# Trabajo Práctico: EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS TERNARIOS

## OBJETIVO:

Determinación experimental de las líneas de reparto correspondientes al Equilibrio Líquido-Líquido del sistema ternario metanol(1) – tolueno(2) – etilenglicol(3).

## INTRODUCCIÓN:

Los procesos de separación de un componente de una solución binaria (1-2) se basan en el aprovechamiento de la diferencia de concentración que se originan en los equilibrios de fases. Así por ejemplo, se puede recurrir al equilibrio líquido-vapor para lograr que la composición de la fase vapor en equilibrio con la solución líquida permita extraer parcialmente un componente de la fase líquida, precisamente el que se concentra en la fase vapor. La reiterada condensación del vapor y posterior restauración del equilibrio líquido-vapor permite incrementar la concentración de dicho componente (limitado si el sistema presenta un azeótropo). Este hecho fue analizado para sistemas binarios en el Trabajo Práctico Equilibrio Líquido-Vapor. Otra alternativa, ampliamente utilizada consiste en incorporar un tercer componente (3) inmiscible (o parcialmente miscible) con el solvente del componente que se desee extraer (2). En este caso se está frente a un sistema ternario (1-2-3) donde los sistemas binarios (1-2) y (1-3) presentan misciblidad total, mientras que el sistema (2-3) es total o parcialmente inmiscible. Para tal fin es necesario disponer del diagrama de equilibrio de fases de dicho sistema.

### Representación diagrama ternario:

En general la caracterización de la composición del sistema ternario se realiza mediante la fracción en peso ($w_i$) o la fracción molar ($x_i$), previamente definidas en el curso. Dada que la suma de las concentraciones es la unidad, solo dos de ellas son independientes, ya que,

$$x_k = 1 - (x_i + x_j) \qquad (1.a)$$

$$w_k = 1 - (w_i + w_j) \qquad (1.b)$$

Consecuentemente para su representación en el plano, se requieren solo dos ejes asociados a sendas composiciones. Los mismos pueden ser ortogonales (forma recomendada para cuando se requieren deducción de dependencias asociadas al balance másico) como se ilustra en la **Figura 1** dando lugar a un triangulo rectángulo, o como se ilustra en la **Figura 2** mediante un triangulo equilátero.

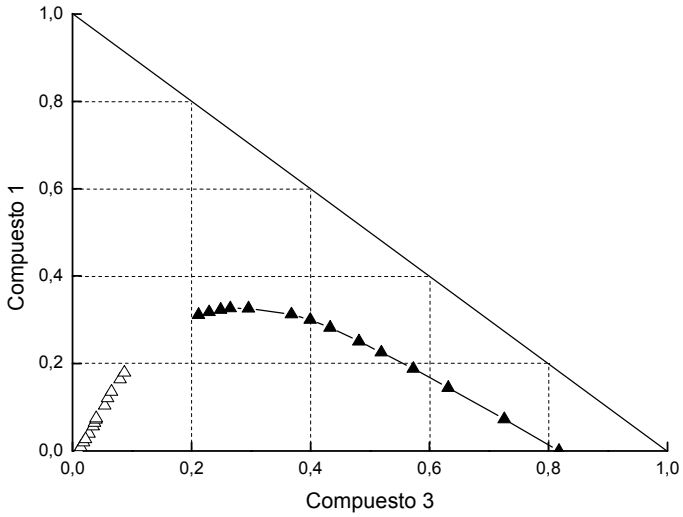


**Figura 1**: Representación de un sistema ternario. Triangulo rectángulo.

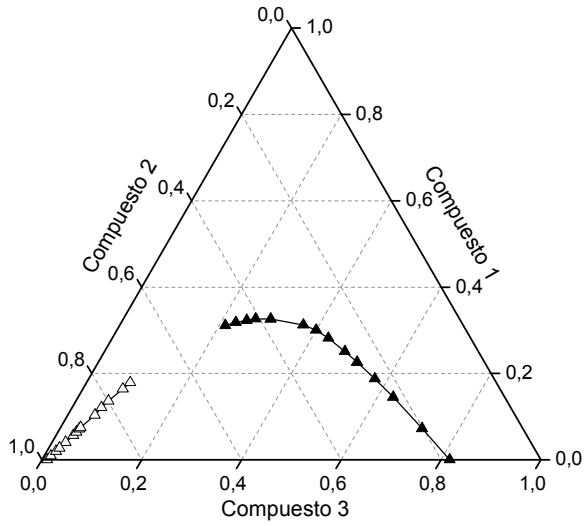


**Figura 2:** Representación de un sistema ternario. Triangulo equilátero

Las **Figuras 1 y 2** ilustran las propiedades del diagrama ternario. Los vértices del triángulo representan los compuestos puros, los lados a los sistemas binarios correspondientes y cualquier punto en su interior representa una solución ternaria, cuya composición puede leerse en los lados del triangulo. Nótese que con sólo trazar dos líneas paralelas a los lados se determina la composición en concordancia con lo mostrado en las ecuaciones (1.a) y (1.b).

**Balances másicos:**

Una interesante y útil regla permite resolver gráficamente el resultado de mezclar $n_A$ moles (o $W_A$ kilogramos) de una solución A de composición $x_2^A, x_3^A$ con $n_B$ moles (o $W_B$ kilogramos) de una solución B de composición $x_2^B, x_3^B$. Como se ilustra en la **Figura 3**, la composición resultante $x_2^C, x_3^C$ es un punto que se localiza en la línea que une ambas composiciones y la localización del mismo depende de la relación de las masas entre ambas soluciones.

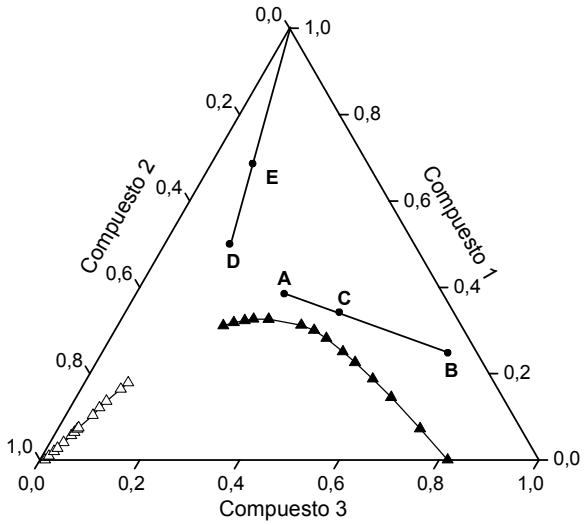


**Figura 3**. Forma gráfica de realizar un balance de masa de dos soluciones ternarias para conformar una tercera.

La misma, que surge del balance másico, está determinada por la siguiente identidad,

$$\frac{(x_i^B - x_i^A)}{(n_A + n_B)} = \frac{(x_i^C - x_i^A)}{n_B} = \frac{(x_i^B - x_i^C)}{n_A} \qquad i = 1,2,3 \tag{2}$$

O una variante de esta, conocida como regla de la palanca,

$$\frac{\overline{AB}}{(n_A + n_B)} = \frac{\overline{AC}}{n_B} = \frac{\overline{CB}}{n_A} \tag{3}$$

Donde $\overline{AB}, \overline{AC}, \overline{BC}$ son los segmentos que unen dichos puntos.

Un caso particular de la ecuación (2) se da cuando una de las fases es pura y la otra es binaria o ternaria. En otras palabras, la incorporación (o eliminación) del componente puro (i) de una solución ternaria (*i,j,k*), queda descripta por la recta que une el vértice del componente puro con la composición de la solución ternaria. En este caso se caracteriza por presentar la relación $n_2/n_3 = x_2/x_3 =$ constante, a pesar de la variación de $x_1$ , como se ilustra en la **Figura 3**. Así, con el agregado de $n_1$ (o $W_1$) del componente 1 puro a la solución ternaria D de masa $n$ ($=n_1+n_2+n_3$), se obtiene la solución ternaria localizada en el punto E.

**Diagrama de equilibrio liquido-liquido en sistemas ternarios:**

A temperatura y presión constante el equilibrio de fases líquido-líquido de un sistema ternario, donde solo uno de sus sistemas binarios presenta miscibilidad parcial, puede resumirse en la **Figura 4** para el caso del diagrama con ejes ortogonales (triangulo rectángulo). Obviamente la misma figura se repite en el caso que se un triangulo equilátero.

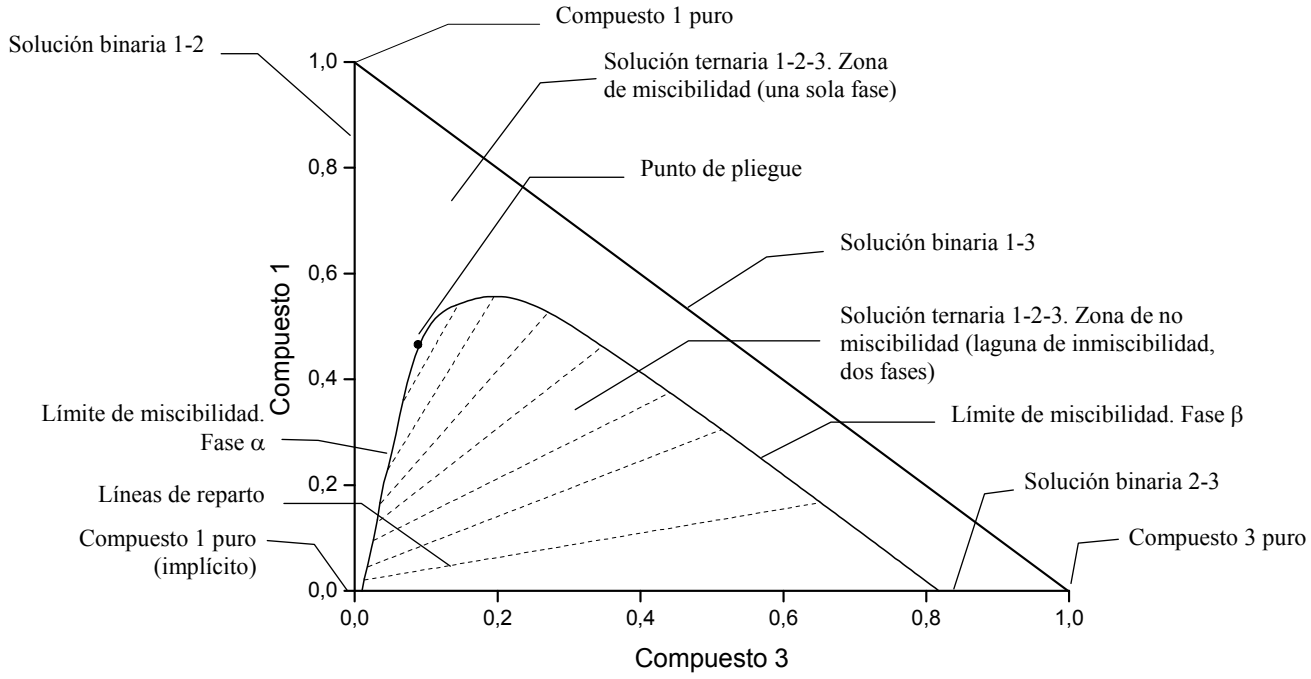


**Figura 4.** Diagrama de fases para un sistema ternario con inmiscibilidad parcial. Diagrama triángulo rectángulo.

## TÉCNICA EXPERIMENTAL

### Preparación de soluciones ternarias

Como fue mencionado, será estudiado el sistema Metanol(1) – Tolueno(2) – Etilenglicol(3). Los compuestos aromáticos (en este caso tolueno) y los polioles (en este caso etilenglicol) presentan escasa solubilidad mutua, aunque los alcoholes y los polialcoholes presentan miscibilidad total. Este hecho puede ser aprovechado para extraer metanol de una solución con tolueno.

#### *a.1) Soluciones con miscibilidad parcial*

Las soluciones se prepararán con suficiente tiempo para asegurar que se ha alcanzado el estado de equilibrio. Logrado esto, ambas fases correspondientes al equilibrio líquido-líquido serán analizadas mediante cromatografía gaseosa. Para la preparación de las mismas, se deberá contemplar los siguientes aspectos:

- Las muestras se prepararán por la técnica gravimétrica.
- La masa total a colocar en cada recipiente (vial) de equilibración deberá ser de aproximadamente 8 g.
- Se prepararán 5 muestras de composición másica de acuerdo a:

| Muestra | $W_{MeOH}$ | $W_{EG}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0.000 | 0.400 |
| 2 | 0,025 | 0,375 |
| 3 | 0,050 | 0,350 |
| 4 | 0,075 | 0,325 |
| 5 | 0.100 | 0.300 |
| 6 | 0,125 | 0,275 |
| 7 | 0.150 | 0.250 |
| 8 | 0,175 | 0,225 |
| 9 | 0.200 | 0.200 |
| 10 | 0,225 | 0,175 |
| 11 | 0.250 | 0.150 |
| 12 | 0,275 | 0,125 |

Para la preparación de las muestras se debe tener muy en cuenta los siguientes comentarios:

1. Se deben rotular todos los viales, jeringas y goteros a emplear, a fin de evitar contaminación de drogas y mezclado de muestras. Considerar que tanto el tolueno como el metanol son solventes de muchas fibras indelebles.
2. El primer compuesto a agregar es el etilenglicol. Se agregará en cada vial con gotero la masa de etilenglicol calculada para cada muestra. Dado que dicho compuesto no es volátil, la masa en cada vial no variará estando el vial destapado. Posteriormente se agregará tolueno con otro gotero. Dado que el tolueno es muy volátil inmediatamente tomada la lectura de la masa se tapará el vial con tapón de goma y sellado con virola de aluminio. Por último, se agregará metanol mediante jeringa. Considerar previamente qué volumen de metanol hace falta para cada muestra a fin de agilizar la preparación.
3. Dado que los tres compuestos estarán presentes en las dos fases de las muestras preparadas, es indispensable generar una buena agitación por un tiempo prolongado a fin de asegurar que el equilibrio entre fases se haya alcanzado al momento de analizar las muestras. Para tal fin, los viales se prepararán días antes del análisis y se mantendrán con agitación permanente.
4. Luego de alcanzado el equilibrio se debe dejar reposar las muestras para permitir una correcta separación de fases. Esto se logra interrumpiendo la agitación al menos 4 horas antes del análisis.

Teniendo las 5 muestras preparadas y en equilibrio, se contará con 10 soluciones a analizar por cromatografía. Es indispensable desarrollar la etapa de análisis con sumo cuidado para evitar equivocaciones al momento de tomar las muestras, registrar los datos en la PC del cromatógrafo y el posterior procesamiento de los resultados.

***a.2) Determinación del factor de respuesta cromatográfico para cada compuesto.***

Se preparará una solución de composición másica: $w_{Tol}$ = 0.25, $w_{EG}$ = 0.25. Con dicha composición, la solución ternaria no presenta separación de fases por lo que la muestra a analizar presentará esta composición global. Su análisis cromatográfico permitirá calcular los factores de respuesta del detector FID (Flame Ionization Detector, o detector de ionización de llama).
Se inyectará varias veces hasta obtener repetitividad en los resultados. Las condiciones que requieren ser consideradas en el uso del cromatógrafo son:
- Presión de carrier por columna: 3 bar
- Temperatura de inyector y detector: 180 °C
- Temperatura del horno (columna cromatográfica): 210 °C
- Volumen de muestra a inyectar: 6 *u*L
- Presión de gas hidrógeno en detector FID: 0.55 bar
- Presión de gas aire en detector FID: 0.50 bar

Del análisis cromatográfico se obtienen los porcentajes de área de cada pico referido al área total:

$$\%A_i = \frac{A_i}{A_{total}} 100 \quad i = 1.2,3 \tag{4}$$

Siendo $A_{total} = \sum A_i$ . Dado que para cada compuesto el área bajo la curva del pico cromatográfico es proporcional a la masa de dicho compuesto, se verifica que:

$$W_i = fr_i \, A_i \tag{5}$$

Donde $fr_i$ es el factor de respuesta cromatográfico del compuesto *i*. Conociendo las fracciones másicas de la muestra, y teniendo en cuenta las áreas cromatográficas de cada compuesto, es posible calcular los factores de respuesta de cada uno de ellos. Las fracciones másicas de cada muestra se calcularán de la siguiente manera, a partir de los factores de respuesta y las áreas cromatográficas de cada compuesto:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum_j W_j} = \frac{fr_i \, A_i}{\sum_j fr_j \, A_j} \tag{6}$$

## RESULTADOS Y ELABORACIÓN DEL INFORME

A partir de las actividades previstas en la guía de Trabajos Prácticos se debe realizar un informe donde se detallen:

- Resultados de la evaluación de los factores de respuesta
- Pares de valores de *fracciones másicas* que determinan la línea de reparto. Presentar además los resultados obtenidos en un *diagrama ternario equilátero*, localizando las composiciones evaluadas experimentalmente y las líneas de reparto correspondientes y realice una estimación de la localización del punto de pliegue.
- Pares de valores de *fracciones molares* que determinan la línea de reparto. Presentar además los resultados obtenidos en un *diagrama ternario rectangular*, localizando las composiciones evaluadas experimentalmente y las líneas de reparto correspondientes y realice una estimación de la localización del punto de pliegue.

## CUESTIONARIO

1. Deducir la ecuación (2).
2. ¿Cómo adecuaría la ecuación (7) para calcular directamente la fracción molar?.
3. ¿Cuáles son los criterios para interpolar líneas de reparto? ¿Cómo lo utilizaría para ayudar a estimar el punto de pliegue?
4. Describa cualitativamente la variación del diagrama de fases con la temperatura para el presente caso.
5. Describa cualitativamente el diagrama de fases y su dependencia con la temperatura para sistemas ternarios con dos sistemas binarios parcialmente miscibles.
6. A partir del diagrama obtenido, ¿cómo haría para extraer metanol de una solución binaria con tolueno de composición $x_1 = 0.3$ mediante el empleo de etilenglicol de modo que la composición de metanol se reduzca diez veces?.

Érica Schulte
Francisco J. Passamonti
José L. Fernández
Abel C. Chialvo

*Mayo / 2023*