtenidos para las distintas velocidades de agitación se muestran en las figuras 2-9 y 2-10.

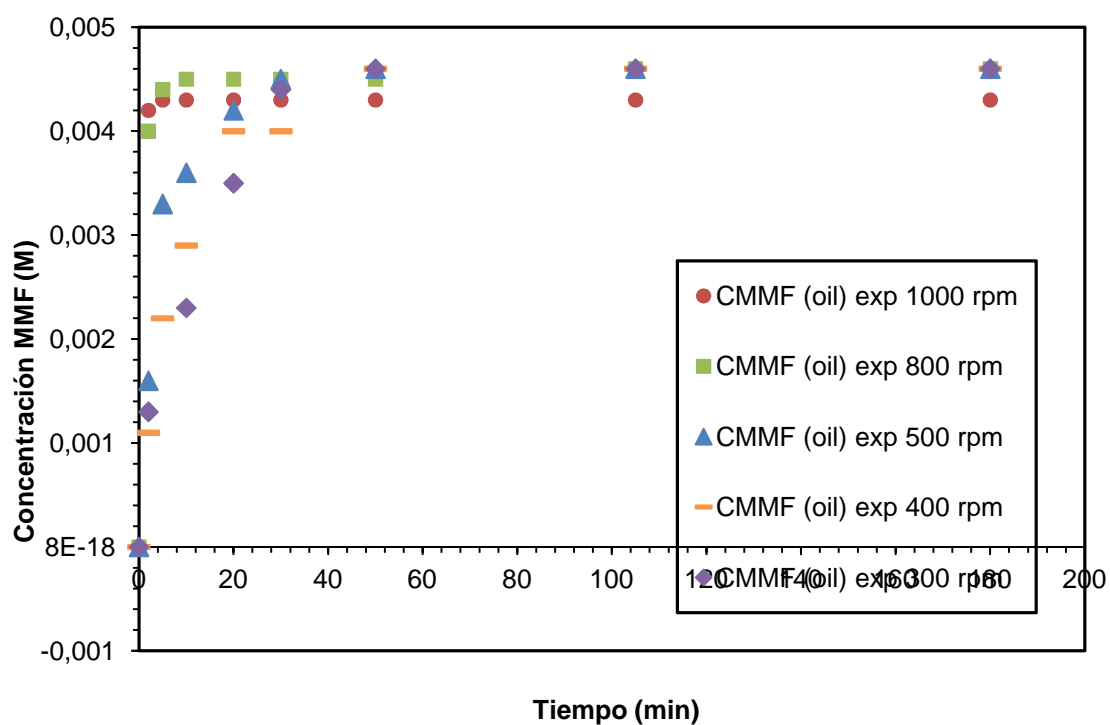


Figura 2-9: Influencia de la velocidad de agitación en la transferencia de MMF en la fase orgánica

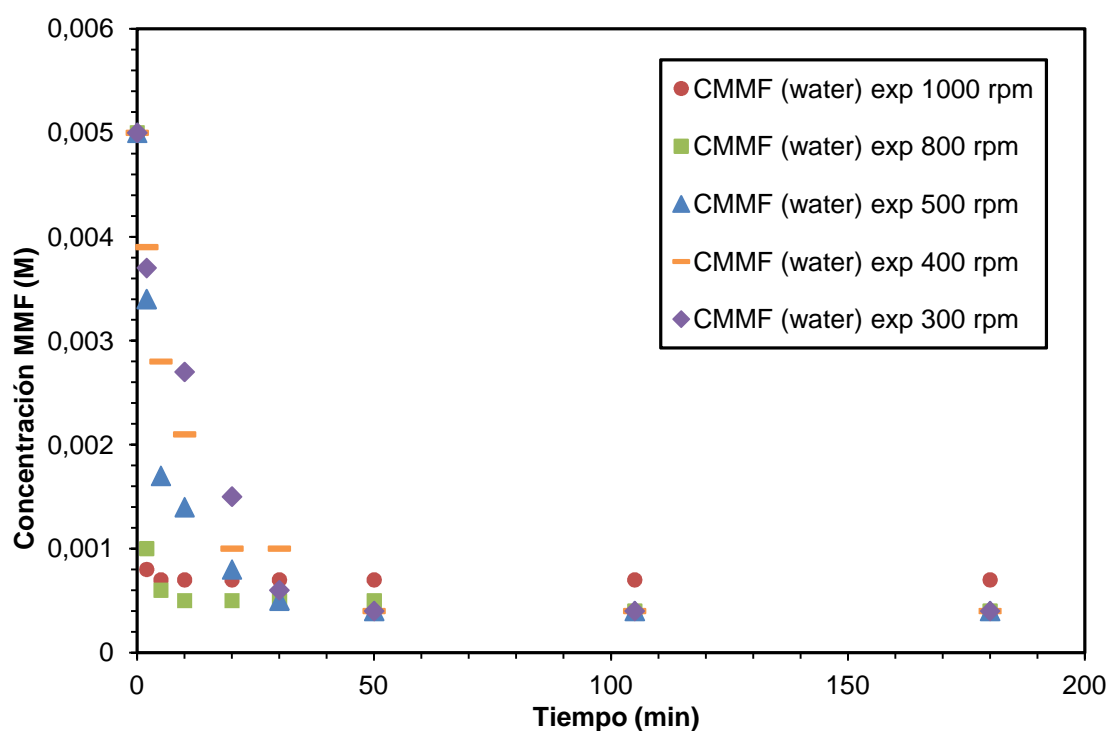


Figura 2-10: Influencia de la velocidad de agitación en la transferencia de MMF en la fase acuosa

2.3.1.2.- Influencia de la temperatura

La forma de operar es análoga a la empleada para determinar la influencia de la temperatura en la transferencia de vainillina en el apartado 2.2.1.2. En primer lugar, se ponen en contacto 5 ml de una disolución de MMF en agua de concentración 0.005 M con 5 ml de decalina en un vial de 20mL.

A continuación se pone el sistema en agitación a 300 rpm durante distintos tiempos de contacto para las distintas temperaturas estudiadas (25, 40 y 60 °C). La temperatura elegida se mantiene mediante un baño de polietilenglicol controlado mediante un termopar. Las disoluciones iniciales se encuentran a la temperatura de trabajo gracias un baño de polietilenglicol idéntico al anterior.

Una vez cumplido el tiempo elegido se separan las dos fases y se analizan mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos para las distintas temperaturas se muestran en las gráficas 2-11 y 2-12.

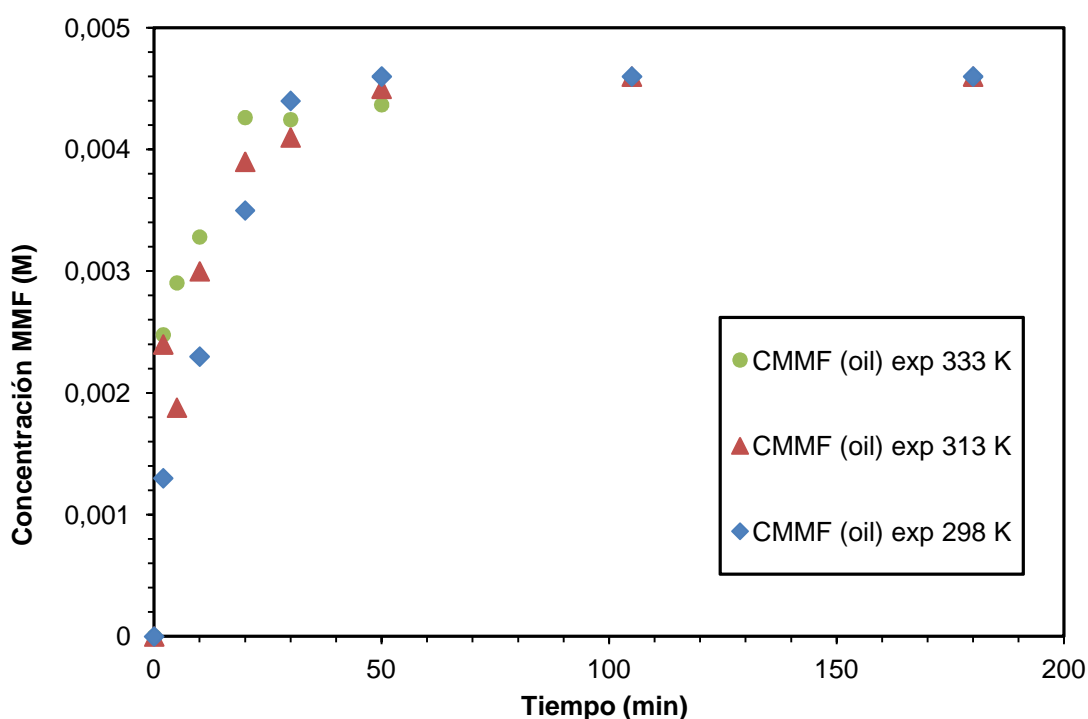


Figura 2-11: Influencia de la temperatura en la transferencia de MMF en la fase orgánica

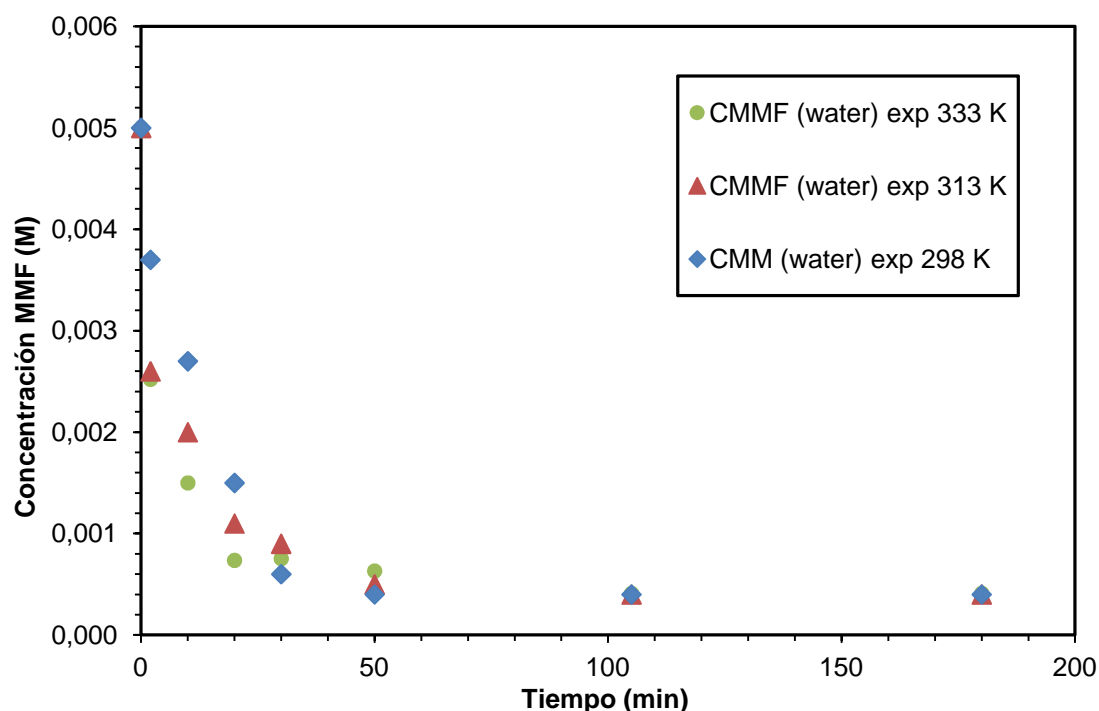


Figura 2-12: Influencia de la temperatura en la transferencia de MMF en la fase acuosa

2.3.2.- Transferencia entre fases en emulsión estable

Como en el caso de la transferencia entre fases sin emulsión, el sistema experimental es análogo al empleado para la vainillina cambiando únicamente el sustrato. Así, la formación de la emulsión sigue las mismas pautas que en el apartado 2.2.2.

Una vez la emulsión es estable se inyectan 2 mL de MMF en agua 0.037 M al sistema. A continuación se introduce un agitador magnético y se mantiene en agitación a 100 rpm durante distintos tiempos de contacto.

Los resultados obtenidos para la concentración de MMF en el aceite de la emulsión se muestran en la figura 2-13, mientras que la evolución de la concentración de MMF en las gotas de agua de la emulsión y en el agua libre se muestra en la figura 2-14. Además, como ocurre con la transferencia de vainillina, la concentración de MMF en el aceite libre es cero para todos los tiempos estudiados.

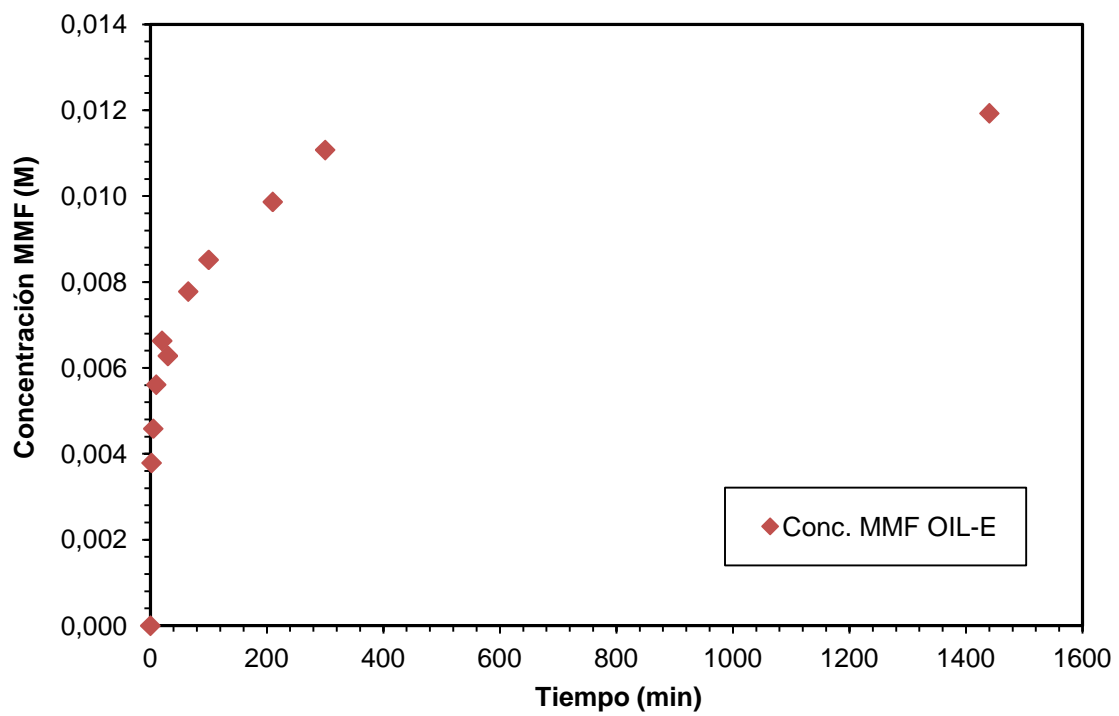


Figura 2-13: Concentración de MMF en el aceite de la emulsión

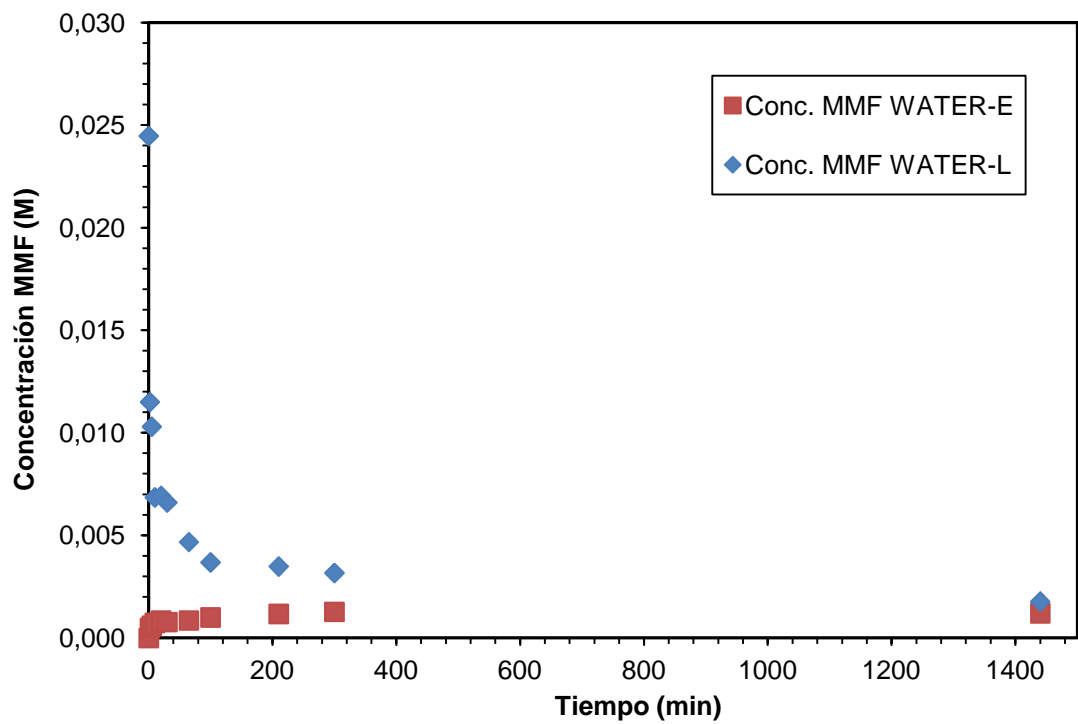


Figura 2-14: Concentración de MMF en el agua de la emulsión y en el agua libre

2.3.3.- Curva de equilibrio

Los experimentos se llevan a cabo de forma análoga a la empleada para la vainillina en el apartado 2.2.3. Las concentraciones iniciales de MMF en agua empleadas son 0.02 M, 0.005 M, 0.003 M, y 0.002 M.

Una vez cumplidas las 16 horas se separan las dos fases y se analizan mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos para las distintas concentraciones iniciales de MMF, así como la recta que se ajusta a los puntos experimentales, se muestran en la figura 2-15.

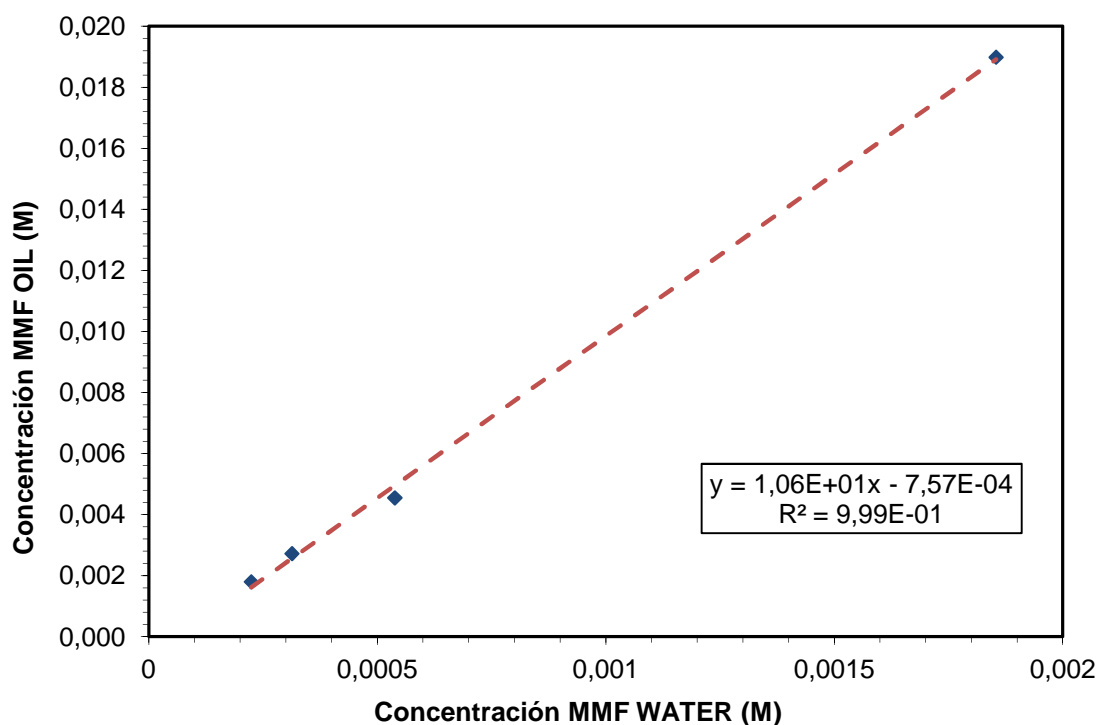


Figura 2-15: Curva de equilibrio del MMF

Como ocurre con la vainillina, nos encontramos en la zona lineal de la curva de equilibrio, por lo que, para las concentraciones de trabajo, la ley de distribución de Nernst también es aplicable a la transferencia de MMF.

2.4.- Medida de transferencia de alcohol vainillínico

El alcohol vainillínico (VOH) es prácticamente insoluble en decalina, por lo que a efectos prácticos se considerará que no existe transferencia de materia desde la fase acuosa a la fase orgánica. Para corroborar esta afirmación se realizó un experimento de transferencia de materia, como los realizados en el apartado 2.2.1.1 para la vainillina, a una velocidad de agitación de 1000 rpm y partiendo de una disolución de VOH en agua 0.01 M.

Los resultados muestran que la concentración en la fase acuosa se mantiene constante para todos los tiempos de contacto, mientras que la concentración en la fase orgánica es nula. De esta forma, se considerará que no existe transferencia de materia apreciable en el sistema agua-decalina para el alcohol vainillínico.

3.- MODELADO DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA: CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA

3.1 Desarrollo de modelos cinéticos de transferencia

El objetivo de estos modelos es estimar los valores de los coeficientes de transferencia de materia, así como obtener una ecuación que prediga la evolución de la concentración de las distintas sustancias, tanto en los experimentos de transferencia sencilla (i.e. sin formación de emulsión) como en los casos de transferencia en presencia de emulsión estable.

3.1.1.- Transferencia entre fases sin agente emulsionante

El balance de materia en estado no estacionario permite desarrollar las ecuaciones que rigen el modelo para un soluto A que se transfiere desde una fase acuosa (w) a una orgánica (o):

$$\frac{dC_A^w}{dt} = -(KL_A^w a) \cdot (C_A^w - C_A^{w,*}) \quad [3-1]$$

$$\frac{dC_A^o}{dt} = (KL_A^o a) \cdot (C_A^{o,*} - C_A^o) \quad [3-2]$$

Estas dos ecuaciones son similares a la ecuación [1-1], siendo $KL_A^w a$ el coeficiente volumétrico de transferencia en la fase acuosa y $KL_A^o a$ su homólogo en la fase orgánica. Si definimos H_A como el coeficiente de reparto de la sustancia A y aplicamos la ley de distribución de Nernst (apartado 1.1.2), se cumple que:

$$C_A^{w,*} = H_A \cdot C_A^o \quad [3-3]$$

$$C_A^{o,*} = \frac{1}{H_A} \cdot C_A^w \quad [3-4]$$

$$KL_A^o a = H_A \cdot KL_A^w a \quad [3-5]$$

Aplicando un balance de materia global al compuesto A se deduce que:

$$C_{TA}^o = \frac{N_{TA}}{V^o} \quad [3-6]$$

$$C_{TA}^w = \frac{N_{TA}}{V^w} \quad [3-7]$$

$$N_{TA} = V^o \cdot C_A^o + V^w \cdot C_A^w \Rightarrow C_A^o = \frac{N_{TA} - V^w \cdot C_A^w}{V^o} = C_{TA}^o - \alpha \cdot C_A^w \quad [3-8]$$

$$C_A^w = C_{TA}^w - \beta \cdot C_A^o \quad [3-9]$$

$$\alpha = \frac{V^w}{V^o} = cte \quad [3-10]$$

$$\beta = \frac{V^o}{V^w} = \frac{1}{\alpha} \quad [3-11]$$

Siendo V^o y V^w los volúmenes de la fase orgánica y acuosa respectivamente. N_{TA} representa los moles totales de la sustancia A, mientras que C_{TA}^o y C_{TA}^w son las concentraciones de A en la fase orgánica y acuosa si todo el soluto estuviera disuelto en ellas. Sustituimos en la ecuación inicial para la fase orgánica (ecuación [3-2]):

$$\frac{dC_A^o}{dt} = (KL_A^o a) \cdot \left(\frac{C_A^w}{H_A} - C_A^o \right) \quad [3-12]$$

$$\frac{dC_A^o}{dt} = (KL_A^o a) \cdot \left(\frac{C_{TA}^w - \beta \cdot C_A^o}{H_A} - C_A^o \right) = (KL_A^o a) \cdot \left(\frac{C_{TA}^w}{H_A} - \left(1 + \frac{\beta}{H_A} \right) \cdot C_A^o \right) \quad [3-13]$$

$$\frac{dC_A^o}{dt} = (KL_A^o a) \cdot (A - B \cdot C_A^o) \quad [3-14]$$

Donde:

$$A = \frac{C_{TA}^w}{H_A} \quad [3-15]$$

$$B = \frac{\beta + H_A}{H_A} \quad [3-16]$$

Integrando entre la concentración inicial, $C_{A,0}^o$ y C_A^o :

$$\int_{C_{A,0}^o}^{C_A^o} \frac{dC_A^o}{A - B \cdot C_A^o} = \int_0^t (KL_A^o a) \cdot dt \Rightarrow -\frac{1}{B} \ln \left(\frac{A - B \cdot C_A^o}{A - B \cdot C_{A,0}^o} \right) = (KL_A^o a) \cdot t \quad [3-17]$$

$$C_A^o = \frac{A}{B} - \left(\frac{A}{B} - C_{A,0}^o \right) \cdot \exp \left(-(KL_A^o a) \cdot B \cdot t \right) \quad [3-18]$$

Así, la ecuación global es:

$$C_A^o = \frac{C_{TA}^w}{\beta + H_A} - \left(\frac{C_{TA}^w}{\beta + H_A} - C_{A,0}^o \right) \cdot \exp \left(- \left(KL_A^o a \right) \cdot \frac{\beta + H_A}{H_A} \cdot t \right) \quad [3-19]$$

Si $C_{A,0}^o = 0$ la ecuación anterior se simplifica, siendo:

$$C_A^o = \frac{C_{TA}^w}{\beta + H_A} \cdot \left(1 - \exp \left(- \left(KL_A^o a \right) \cdot \frac{\beta + H_A}{H_A} \cdot t \right) \right) \quad [3-20]$$

Estas ecuaciones predicen la evolución de C_A^o y a partir de ellas se pueden calcular H_A y $KL_A^o a$.

Hay que tener en cuenta que como los coeficientes volumétricos en la fase acuosa y en la fase orgánica están relacionados mediante el coeficiente de reparto sólo es necesario realizar el ajuste de una de las fases. De esta forma, se calculan los coeficientes volumétricos únicamente para la fase orgánica ya que, como se explica en el apartado 2.1, los datos referidos a la fase orgánica contienen un menor error experimental.

3.1.2.- Transferencia entre fases en emulsión estable

La complejidad de los fenómenos que tienen lugar durante la transferencia de materia dentro de emulsión no permite desarrollar un modelo teórico que represente de forma adecuada la evolución de la concentración en las distintas fases. Así, se realizará un ajuste experimental de los datos, suponiendo a priori que la concentración sigue una evolución potencial o exponencial. De esta forma, los coeficientes calculados no tendrán significado físico como ocurre con los coeficientes volumétricos de transferencia del apartado 3.1.1, sin embargo, permitirán medir la importancia relativa de la emulsión en la transferencia de materia.

Como se describe en el apartado 2.2.2, existen tres fases una vez formada la emulsión: el aceite libre en la parte superior, el agua libre en la parte inferior, y la propia emulsión formada por gotas de agua en aceite. Hay que destacar que los resultados vistos en los apartados 2.2.2 y 2.3.2 indican que no existe transferencia hacia la fase aceite libre en la parte superior, por lo que no se considerará su modelado. Así, existe una transferencia desde el agua libre en la parte inferior hasta el agua y el aceite que forman la emulsión, siendo en nuestro caso una emulsión “water in oil”.

3.1.2.1.- Modelo potencial

En este caso se asume que las ecuaciones que rigen el modelo para una sustancia A que se transfiere desde la fase libre (L) hasta la emulsión (E) son de tipo potencial:

$$\frac{dC_A^L}{dt} = -(K_A^L) \cdot (C_A^L - C_A^{L,f})^n \quad [3-21]$$

$$\frac{dC_A^E}{dt} = (K_A^E) \cdot (C_A^{E,f} - C_A^E)^n \quad [3-22]$$

Donde el superíndice E representa el agua o bien el aceite que forman la emulsión “water in oil”, y n es el orden de la función potencial. Integrando las ecuaciones anteriores para el caso $n = 1$:

$$\int_{C_A^{L,0}}^{C_A^L} \frac{dC_A^L}{(C_A^L - C_A^{L,f})} = \int_0^t -(K_A^L) \cdot dt \Rightarrow \ln \frac{(C_A^L - C_A^{L,f})}{(C_A^{L,0} - C_A^{L,f})} = -(K_A^L) \cdot t \quad [3-23]$$

$$\int_{C_A^{E,0}}^{C_A^E} \frac{dC_A^E}{(C_A^{E,f} - C_A^E)} = \int_0^t (K_A^E) \cdot dt \Rightarrow \ln \frac{(C_A^{E,f} - C_A^E)}{(C_A^{E,f} - C_A^{E,0})} = -(K_A^E) \cdot t \quad [3-24]$$

Las ecuaciones finales dan:

$$C_A^L = C_A^{L,f} + (C_A^{L,0} - C_A^{L,f}) \cdot \exp(-K_A^L \cdot t) \quad [3-25]$$

$$C_A^E = C_A^{E,f} - (C_A^{E,f} - C_A^{E,0}) \cdot \exp(-K_A^E \cdot t) \quad [3-26]$$

Ahora, integrando para el caso $n \neq 1$:

$$\int_{C_A^{L,0}}^{C_A^L} \frac{dC_A^L}{(C_A^L - C_A^{L,f})^n} = \int_0^t -(K_A^L) \cdot dt \quad [3-27]$$

$$(C_A^L - C_A^{L,f})^{1-n} = (C_A^{L,0} - C_A^{L,f})^{1-n} + (n-1) \cdot (K_A^L) \cdot t \quad [3-28]$$

$$\int_{C_A^{E,0}}^{C_A^E} \frac{dC_A^E}{(C_A^{E,f} - C_A^E)^n} = \int_0^t (K_A^E) \cdot dt \quad [3-29]$$

$$(C_A^{E,f} - C_A^E)^{1-n} = (C_A^{E,f} - C_A^{E,0})^{1-n} + (n-1) \cdot (K_A^E) \cdot t \quad [3-30]$$

Las ecuaciones finales dan:

$$C_A^L = C_A^{L,f} + \frac{(C_A^{L,0} - C_A^{L,f})}{(1 + k_{obs,A}^L \cdot t)^d} \quad [3-31]$$

$$C_A^E = C_A^{E,f} - \frac{(C_A^{E,f} - C_A^{E,0})}{(1 + k_{obs,A}^E \cdot t)^d} \quad [3-32]$$

Siendo:

$$d = \frac{1}{n-1} \quad [3-33]$$

$$k_{obs,A}^L = \frac{(n-1) \cdot K_A^L}{(C_A^{L,0} - C_A^{L,f})^{(1-n)}} \quad [3-34]$$

$$k_{obs,A}^E = \frac{(n-1) \cdot K_A^E}{(C_A^{E,f} - C_A^{E,0})^{(1-n)}} \quad [3-35]$$

Donde los parámetros a ajustar son $n, k_{obs,A}, C_A^0$ y C_A^f .

3.1.2.2.- Modelo exponencial

En este modelo suponemos que la transferencia de materia en la emulsión se puede explicar como una suma de funciones exponenciales. Las ecuaciones que rigen el modelo para una sustancia A que se transfiere desde la fase libre (L) hasta la emulsión (E) son:

$$C_A^L = \sum_{i=1}^n C_i^L \cdot \exp(-k_i^L \cdot t) \quad [3-36]$$

$$C_A^E = \sum_{i=1}^n C_i^E \cdot (1 - \exp(-k_i^E \cdot t)) \quad [3-37]$$

Donde n es el orden del modelo, C_i el parámetro preexponencial de la exponencial i , y k_i la constante observada para la exponencial i .

3.2.- Transferencia de vainillina

3.2.1.- Transferencia entre fases sin agente emulsionante

3.2.1.1.- *Influencia de la velocidad de agitación*

A partir de los datos experimentales correspondientes a la transferencia de vainillina, recogidos en el apartado 2.2.1.1, se realiza el ajuste matemático de la ecuación 3-20, minimizando el error absoluto a través del programa informático Microsoft Excel.

Las curvas obtenidas, así como los datos experimentales, se recogen en la figura 3-1.

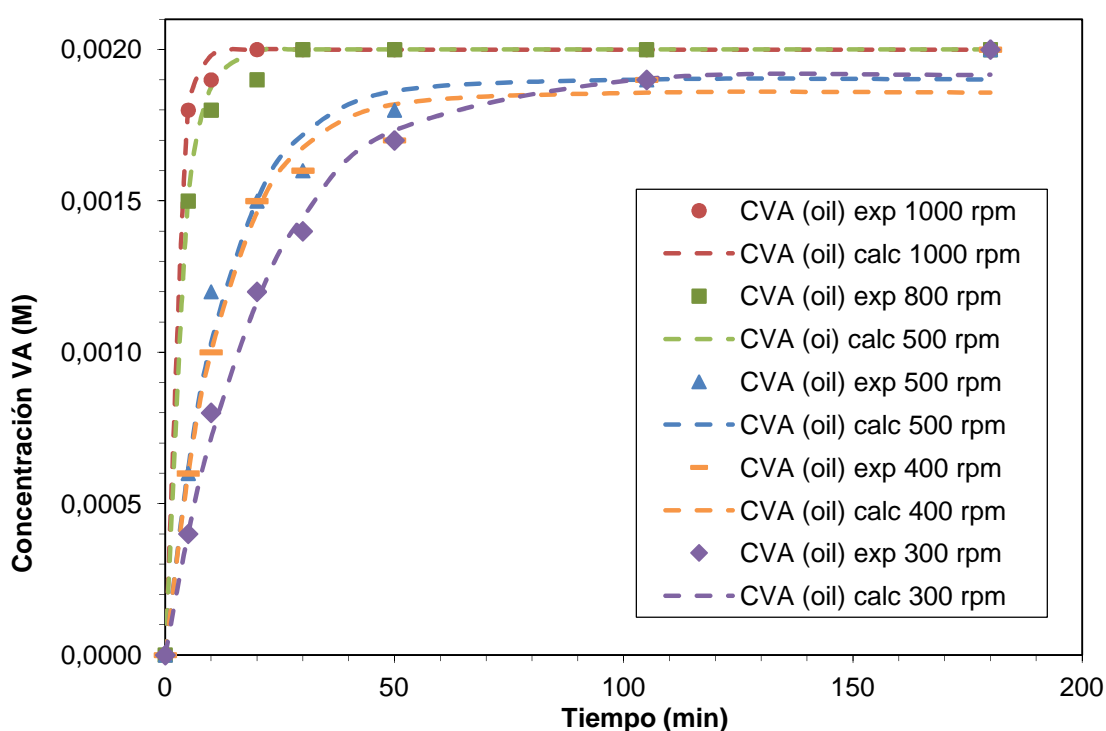


Figura 3-1: Modelado de la transferencia de vainillina. Influencia de la velocidad de agitación

Los valores obtenidos de cada uno de los parámetros ajustados, con su respectivo error estándar, se muestran en la tabla 3-1.

Velocidad agitación (rpm)	$KL_{VA}^0 \cdot a$ (min ⁻¹)	± e.e.	HvA	± e.e.	R2
1000	0,368	0,028	4,00	3,44E-02	0,998
800	0,222	0,016	4,00	5,36E-02	0,996
500	0,063	0,007	4,26	1,58E-01	0,984
400	0,063	0,006	4,38	1,44E-01	0,987
300	0,038	0,002	4,22	1,03E-01	0,995

Tabla 3-1: Parámetros de ajuste de vainillina

La representación de los coeficientes volumétricos de transferencia frente a la velocidad de agitación se muestra en la figura 3-2. Se puede observar cómo el coeficiente volumétrico para la fase orgánica aumenta con la velocidad de agitación, ajustándose con muy buena regresión a una función exponencial.

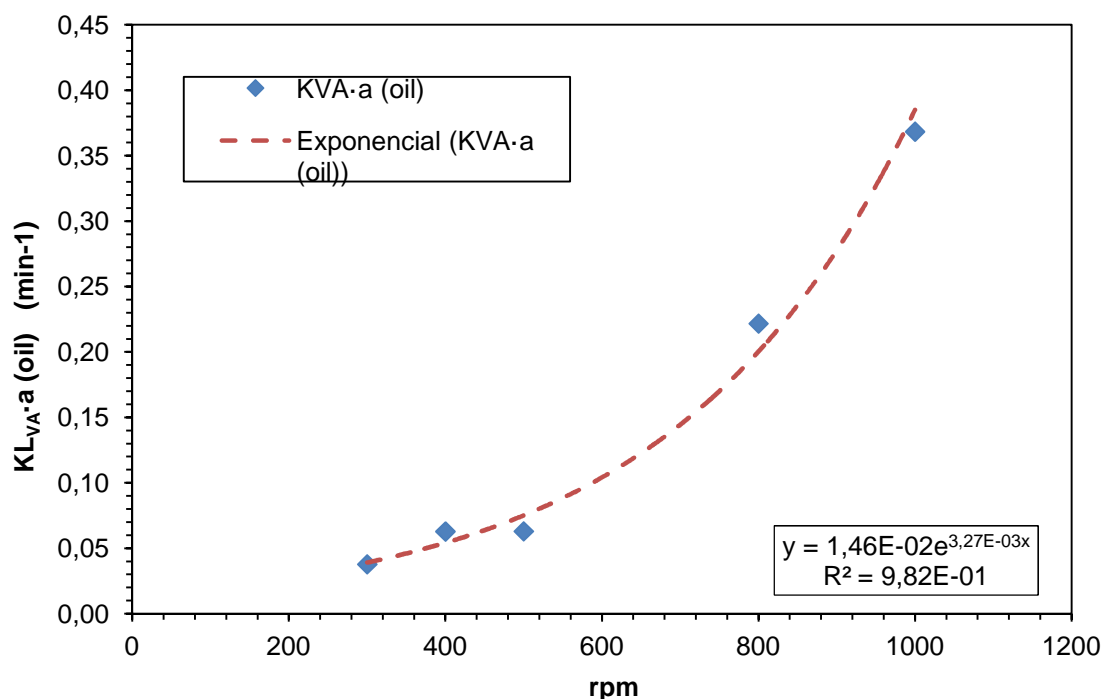


Figura 3-2: Dependencia del coeficiente volumétrico de transferencia de la vainillina con la velocidad de agitación

Es decir, entre el intervalo de velocidades de agitación estudiadas, se puede afirmar que el coeficiente volumétrico de transferencia para la vainillina en la fase orgánica aumenta con la velocidad de agitación siguiendo una tendencia exponencial.

3.2.1.2.- Influencia de la temperatura

A partir de los datos experimentales mostrados en el apartado 2.2.1.2 se realiza un ajuste de la ecuación 3-20 de forma análoga al realizado en el apartado anterior. Los parámetros obtenidos para las distintas temperaturas, a 300 rpm, se detallan en la tabla 3-2.

Temperatura (°C)	$KL_{VA}^0 \cdot a$ (min ⁻¹)	± e.e.	H _{VA}	± e.e.	R ²
25	0,038	0,002	4,22	1,03E-01	0,995
40	0,053	0,004	3,39	8,34E-02	0,994
60	0,059	0,007	2,90	1,20E-01	0,982

Tabla 3-2: Parámetros de ajuste de vainillina a distinta temperatura

La figura 3-3 muestra tanto las funciones ajustadas como los datos experimentales. Asimismo, la figura 3-4 muestra la representación del coeficiente volumétrico de transferencia y del coeficiente de reparto frente a la temperatura.

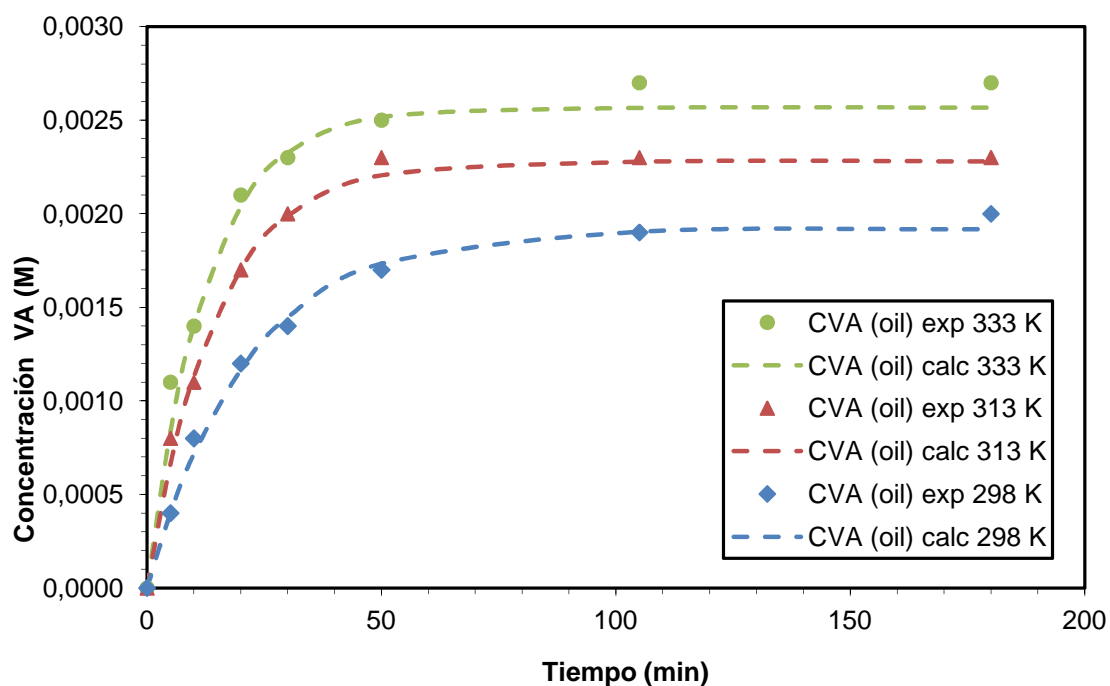


Figura 3-3: Modelado de la transferencia de vainillina. Influencia de la temperatura

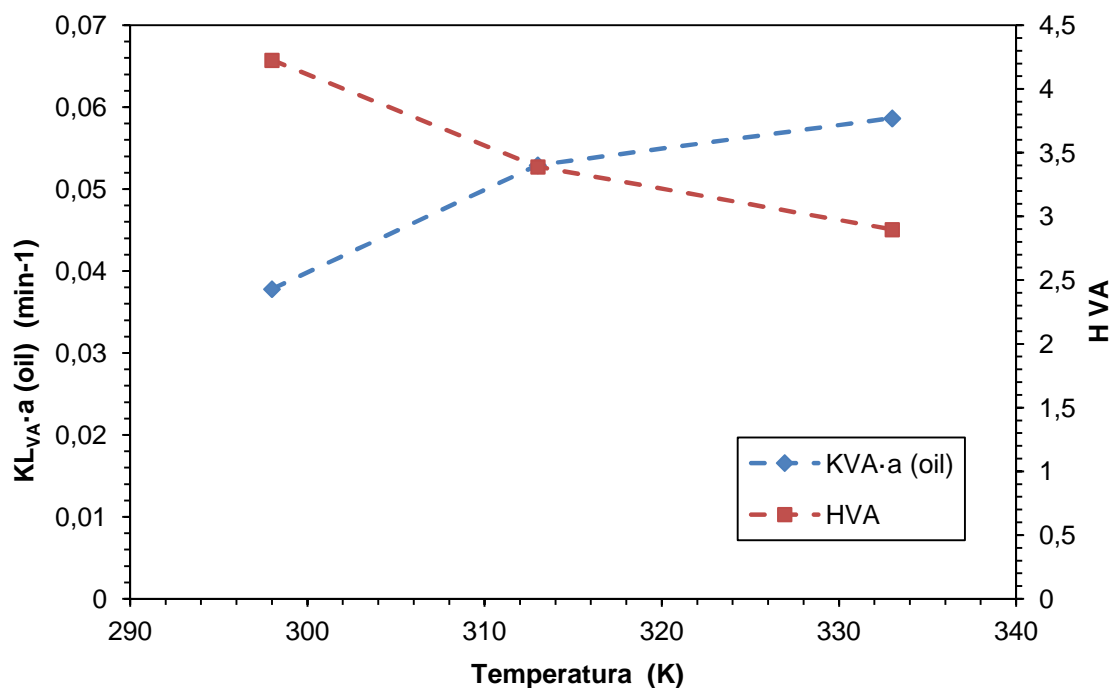


Figura 3-4: Dependencia del coeficiente volumétrico de transferencia de la vainillina con la temperatura

A partir de estos resultados se puede observar que el coeficiente volumétrico de transferencia aumenta con la temperatura. Esto nos indica que la transferencia de materia es más rápida conforme aumenta la temperatura, ya que aumenta la energía cinética de las partículas del sistema y disminuye la viscosidad de la mezcla.

Asimismo, la solubilidad de la vainillina en la fase orgánica también aumenta con la temperatura puesto que el coeficiente de reparto disminuye. Finalmente, también hay que destacar que los valores superiores a la unidad del coeficiente de reparto H_{VA} confirman que la vainillina es más soluble en la fase acuosa que en la orgánica.

3.2.1.3.- Cálculo de la longitud característica

Las constantes obtenidas en los dos apartados anteriores mediante el ajuste matemático de la ecuación 3-20 no representan únicamente el valor del coeficiente global de transferencia, ya que incluyen también el término a que representa el área interfacial.

El área interfacial (a) se define como la superficie de contacto por unidad de volumen. Para simplificar los cálculos se considera que el sistema bifásico en agitación está constituido por una dispersión de gotas esféricas de decalina en agua, sin llegar a formar emulsión. De esta forma, el área interfacial se define como:

$$a = \frac{\pi \left(\frac{L}{2} \right)^2}{\pi \left(\frac{L}{2} \right)^2} = \frac{6}{L} \quad [3-38]$$

Donde L es la longitud característica. Esta longitud se relaciona con la constante global de transferencia (K_L) mediante el número adimensional de Sherwood (Sh):

$$Sh = \frac{K_L \cdot L}{D_{ef}} \quad [3-39]$$

Siendo D_{ef} la difusividad efectiva del soluto en la fase que se considera. La difusividad efectiva se calcula a partir de la difusividad teórica usando la fórmula conocida como ecuación de Wilke y Chang [11]:

$$D_w = \frac{1.173 \cdot 10^{-16} (\phi_w \cdot M_w)^{0.5} T}{\mu \cdot V_{m,VA}^{0.6}} \quad [3-40]$$

El factor ϕ_w es una constante adimensional que depende del medio, M_w es el peso molecular del disolvente, T es la temperatura en Kelvin, μ la viscosidad de la solución, y $V_{m,VA}$ el volumen molar de la vainillina que se calcula por sus grupos constitucionales [12].

Por otro lado, el número de Sherwood se compone de dos términos:

- Un término debido al transporte de materia difusivo (Sh_0), que intenta igualar los potenciales químicos de ambas fases.
- Un término convectivo debido a la transferencia forzada que tiene lugar por la agitación, y que depende del fenómeno de turbulencia representado por el número de Reynolds (Re) y del propio transporte convectivo que viene descrito por el número de Schmidt (Sc).

Según lo expuesto, el número de Sherwood queda expresado como:

$$Sh = \underbrace{Sh_0}_{\substack{\text{difusión} \\ \text{molecular}}} + \underbrace{f(Re, Sc)}_{\substack{\text{convección} \\ \text{forzada}}} \quad [3-41]$$

La expresión exacta ha sido estudiada por diferentes autores en función de las características del sistema, sin que haya una única fórmula que sirva para cualquier sistema y sin que exista una fórmula que se ajuste perfectamente a la realidad de cada caso. En nuestro caso consideraremos válida la ecuación general de Frössling [13] que define el número de Sherwood como:

$$Sh = 2 + 0.55 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{1/3} \quad [3-42]$$

Despejando K_L de la ecuación 3-39:

$$K_L = \frac{D_{ef} \cdot Sh}{L} \quad [3-43]$$

Cuando no existe emulsión y el soluto está disuelto, la difusividad efectiva se puede considerar igual a la calculada por la ecuación 3-40, mientras que Sh se obtiene mediante la ecuación 3-42.

Multiplicando la ecuación 3-39 por el área interfacial:

$$K_L \cdot a = \frac{D_w \cdot Sh}{L} \cdot a = \frac{D_w \cdot Sh}{L} \cdot \frac{6}{L} \quad [3-44]$$

Finalmente, la única variable desconocida es la longitud característica:

$$L = \sqrt{\frac{D_w \cdot Sh}{K_L \cdot a}} \quad [3-45]$$

Así, el procedimiento a seguir consiste en calcular el valor de L a partir de los coeficientes volumétricos de transferencia obtenidos en el apartado 3.2.1.1. A continuación se calcula el área interfacial mediante la ecuación 3-38 y finalmente se despeja el valor del coeficiente global de transferencial, KL_{VA} . Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3-3.

rpm	Sh	$KL_{VA}^0 \cdot a$ (min ⁻¹)	L (m)	a (m ⁻¹)	KL_{VA}^0 (m/s)
1000	1475,00	0,368	0,0041	1462,28	2,52E-04
800	1319,49	0,222	0,0050	1199,61	1,85E-04
500	1043,57	0,063	0,0083	719,07	8,77E-05
400	933,61	0,063	0,0079	759,33	8,28E-05
300	808,79	0,038	0,0095	632,69	5,98E-05

Tabla 3-3: Coeficientes globales de transferencia de vainillina

Se observa que el valor del área interfacial aumenta con la velocidad de agitación siguiendo una tendencia exponencial. Es decir, conforme aumentan las revoluciones por minuto la superficie de transferencia por unidad de volumen se incrementa. Por otro lado, KL_{VA}^0 también aumenta con la velocidad de agitación, por lo que una mayor velocidad de agitación favorece el transporte de materia de vainillina.

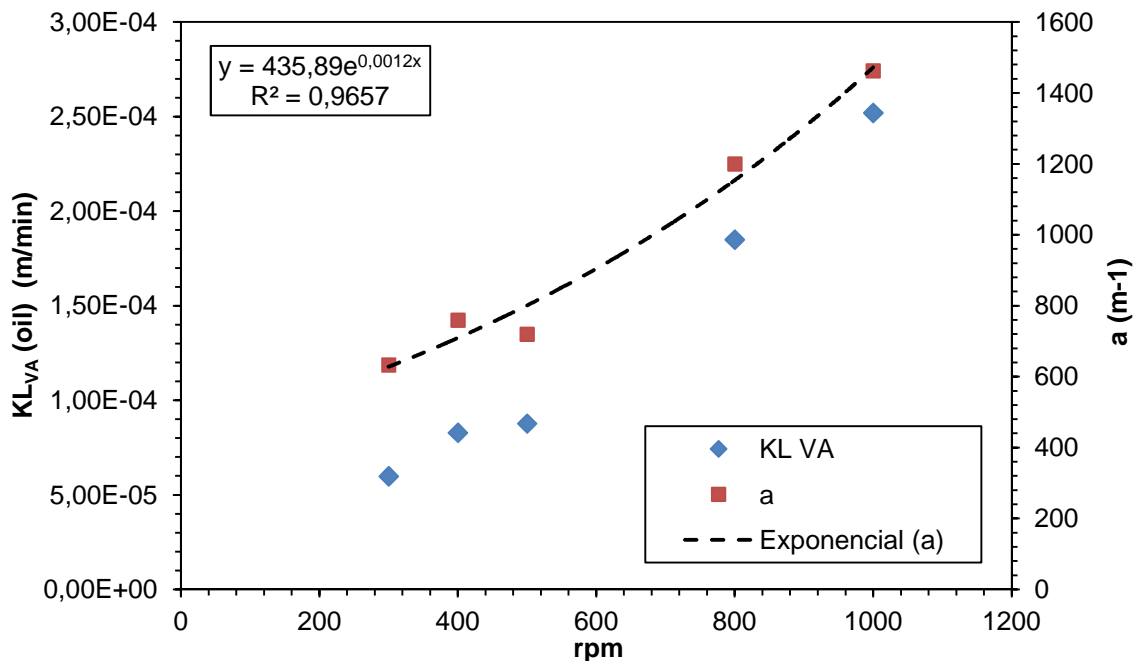


Figura 3-5: Dependencia de los coeficientes globales de transferencia de vainillina con la velocidad de agitación

3.2.2.- Transferencia entre fases en emulsión estable

Como ya se ha explicado anteriormente, la dificultad de los procesos de transferencia de materia que tienen lugar en el seno de la emulsión nos llevan a realizar un ajuste experimental de los datos, suponiendo a priori que la concentración de vainillina sigue una evolución potencial o exponencial. De esta forma, se calcularán los parámetros de ajuste para los dos modelos, potencial y exponencial, y finalmente se elegirá el más óptimo según el criterio de selección de modelos. Los datos experimentales de transferencia entre fases con emulsión para la vainillina están recogidos de forma gráfica en el apartado 2.2.2.

Este procedimiento se repetirá para cada una de las tres fracciones del sistema analizadas (aceite emulsión, agua emulsión y agua libre), teniendo en cuenta que la concentración de vainillina en el aceite libre es cero. Los distintos parámetros obtenidos, así como sus respectivos errores estándar, para cada modelo y fase se muestran en el anexo 7.3.

3.2.2.1.- *Fase aceite emulsión*

En primer lugar se realizará el ajuste siguiendo el modelo potencial desarrollado en el apartado 3.1.2.1. Así, a partir de los datos experimentales de transferencia de vainillina en el aceite de la emulsión se realiza el ajuste matemático de la ecuación 3-32 minimizando el error absoluto. La figura 3-6 muestra el ajuste potencial sobre los datos experimentales.

La ecuación que nos minimiza el error es una potencial de orden dos. Este orden dos se explica porque la vainillina se transfiere al aceite de la emulsión mediante dos mecanismos complementarios: desde el agua libre en la parte inferior y desde las gotas de agua que se encuentran en el seno de la emulsión.

Este fenómeno de orden dos se mantendrá en todos los modelos cuando ajustemos datos procedentes de experimentos de transferencia en presencia de emulsión, ya que siempre la fase estudiada estará en contacto con otras dos fases que intervendrán en la transferencia de materia.

A continuación se realiza el ajuste de los mismos datos mediante el modelo exponencial. De esta forma, se realizará el ajuste de la ecuación 3-37 con $n=2$ para mantener el orden del sistema y poder comparar los modelos. La figura 3-7 muestra el ajuste exponencial sobre los datos experimentales.

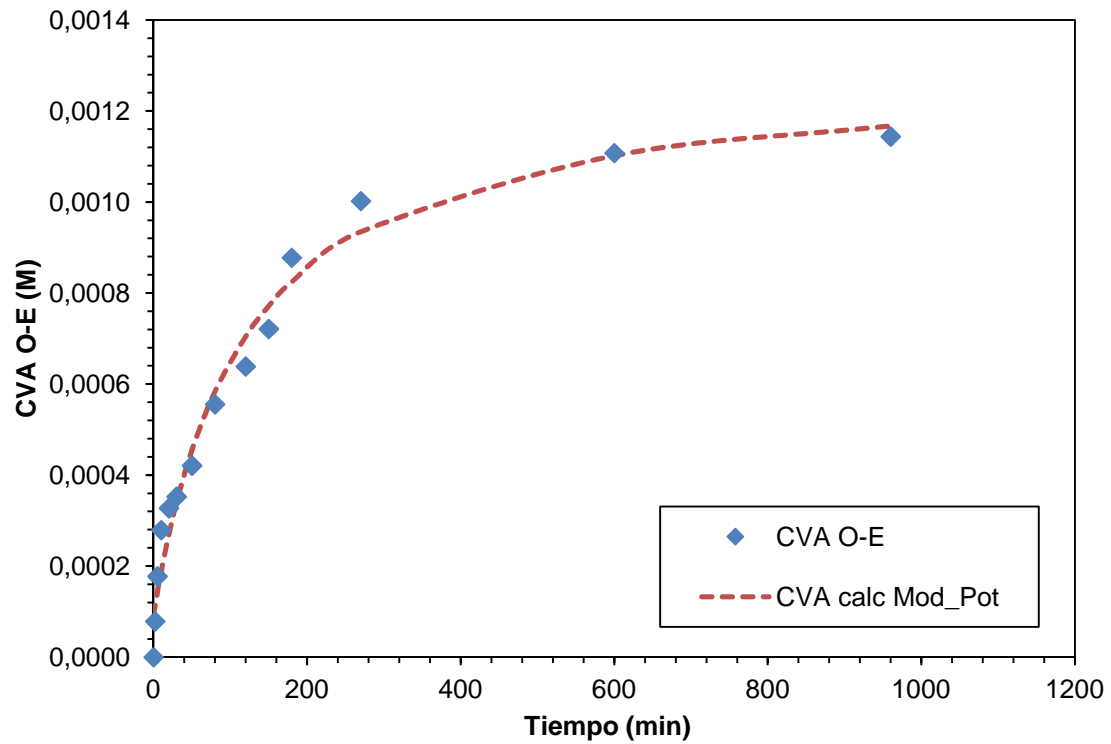


Figura 3-6: Modelo potencial de transferencia de vainillina en el aceite de la emulsión

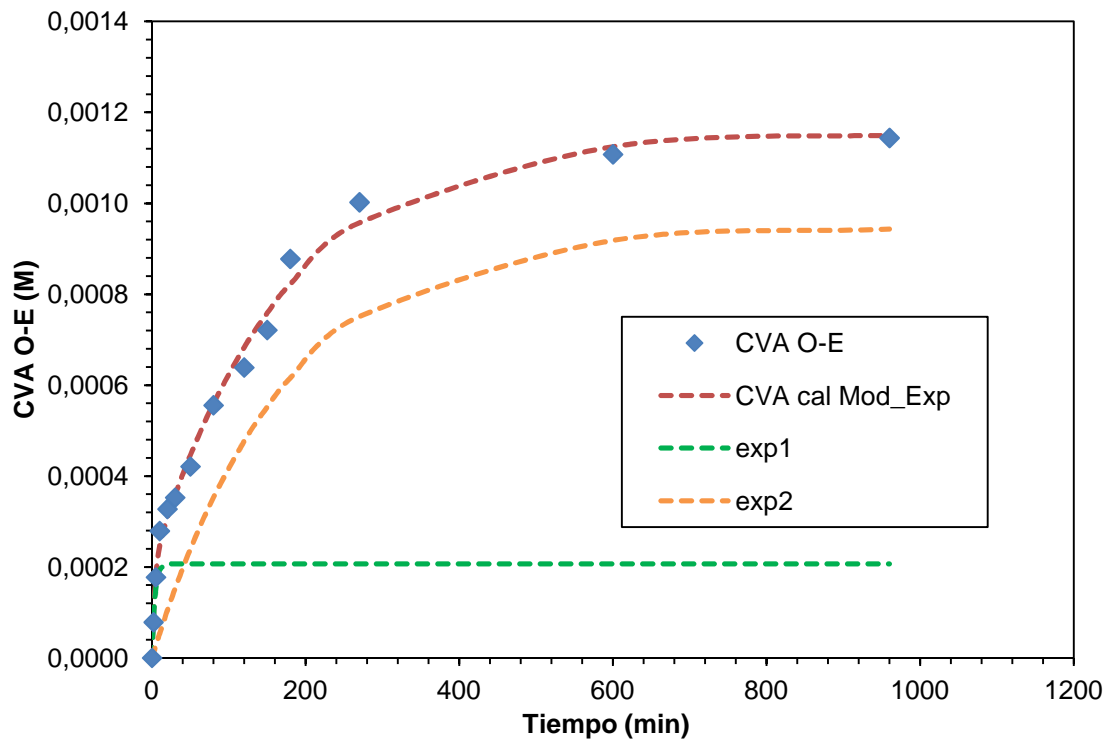


Figura 3-7: Modelo exponencial de transferencia de vainillina en el aceite de la emulsión

3.2.2.2.- Fase agua emulsión

La forma de trabajar es similar a la empleada en el apartado anterior. En primer lugar se aplicará el modelo potencial sobre los datos experimentales recogidos en el apartado 2.2.2 para la transferencia de vainillina en el agua de la emulsión, y posteriormente se ajustarán los mismos datos empleando el modelo exponencial. Así, ajustando la ecuación 3-32 de forma que se minimiza el error absoluto, se obtiene una ecuación potencial de orden dos que se representa junto a los datos experimentales en la figura 3-8.

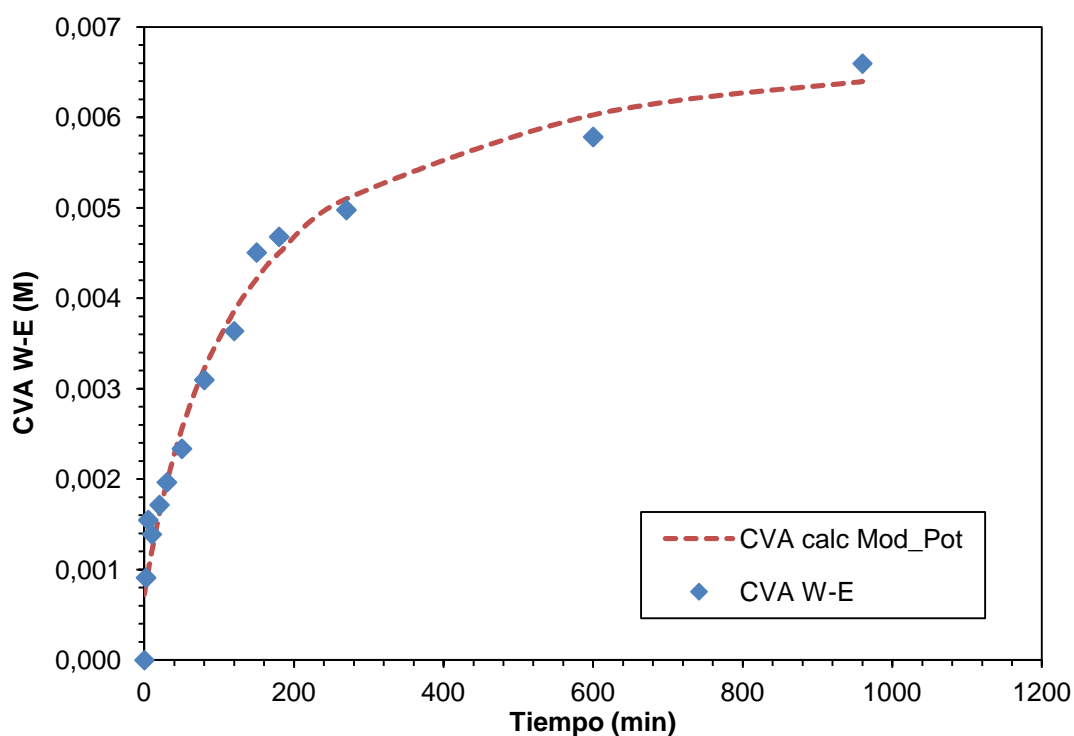


Figura 3-8: Modelo potencial de transferencia de vainillina en el agua de la emulsión

Como en el caso anterior de transferencia en el aceite de la emulsión, el orden dos se explica porque existe transferencia de vainillina mediante dos mecanismos: entre el de agua de la emulsión y el agua libre, y entre el agua de la emulsión y el aceite de la emulsión.

A continuación se realiza el ajuste de los mismos datos mediante el modelo exponencial. Como ya se ha explicado, se realizará el ajuste de la ecuación 3-37 con $n=2$ para mantener el orden del sistema y poder comparar los modelos. La exponencial obtenida, así como los datos experimentales, se representan en la figura 3-9.

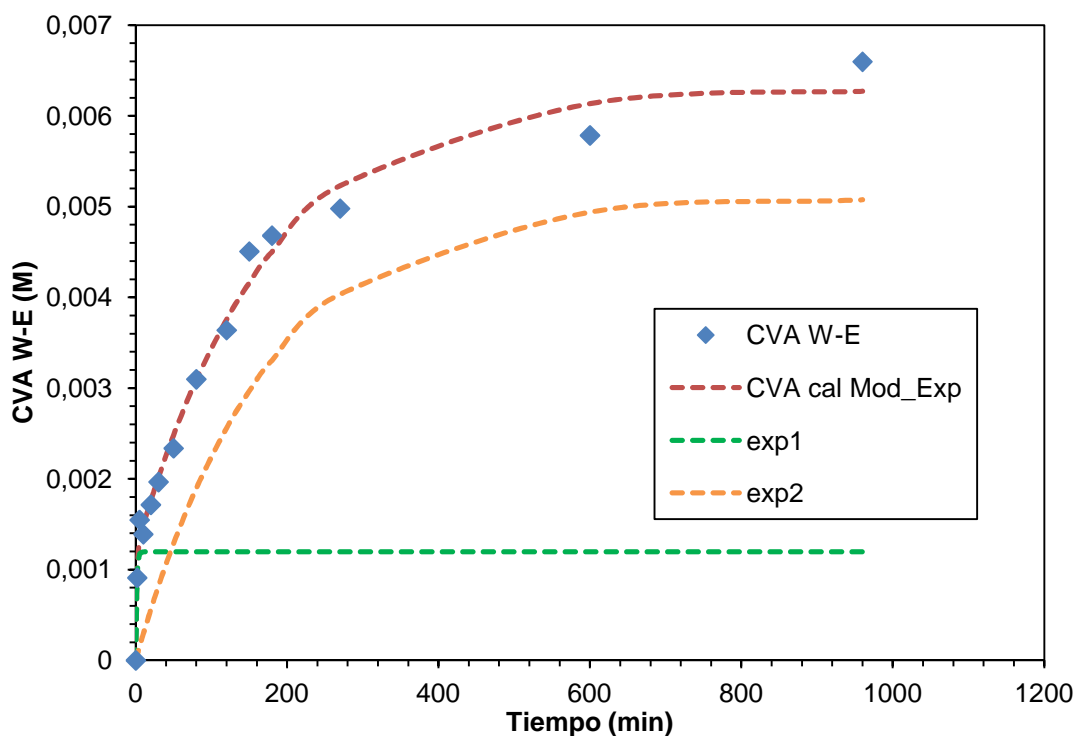


Figura 3-9: Modelo exponencial de transferencia de vainillina en el agua de la emulsión

3.2.2.3.- Fase agua libre

La principal diferencia que existe entre esta fase y las dos anteriores es la existencia de una concentración inicial de vainillina que se transfiere hacia el agua y el aceite de la emulsión hasta que se alcanza el equilibrio. Por lo tanto, la concentración de vainillina disminuye con el tiempo a diferencia de lo que ocurre tanto en el agua como en el aceite de la emulsión.

Como en los dos casos anteriores, en primer lugar se aplicará el modelo potencial ajustando la ecuación 3-31 sobre los datos experimentales de transferencia de vainillina en el agua libre, recogidos en el apartado 2.2.2. A continuación se realizará el ajuste de la ecuación exponencial 3-36 sobre los mismos datos manteniendo el orden dos.

La curva obtenida aplicando el modelo potencial se muestra en la figura 3-10. Por otro lado, la curva obtenida aplicando el modelo exponencial se muestra en la figura 3-11.

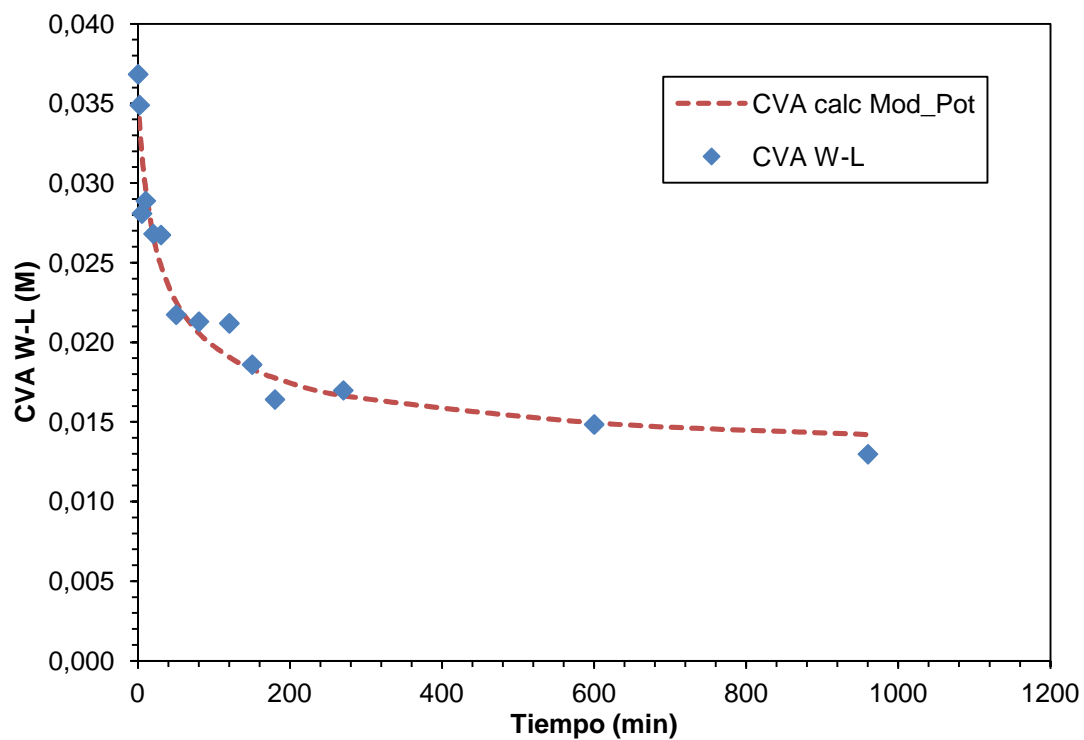


Figura 3-10: Modelo potencial de transferencia de vainillina en el agua libre

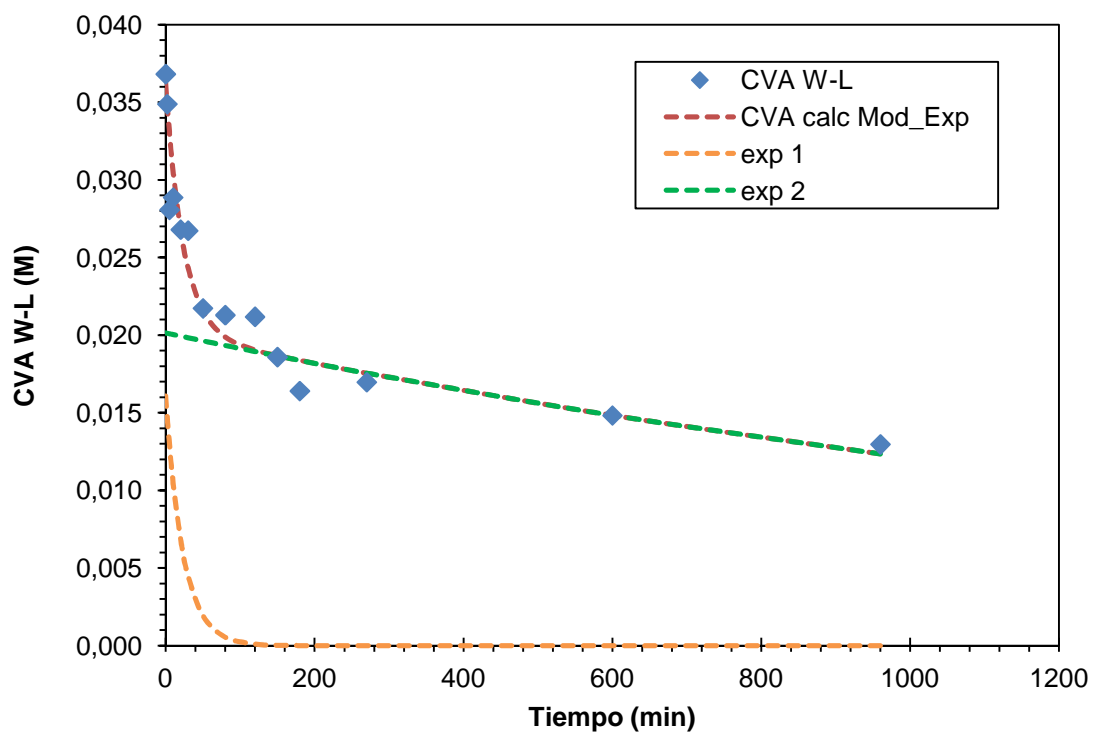


Figura 3-11: Modelo exponencial de transferencia de vainillina en el agua libre

3.2.2.4.- Selección y comparación de modelos

Como se recoge en el anexo 7.3, las regresiones obtenidas son superiores para el modelo exponencial, sin embargo, este modelo requiere un número mayor de parámetros para su ajuste, por lo que el modelo potencial sería más conveniente. Para comprobar esta afirmación se aplica el criterio de selección de modelos. Este criterio indica que el modelo de ajuste más óptimo es aquel que maximiza el valor del siguiente parámetro:

$$CSM = \ln \left(\frac{\sum (y_{\text{exp}} - \bar{y}_{\text{exp}})^2}{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2} \right) - \left(\frac{2 \cdot p}{n} \right) \quad [3-46]$$

Siendo p el número de parámetros y n el número de puntos experimentales. Los valores del parámetro de selección se muestran en el anexo 7.3 para cada modelo y fase, resultando siempre superior el valor obtenido para el modelo potencial. Luego, el ajuste potencial es preferible al exponencial ya que, para una regresión similar, necesita un menor número de parámetros para su ajuste.

Una vez seleccionado el modelo potencial el principal problema radica en comparar las constantes obtenidas por este método, que carecen de significado físico, con los coeficientes globales de transferencia obtenidos en la transferencia entre fases sin emulsión. De esta forma, para poder comparar constantes es necesario aplicar también el modelo potencial a los datos obtenidos en los experimentos sin emulsión.

Así, a partir de los datos experimentales recogidos en el apartado 2.2.1 para los experimentos de transferencia de vainillina sin emulsión, se realiza el ajuste matemático de la ecuación 3-32. Como las potenciales obtenidas tienden a orden uno se ajusta la ecuación 3-26 para obtener una mejor regresión. Las distintas constantes potenciales, con sus respectivos errores estándar, para la vainillina en la fase orgánica se recogen en la tabla 3-4.

T (° C)	rpm	K_{VA}^0 (min-1)	± e.e.
25	1000	0,375	0,127
25	800	0,233	0,056
25	500	0,064	0,011
25	400	0,057	0,009
25	300	0,040	0,006
40	300	0,109	0,019
60	300	0,160	0,030

Tabla 3-4: Constantes potenciales de transferencia de vainillina

Se puede observar que, aunque los órdenes de ajuste del modelo potencial sean distintos, estos valores son inferiores al obtenido para la vainillina en el aceite de la emulsión ($K_{VA}^0 = 6,65 \text{ L/mol-min}$), por lo que la influencia de la emulsión en la transferencia de materia es muy significativa.

3.3.- Transferencia de p-cresol

Los pasos a realizar son análogos a los realizados en el apartado 3.2 para la transferencia de vainillina, cambiando únicamente los datos a ajustar.

3.3.1.- Transferencia entre fases sin agente emulsionante

3.3.1.1.- *Influencia de la velocidad de agitación*

A partir de los datos experimentales mostrados en el apartado 2.3.1.1 se realiza el ajuste matemático de la ecuación 3-20 minimizando el error absoluto.

La figura 3-12 muestra la representación de las distintas ecuaciones obtenidas.

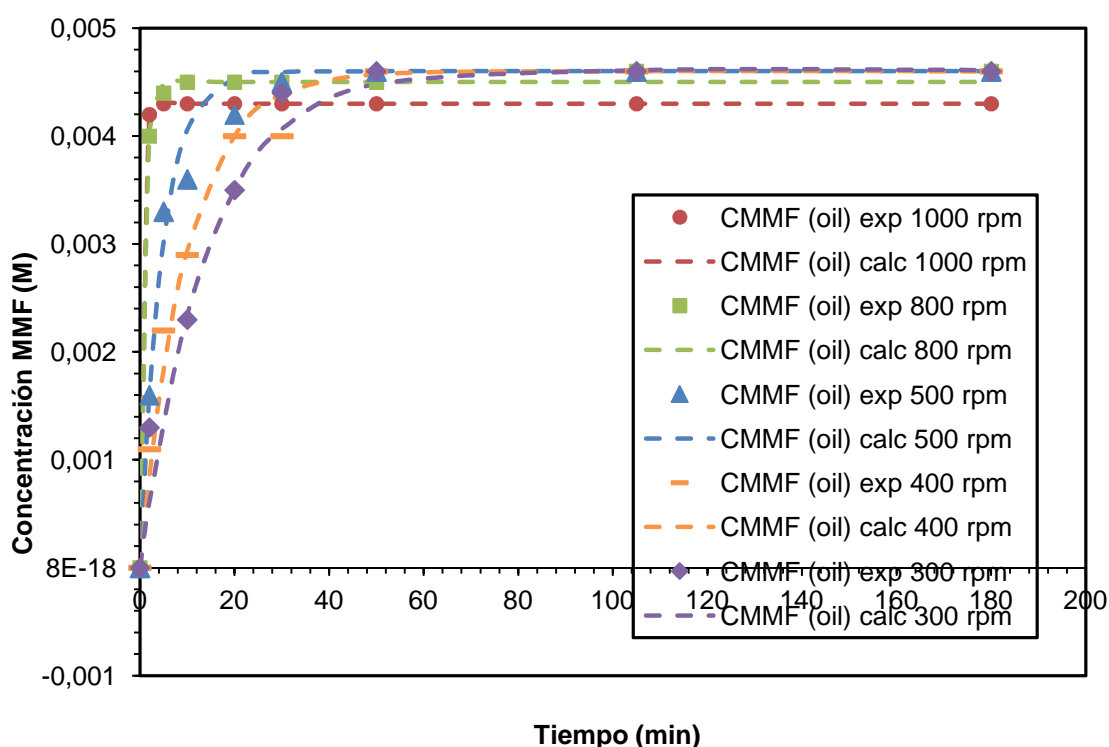


Figura 3-12: Modelado de la transferencia de MMF. Influencia de la velocidad de agitación

Los valores obtenidos de cada uno de los parámetros ajustados, así como su error estándar, se muestran en la tabla 3-5.

Velocidad agitación (rpm)	$KL_{MMF}^0 \cdot a$ (min ⁻¹)	± e.e.	HMMF	± e.e.	R2
1000	0,265	0,010	0,163	0,006	1,000
800	0,110	0,006	0,111	0,006	0,998
500	0,017	0,006	0,087	0,026	0,982
400	0,008	0,003	0,087	0,028	0,987
300	0,006	0,003	0,084	0,042	0,977

Tabla 3-5: Parámetros de ajuste del p-cresol

A partir de los resultados obtenidos se observa que el coeficiente volumétrico de transferencia para el MMF en la fase orgánica aumenta con la velocidad de agitación siguiendo una tendencia exponencial. La representación gráfica de esta evolución se muestra en la figura 3-13.

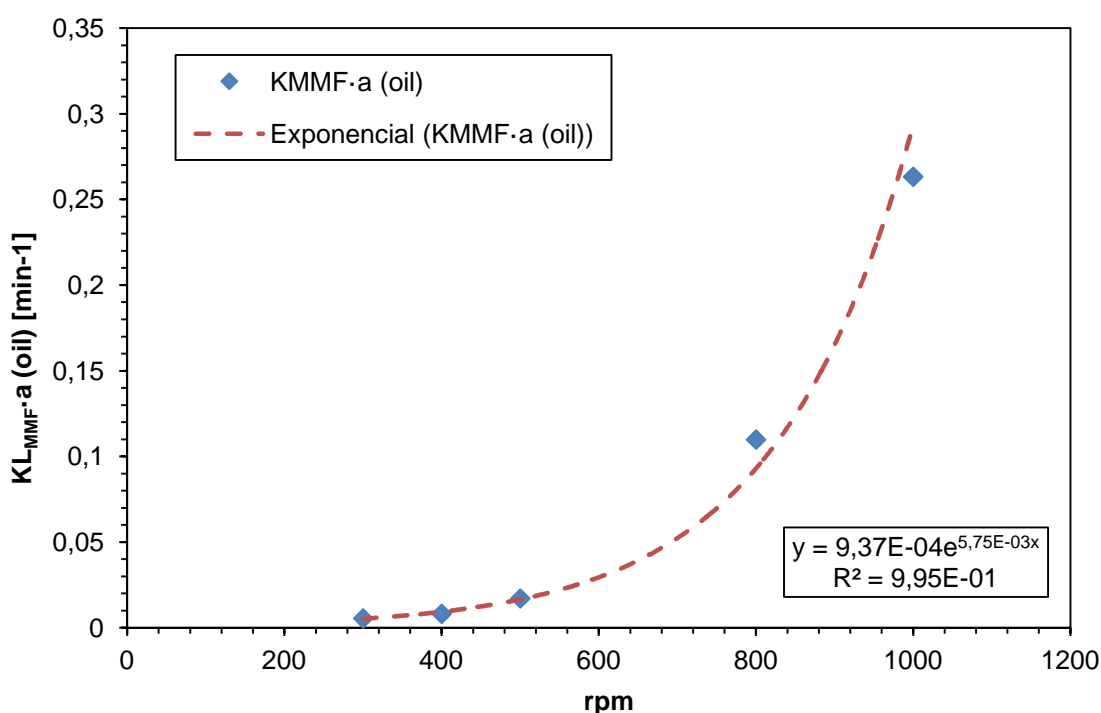


Figura 3-13: Dependencia del coeficiente volumétrico de transferencia del MMF con la velocidad de agitación

3.3.1.2.- Influencia de la temperatura

A partir de los datos experimentales mostrados en el apartado 2.3.1.2 se realiza el ajuste de la ecuación 3-20. Los parámetros obtenidos para las distintas temperaturas se muestran en la tabla 3-6.

Temperatura (°C)	$KL_{MMF}^0 \cdot a$ (min ⁻¹)	± e.e.	HMMF	± e.e.	R2
25	0,006	0,003	0,084	0,042	0,977
40	0,009	0,008	0,090	0,074	0,912
60	0,028	0,014	0,144	0,060	0,935

Tabla 3-6: Parámetros de ajuste del p-cresol a distinta temperatura

Estos resultados nos indican que el coeficiente volumétrico de transferencia y el coeficiente de reparto aumentan con la temperatura. Es decir, como ocurre con la vainillina, la transferencia de materia es más rápida conforme aumenta la temperatura ($KL_{MMF}^o \cdot a$ aumenta).

Asimismo, la solubilidad del MMF en la fase acuosa crece con la temperatura ya que el coeficiente de reparto del MMF aumenta. Finalmente, los valores inferiores a la unidad del coeficiente de reparto H_{MMF} indican que el MMF es más soluble en la fase orgánica que en la acuosa.

La representación de las funciones ajustadas para las distintas temperaturas se muestra en la figura 3-14. La figura 3-15 muestra una representación tanto del coeficiente volumétrico como del coeficiente de reparto frente a la temperatura.

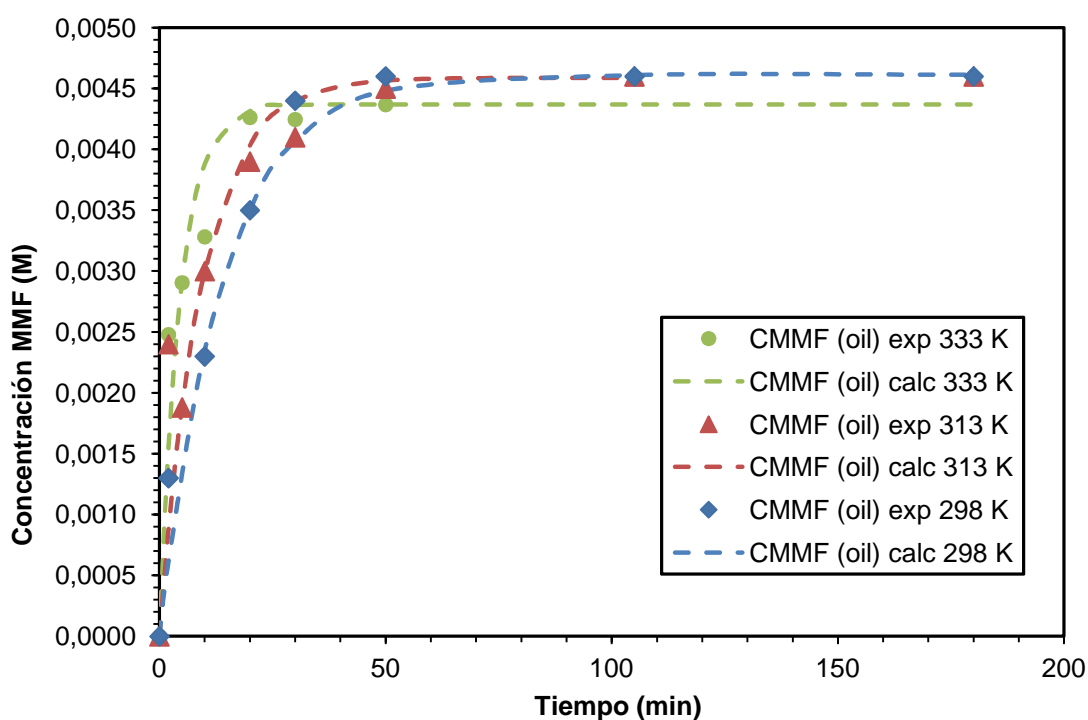


Figura 3-14: Modelado de la transferencia de MMF. Influencia de la temperatura

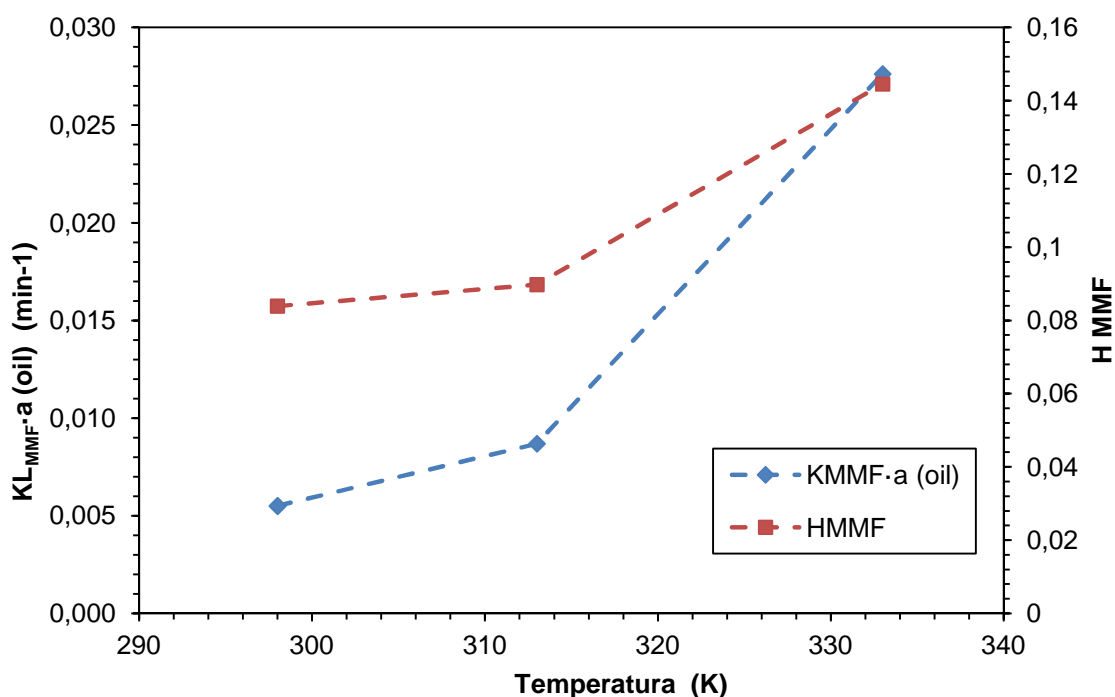


Figura 3-15: Dependencia del coeficiente volumétrico de transferencia del MMF con la temperatura

3.3.1.3.- Cálculo de la longitud característica

La forma de operar para obtener los valores de longitud característica es análoga a la empleada para la vainillina. Así, el procedimiento a seguir consiste en calcular el valor de L a partir de los coeficientes obtenidos para cada velocidad de agitación en el apartado 3.3.1.1. A continuación se calcula el área interfacial mediante la ecuación 3-38 y finalmente se despeja el valor del coeficiente global de transferencia, KL_{MMF} . Los valores obtenidos para cada uno de los parámetros se muestran en la tabla 3-7.

rpm	Sh	$KL_{MMF}^0 \cdot a$ (min^{-1})	L (m)	a (m^{-1})	KL_{MMF}^0 (m/s)
1000	1488,65	0,263	0,0048	1247,77	2,11E-04
800	1331,70	0,110	0,0070	852,09	1,29E-04
500	1053,22	0,017	0,0159	378,18	4,52E-05
400	942,24	0,008	0,0218	275,81	2,95E-05
300	816,27	0,006	0,0246	243,63	2,26E-05

Tabla 3-7: Coeficientes globales de transferencia de p-cresol

Se puede observar que el valor del área interfacial aumenta al aumentar la velocidad de agitación siguiendo una tendencia exponencial. Asimismo, el coeficiente global de transferencia también aumenta con la velocidad de agitación como sucede con la transferencia de vainillina.

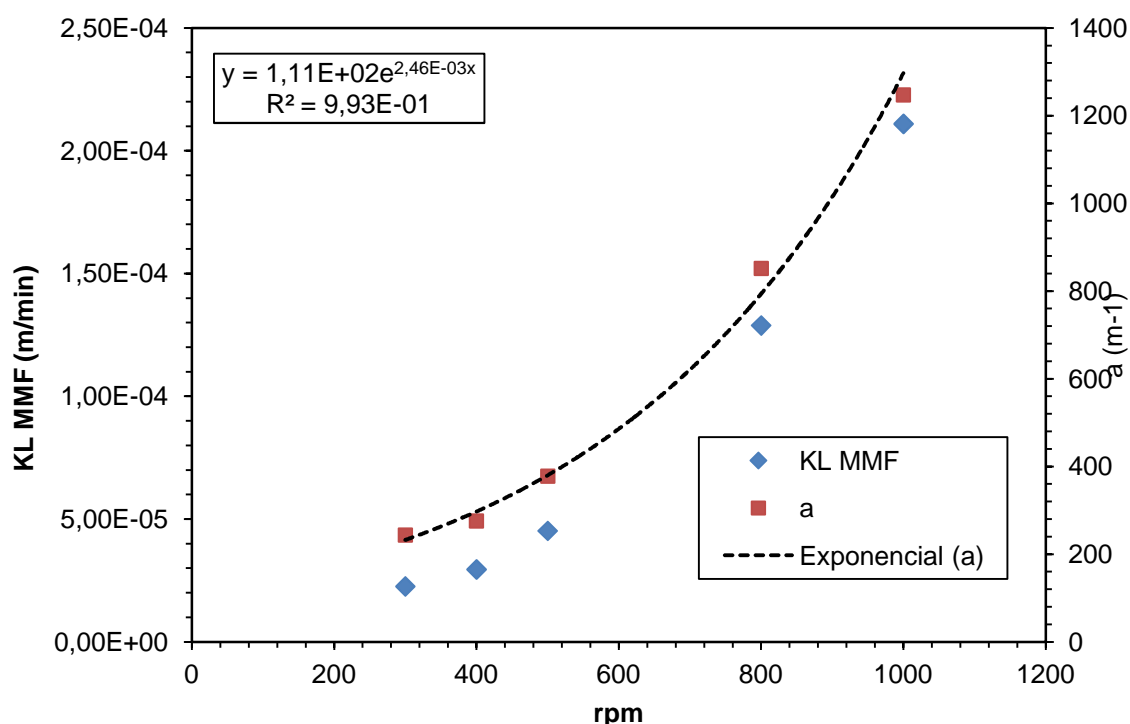


Figura 3-16: Dependencia de los coeficientes globales de transferencia de MMF con la velocidad de agitación

3.3.2.- Transferencia entre fases en emulsión estable

La forma de trabajar es análoga a la empleada en el apartado 3.2.2 para la transferencia de vainillina. De esta forma, se calcularán los parámetros de ajuste para los dos modelos, potencial y exponencial, y finalmente se elegirá el más óptimo según el criterio de selección de modelos. Este procedimiento se repetirá para cada una de las tres fracciones del sistema analizadas (aceite emulsión, agua emulsión y agua libre) teniendo en cuenta que, al igual que ocurre con la vainillina, la concentración de MMF en el aceite libre es cero. Los datos experimentales de transferencia entre fases en emulsión para el MMF se muestran representados de forma gráfica en el apartado 2.3.2. Los distintos parámetros obtenidos para cada modelo y fase se muestran en el anexo 7.4.

Hay que señalar que, como sucede para la transferencia de vainillina, el orden de las ecuaciones de ajuste que mejor representa el fenómeno de transferencia es el orden dos, ya que siempre la fase estudiada estará en contacto con otras dos fases que intervendrán en la transferencia de materia.

3.3.2.1.- *Fase aceite emulsión*

La figura 3-17 muestra el ajuste potencial (ecuación 3-32) sobre los datos experimentales en el aceite de la emulsión para el MMF, mientras que la figura 3-18 muestra el ajuste exponencial (ecuación 3-37).

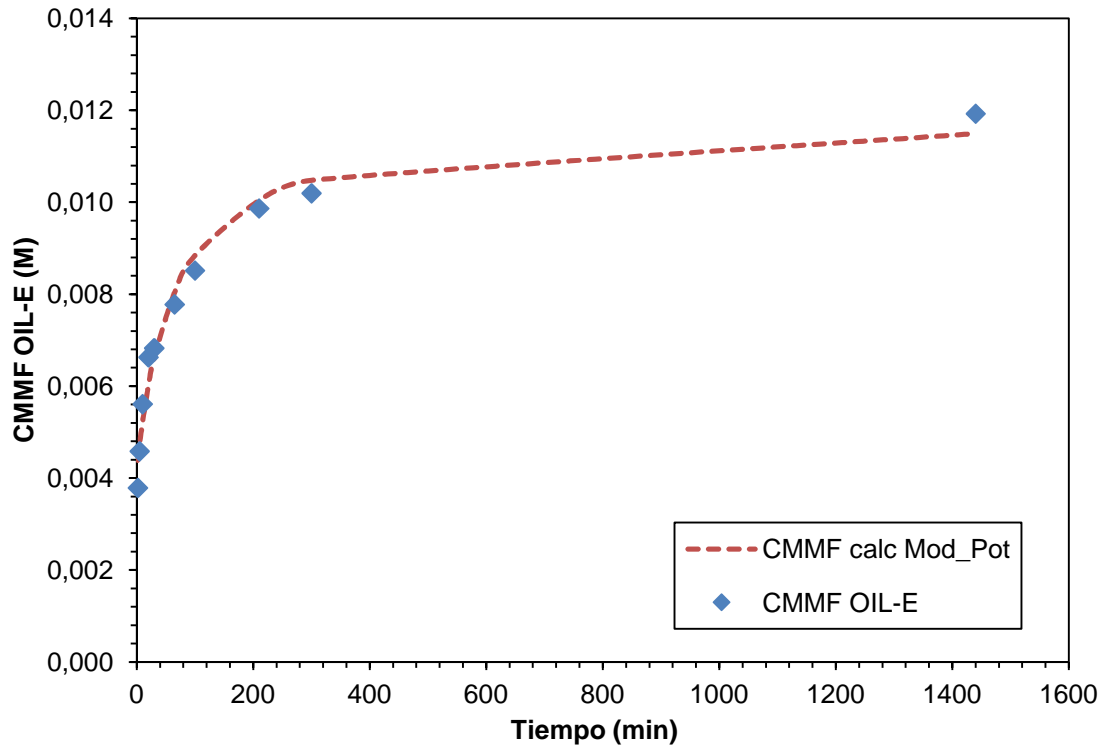


Figura 3-17: Modelo potencial de transferencia de MMF en el aceite de la emulsión

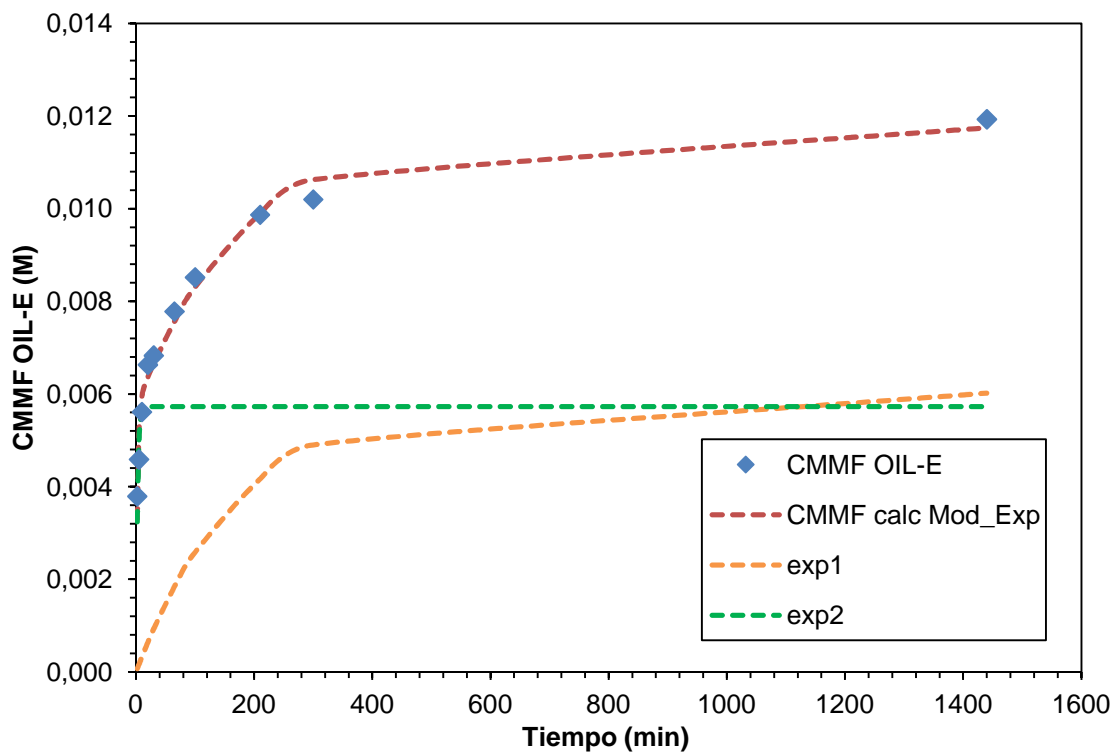


Figura 3-18: Modelo exponencial de transferencia de MMF en el aceite de la emulsión

3.3.2.2.- Fase agua emulsión

La figura 3-19 muestra el ajuste potencial (ecuación 3-32) sobre los datos experimentales y la figura 3-20 muestra el ajuste exponencial (ecuación 3-37).

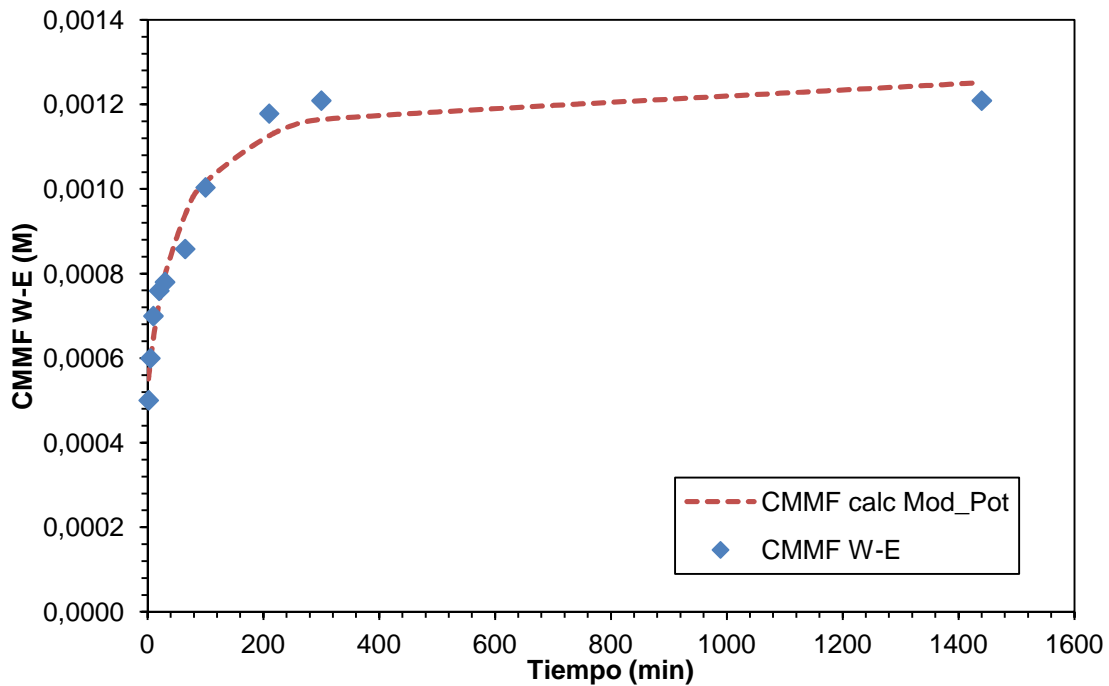


Figura 3-19: Modelo potencial de transferencia de MMF en el agua de la emulsión

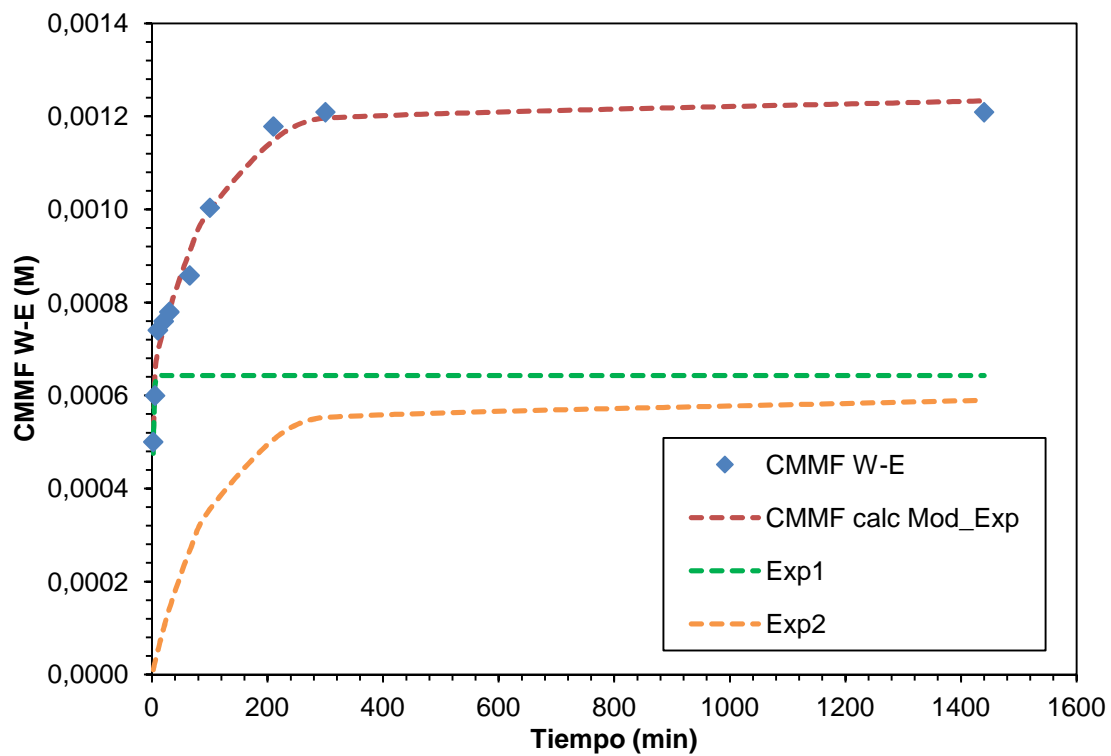


Figura 3-20: Modelo exponencial de transferencia de MMF en el agua de la emulsión

3.3.2.3.- Fase agua libre

La figura 3-21 muestra el ajuste potencial (ecuación 3-31) sobre los datos experimentales y la figura 3-22 muestra el ajuste exponencial (ecuación 3-36).

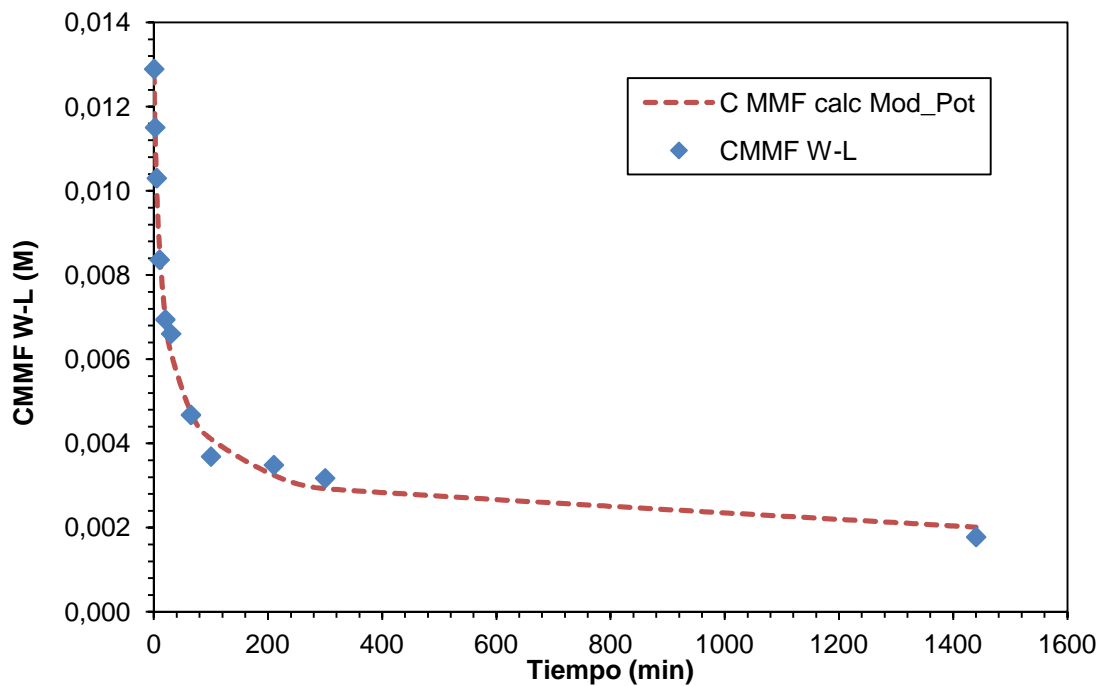


Figura 3-21: Modelo potencial de transferencia de MMF en el agua libre

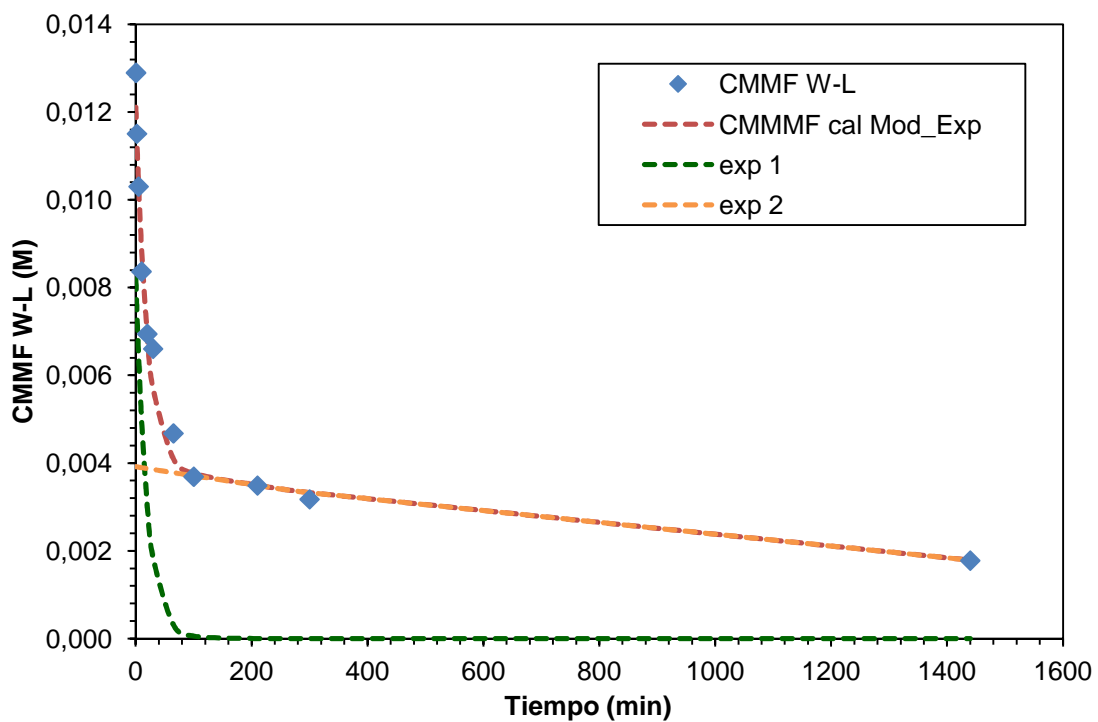


Figura 3-22: Modelo exponencial de transferencia de MMF en el agua libre

3.3.2.4.- Selección y comparación de modelos

Para comprobar que método de ajuste es más óptimo se aplica el criterio de selección de modelos (ecuación 3-46). Los valores del parámetro de selección se muestran en el anexo 7.4 para cada modelo y fase, resultando siempre superior el valor obtenido por el modelo potencial. Así, como ocurre con la vainillina, el modelo potencial es preferible al exponencial ya que para una regresión similar necesita un menor número de parámetros para su ajuste.

De forma análoga al apartado 3.2.2.4, para poder comparar constantes es necesario aplicar también el modelo potencial a los datos obtenidos en los experimentos de transferencia de MMF sin emulsión (apartado 2.3.1). Las distintas constantes potenciales para el MMF en la fase orgánica se recogen en la tabla 3-7. Como sucede con la transferencia de vainillina, estos valores son muy inferiores al obtenido para la transferencia de MMF en el aceite de la emulsión ($K_{MMF}^o = 2,05 \text{ L/mol}\cdot\text{min}$).

T (° C)	rpm	$K_{MMF}^o \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\pm \text{ e.e.}$
25	1000	1,157	0,348
25	800	1,035	0,272
25	500	0,227	0,030
25	400	0,119	0,014
25	300	0,084	0,011
40	300	0,184	0,032
60	300	0,253	0,034

Tabla 3-7: Constantes potenciales de transferencia de p-cresol

4.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se observa que la velocidad transferencia de materia en el sistema agua-decalina está fuertemente influenciada por la velocidad de agitación y por la temperatura. Un incremento en la velocidad de agitación favorece la mezcla entre las dos fases y facilita el transporte de materia, ya que aumenta la turbulencia y el área de contacto. Un incremento de la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas del sistema, favoreciendo la difusión y disminuyendo la viscosidad de la mezcla. Esto explica que los coeficientes volumétricos de transferencia de la vainillina y el p-cresol aumenten con la temperatura y la velocidad de agitación (i.e. figuras 3-2, 3-3, 3-13 y 3-15).

Por otro lado, los resultados obtenidos para los coeficientes de reparto confirman la suposición inicial que consideraba la vainillina más soluble en la fase acuosa y el p-cresol más soluble en la fase orgánica. Igualmente, se ha comprobado, mediante el cálculo de las áreas interfaciales del sistema bifásico, que la agitación aumenta la superficie por unidad de volumen disponible para la transferencia siguiendo una tendencia exponencial.

Asimismo, se ha determinado que la transferencia de materia del alcohol vainillínico es inexistente, al menos con la sensibilidad del equipo instrumental empleado, considerándose sus coeficientes globales de transferencia iguales a cero.

A la hora de estudiar el efecto de la emulsión estable en el sistema, la complejidad de los fenómenos que tienen lugar simultáneamente en el seno de la emulsión ha conducido al ajuste empírico de los datos, seleccionándose el modelo potencial de orden dos como el que mejor representa la evolución de la concentración de la vainillina y el p-cresol en la emulsión.

Finalmente, se ha comprobado que la formación de una emulsión tipo “pikering” influye significativamente en la velocidad de transferencia de materia, aumentando en gran medida los valores de los coeficientes obtenidos con el modelo potencial para el sistema sin emulsión.

En resumen, el trabajo desarrollado ha permitido desarrollar una metodología sistemática para calcular los coeficientes de transferencia necesarios para el futuro planteamiento de un modelo global del proceso de transformación de la vainillina en 2-metoxifenol.

5.- **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery" G.W. Huber, J.A. Dumesic. *Catalysis Today* (2006), 111-119.
- [2] *Operaciones de Transferencia de Masa*. Robert E. Treybal. McGraw-Hill (1988)
- [3] *Ingeniería Química. Flujo de fluidos, transmisión de calor y transferencia*. John Metcalfe Coulson, J. F. Richardson. Reverté (1979)
- [4] *Termodinámica Química*. Juan A. Rodríguez Renuncio. Síntesis (1998)
- [5] *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Laurier L. Schramm. Wiley-VCH (2005)
- [6] "The theory of emulsification". P. Finkle, H.D. Draper, and J.H. Hildebrand. *Journal of the American Chemical Society* (1923), 45, 2780-2788.
- [7] "Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface." Steven Crossley, Jimmy Faria, Min Shen, and Daniel E. Resasco, *Science* (2010), 327, 68-72.
- [8] "Particles as surfactants - similarities and differences". Binks, B.P. *Colloid & Interface Sci.* (2002) 7, 21.
- [9] "Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity". Binks, B.P. and S.O. Lumsdon. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2000) 2(13), 2959-2967.
- [10] "Emulsions Stabilized by Carbon Nanotube-Silica Nanohybrids". Min Shen and Daniel E. Resasco. *Langmuir* (2009), 25, 10843
- [11] "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions". Wilke, C.R. and P. Chang. *AIChE Journal* (1955), 1(2), 264-270.
- [12] *Chemical Engineering Design*. John Metcalfe Coulson, R. K. Sinnott, John Francis Richardson. Butterworth-Heinemann (2005)
- [13] *Elementos de Ingeniería de Las Reacciones Químicas*. H. Scott Fogler. Prentice Hall (2003).

6.- NOMENCLATURA

$KL_A^o a$: Coeficiente volumétrico de transferencia de A en la fase orgánica, 1/min

KL_A^o : Coeficiente global de transferencia de A en la fase orgánica, m/min

a : Área interfacial, 1/m

H_A : Coeficiente de reparto de A

C_A^o : Concentración de A en la fase orgánica, mol/L

C_A^{o*} : Concentración de saturación de A en la fase orgánica, mol/L

C_A^w : Concentración de A en la fase acuosa, mol/L

C_A^{w*} : Concentración de saturación de A en la fase acuosa, mol/L

t : Tiempo, min

Sh : Número de Sherwood

Re : Número de Reynolds

Sc : Número de Schmidt

L : Longitud característica, m

D_{ef} : Difusividad efectiva, 1/min

n : Orden de ajuste del modelo

K_A^o : Constante potencial en la fase orgánica, (L/mol)ⁿ⁻¹/min

CSM : Parámetro de selección de modelos