

## **A- Fundamentos.**

### **1/ Introducción.**

La extracción supercrítica es una operación de transporte de materia efectuada en condiciones de presión y temperatura superiores a las críticas del disolvente. Los primeros trabajos de extracción supercrítica fueron realizados por Hannay y Hogart (1879, 1880a, 1880b) en 1880 al investigar la solubilidad de varias sales inorgánicas (KI, KBr,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CoCl}_3$ ) en etanol supercrítico. Estos autores encontraron que las solubilidades de estas sales eran mucho más elevadas de las que cabría esperar a sus presiones de vapor. Posteriormente se encontraron comportamientos similares en fluidos tales como metano, etileno y dióxido de carbono con respecto a la solubilidad de distintos hidrocarburos tanto sólidos como líquidos (Villard, 1896). Esto hizo que el estudio de la solubilidad de todo tipo de sistemas en FSC continuase durante varios decenios y buena prueba de ello es el trabajo publicado por Francis en 1954 en el que se ha recogido el comportamiento de fases de medio millar de sistemas ternarios y la solubilidad de 261 compuestos en dióxido de carbono en condiciones cercanas a su punto crítico. Durante este tiempo y más concretamente en la década de los años 30, se determinaron y se publicaron los datos correspondientes a los diagramas de equilibrio líquido-vapor (ELV) de hidrocarburos a altas presiones. Ello permite el desarrollo de la primera aplicación industrial de la extracción supercrítica: en 1943, Messmore utilizó la ESC para el desasfaltado de los crudos petrolíferos. En esta misma línea de trabajo, Zhuze (1957 a, 1960) presentó en la Unión Soviética un esquema similar utilizando propano supercrítico, efectuando además el fraccionamiento del crudo petrolífero con metano supercrítico (Zhuze, 1957 a, 1957 b).

Sin embargo, el auténtico auge de la ESC comenzó con la llegada de los años 60, en los que se hizo un gran esfuerzo de investigación tanto por parte de los laboratorios industriales como universitarios de Europa y de los Estados Unidos motivado por diversos factores entre los que cabe citar:

- Necesidad de encontrar alternativas a ciertos disolventes industriales, debido a los problemas de higiene y seguridad asociados a su uso.

- Interés por reducir los costes energéticos de los procesos de separación tradicionales como la extracción o de aquellos que son consumidores altos de energía tales como la destilación y la evaporación.
- Presión de la normativa legal cada vez más estricta acerca del control, prevención y remediación de la contaminación.
- Identificación de ciertas condiciones y áreas clave en las que los procesos con fluidos supercríticos pueden ser tanto técnica como económicamente ventajosos con respecto a procesos tradicionales de separación

En estas fechas, en el instituto Max Plank, Zosel (1978) describió más de 80 tipos diferentes de separaciones supercríticas empleando para ello una gama muy amplia de disolventes. Elgin y Weinstock en 1959 propusieron un método para deshidratar compuestos orgánicos empleando gases comprimidos. Shultz y Randal (1970) al estudiar la solubilidad de diferentes sustancias en dióxido de carbono líquido observaron la selectividad de este disolvente hacia ciertos constituyentes de algunos productos naturales como frutas o café, posteriormente, también se ha realizado la extracción con gases supercríticos de lúpulos, aromas y tabaco (Hubert et al., 1978). Así mismo, se han llegado a desarrollar procesos de extracción supercrítica en las industrias del petróleo y del carbón. Los principios de la extracción supercrítica han sido descritos por Shneider (1978), Paul y Wise (1971), McHugh y Krukonis (1994), Brunner (1994), King y Catchpole (1993). Como consecuencia de estos estudios se desarrolló diversas industrias de ESC básicamente relacionadas con la utilización de dióxido de carbono supercrítico especialmente en el sector de la alimentación.

En la actualidad, se está produciendo la expansión de la ESC en diversos sectores de la industria química tales como la farmacéutica (Larson y King, 1986), la alimentación (Taniguchi et al., 1986), la producción de energía (Worthy, 1983), la limpieza de piezas metálicas (Abaroudi et al., 1999), la limpieza de catalizadores (Trabelsi et al., 2000), la química orgánica (Nagakama, 1987), la extracción de sustancias tóxicas de suelos (Brady et al., 1990), la regeneración de carbón activado (Srinivasan et al., 1990) y la extracción de productos naturales tales como aceites (Moyler, 1993), de tal manera que prácticamente no hay industria en la que la ESC no presente alguna aplicación que mejore algún proceso de extracción (Peter, 1984).

Los fluidos supercríticos pueden aplicarse también a reacciones químicas para el tratamiento de residuos. La oxidación húmeda, por ejemplo, ofrece la ventaja de una completa destrucción de compuestos orgánicos tóxicos mediante agua subcrítica o supercrítica. Tanto la extracción como la oxidación húmeda pueden llevarse a cabo en unidades móviles, lo que evita los problemas inherentes al transporte de materiales peligrosos.

Con respecto a la extracción convencional con disolventes líquidos, la ESC ofrece ciertas ventajas como son la rapidez en la extracción y en la separación de las fases y la facilidad de recuperación de los solventes, debidas a las características especiales de transferencia de materia que presentan los fluidos supercríticos.

Sobre la destilación también ofrece ventajas, puesto que es posible el empleo de temperaturas moderadas que posibilitan la recuperación de sustancias termolábiles de baja volatilidad. Frente estas dos operaciones, la ESC ofrece también la posibilidad de reducir los costes energéticos de separación, posibilidad que ha tenido una importancia capital en su desarrollo, sobre todo a partir de la crisis energética de los años 75-85.

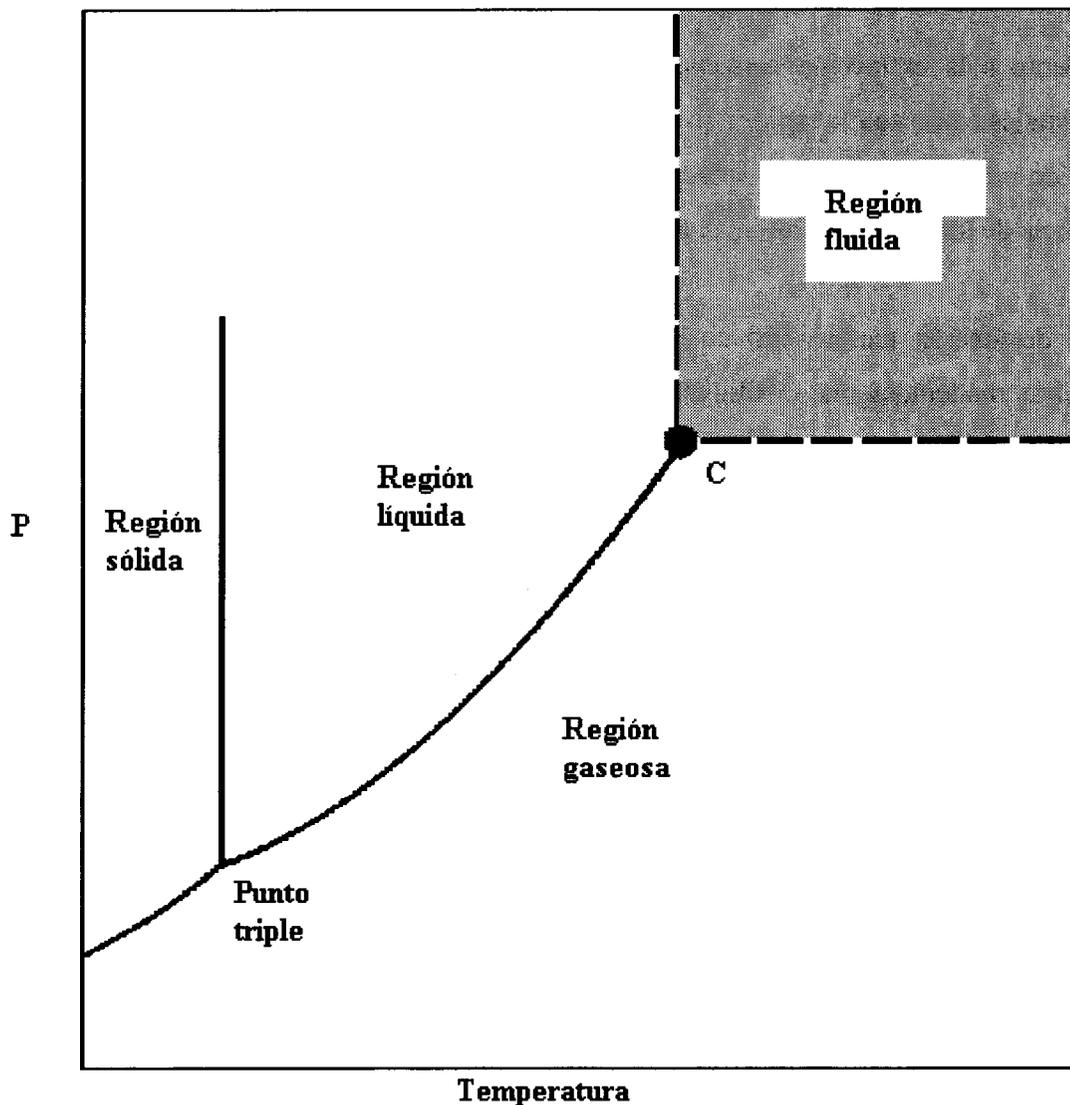
## **2/ Propiedades físico- químicas de los fluidos supercríticos.**

Una sustancia se encuentra en estado de fluido supercrítico cuando su temperatura y presión son superiores a su temperatura y presión crítica respectivamente. Esta región se muestra en un diagrama del punto triple en la figura (1) para el caso del  $\text{CO}_2$ .

En este diagrama aparecen tres regiones diferenciales que corresponden a tres de los estados de agregación de materia: sólido, líquido y gaseoso. Estas tres regiones están separadas por líneas representativas de los equilibrios entre las fases: curva de vaporización, curva de fusión y curva de vaporización respectivamente. El cambio entre las fases se consigue variando la presión y/o la temperatura con adición o extracción de energía.

En el diagrama de la figura (1) aparecen también dos puntos singulares: uno, situado donde convergen las tres curvas, es el punto triple y representa el estado de equilibrio en

el que coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa y el otro, ubicado al final de la curva de vaporización que representa las condiciones de presión y temperatura en las que dejan de existir como tales las fases líquida y gaseosa para dar lugar a otra región distinta. Este punto se denomina punto crítico y las condiciones a las que se alcanza respectivamente presión crítica ( $P_c$ ) y temperatura crítica ( $T_c$ ).



**Figura. 1.** Forma más frecuente del diagrama de estado de una sustancia pura.

La región que aparece por encima del punto crítico se conoce con el nombre de región supercrítica, mientras que la nueva fase se denomina fluido supercrítico. Así pues, un FSC es una sustancia que se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a su presión y temperatura crítica.

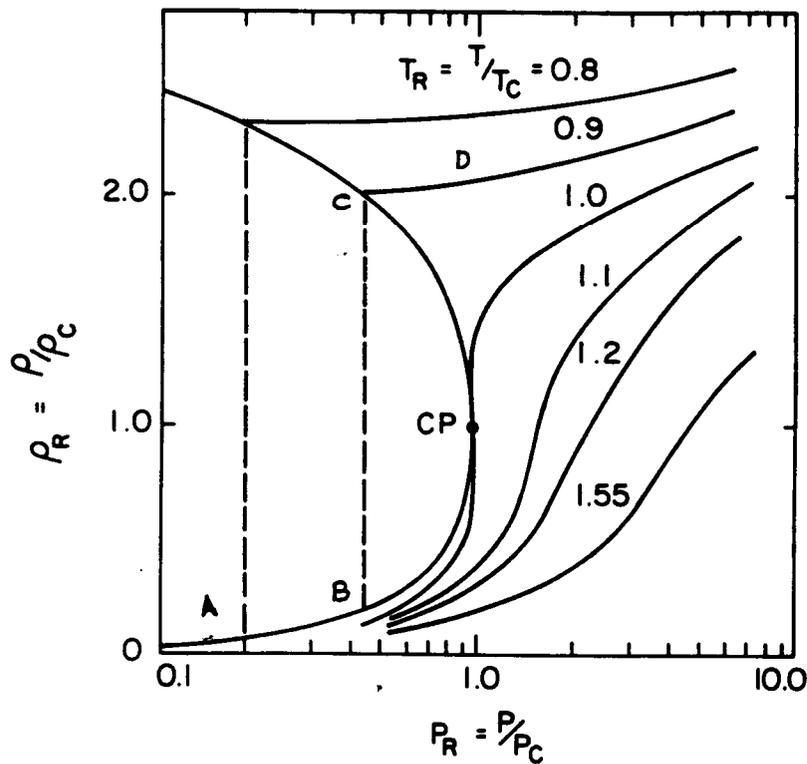
Muchas sustancias tienen temperaturas críticas no muy alejadas de las ambientales, lo que es una ventaja desde el punto de vista tanto técnico como económico.

En la figura (2) se ilustran algunas de las propiedades de los fluidos supercríticos. En esta figura se ha representado la densidad reducida ( $\rho_r$ ) de una sustancia pura frente a la presión reducida ( $P_r$ ) para distintas líneas de temperatura reducida ( $T_r$ ) constante (las propiedades reducidas se definen como el cociente entre la propiedad y la propiedad crítica). Según esta figura, la densidad de la sustancia pura puede variar de dos formas muy distintas al variar isotérmicamente la presión.

En efecto, al aumentar isotérmicamente la presión partiendo de una temperatura inferior a la crítica (por ejemplo  $T_r = 0.9$ ) y una presión baja (punto A), la densidad aumenta siguiendo una variación típica de los gases hasta llegar al punto B. Cuando se alcanza este punto se produce un cambio de fase sin que se modifiquen las condiciones de presión y temperatura, de manera que la densidad cambia bruscamente de un valor bajo propio de los gases a un valor alto típico de los líquidos (punto C). A partir del punto C son necesarios enormes aumentos de presión para conseguir solo pequeños cambios de la densidad (punto D), comportamiento normal de los líquidos.

En cambio, si se parte de una temperatura superior a la crítica (por ejemplo  $T_r = 1.04$ ) el aumento isotérmico de la presión produce un aumento de la densidad, desde valores bajos propios de los gases hasta valores altos propios de los líquidos sin que se produzca ningún cambio de fase.

Este hecho es de gran importancia si se considera que el poder disolvente de cada sustancia pura depende de su densidad. De esta forma, el poder disolvente de los fluidos supercríticos puede ser bajo (como el de los gases) o puede ser alto (como el de los líquidos) dependiendo de la presión y la temperatura.



**Figura. 2.** Diagrama de fases del CO<sub>2</sub> (P,  $\rho$ , T).

Es más, el poder disolvente de los fluidos puede ser modificado de forma continua desde valores bajos a valores altos simplemente variando ligeramente la presión o la temperatura puesto que en el proceso no se produce cambio de fase. Este hecho puede ser utilizado para aumentar la selectividad de los FSC y desde luego lo es para realizar el fraccionamiento de solutos múltiples por reducción paulatina de la densidad del disolvente.

Además de la densidad típica de un líquido que poseen los fluidos supercríticos, estos presentan otras propiedades fisico-químicas que contribuyen a que sean unos disolventes especiales. Estas propiedades que inciden directamente sobre la velocidad y la transferencia de masa y calor son la viscosidad y la difusividad. Como puede comprobarse en la tabla (1) en la que se muestran los órdenes de magnitud de la densidad y viscosidad de fluidos supercrítico junto a los valores correspondientes a líquidos y gases.

**Tabla (1):** Comparación de las propiedades fisico-químicas típicas de un gas, un líquido y un fluido supercrítico

Propiedades fisico-químicas	Fluido		
	Líquido	Supercrítico	Gas
Densidad(g/cm <sup>3</sup> )	0.6 - 1.6	0.2 - 0.9	0.0006 - 0.002
Viscosidad(cp)	0.2 - 3	0.01 - 0.09	0.01 - 0.03
Difusividad(cm <sup>2</sup> /s)	(0.2 - 2)* 10 <sup>-5</sup>	(0.2 - 0.7)*10 <sup>-3</sup>	0.1 - 0.4

La difusividad es uno o dos órdenes de magnitud mayor que la de un líquido, mientras que la viscosidad es similar a la de un gas, por lo que existe una mayor velocidad de transferencia de masa de los solutos de la matriz al seno del fluido. Así los fluidos supercríticos son únicos ya que tienen el poder de solvatación de los líquidos y las características de transporte de los gases. Por estas razones, la eficiencia y la velocidad de extracción de matrices porosas son usualmente mayores que con líquidos.

### 3/ Elección del solvente

Las propiedades de un fluido supercrítico son de capital importancia cuando se considera la selección de un fluido como solvente. El manipulador debe tener en mente que el fluido debe solubilizar el soluto de interés, así como presentar las características de transferencia de materia requeridas para una extracción rápida. Shneider et al., (1966) señaló que el poder solvantante de un fluido supercrítico no puede ser explicado exclusivamente por un aumento de la densidad. Giddings et al., (1968) ha sugerido que las propiedades solvatantes de un fluido supercrítico están condicionadas a un “efecto

de estado” descrito por las variaciones en las propiedades físicas de un fluido respecto a su compresión (repercutiendo en la densidad) y a un “efecto químico”, las cuales están relacionadas con las propiedades intrínsecas del gas (fluido). Dos de los parámetros de suma importancia cuando se considera la selección de un fluido supercrítico son la presión crítica ( $P_c$ ) y la temperatura crítica ( $T_c$ ). Cuando un fluido se encuentra en condiciones por encima de valores críticos, un aumento de la presión no originará una licuefacción, así como una disminución de la temperatura no origina un líquido.

La presión crítica puede dar cierta idea, en una primera aproximación, de la magnitud del poder de solvatación en estado condensado, y por lo tanto puede usarse como un criterio para escoger anticipadamente el disolvente, en base a la polaridad de los compuestos a extraer. Por ejemplo, el etileno tiene una presión crítica menor que el dióxido de carbono. Basando en este criterio, el etileno tendrá una capacidad menor a la hora de disolver solutos con polaridad moderada, en contraposición al dióxido de carbono.

La temperatura crítica influye tanto a nivel de las propiedades del fluido, las características de soluto, así como a nivel del efecto matriz. Teóricamente, la máxima capacidad extractiva se obtiene seleccionando una temperatura que se encuentre lo más cercana a la temperatura crítica del fluido escogido.

Los criterios para la elección de un buen disolvente son los habituales en un proceso de extracción convencional: selectividad, solubilidad del soluto, no reactividad, baja viscosidad, además es deseable un producto no inflamable, no tóxico y barato.

El  $\text{CO}_2$  supercrítico es el disolvente preferido ya que es medioambientalmente aceptable, barato, asequible en grandes cantidades y con alta pureza, relativamente inerte pero que potencialmente puede reaccionar en condiciones extremas de alta temperatura y presión (una situación frecuente en la SFE) especialmente con aminas primarias y secundarias, con coeficientes de difusión altos, viscosidad baja y presión y temperatura críticas fácilmente alcanzables con la tecnología existente. A pesar de que el dióxido de carbono en estado supercrítico extrae preferentemente a compuestos no polares debido al momento dipolar nulo que presenta, éste puede exhibir un momento

dipolar inducido, permitiendo la extracción de una gran variedad de productos de polaridad moderada en la fase del fluido.

En el caso de extracción de compuestos polares, se prefiere la utilización de fluidos polares tales como H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>.

En la tabla (2) se resumen las ventajas que presenta el CO<sub>2</sub> SC como disolvente.

## **Tabla (2)**

Propiedades del dióxido de carbono como disolvente supercrítico.

---

### **Equilibrio entre fases**

- Buen disolvente de gran variedad de productos orgánicos.
- La solubilidad mutua con el agua es pequeña.
- Volatilidad relativamente alta comparada con los extractos orgánicos.

### **Propiedades de transporte**

- Baja viscosidad.
- Grandes coeficientes de difusión.

### **Propiedades termodinámica**

- Condiciones críticas (T y P) asequibles.
- Entalpía de vaporización pequeña.

### **Seguridad**

- No es tóxico.
- No es inflamable.

### **Economía**

- Bajo coste.
  - Fácilmente disponible.
-

En la tabla (3) se presenta un cuadro con los disolventes más utilizados hasta el momento en la extracción supercrítica, al mismo tiempo que se indican sus parámetros críticos.

**Tabla (3)**

Cuadro resumen de los disolventes más utilizados en extracción supercrítica con sus parámetros críticos  $P_c$ ,  $T_c$ ,  $\rho_c$

Tipo del fluido	Compuesto	$T_c(K)$	$P_c(MPa)$	$\rho_c(kg/m^3)$
Inorgánico	CO <sub>2</sub>	304	7.38	468
	Amoniaco	406	11.30	235
	Agua	647	22.00	322
Hidrocarburos	Metano	191	4.60	162
	Etano	305	4.88	203
	Propano	370	4.24	217
	Pentano	470	3.37	237
	Etileno	282	5.03	218
	Benceno	562	4.89	302
	Tolueno	592	4.11	292
Oxigenados	Metanol	513	8.09	272
	Etanol	514	6.14	
	Acetona	508	4.70	278
	Eter etílico	467	3.64	265
Nitrogenados	Dietilamina	438	5.31	
	Monóxido de dinitrógeno	307.65	72.85	
	Piridina	620	5.63	312

Como puede observarse en esta tabla, el campo de disolventes utilizables en extracción supercrítica cubre un intervalo muy amplio de temperaturas de operación y varía considerablemente en cuanto a la polaridad de los disolventes se refiere.

#### 4. Modificadores.

En la mayoría de los casos en que se aplica la ESC, sobre todo cuando se trata de compuestos muy polares o de muestras ambientales, es necesario la adición de disolventes al dióxido de carbono para aumentar la solubilidad del soluto en el medio extractor. Dichos compuestos, llamados generalmente modificadores, son por lo general disolventes orgánicos de uso común, que se agregan directamente a la celda de extracción (modo estático) o por medio de una bomba auxiliar en donde se mezclan previamente con el fluido antes de pasar por la muestra a extraer (modo dinámico), o vienen mezclados con el solvente en la botella. Es posible añadir un sinnúmero de sustancias con el objeto de aumentar la eficiencia de extracción. Con la adición de un modificador a un fluido supercrítico no sólo se aumentan la solubilidad del soluto a extraer, los coeficientes de transferencia de materia y la difusividad efectiva, sino que actúa también como un factor de separación entre el soluto que interacciona con la matriz y el solvente de extracción. El uso de modificadores es de gran ayuda para evitar pérdidas a la hora de la descompresión, ya que facilita la separación del soluto en el fluido supercrítico, al encontrarse previamente disuelto en este.

Actualmente no existe una teoría sólida que puede predecir satisfactoriamente el efecto de la adición de un modificador en la solubilidad de un soluto en una fase en estado supercrítico. El efecto en la eficiencia de extracción de un modificador en particular, debe ser ampliamente estudiado y determinado mediante observaciones experimentales.

El uso de un modificador en SFE requiere de ciertas consideraciones por parte del manipulador con respecto a las condiciones de extracción. Por ejemplo, la adición de un disolvente en el agente extractante repercute en las propiedades físicas (punto crítico) de este si se compara con su estado puro. Por lo tanto, es importante poder reconocer la magnitud de estos cambios, para así ajustar los parámetros experimentales con el propósito de poder llevar a cabo una extracción en condiciones supercríticas. Existen trabajos citados en la bibliografía (Hawthorne et al., 1992) en donde se describen extracciones en condiciones subcríticas. Es de suponer que las propiedades extractivas de los fluidos cambian de manera gradual alrededor del punto crítico.

Por otro lado, la miscibilidad de un modificador en un fluido supercrítico está determinada por la presión y la temperatura de extracción. La cantidad de disolvente que puede ser incorporada a la fase fluida estará condicionada por factores relacionados con su miscibilidad o no miscibilidad. Es crucial asegurarse que en las condiciones preestablecidas de extracción, el sistema presente una sola fase extractiva, para evitar complicaciones inherentes debido a los equilibrios de reparto de los solutos entre las diferentes fases. De este manera, el control, la eficiencia y la reproducibilidad del método no se verán afectados. La presencia de un modificador en exceso repercutirá en una disminución en la eficiencia de la extracción.

La adición de modificador a un fluido supercrítico puede aportar algunos beneficios adicionales a la extracción. Por ejemplo, se ha demostrado que la adición de pequeñas cantidades de agua al agente extractante puede cambiar radicalmente la morfología del sustrato del que originalmente se parte dando como resultado un aumento en la extracción de la sustancia en cuestión, como es el caso de la extracción de la cafeína del café (Zosel, 1984). Los modificadores actúan también en la desorción de los solutos que se encuentran interaccionado fuertemente con la matriz en un proceso de desplazamiento del soluto de la superficie por el modificador, y por lo tanto, en un aumento en la solubilidad de este en la fase del fluido supercrítico. El mecanismo a nivel molecular parece ser una competencia de los puntos activos entre el modificador, el fluido supercrítico y el soluto absorbido en la superficie de la matriz. Sin embargo, hay situaciones en donde es conveniente disminuir el poder extractante del fluido supercrítico con la finalidad de aumentar la selectividad de este, en especial cuando se trata de extraer compuestos apolares. La incorporación de modificadores menos polares como hexano o pentano tiende a disminuir esta capacidad extractiva (Levy et al., 1987).

Es importante evitar reacciones colaterales entre los diferentes componentes del sistema soluto-matriz-fluido. La probabilidad de que esto ocurra aumenta cuando se incorporan modificadores al agente extractante, ya sea formando parte activa como reactivo o como catalizador de la misma reacción.

En la actualidad se ha ampliado el uso y variedad de modificadores aplicados a una gama amplia de muestras, con lo que se han perfeccionado extracciones selectivas de productos particulares.

Los modificadores polares más utilizados son: metanol, acetonitril, benceno y H<sub>2</sub>O.

### **5/ Ventajas y desventajas de la extracción supercríticas.**

Entre las ventajas de la extracción supercrítica, se encuentran las siguientes:

- Operar a temperaturas bajas permite que los compuestos sensibles al calor no sean deteriorados durante los procesos de extracción.
- La recuperación del soluto y del disolvente es relativamente fácil a partir de las soluciones supercríticas ya como que el disolvente está en el estado supercrítico puede recuperarse como un gas simplemente reduciendo la presión y/o aumentando la temperatura.
- Los compuestos con alto punto de ebullición pueden extraerse a temperaturas relativamente bajas.
- Si se separan componentes alimenticios, al utilizar disolventes no tóxicos como el dióxido de carbono, no quedan residuos perjudiciales.
- En general se difunde más rápidamente a través de un disolvente supercrítico que a través de un disolvente líquido debido a las mejores propiedades de transporte.

Entre los inconvenientes que presenta llevar a la práctica industrial un proceso de extracción con disolventes supercríticos se pueden citar los siguientes

- Es necesario trabajar a presión elevada y esto provoca retenciones en la industria por razones de mantenimiento y de seguridad.
- Los costes de la planta son altos y, por lo tanto, el riesgo del capital invertido también es alto.

## **6/ Objetivos y alcances del trabajo de tesis doctoral**

En esta tesis se persiguen los siguientes objetivos:

- Estudiar experimentalmente el efecto de los cosolventes sobre la extracción de los pesticidas depositados sobre un soporte de partículas inertes.
- Establecer una base para la predicción aproximada de la solubilidad de hidrocarburos sólidos en fluidos supercríticos o el orden de magnitud de dicha solubilidad.
- Ofrecer un método de cálculo claro y completo que utiliza el modelo del fluido de van der Waals de esferas rígidas modificado por Boublik- Mansoori.
- Obtener un método experimental sencillo para medir solubilidades de sólidos en fluidos supercríticos y luego pasar a verificar la fiabilidad del método experimental y teóricamente. La verificación experimental consiste en trabajar con dos caudales y ver si la masa del soluto por el volumen de CO<sub>2</sub> permanece constante, mientras que la verificación teórica consiste en formular un modelo matemático que permita describir la cinética de extracción del sólido con el CO<sub>2</sub>.
- Estudiar experimental y teóricamente la cinética de extracción de  $\beta$ -naftol de piezas metálicas porosas adaptando el modelo del núcleo menguante.
- Estudiar el efecto del porcentaje del co-solvente sobre la solubilidad y la cinética de extracción de  $\beta$ -naftol usando el tolueno como modificador, empleando piezas metálicas sinterizadas como soporte.
- Plantear un modelo para la predicción aproximada de la solubilidad de sólidos en CO<sub>2</sub> supercrítico modificado.
- Utilizar la técnica de la extracción supercrítica en la recuperación de la actividad de catalizadores desactivados.

## B. Materiales y Métodos.

Se describen en este capítulo, los métodos experimentales (analíticos y de extracción) que se emplearon en el desarrollo de esta tesis.

Se describe con detalle los extractores empleados y la metodología de extracción y análisis usados.

### 1. Patrones y reactivos.

- Pirimicarb: es un producto comercial (dr Ehrenstofer) de fórmula  $C_{11}H_{18}N_4O_2$ , su nombre según la IUPAC es 2-dimetil amino- 5,6 -dimetil pirimidin-4- il dimetil carbonato. Sus características son:  $T_f = 90.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_p = 0.97\text{ MPa}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1.21$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $PM = 238.3\text{ g/mol}$ , grado de pureza 99.9 %.
- Atrazina: es un producto comercial (Riedel de Haen) de fórmula  $C_8H_{14}ClN_5$ , su nombre según la IUPAC es 6-cloro N<sub>1</sub> etil N<sub>4</sub> isopropil-1,3,5- triazina-2,4- diamin . Sus características son:  $T_f = 175.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $PM = 215.7\text{ g/mol}$ ,  $V_p = 0.039\text{ Mpa}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $d = 1.187$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , grado de pureza 99 %.
- Dodecibenceno: es un producto comercial (Aldrich Chimie) de fórmula  $C_6H_5(CH_2)_{11}CH_3$ . Sus características son:  $d = 0.856$ , grado de pureza 99 %.
- Docosano: es un producto comercial (Fluka) de fórmula  $CH_3(CH_2)_{20}CH_3$ , se utiliza para conocer las pérdidas por evaporación. Sus características son:  $T_f = 43 - 46\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $PM = 310.61\text{ g/mol}$ , grado de pureza  $> 99.5\text{ }%$ .
- N,N- dodecil- 1- decanamina: es un producto comercial (Kodak) de fórmula  $(C_{10}H_{21})_3N$ , se utiliza como patrón interno para los análisis cromatográficos. Sus características son:  $PM = 437.84\text{ g/mol}$ ,  $d = 0.8$ .
- Dióxido de carbono: es un producto comercial calidad N-4.0 (Abello-Linde), se utiliza como fluido supercrítico. Sus características son:  $PM = 44\text{ g/mol}$ ,  $T_c = 31.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 71\text{ bar}$ , grado de pureza 99.998 %. Impurezas  $O_2 < \text{ppmv}$ .

- Hexano: es un producto comercial (Merck) de fórmula  $C_6H_{14}$ , se utiliza como un solvente para recoger el extracto. Sus características son:  $d = 0.66$ ,  $PM = 86$  g/mol.
- Acetona: es un producto comercial (Panreac) de fórmula  $C_3H_6O$ , sus características son:  $PM = 58.08$  g/mol,  $d = 0.789$ , grado de pureza  $> 99.5\%$ , tiene como impureza agua, alcalinidad y acidez.
- Tolueno: es un producto comercial (Panreac) de fórmula  $C_7H_8$ , sus características son:  $PM = 92.14$  g/mol,  $d = 0.87$ , grado de pureza  $> 99\%$ , tiene como impurezas agua, benceno, tiofeno, cobre, hierro, níquel, plomo...
- Trietilamina: es un producto comercial (Aldrich Chimie) de fórmula  $(C_2H_5)_3N$ , sus características son:  $T_{eb} = 88.8$  °C,  $T_f = -115$  °C,  $MP = 101.19$  g/mol,  $d = 1.09$ , grado de pureza  $99.5\%$ .
- $\alpha$ -naftol: es un producto comercial (Fluka AG, Buchs SG) de fórmula  $C_{10}H_8O$ , sus características son:  $T_{eb} = 288$  °C,  $T_f = 96$  °C,  $MP = 144.16$  g/mol,  $d = 0.7225$ , grado de pureza  $> 99\%$ .
- $\beta$ -naftol: es un producto comercial (Panreac) de fórmula  $C_{10}H_8O$ , sus características son:  $T_{eb} = 285$  °C,  $T_f = 123$  °C,  $MP = 144.16$  g/mol,  $d = 1.22$ , grado de pureza  $> 99\%$ .
- Tricloroetileno: es un producto comercial (Panreac) de fórmula  $C_2Cl_3H$ , se utiliza para la limpieza de las piezas metálicas, sus características son:  $PM = 131.39$ ,  $d = 1.46$ , grado de pureza  $> 99.5\%$ , tiene como impurezas agua y cloruro.
- Dodecanol: es un producto comercial (Sigma) de fórmula  $C_{12}H_{26}O$ , sus características son:  $T_{eb} = 259$  °C,  $MP = 186.33$  g/mol,  $d = 0.8309$ , grado de pureza  $99\%$ .

- T.F.A (ácido trifluoroacético): es un producto comercial (Sigma) de fórmula  $C_{12}H_{26}O$ , sus características:  $T_{eb} = 72.4^{\circ}C$ ,  $T_f = -15.4^{\circ}C$ ,  $MP = 114.02$  g/mol,  $d = 1.480$ , grado de pureza  $> 99\%$ .
- Metanol: es un producto comercial (Aldrich Chimie) de fórmula  $CH_4O$ , sus características:  $T_{eb} = 64.7^{\circ}C$ ,  $T_f = -97.8^{\circ}C$ ,  $MP = 32.04$  g/mol,  $d = 0.7866$ , grado de pureza  $99.9\%$ .
- Mezcla de dióxido de carbono y tolueno: es una mezcla preparada por (Abello Oxígeno linde). Se utiliza como fluido supercrítico. Durante los experimentos se utilizaron composiciones de  $6\%$  y  $10\%$  en peso en  $CO_2$ .

## **2. Parte experimental de la extracción de los pesticidas**

### **2.1. Descripción de la instalación experimental**

En la figura 3. se presenta el esquema del extractor utilizado. Los elementos de los que consta son: las bombas, las válvulas, el horno, la celda de extracción y el restrictor.

Las bombas utilizadas son bombas de jeringa con un desplazamiento máximo de pistón de 150 ml. La bomba del  $CO_2$  está conectada a una sistema de refrigeración para enfriar la corriente aspirada y para asegurarnos que el fluido se encuentra en estado líquido dentro de la bomba. Esto permite comprimir fácilmente el fluido y evitar la cavitación. La otra bomba se utiliza para el modificador que deberá ser líquido en condiciones ambientales.

Con una válvula (Valco) de 3 posiciones por cada bomba se puede pasar el  $CO_2$  o el modificador de la bombona a la bomba para que se llene y también pasar el  $CO_2$  o el modificador en condiciones de presión indicadas de la bomba a la cámara de mezcla y después al horno donde se tiene la celda de extracción.

Las bombas son controladas por un microprocesador que esta conectado a un ordenador (PC 360), con este ordenador se programan además las condiciones de presión y gradiente necesario, la purga de las bombas haciendo que se llenen y vacíen varias veces. Además, el ordenador debe controlar toda una serie de parámetros como medida

de seguridad. En este sentido, continuamente se está controlado que no sobrepase la presión máxima especificada, que no haya un cambio brusco en el flujo (ya que podría implicar la existencia de alguna fuga), y que el flujo necesario para llegar a la presión especificada no sobrepase el flujo máximo que pueden suministrar las bombas.

Cuando se produce alguna de estas situaciones, el ordenador para las bombas automáticamente y procede a despresurizar el sistema. La presión que hay dentro de cada válvula se determina mediante un transductor de presión.

Desde la cámara de mezcla, el fluido se dirige al horno donde alcanza la temperatura deseada y así se encuentra en condiciones supercríticas y a continuación entra en la celda de extracción. La temperatura del horno se controla por un modelo autónomo y tiene 1 K de precisión.

Dentro del horno, además de la celda de extracción, existen 2 válvulas de alta presión de dos posiciones y de 6 vías. Una controla la salida de la celda permitiendo realizar una extracción estática o dinámica, la otra es para acondicionar la celda de extracción a las condiciones ambientales sin despresurizar todo el sistema.

Las celdas de extracción utilizadas tienen forma cilíndrica y tienen las siguientes dimensiones:  $V = 3.47 \text{ cm}^3$   $L = 50 \text{ mm}$   $d = 9.4 \text{ mm}$ .

## **2. 2. Sistema de recogida**

La recogida del extracto se realiza con un solvente (hexano). El fluido pierde sus condiciones supercríticas cuando pasa desde la celda al vial de recolección lo que permite la transferencia del extracto del fluido al disolvente.

El restrictor está conectado al tubo metálico que sale de la celda de extracción y el otro extremo se mantiene sumergido en hexano que está contenido en un tubo de  $10 \text{ cm}^3$ . El restrictor se mantiene calentado a 423 K para evitar la precipitación de algunos compuestos en su interior.

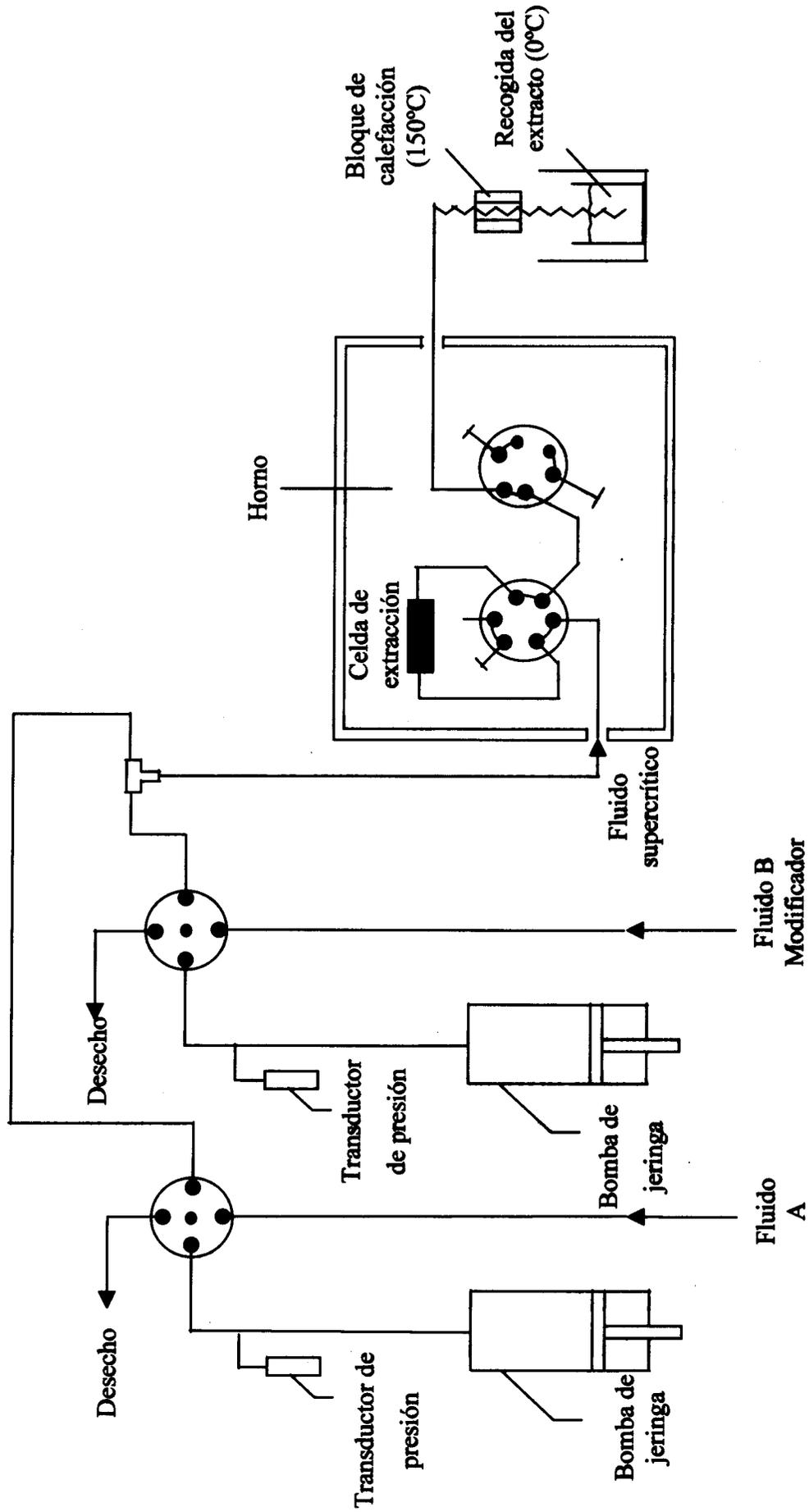


Figura 3. Esquema del extractor utilizado

El restrictor utilizado es un restrictor lineal de sílica fundida de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro y unos 10 cm de longitud.

Una vez finalizada la extracción, se deja descomprimir la celda de extracción a través del restrictor. El extracto obtenido se analiza mediante cromatografía de gases.

### **2. 3. Método experimental**

Se describen a continuación pruebas típicas en que los solutos se depositan sobre un soporte de partículas inertes. Como soporte se empleó arena tamizada (177-250  $\mu\text{m}$ ), lavada con agua destilada, con  $\text{CO}_2$  supercrítico y extraída con (diclorometano-metanol 1/2) en un Soxhlet (18h).

En la celda de extracción, se pesa aproximadamente 4 g de arena, 107.8  $\mu\text{g}$  de dodecibenceno, 101.1  $\mu\text{g}$  de pirimicarb, 102.8  $\mu\text{g}$  de atrazina y después se procede a realizar la extracción. La extracción consiste en mantener el sistema 10 minutos en condición estática y luego pasar aproximadamente tres veces el volumen de la celda en condiciones dinámicas. Se llevan a cabo varias extracciones variando la presión (80-300 atm), la temperatura (333-373 K) y el tipo del modificador (trietilamina, tolueno, agua y una solución de T.F.A en metanol como solvente (0.001 M)) con un porcentaje del 5%.

Para cada extracción, se preparan 10 tubos que contienen 6  $\text{cm}^3$  de hexano y 104  $\mu\text{g}$  del alcano docosano ( $\text{C}_{22}$ ). Estos tubos sirven para recoger la fracción extraída a diferentes volúmenes del fluido pasado y a diferentes tiempos para tener curvas de tipo fracción extraída - volumen del fluido o fracción extraída - tiempo de extracción.

Una vez obtenido el extracto, se evapora el hexano con nitrógeno hasta 2 ml, se llena un vial de cromatografía con la solución y se procede a su inyección en el cromatógrafo de gases. Previamente, se añaden 24.6  $\mu\text{g}$  de  $\text{N}_2\text{N}'$ -dodecil-1-decamina como patrón interno (P.I.).

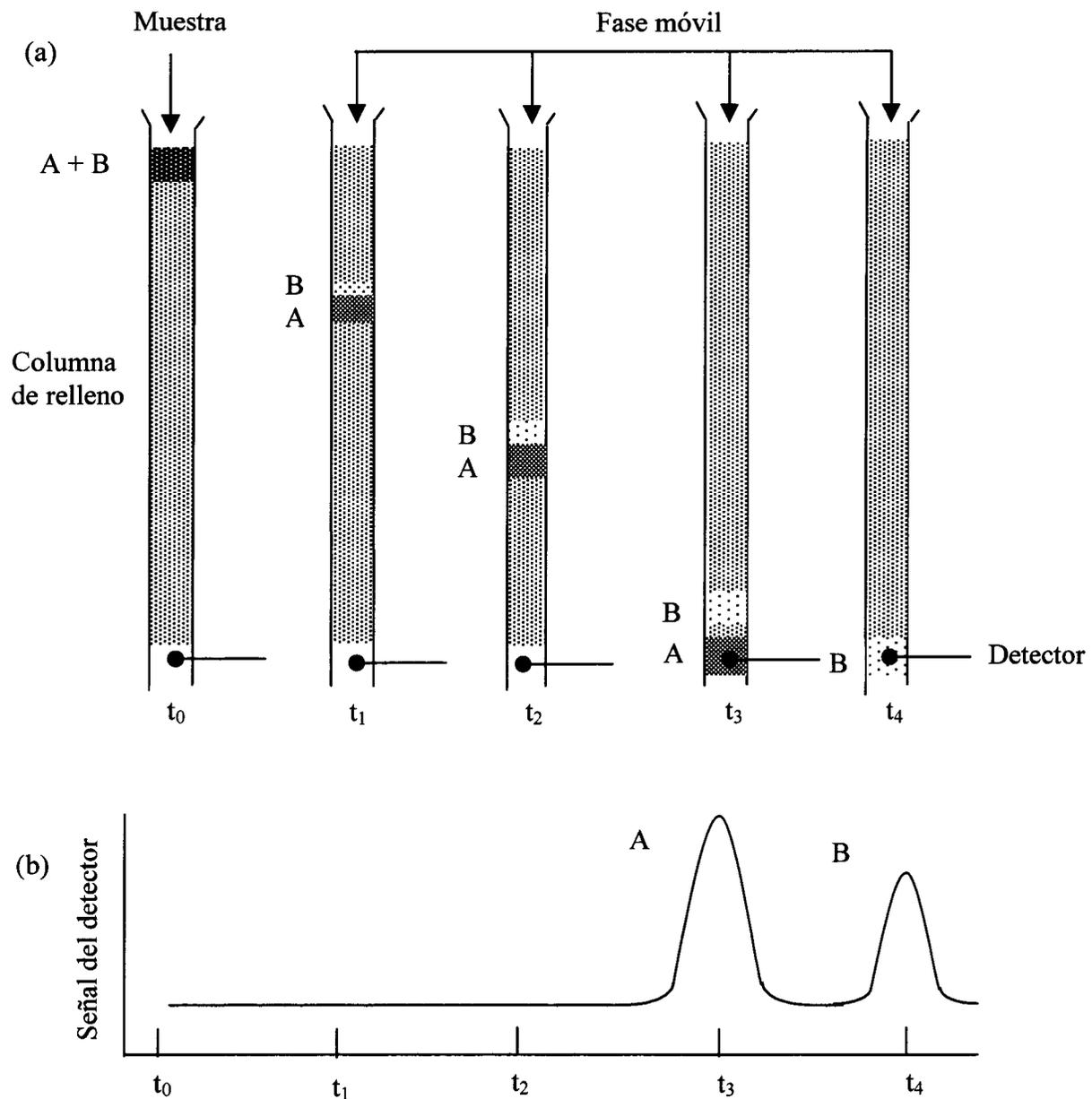
## **2. 4. Cromatografía**

### **2. 4. 1. Definición y principios de la cromatografía**

La cromatografía agrupa un conjunto importante y diverso de métodos, que permite a los científicos separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se disuelve en una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible, la cual se mantiene fija en una columna o sobre una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son retenidos con fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas discriminadas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.

Según el estado de agregación de la fase móvil, se puede distinguir entre la cromatografía líquida, la cromatografía de gases y la cromatografía supercrítica. Como su nombre indica, las fases móviles de los tres tipos son respectivamente líquidos, gases y fluidos supercríticos.

En la figura 4. se muestra como dos sustancias A y B se separan en una columna en que el transporte de la especie a través de la columna se consigue gracias a la adición continuada de la fase móvil.



**Figura 4.** (a) Separación de una mezcla de componentes A y B por cromatografía de elución en columna. (b) Salida de la señal del detector en las diversas fases de la elución mostradas en (a).

Como se indica en la figura 4, una porción de la muestra contenida en la fase móvil, se introduce en la parte superior de la columna (tiempo  $t_0$  en la figura 4) y a continuación los componentes de la misma se distribuyen entre las dos fases. La introducción de la fase móvil adicional (el eluyente) hace que la fase móvil que contiene una parte de la muestra se mueve hacia abajo por la columna, donde tiene lugar un posterior reparto entre la fase móvil y las porciones nuevas de fase estacionaria (tiempo  $t_1$ ). Al mismo

tiempo tiene lugar una distribución entre el disolvente nuevo y la fase estacionaria en el lugar en que inicialmente se ubicaba la muestra. Sucesivas adiciones de fase móvil hacen descender las moléculas del soluto por la columna en una serie continua de transferencias entre las fases estacionaria y móvil. Sin embargo, debido a que el movimiento de los componentes de la muestra solo puede ocurrir en la fase móvil, la velocidad promedio con la que la especie migra depende de la fracción de tiempo que reside en esta fase. Esta fracción es pequeña para las sustancias que son retenidas fuertemente por la fase estacionaria (por ejemplo, el compuesto B en la figura 4) y es grande cuando es más probable la retención en la fase móvil (componente A). En el mejor de los casos la diferencia de la velocidad que resulta hace que se separen los componentes de la mezcla en dos bandas o zonas que se extienden a lo largo de la columna (ver tiempo  $t_2$  en la figura 4). El aislamiento de las especies separadas se consigue haciendo pasar suficiente fase móvil a través de la columna hasta que las bandas individuales salen de ella, logrando así detectarse o recogerse independientemente (tiempos  $t_3$  y  $t_4$  en la figura 4).

Si colocamos al final de la columna un detector que responde a la presencia del soluto, esto permite la aparición de una señal en función del tiempo de manera que tendremos una serie de picos como se muestra en la parte baja de la figura. Este gráfico se llama cromatograma.

En nuestro trabajo, se ha usado un cromatógrafo de gases tipo Carlo Erba modelo MEGA 5300 equipado con un detector FID (flamme ionisation detector) y una columna capilar tipo DB-5

30m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ .

La cantidad inyectada es 1  $\mu\text{l}$  y las condiciones cromatográficas utilizadas son:

La temperatura del inyector igual a 280°C, la temperatura del detector igual a 310°C y la temperatura de la columna sigue la siguiente programación: una parte isotérmica a 70°C durante 1 min, luego una subida desde 70°C hasta 310°C con una velocidad de 5 °C/min y finalmente otra parte isotérmica a 310°C durante 15 min.

En la cromatografía de gases se utilizan varios tipos de gases transportadores tales como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno y dióxido de carbono. La elección del gas está con

frecuencia determinada por el tipo del detector que se utiliza. En nuestro trabajo, hemos utilizado el hidrógeno como gas portador.

#### 2. 4. 2. El uso del patrón interno

En cromatografía cuantitativa la mayor precisión se consigue por el uso de patrones internos para evitar las incertidumbres que se introducen en la inyección de la muestra. En este procedimiento se introduce en cada patrón y en la muestra una cantidad exactamente medida de una sustancia patrón y el cociente del área de la muestra por el área del estándar interno sirve como parámetro analítico y se utiliza para calcular la concentración del analito en la muestra a partir de la recta de calibración. En nuestro trabajo, se ha empleado N,N'-dodecil-1-decamina como patrón interno.

#### 2. 4. 3. Calibración y patrones.

El método más sencillo para el análisis cromatográfico cuantitativo implica la preparación de una serie de disoluciones de patrón y de estándar interno de composición parecida a la de la muestra. A continuación, se obtienen cromatogramas de los patrones y se representan las áreas del patrón por las áreas del patrón interno en función de la concentración del patrón por la concentración del patrón interno. La representación de los datos debería originar una línea recta, la ecuación de dicha recta permite calcular la concentración del soluto a partir del área del soluto y del patrón interno. En la figura 5 se presenta el cromatograma del patrón con los tiempos de retención de cada compuesto. Según esta curva, se observa que se ha obtenido una buena separación de los picos. En la figura 6, se presenta la recta de calibración de Pirimicarb, en la cual se puede apreciar que la línea pasa alrededor de la mayoría de los puntos ( $R^2 = 0.9907$ ) y se acerca mucho al cero.

Se escribe a continuación las rectas de calibración de los otros compuestos:

- Atrazina:  $\frac{A}{A'} = 0.5914 \frac{m}{m'} - 0.1081$  ( $R^2 = 0.9907$ )

- Dodecil benceno (1-LAB):  $\frac{A}{A'} = 1.7322 \frac{m}{m'} - 0.2766$  ( $R^2 = 0.9941$ )

- Docosano:  $\frac{A}{A'} = 1.4510 \frac{m}{m'} - 0.1564$  ( $R^2 = 0.9953$ ).

Donde:

- A': El área del (E-I) del cromatograma de la muestra.
- m': La masa del (E-I) (24.6  $\mu\text{g}$ ).
- A: El área del analito del cromatograma del analito.
- M: La masa del analito extraído.

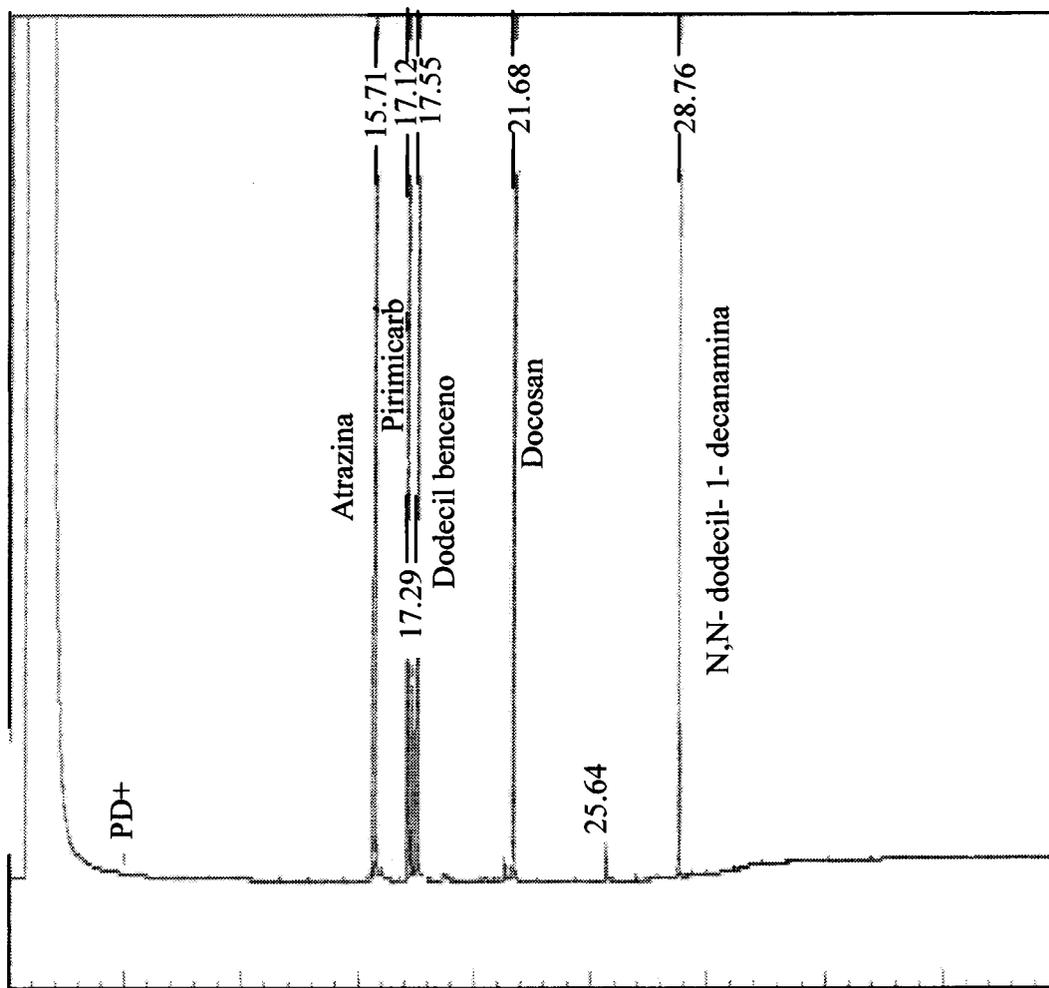
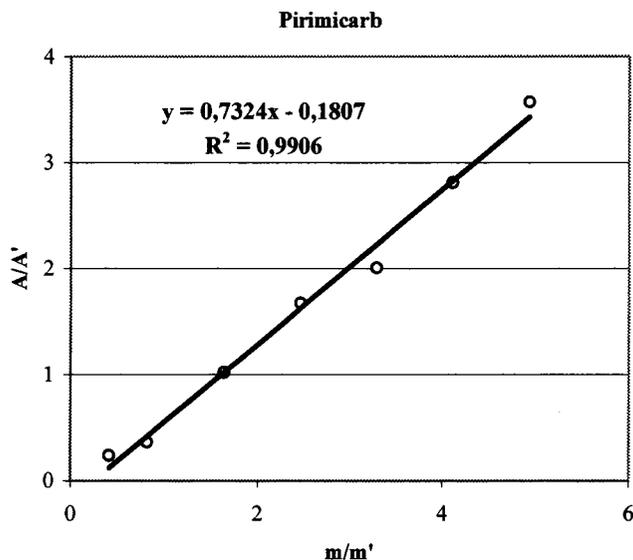


Figura. 5. Cromatograma del patrón.



**Figura 6.** Curva de calibración del pirimicarb

### 3. Parte experimental de la extracción del naftol con fluidos supercríticos.

Se han hecho dos tipos de experimentos, unos a caudal bajo (método de cuasi equilibrio) para determinar la solubilidad de  $\beta$ -naftol en  $\text{CO}_2$  supercrítico puro y modificado, y otros a caudal alto para estudiar la cinética de extracción de  $\beta$ -naftol a partir de piezas metálicas porosas y limpiar catalizadores gastados.

#### 3. 1. Descripción del aparato experimental.

En la figura. 7. se ha representado el esquema del aparato experimental.

El  $\text{CO}_2$  líquido puro o mezclado contenido en la botella (A) pasa a través de un filtro de acero, y luego es comprimido y bombeado mediante la bomba ( $P_1$ ) equipada con dos pistones. Se utiliza un sistema de refrigeración con agua a 275 K para enfriar la corriente del líquido aspirado y para asegurar que el fluido se encuentra en estado líquido dentro de la bomba. Esto permite comprimir fácilmente el fluido y evitar la cavitación.

Las oscilaciones de presión se controlan mediante la válvula de control de presión que permite reciclar el líquido a la entrada de la bomba. La lectura de presión se realiza mediante el manómetro PI ( Wika, Barcelona) con un error inferior a 2 bares.

La vasija de alta presión  $C_1$  o vasija grande tiene una forma cilíndrica con las siguientes dimensiones:  $L= 25.5$  cm,  $e= 3$ cm,  $\phi= 1.1$  cm. Dentro de esta vasija, se pone la celda de extracción ya que se trabaja con cantidades pequeñas del producto. La introducción de la celda de extracción dentro de la celda  $C_1$  permite la transferencia del fluido desde el gran extractor a la celda de extracción. En el fondo del gran extractor (vasija  $C_1$ ), se colocan bolas de vidrio de 3 mm de diámetro para mejorar la distribución del flujo del fluido SC dentro del extractor.

El diseño de las celdas y del equipo es de Marc Sims SCF (Barkeley, USA).

La temperatura del extractor se regula mediante la resistencia calefactora situada en el baño termostatado  $B_1$  con un error máximo de 0.5K. Así tenemos el fluido en las condiciones deseadas.

Desde la celda de extracción, la mezcla (fluido más soluto) se dirige a la válvula  $V_1$  (Válvula on/off) y luego a la válvula  $V_2$  que es una válvula micrométrica calentada (433 K) (diseño Marc Sims) para evitar problemas de condensación del soluto cuando se expande a presión atmosférica. Finalmente, el gas pasa a través de una serie de tubos en U que están sumergidos en recipientes llenos de nieve carbónica para condensar el soluto extraído dentro de los tubos. El extremo del ultimo tubo contiene estropajo de aluminio y algodón para recuperar la totalidad del soluto.

La válvula  $V_2$  se utiliza para fijar de manera precisa el caudal, el caudal se mide con el rotámetro  $F_1$

La medida del volumen del  $CO_2$  pasado en el sistema se realiza mediante el caudalímetro contador cuya temperatura puede medirse.

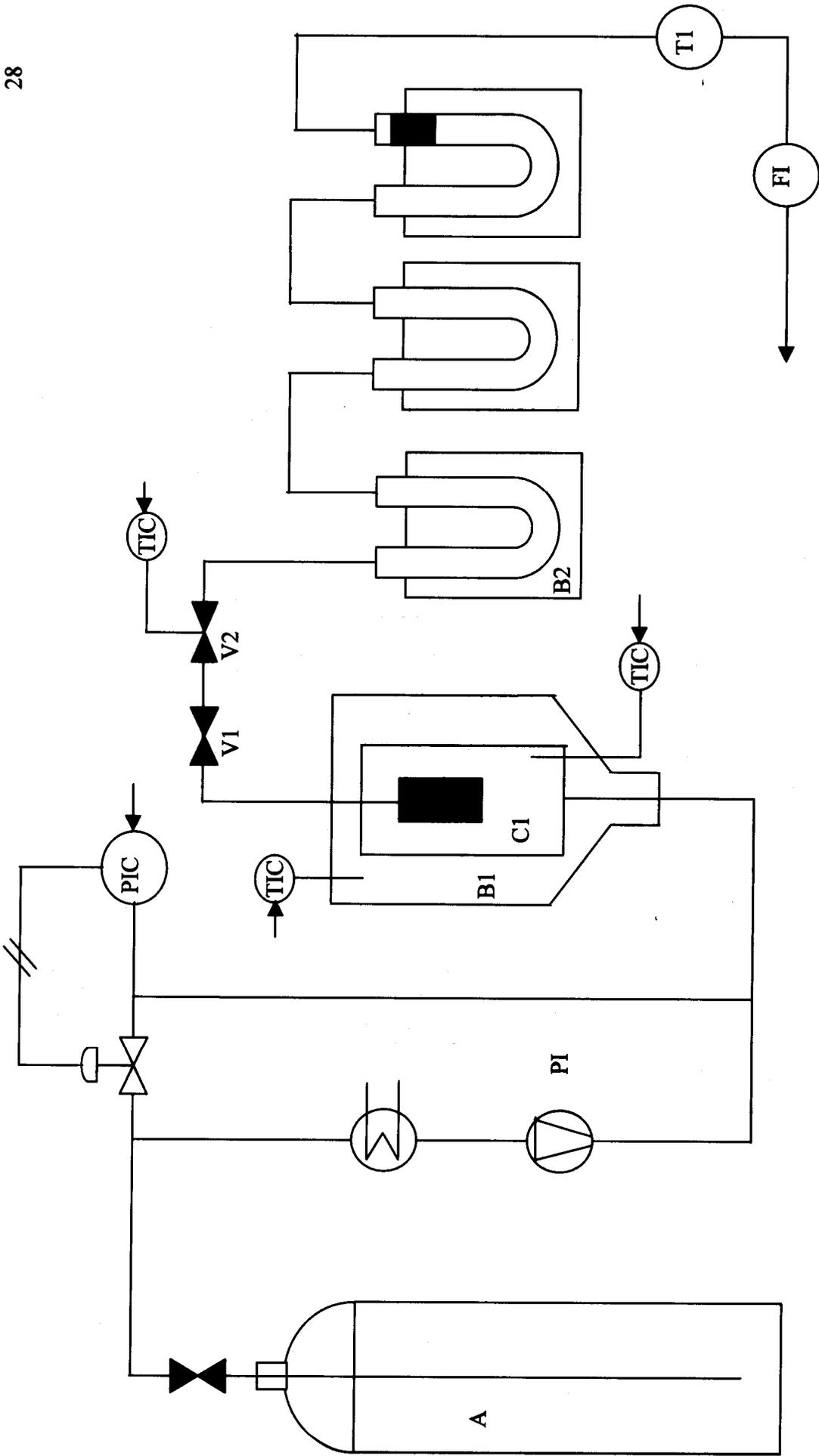


Figura. 7. Aparato experimental utilizado.

### **3. 2. Experimentos de extracción SC a caudal pequeño.**

Estos experimentos tienen como objetivo la determinación de la solubilidad de sólidos en el CO<sub>2</sub> supercrítico puro y modificado con cosolvente. Se ha trabajado con el tolueno como modificador (0%, 6%, 10% en peso).

Tan et al., (1987) han determinado experimentalmente las solubilidades de  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol en CO<sub>2</sub> supercrítico a presiones desde 90 hasta 170 bares y a temperaturas desde 308 hasta 328K usando una técnica de reciclaje para aumentar el tiempo de contacto del solvente con el soluto. El objetivo de este trabajo es substituir el método de reciclaje de Tan et al., (1987) por el método del cuasi equilibrio en el que trabaja con un caudal muy bajo permitiendo así la saturación del fluido durante su residencia dentro del extractor.

#### **3. 2. 1. Metodología experimental para la determinación de la solubilidad de sólidos en CO<sub>2</sub> supercrítico puro.**

En estos experimentos, como la válvula  $v_2$  tiene un  $C_v$  relativamente grande, se ha remplazado esta válvula por dos válvulas micrométricas (tipo Hoke 1315 G4B, Iberfluid, Barcelona) en serie las cuales proporcionan un  $C_v$  combinado lo suficientemente pequeño que permite obtener caudales muy bajos lo que hace que el fluido salga saturado desde el extractor. Se ha utilizado una cinta calefactora (Alco, Barcelona, 283172) a 200 °C para evitar problemas de condensación del soluto en las válvulas micrométricas. En la tabla 5 se presentan las propiedades termodinámica de los solutos utilizados junto con las condiciones experimentales del trabajo

**Tabla. 5.** Propiedades termodinámica de las sustancias empleadas en las medidas experimentales (308-328 K, 9.1-16.0 MPa).

Sustancia	P <sub>c</sub> , MPa	T <sub>c</sub> , K	ω	log P <sub>2</sub> <sup>sat</sup> <sup>d</sup>	Rango	V <sub>2</sub> <sup>S</sup> , cm <sup>3</sup> /mol	b <sub>c</sub> , cm <sup>3</sup> /mol
α-naftol <sup>a</sup>	4.6	771	0.711	10.949-4873/T 9.401-4389/T	298-312K 312-373K	118.4	79.5
β-naftol <sup>a</sup>	4.6	778	0.805	11.231-5109/T 9.535-4578/T	298-312K 312-331K	118.4	79.5
Dióxido de Carbono	7.38	304	0.239				62.6

<sup>a</sup> Método de Joback (Reid et al., 1988), <sup>b</sup> Reid et al., (1988), <sup>c</sup> método de Bondi (Bondi, 1964), <sup>d</sup> Weast, 1980. Presiones de saturación en Pa, T in K.

En la celda de extracción, se colocan 5 g (L = 1cm) de bolas de vidrio ( $\phi = 3\text{mm}$ ), 7 g del producto (L = 4cm) y por encima de todo, una capa de la lana de vidrio (L = 5mm) y después se procede a realizar la extracción. A  $t = 0$ , la válvula V<sub>1</sub> esta abierta totalmente, las válvulas micrométricas están abiertas, después de 3-4 horas de extracción, la masa del soluto condensado dentro del tubo es permeablemente pesado arrojando un valor superior a 0.4 mg, debido al error inherente de la balanza analítica usada (sartorius AG, Switzerland). El conocimiento del volumen del CO<sub>2</sub> pasado, la temperatura del totalizador y la masa del soluto recuperado en el tubo nos permiten medir la solubilidad.

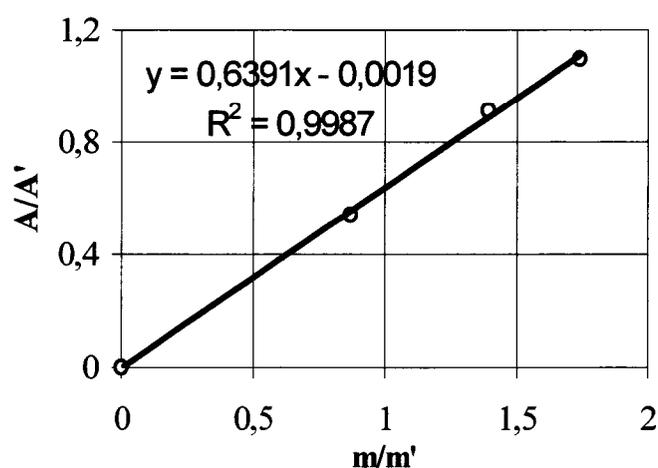
### 3. 2. 2. Método experimental para la determinación de la solubilidad de sólidos en CO<sub>2</sub> supercrítico modificado.

En esta parte, se ha intentado estudiar el efecto del cosolvente (tolueno) sobre la solubilidad de β-naftol utilizando el tolueno en porcentajes en peso diferentes (6% y 10% respectivamente), se ha trabajado con la misma instalación, los mismos caudales que se han hecho en el caso de CO<sub>2</sub> puro, como en el tubo se condensa una mezcla del

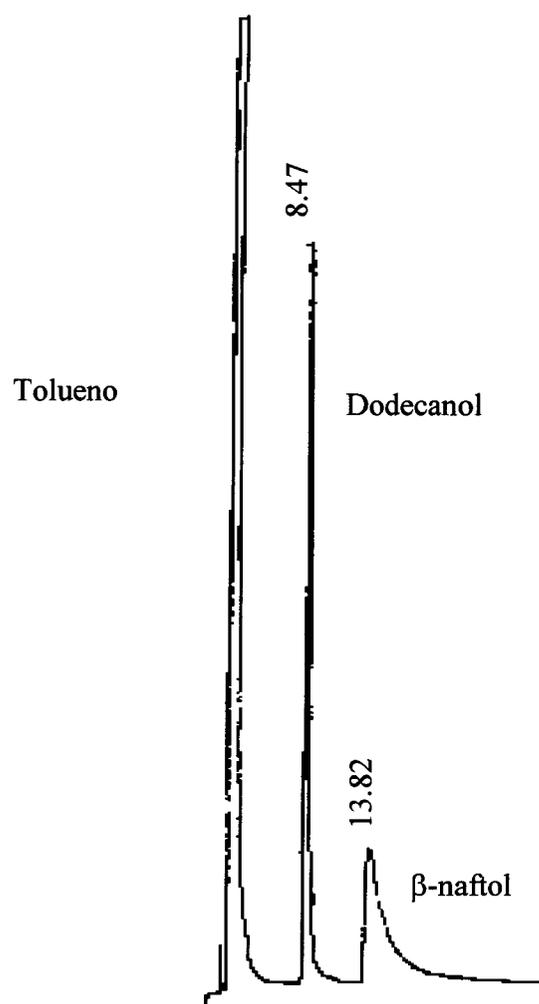
soluto ( $\beta$ -naftol) y del cosolvente (tolueno), hemos usado la cromatografía de gases para determinar la cantidad del soluto condensado. La extracción consiste en dejar pasar la mezcla ( $\text{CO}_2$  + cosolvente) a través de la celda de la extracción una hora con un caudal del de 0.1 L/min , luego limpiar bien los tubos y las válvulas micrométricas con una solución del estándar interno (dodecanol a 2000 ppm) en tolueno como solvente y finalmente se procede a su inyección en la cromatografía de gases tipo Shimadzu GC-8A equipada con detector tipo FID y una columna de relleno que tiene las siguientes características: Fase 22% SE-30, soporte PAU 40/60, 2.5m\*1/8"SS Ter,  $\phi = 6$  mm. Hemos trabajado con hidrógeno como gas portador.

La temperatura del inyector y del detector es 300 °C, la temperatura de la columna sigue la siguiente programación: Una parte isotérmica a 180 °C durante 5 min, luego una subida de 180 °C hasta 230 °C con una velocidad de 10 °C/min, luego otra parte isotérmica durante 4 min a 230 °C, luego otra subida desde 230 °C hasta 240 °C con una velocidad de 20 °C/min y finalmente una parte isotérmica a 240 °C durante 10 min. En la figura 8. se presenta el cromatograma de una muestra con los tiempos de retención de cada compuesto. Según esta curva, se puede deducir que se ha alcanzado una buena separación de los picos.

La masa de  $\beta$ -naftol se determina mediante la curva de calibración que es lineal ( $R^2 = 0.998$ ). En la figura. 9 se presenta la recta de calibración junto con la ecuación de recta usada.



**Figura 8.** Curva de calibración del naftol.



**Figura. 9.** Cromatograma del producto obtenido a partir de la extracción supercrítica de las piezas usando  $\text{CO}_2$  + tolueno como solvente.

En la tabla. 6 se presentan las propiedades críticas de las mezclas  $\text{CO}_2$  - tolueno. Las presiones críticas se han calculado usando el método de Spencer et al., (1973) como está recomendado por Reid et al., (1988). Los valores encontrados se acercan mucho a los encontrados experimentalmente por Fink et al., (1990), por lo cual podemos confiar en el método de cálculo usado.

**Tabla 6.** Propiedades críticas del CO<sub>2</sub> y de la mezcla (CO<sub>2</sub>-tolueno).

Fluido supercrítico	P <sub>c</sub> , bar	T <sub>c</sub> , K	V <sub>c</sub> , cm <sup>3</sup> /mole	ρ <sub>c</sub> , kg/m <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup> μ <sub>c</sub> , Pa.s
CO <sub>2</sub> Puro	73.8*	31*	93.90*	468**	
CO <sub>2</sub> + 6% tolueno	105*	58*	90.13*	482**	3.763***
CO <sub>2</sub> + 10% tolueno	140*	80*	89.06*	481**	3.909***

(\*) Reid et al., (1988). The properties of gases and liquids, 4<sup>er</sup> edición.

(\*\*)A partir de la ecuación de estado de Peng-Robinson (Peng and robinson, 1976). k<sub>12</sub> a partir del trabajo de Fink et al., (1990).

(\*\*\*) Reid et al., (1988). The properties of gases and liquids, 4<sup>er</sup> edición, método de Chung et al., (Reid et al., 1988).

Como se observa en la tabla (6), la temperatura de la mezcla tiende a valores alrededor de 80°C, por lo cual hemos hecho experimentos con CO<sub>2</sub> puro, CO<sub>2</sub> + 6% tolueno y CO<sub>2</sub> + 10% tolueno a las temperaturas 85 y 95 °C y a presiones desde 150 hasta 220 bares con el objetivo de estudiar la variación de la solubilidad en función del cosolvente.

#### 4. Experimentos a caudal alto

##### 4. 1. Objetivos

Una parte de estos experimentos se ha hecho con el fin de estudiar la cinética de extracción de β-naftol a partir de piezas metálicas porosas de acero de interés medioambiental. Las piezas se limpian, se impregnan con β-naftol y después se realiza la extracción usando CO<sub>2</sub> puro, CO<sub>2</sub> + 6% tolueno y CO<sub>2</sub> + 10% tolueno en condiciones supercríticas como solventes. La extracción consiste en sacar la fracción extraída en intervalos de tiempo cambiando los tubos en cada intervalo.

La otra parte de estos experimentos consiste en intentar limpiar catalizador sucio, de manera que se ha intentado regenerar el catalizador recuperando su actividad y su selectividad. El método de extracción es similar.

## **4. 2. Experimentos para estudiar la cinética de extracción de $\beta$ -naftol de las piezas metálicas porosas**

### **4. 2. 1. Descripción del método**

En la celda de extracción, se colocan aproximadamente 5 g ( $L = 1$  cm) de bolas de vidrio ( $d = 3$  mm), 5 capas de piezas metálicas de 3 piezas en cada capa (1,45 g de  $\beta$ -naftol) y se procede a realizar la extracción.

A  $t = 0$ , la válvula on/off está abierta totalmente, y el flujo se controla con la válvula micrométrica  $V_2$  y el rotámetro  $F_1$ . La extracción consiste en sacar la fracción extraída en diferentes intervalos de tiempo cambiando los tubos cada intervalo cerrando y abriendo la válvula  $V_2$ . Generalmente, hemos recuperado un 95% de la masa perdida en el extractor.

Los tubos se limpian bien con una solución del patrón interno en tolueno (dodecanol 2000 ppm) y se procede a su inyección en la cromatógrafo de gases utilizando el mismo aparato, la misma columna y las mismas condiciones cromatográficas que se han empleado en la determinación de la solubilidad de  $\beta$ -naftol en  $\text{CO}_2$  supercrítico modificado.

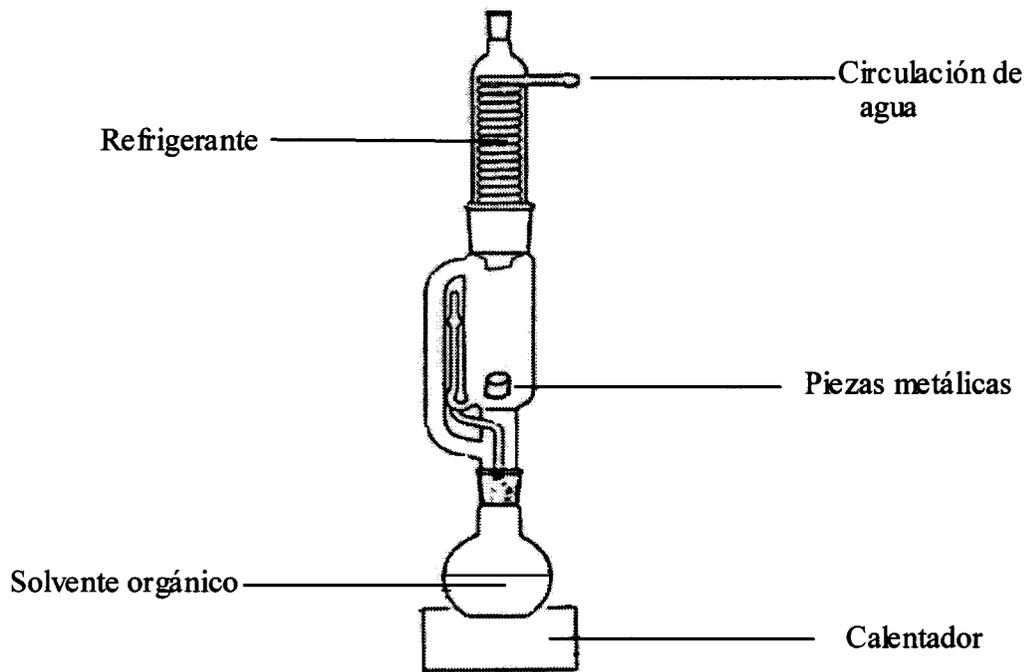
Las piezas metálicas que se han utilizado son de forma cilíndrica. En la tabla 7 se describe las características de las piezas y las condiciones experimentales.

**Tabla 7.** Cuadro de las condiciones experimentales usadas.

Fluido usado	CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> + 6% tolueno, CO <sub>2</sub> + 10% tolueno	
Soluto extraído	β-naftol	
Presión, bar	150 - 200	
Temperatura, K	358 - 368	
Número de Reynolds	9 - 88	
Número de Schmidt	2.1 - 4.5	
Número de Grashof	3 10 <sup>5</sup> - 7.5 10 <sup>7</sup>	
	Piezas pequeñas	Piezas grandes
<b>Características del lecho</b>		
Altura, m	0.04	0.0804
Area transversal, m <sup>2</sup>	3.46 10 <sup>-4</sup>	7.00 10 <sup>-4</sup>
Fracción del vacío	0.4	0.39
Porosidad de la pieza	0.205	0.25
Forma	Cilíndrica	Cilíndrica
Altura de la pieza, mm	8	20
Diámetro de la pieza, mm	8.2	11.6

#### 4. 2. 2. Método de limpieza y de impregnación de las piezas.

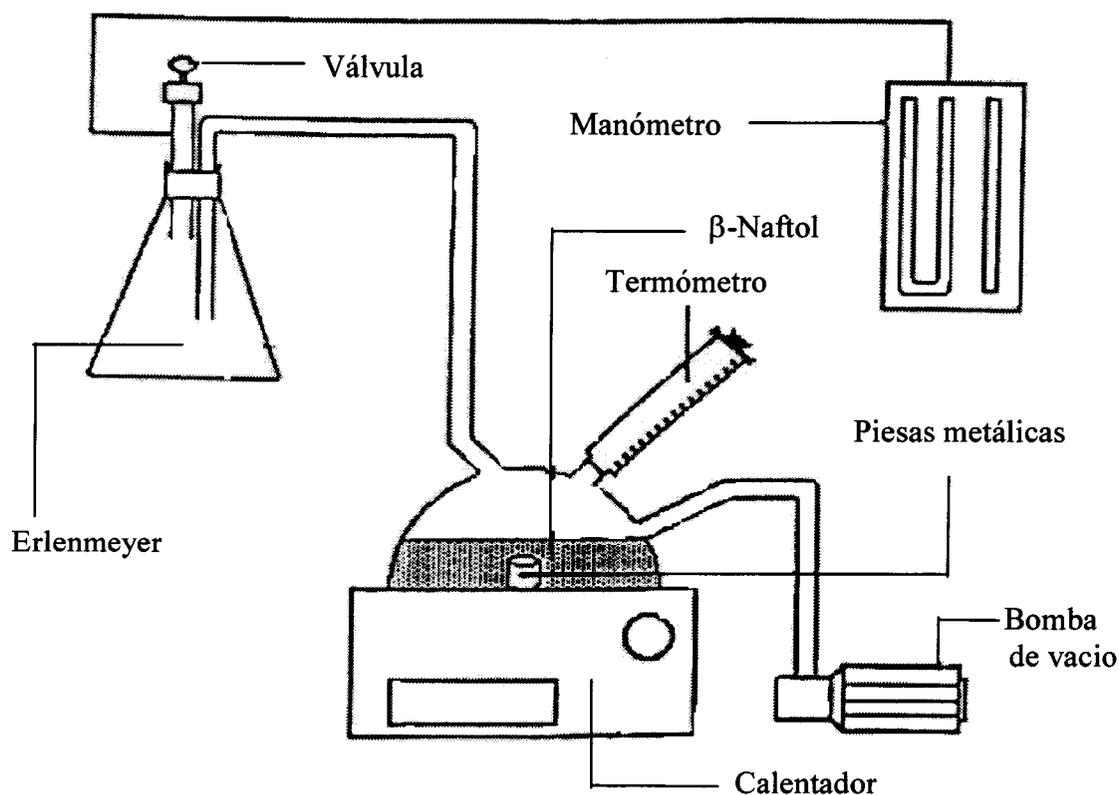
Las piezas se limpian con tricloroetileno durante tres horas usando un extractor tipo Soxhlet (figura 10). En un cartucho de extracción, ponemos 45 de las piezas pequeñas o 6 de las piezas grandes, las piezas se limpian gracias a una corriente de tricloroetileno. El vapor de tricloroetileno sube, se condensa gracias a una corriente de agua y se cae sobre las piezas y así se limpian. Una vez las piezas están limpias, se secan en el horno durante dos horas a una temperatura del orden de 120 °C y luego se procede a su impregnación según la metodología presentada en la figura (11).



**Figura. 10.** Extractor Soxhlet

En un reactor esférico, se colocan las piezas metálicas y cristales de  $\beta$ -naftol y luego se calienta el reactor a una temperatura del orden de 150 °C usando un baño lleno de aceite. Como el  $\beta$ -naftol tiene una temperatura de fusión del orden de 120 °C, los cristales de  $\beta$ -naftol se convierten en líquido y las piezas se impregnan. Para evitar problemas de oxidación de  $\beta$ -naftol, se pone en marcha una bomba de vacío (Telstar) para extraer el aire contenido en el recipiente. El vacío adecuado para una buena impregnación está entre 20 y 25 mmHg. La operación de impregnación dura unos treinta minutos.

Al final de la operación, se abre la válvula que está en contacto con el aire libre para alcanzar la presión atmosférica, se pesan las piezas, la diferencia de masa corresponde a la masa de  $\beta$ -naftol impregnada. Se ha obtenido una impregnación del orden del 87 %.



**Figura. 11.** Reactor de impregnación

### 4. 3. Experimentos para la recuperación de catalizadores gastados

#### 4. 3. 1. Introducción.

En esta parte se ha intentado recuperar la selectividad y la actividad de un catalizador gastado durante la hidrogenación sucesiva de CDT (ciclododecatrieno) en CDE (ciclododecadieno). Se ha utilizado un catalizador tipo (Shell-catalises) en que el metal activo (Pd) está impregnado sobre una capa fina de alúmina ( $0.5\% \text{ Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en la superficie del soporte cilíndrico. En la tabla 8 se presentan las propiedades físicas del catalizador nuevo.

Primero se ha hecho la limpieza del catalizador con la extracción supercrítica utilizando  $\text{CO}_2$  supercrítico y modificado con tolueno como fluido supercrítico, luego, se han

llevado a cabo experimentos para estudiar la hidrogenación catalítica utilizando un catalizador nuevo, gastado y limpiado con la extracción supercrítica y finalmente se ha hecho una comparación entre el compartimento de los tres catalizadores con el objetivo de ver la eficacia de la extracción supercrítica en la regeneración del catalizador.

**Tabla. 8.** Propiedades físicas del catalizador.

	Catalizador	Soporte
	0.5%-PdAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Diámetro x Longitud (mm x mm)	3.1 x 3.4	3 x 3.4
Densidad verdadera, $\rho_v$ (kg/m <sup>3</sup> )	2993.6	2837.5
Densidad aparente, $\rho_a$ (kg/m <sup>3</sup> )	1308.8	1257.7
Porosidad del grano, $\epsilon_p$	0.5611	0.5567
Superficie específica, (m <sup>2</sup> /g)	160 – 192.5	160 - 190
Volumen total del poro, (ml/g)	0.43	0.4437
Diámetro del poro, volumen ( $\overset{\circ}{A}$ )	79	82
Superficie ( $\overset{\circ}{A}$ )	74.5	77
$4V/A$ ( $\overset{\circ}{A}$ )	89	93
Espesor de la capa del paladio (mm)	0.25	—
Densidad aparente del lecho fijo, $\rho_{al}$ (kg/m <sup>3</sup> )	900	900
Porosidad del lecho, $\epsilon$	0.38	0.36

#### 4. 3. 2. Método de limpieza de los catalizadores.

La celda de extracción se carga de la siguiente manera: En el fondo del extractor, se coloca 5 g (L = 1cm) de bolas de vidrio (d = 3 mm), luego se añade entre 10 g y 15 g de un catalizador gastado de paladio sobre alúmina (0.5% Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y finalmente se procede a realizar la extracción. A t = 0, la válvula on/off está abierta totalmente, y el flujo es controlado con la válvula micrométrica V<sub>2</sub> y el rotámetro F<sub>1</sub>. Después de 5 horas de extracción con un caudal de 1 L/min, la masa del soluto condensado dentro del

tubo permeablemente pesado se determina gracias a una balanza digital con un error de  $\pm 0.01$  g. La limpieza se hace a presión alta (25 MPa), a diferentes temperaturas y utilizando diferentes fluidos supercríticos ( $\text{CO}_2$  puro y  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno). En la tabla 9 se presentan las condiciones experimentales junto con las pérdidas observadas en la masa del catalizador después de la extracción.

**Tabla. 9.** Condiciones experimentales y las pérdidas en la masa del catalizador encontradas después de la extracción.

Fluido usado	P (MPa)	T (K)	Q (L*/min)	m(antes) g	m(después) g	$\Delta m$ (g)
$\text{CO}_2$ puro	25	318.15	1	10.04	7.44	2.60
$\text{CO}_2$ puro	25	338.15	1	15.03	11.58	3.45
$\text{CO}_2 + 10\%$	25	358.15	1	14.98	10.97	4.01

(\*litros normales (0 °C; 1 atm).

#### 4. 3. 3. Metodología experimental para el estudio de actividad del catalizador.

##### 4. 3. 3. 1. Descripción del aparato experimental.

En la figura 12 se presenta el esquema del aparato experimental usado para estudiar la cinética de la reacción del CDT en CDE, los elementos de que se consta son: un reactor en acero inoxidable de espesor de 3 cm, de capacidad de  $500 \text{ cm}^3$ , equipado con tres contra palas a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una cesta en acero inoxidable constituido de parrillas coaxiales, entre estas parrillas se deposita el catalizador. La cesta esta bloqueado entre los enredos con el objetivo de mantenerle estable y evitar la vibración y la erosión de los granos que causan errores experimentales. En la figura 13 se presentan las dimensiones de la cesta junto con sus emplazamientos en el reactor. Hemos usado una turbina autoaspirante basada en la geometría de una turbina Rushton para agitar el contenido del reactor. El reactor esta equipado también con un serpentín de refrigeración de diámetro de  $3.17 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$  para controlar la temperatura de la reacción Una canalización de diámetro pequeño ( $1.59 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$  para minimizar las perdidas del líquido) se debe hacer para recoger las muestras.

La temperatura de la reacción se regula gracias a una resistencia calefactora que esta alrededor del reactor. El agitador presenta seis palas planos verticales, su eje de agitación es hueco y perforado a dos niveles encima y debajo de la altura de la pala. Esto permite una recirculación del gas por autoaspiración asegurando una buena agitación del líquido y la homogeneidad de la temperatura de la mezcla (gas - líquido). La medida de la cantidad del gas consumido en la reacción se mide gracias a un caudalímetro másico o a partir de la variación de la presión del gas almacenado en el recipiente que esta equipado con un sensor de presión y una sonda de temperatura.

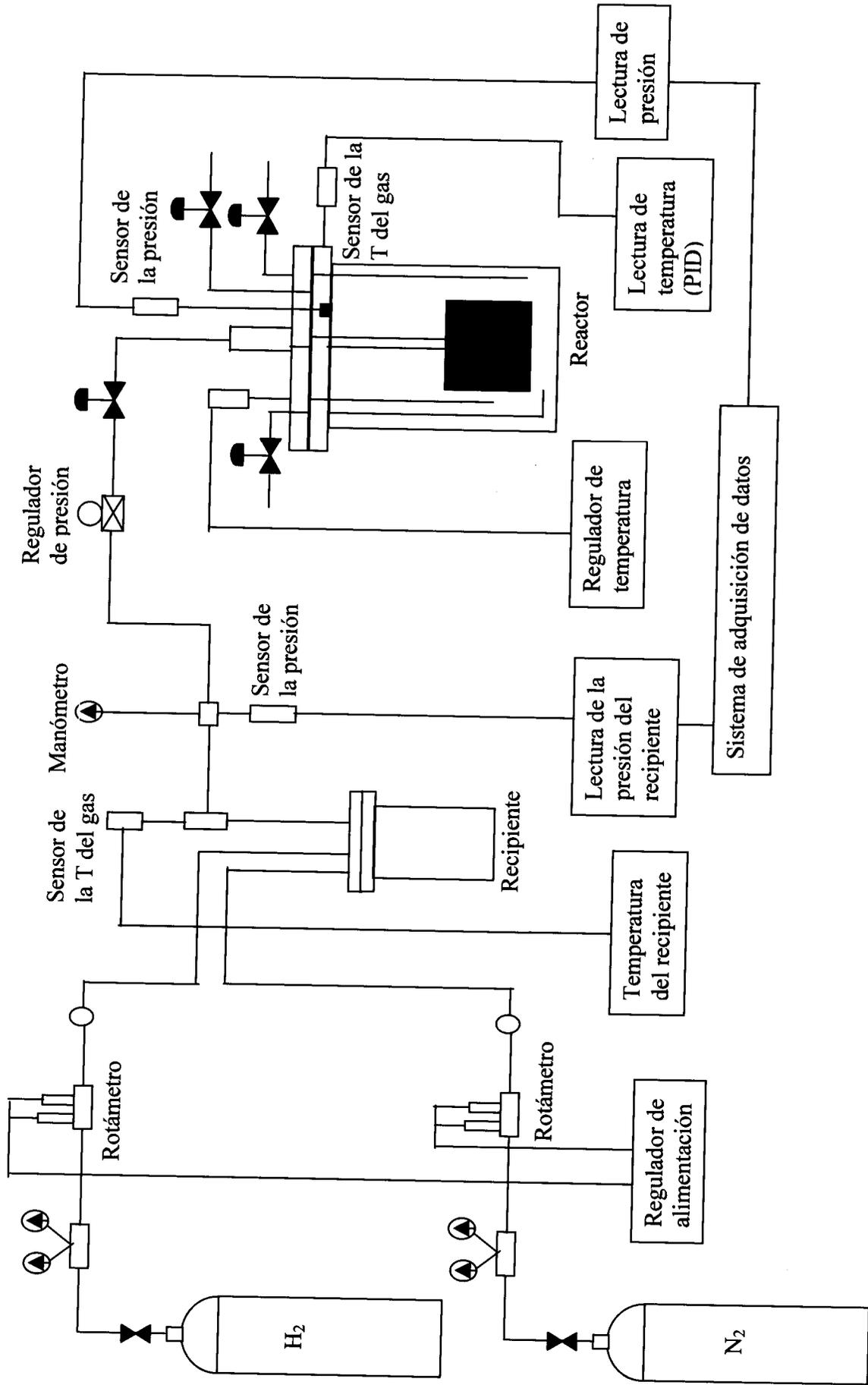
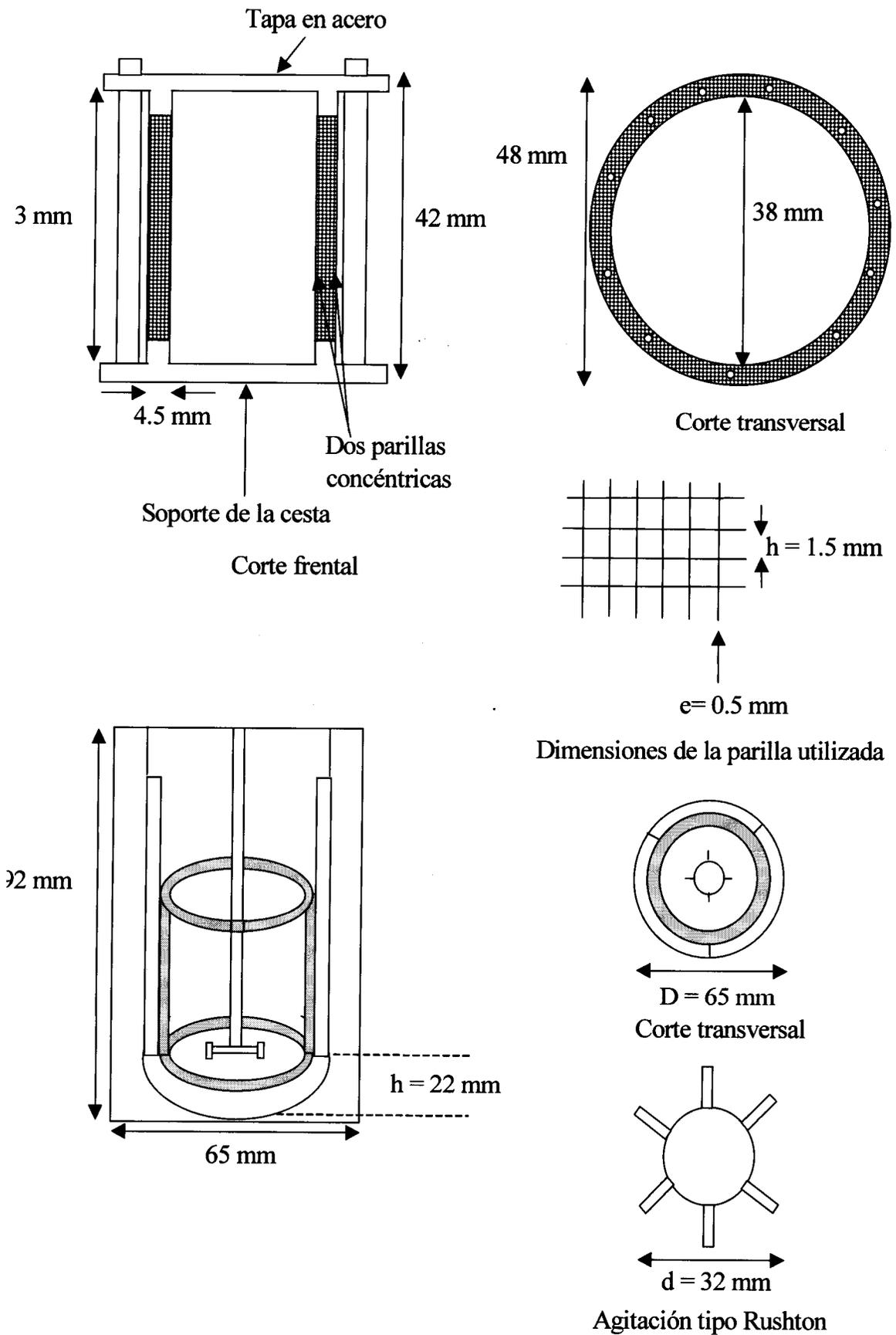
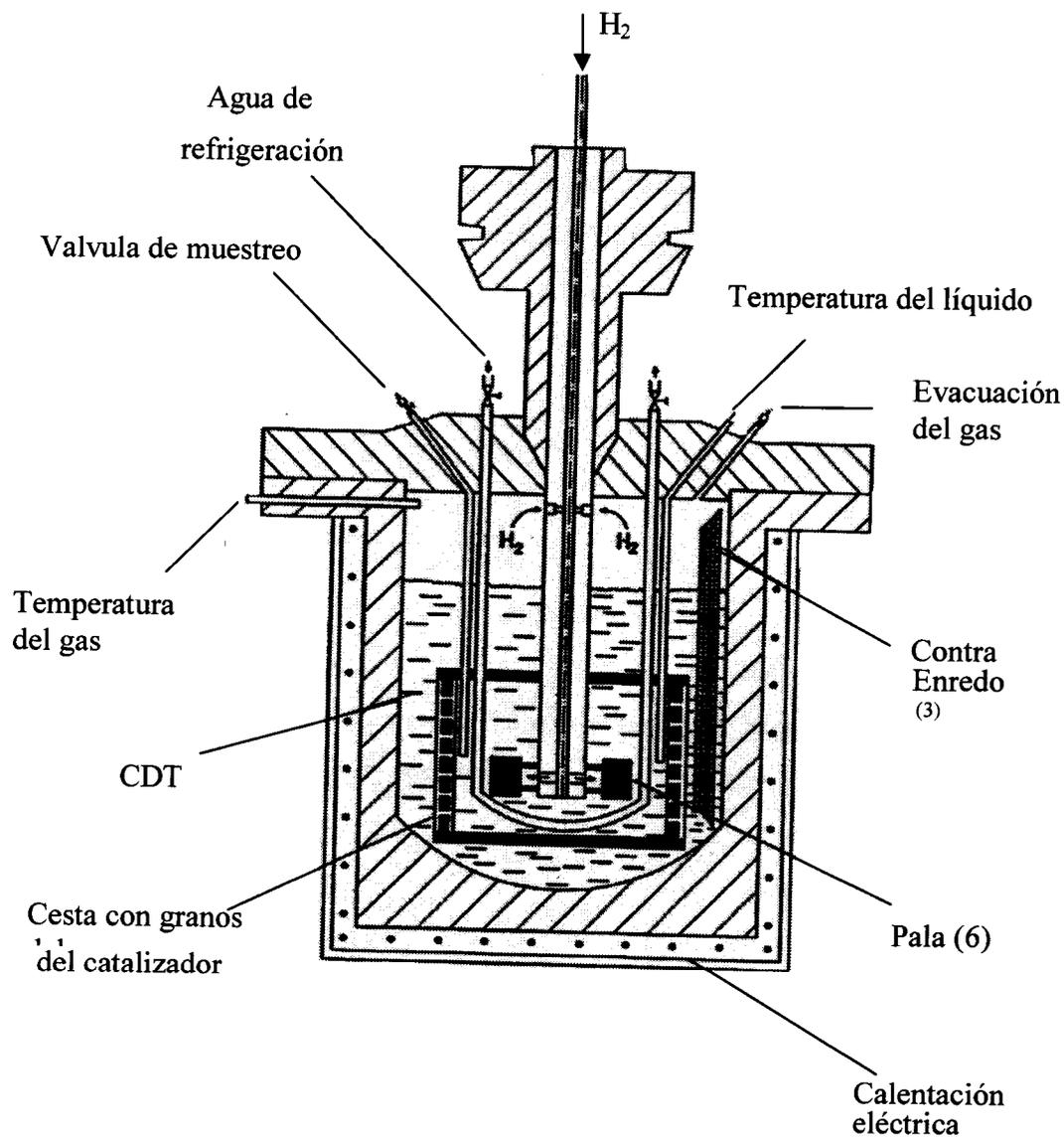


Figura. 12. Esquema del dispositivo experimental usado para el estudio de la hidrogenación de CDT.



**Figura. 13.** Geometría y emplazamiento de la cesta dentro del reactor

El reactor está equipado con dos sensores de temperatura, uno para la fase líquida y el otro para la fase gas, un sensor de presión y un manómetro que permite mantener la presión estable en el reactor. Una esquema bien detallada del reactor esta presentada en la figura (14).



**Figura. 14.** Detalle del reactor discontinuo con agitación mecánica

#### 4. 3. 3. 2. Metodología experimental.

La metodología experimental comprende las siguientes etapas: se llena la cesta con las partículas del catalizador de manera muy precisa y con mucho precaución para evitar problemas de corrosión del grano, se pone en el reactor una cantidad del orden de 0.25Kg de CDT, se cierra el reactor, se comprueba pasando el nitrógeno y luego se calienta el reactor con una agitación media en presencia del nitrógeno. Una vez el reactor está caliente, se llena el recipiente con una presión del hidrógeno suficiente para convertir CDT en CDA. Cuando la temperatura llega al valor de la consigna elegida, paramos la agitación con el objetivo de purgar la fase gas con el hidrógeno y quitar todo el nitrógeno que está en el reactor. Finalmente, antes de poner otra vez la agitación (reacción), ponemos en el reactor una presión del hidrógeno hasta la presión del trabajo mediante el manómetro que da exactamente el caudal consumido por la reacción.

El estudio de la evolución de la reacción se consigue gracias a una grabación continua de la caída de presión en el recipiente o bien a partir de la variación de la concentración de los diferentes reactivos de la muestra cogida de la fase líquida. La reacción se para un poco después de que se tiene un máximo de CDE porque a partir de una concentración de CDA, se vuelve complicado recoger las muestras líquidas debido a que la canalización por donde se cogen las muestras se tapa. Se recogen muestras a intervalos de tiempos bien precisos durante la reacción con el objetivo de obtener el máximo de los puntos que dan el máximo de CDD y CDE que son muy importantes para la modelización de la reacción.

Se pone tres gotas de la muestra en 0.5 ml de  $\text{CCl}_4$  como solvente y luego se procede a su inyección en el cromatógrafo de gases tipo (HP 5890) equipado con inyector automático (HP 7673) y una columna capilar (HF-FFAP, 25m x 0.2mm x 0.33um), las condiciones de análisis son:

Temperatura del horno: 110°C

Temperatura del inyector: 200°C

Temperatura del detector: 250°C

Presión del gas portador (Helio): 1.5 bar.

Volumen de inyección: 0.5  $\mu\text{l}$ .