

# Estudi teòric-experimental del comportament interfacial de mescles aquoses d'èster metílic a pressió atmosfèrica

I. del Pozo<sup>a,b\*</sup>, M. Cartes<sup>b</sup>, F. Llovell<sup>a</sup> i A. Mejía<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering and Material Science, IQS School of Engineering, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, Barcelona 08017, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, POB 160 – C, Correo 3, Concepción, Chile

*Theoretical-experimental study of the interfacial behaviour of aqueous methylester mixtures at atmospheric pressure.*

*Estudio teórico-experimental del comportamiento interfacial de mezclas acuosas de metil - ésteres a presión atmosférica*

RECEIVED: 18 JUNE 2018; REVISED: 22 AUGUST 2019; ACCEPTED: 17 SEPTEMBER 2019

## SUMMARY

In this work, a theoretical-experimental study of the density and the interfacial tension (IFT) at liquid – liquid equilibrium (LLE) for aqueous methyl ester mixtures of variable alkyl chain as a function of the temperature and the ester chain length has been carried out at atmospheric pressure. Mass density determinations were measured with a vibrating tube densimeter, whereas the interfacial tension was determined with a spinning drop tensiometer. Additionally, the phase equilibria were studied with the Non-Random Two Liquid (NRTL) activity coefficient model, while the interfacial tension was correlated using the Simplified Square Gradient Theory (SSGT).

Based on the experimental results, the mass density difference of both phases increases with temperature and molecular chain. The IFT also increases until reaching a maximum, which is related with the tie-line of the liquid – liquid equilibrium, representing a minimum of the methyl ester solubility in water.

The combination of the activity coefficient NRTL model with the SSGT was found to be suitable for correlating the IFT of the mixtures as a function of the temperature. In a predictive manner, the interfacial concentration profiles of these mixtures were calculated. None of the compounds exhibit surface or adsorption activity.

**Keywords:** Methyl esters + water, liquid – liquid equilibrium, density, interfacial tension, Simplified Squared Gradient Theory (SSGT).

## RESUMEN

En este trabajo, se ha completado un estudio teórico-experimental de la densidad y la tensión interfacial (IFT) de mezclas acuosas de éster metílico de longitud de cadena variable en equilibrio líquido – líquido (LLE) a presión atmosférica, evaluando el efecto de la temperatura y la longitud de cadena del éster en estas propiedades. La densidad se ha medido con un densímetro de tubo vibrante, mientras que para la tensión interfacial se ha utilizado un tensiómetro *spinning drop*. Adicionalmente, los equilibrios LLE se han descrito con el modelo de coeficientes de actividad *Non-Random Two Liquids* (NRTL), y la IFT se ha correlacionado utilizando la versión simplificada de la teoría del gradiente de la densidad (SSGT).

El análisis de resultados revela que la diferencia de densidad entre fases de las mezclas aumenta con la temperatura y cadena molecular. La tensión interfacial también aumenta hasta un máximo, el cual está relacionado con la línea de composición (*tie-line*) del LLE, representando un mínimo de solubilidad del metiléster en agua.

Los modelos NRTL y SSGT ajustan bien los valores de IFT en función de la temperatura. De manera predictiva, se describen los perfiles de concentración interfacial de estas mezclas, sin observarse adsorción de ningún componente.

**Palabras clave:** metilésteres + agua, equilibrios líquido – líquido, densidad, tensión interfacial, Teoría Simplificada del Gradiente de la Densidad (SSGT).

\*Autor per la correspondència: irenedpf@gmail.com

## RESUM

En aquest treball, s'ha completat un estudi teòric-experimental de la densitat i tensió interfacial (IFT) de mescles aquoses d'èster metílic de longitud de cadena variable en equilibri líquid – líquid (LLE) a pressió atmosfèrica, avaluant l'efecte de la temperatura i la longitud de la cadena de l'èster en aquestes propietats. La densitat s'ha mesurat amb un densímetre de tub vibrant, mentre que per la tensió interfacial s'ha utilitzat un tensiòmetre *spinning drop*. Addicionalment, els equilibris LLE s'han descrit amb el model de coeficients d'activitat *Non-Random Two Liquid* (NRTL), i la tensió interfacial s'ha correlacionat utilitzant una versió simplificada de la teoria del gradient de la densitat (SSGT).

L'anàlisi dels resultats revela que la diferència de densitats entre fases de les mescles augmenta amb la temperatura i la cadena molecular. La tensió interfacial també augmenta fins arribar a un màxim, relacionat amb la línia de composició (*tie-line*) de l'equilibri líquid – líquid, representant un mínim de solubilitat del metilèster en aigua.

La utilització dels models NRTL i SSGT permeten ajustar bé els valors de la IFT en funció de la temperatura. De manera predictiva, es descriuen els perfils de concentració interfacial d'aquestes mescles, on no s'ha observat adsorció de cap component.

**Paraules clau:** metilèster + aigua, equilibris líquid – líquid, densitat, tensió interfacial, Teoria Simplificada del Gradient de la Densitat (SSGT)

## 1. INTRODUCCIÓ

Els biocombustibles (*biofuels*) són combustibles obtinguts emprant mètodes biològics (*p.e.* la digestió anaeròbia) a partir de biomassa d'origen agrícola, en contraposició als processos de tipus geològic que han donat lloc als combustibles convencionals d'origen fòssil<sup>1</sup>. L'aparició dels biocombustibles respon a la necessitat de la societat per trobar noves fonts d'energia neta i eficient que puguin resoldre els problemes associats als combustibles fòssils, com són l'increment del seu preu en el mercat degut a l'esgotament de la matèria prima o a conflictes internacionals, i, principalment, a l'impacte mediambiental que tenen, contribuint de manera significativa a l'escalfament global del planeta. L'avantatge dels biocombustibles resideix en el seu caràcter teòricament neutre en termes d'emissions globals de diòxid de carboni (CO<sub>2</sub>)<sup>2</sup>, tot i que aquest concepte depèn dels recursos utilitzats per obtenir la matèria primera<sup>3</sup>, així com al fet que suposen una font d'energia renovable.

De tots els biocombustibles desenvolupats fins al moment, el més atractiu actualment és el biodièsel, perquè és renovable, biodegradable, no tòxic, redueix fins a un 41% les emissions dels gasos d'efecte hivernacle comparat amb els combustibles fòssils<sup>4,5</sup> i, a més, pot ser utilitzat directament en els motors dièsel sense realitzar grans modificacions en els mateixos. El biodièsel és

fonamentalment una mescla d'alquilèsters amb alcohols de cadena curta i glicerol. Aquests alquilèsters són obtinguts a partir de la transesterificació d'olis vegetals, grasses animals o d'algues. Així, en funció de la matèria primera i de la tecnologia de producció utilitzada, els biocombustibles poden classificar-se per generacions, essent habitualment el biodièsel un biocombustible de tercera o quarta generació<sup>6</sup>.

Depenent de l'alcohol seleccionat per dur a terme el procés de transesterificació (metanol o etanol), els mono-alquilèsters a partir dels quals s'origina el biodièsel<sup>7</sup> poden esdevenir metilèsters d'àcids grassos (FAMES), si provenen del metanol, o etilèsters d'àcids grassos (FAEEs), si l'alcohol d'origen és etanol. Tant els FAMES com els FAEEs són bons substituïts de les gasolines i dièsel, ja que poden ser utilitzats en motors en estat pur o fins i tot barrejats amb combustibles procedents dels hidrocarburs.

L'estudi del comportament interfacial dels compostos que formen el biodièsel proporciona informació clau per al seu desenvolupament com a combustible ja que esdevé una variable molt important en el disseny d'atomitzadors en el motor de combustió dels vehicles<sup>8,9</sup>. Una correcta atomització permet una barreja adequada i, conseqüentment, una combustió completa en un motor d'injecció, reduint emissions i augmentant l'eficiència del motor. Tensions superficials elevades dificulten la formació de partícules, donant lloc a una atomització de combustible ineficient<sup>10</sup>. A més, resulta una propietat crucial per a tractar aspectes ambientals com, per exemple, l'efectivitat de les tècniques de remediació en cas de vessament de biocombustible<sup>11</sup> i, a nivell més general, l'extracció dels contaminants de l'aigua procedent del subsòl<sup>12</sup>.

Malgrat tot l'esmentat, existeix una manca d'informació sobre les seves característiques interfacials i les dels compostos que el formen. La única contribució que s'ha trobat és el treball realitzat per Gros i Feuge, on reporten la tensió interfacial de mescles binàries del valerat de metil i de l'heptanoat de metil amb aigua a una temperatura de 348.15 K<sup>13</sup>. Per aquest motiu, el present treball s'ha enfocat a aportar nova informació sobre el comportament d'aquests sistemes, utilitzant tant tècniques experimentals com models teòrics per descriure les densitats i propietats interfacials de mescles binàries de FAMES amb aigua en equilibri líquid – líquid, completant així l'estudi que recentment hem publicat en aquesta àrea<sup>14</sup>. En concret, el treball actual fa èmfasi en la influència de la longitud de cadena de l'èster i aprofundeix en la relació entre la densitat i la tensió superficial.

## 2. SECCIÓ EXPERIMENTAL

### 2.1. Puresa dels materials

Els metilèsters utilitzats per a l'estudi són el format de metil (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), l'acetat de metil (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), el propionat de metil (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), el butirat de metil (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>), el valerat de metil (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>), l'hexanoat de metil (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) i l'heptanoat de metil (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), subministrats per

Merck. La puresa dels metilèsters s'ha verificat per cromatografia de gasos, GC, en el nostre estudi publicat prèviament<sup>14</sup> i no s'ha dut a terme cap purificació addicional. L'aigua utilitzada, també subministrada per Merck, és ultrapura obtinguda amb la tecnologia Milli-Q® Integral i una puresa reportada per part del fabricant de 18,2 MΩ·cm a 25 °C. El lector pot consultar tota la informació dels compostos utilitzats, així com les densitats i els índexs de refracció a les Taules 1 i 2 d'aquesta referència<sup>14</sup>.

Pel que respecta a les mescles, aquestes s'han preparat en atmosfera inerta i l'efecte de la presència de CO<sub>2</sub> és menyspreable. No s'han comprovat les traces d'àcid gras lliure o de metanol.

## 2.2. Procediment i Equips emprats

### 2.2.1. Cel·la líquid – líquid

L'equilibri líquid - líquid de les mescles estudiades s'ha dut a terme en un sistema amb tres cel·les de vidre en sèrie. La temperatura s'ha controlat i mantingut constant gràcies a la utilització d'un termopar Pt 100 Ω, situat en l'última cel·la del sistema en sèrie, i d'un bany termostàtic (Julabo F34, Alemanya) que controlava la temperatura amb una precisió de ± 0.01 K. En cada cel·la, s'han preparat 50 cm<sup>3</sup> per poder fer les mesures a la temperatura experimental desitjada i s'han agitat amb un agitador magnètic durant aproximadament 6 hores. Transcorregut aquest temps, s'ha deixat reposar la mescla durant unes 12 hores per assegurar la separació completa de les fases. Les mesures de les densitats, de la fase orgànica i aquosa, i la tensió interfacial (IFT) de la mescla amb les fases ja separades per haver assolit l'equilibri es descriuen a continuació.

### 2.2.2. Densitat

Les densitats de les fases aquosa i orgànica de les mescles metilèster + aigua a cada temperatura de treball es mesuren utilitzant un densímetre de tub vibrant model DMA 5000 (Anton Paar, Àustria), el qual té una precisió de 5 × 10<sup>-6</sup> g cm<sup>-3</sup>. La mesura de la densitat es basa en la determinació del període d'oscil·lació d'un tub de vidre en forma d'U on prèviament s'ha introduït la mostra, tot i evitant l'entrada de partícules d'aire. La mostra de líquid és transportada de la cel·la d'equilibri LLE al densímetre amb un tub d'acer inoxidable calorifugat i la temperatura de l'aparell es manté constant amb una precisió de ± 0.01 K.

### 2.2.3. Tensió interfacial de mescles aquoses

La tensió interfacial de les mescles metilèster + aigua es mesura amb un tensiòmetre de tipus *spinning drop*, ja que és la tècnica més apropiada per a sistemes immiscibles amb densitats entre fases molt semblants<sup>15</sup>. S'ha utilitzat un model SITE 100, fabricat per Krüss (Alemanya). En aquest equip, la cel·la on es mesura la tensió s'escalfa a la temperatura desitjada amb l'ajuda d'un bany termostàtic d'oli (Julabo F12, Alemanya). La temperatura de la cel·la es mesura amb un termopar Pt 100 Ω i es manté constant amb una precisió de ± 0.01 K. Una vegada l'equip es troba a la temperatura experimental desitjada, la fase pesada (fase aquosa) és

introduïda a la cel·la fins a omplir-la i, posteriorment, l'equip es posa en rotació, exactament a 1000 rpm. Seguidament, una petita quantitat (6 μL aproximadament) de fase lleugera (fase orgànica) és injectada en el centre de la cel·la de la tensió i la velocitat de rotació és augmentada. La velocitat de rotació pot variar entre 10<sup>3</sup> i 15 × 10<sup>3</sup> rpm per assegurar que es forma una gota ovoïdal amb un radi quatre vegades més llarg que ample. Un cop obtingut l'equilibri girostàtic, s'aconsegueix la immiscibilitat de la mescla i és quan l'esferoide es forma. A partir del tamany de la gota (radi), i amb les densitats de la fase pesada i de la fase lleugera, la tensió interfacial (IFT) és calculada amb la llei de Vonnegut (modificació de l'equació de Laplace)<sup>16</sup>:

$$\sigma = \frac{1}{4} \omega^2 (\rho_w - \rho_o) r^3 \quad (1)$$

on  $\omega$  és la velocitat angular i  $r$  és el menor radi obtingut de l'esferoide, el qual es determina a través del sistema de vídeo imatge, on la gota generada es pot analitzar a temps real. És important remarcar que la utilització de l'Eq. (1) és restringida als casos on l'esferoide és, com a mínim, quatre vegades més llarg que ample<sup>17</sup>.

Per poder transformar els píxels de la imatge en unitats de mesura, el tensiòmetre és prèviament calibrat amb un fil de referència d'acer inoxidable que té un radi de  $r = 0.6959 \pm 0.002$  mm. El tensiòmetre *spinning drop* té la capacitat de mesurar tensions amb una precisió de ± 1 μN m<sup>-1</sup>. La incertesa estàndard de la instrumentació emprada és de 0.01 mN m<sup>-1</sup> i el valor expandit combinat de la mateixa (amb un nivell de confiança del 0.95, k=2) s'ha calculat d'acord amb el procediment descrit per Taylor i Kuyatt<sup>18</sup>, essent  $Uc(\sigma) = 0.03$  mN m<sup>-1</sup>. Per a informació addicional sobre la mesura per *spinning drop*, es recomana consultar el procediment descrit per Evans<sup>19</sup>.

## 3. SECCIÓ TEÒRICA

El modelat dels sistemes estudiats s'ha basat en una combinació del model de coeficients d'activitat *Non-Random Two Liquids* (NRTL)<sup>20</sup> pels càlculs de l'equilibri líquid-líquid, i una versió simplificada de la teoria del gradient de la densitat (SSGT)<sup>21</sup> pel càlcul de la tensió interfacial. Aquesta aproximació ha estat utilitzada amb èxit per descriure propietats interfacials de sistemes líquid – líquid<sup>21-24</sup> obtenint així resultats excel·lents sempre i quan es treballi a pressions baixes.

### 3.1. Equilibri de fases i model Non-Random-Two Liquid (NRTL)

Per poder calcular les propietats interfacials, és necessari en primer lloc definir els límits de les fases homogènies. L'equilibri líquid - líquid (LLE) de les mescles binàries està regit per condicions isobàriques (P) – isotèrmiques (T) d'equilibri termodinàmic d'igualtat de fugacitats i d'estabilitat de fases<sup>25</sup>:

$$x_i^o \gamma_i^o = x_i^w \gamma_i^w \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} < 0 \quad (3)$$

on  $x_i$  i  $\gamma_i$  representen la fracció molar i el coeficient d'activitat dels compostos  $i$  ( $i = 1, 2$ ). Els superíndexs  $o$  i  $w$  corresponen a la fase orgànica rica en FAMES i la fase aquosa, respectivament.  $\Delta G$  és l'energia de Gibbs de la mescla. L'Equació (2) expressa la igualtat de fugacitats en termes de potencial químic ( $\mu_i^o = \mu_i^w = \mu_i^{eq}$ ), mentre que l'Equació (3) és la condició d'estabilitat de l'energia de Gibbs per una única fase<sup>25</sup>. Els paràmetres  $\Delta G$ ,  $\mu_i$  i  $\gamma_i$  estan relacionats amb l'energia de Gibbs d'excés ( $G^E$ ) d'acord amb les següents expressions:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i \quad (4)$$

$$\frac{\mu_i - \mu_i^{ref}}{RT} = \ln [x_i \gamma_i] = \ln x_i + \left[ \frac{G^E}{RT} + x_j \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{G^E}{RT} \right) \right) \right] \quad (5)$$

A l'Equació (5), el superíndex *ref* denomina l'estat de referència. En aquest estudi,  $G^E$  es calcula utilitzant el model *Non-Random-Two Liquid* (NRTL) proposat per Renon i Prausnitz<sup>20</sup>. Per a poder realitzar el càlcul de mescles binàries  $G^E$  i la derivada molar parcial ( $\ln \gamma_i$ ) s'utilitzaran les expressions<sup>20,25</sup>:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i = (x_j)^2 \left[ \tau_{ji} \left( \frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (7)$$

En les anterior equacions, (6) i (7), els subíndexs  $i$  i  $j$  són  $i = 1, 2$  i  $j = 2, 1$ , respectivament. A més,  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$  i  $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_j)/RT = \Delta g_{ij}/RT$ . El model NRTL per a mescles binàries involucra tres paràmetres, el paràmetre de no-aleatorietat (en anglès *nonrandomness*) ( $\alpha_{ij} = \alpha_j = \alpha$ ), i dos paràmetres relacionats amb les interaccions energètiques ( $\Delta g_{ij}$  i  $\Delta g_{ji}$ ). En aquest treball,  $\alpha$  ha estat fixada a un valor de 0.20, seguint la recomanació de Sørensen i Arlt<sup>26</sup>, mentre que  $\Delta g_{ij}$  i  $\Delta g_{ji}$  han estat optimitzades en funció de la temperatura a partir de l'optimització per mínims quadrats ponderats de la següent funció objectiu (OF) recomanada a la bibliografia<sup>25</sup>:

$$[\Delta g_{ii}(T), \Delta g_{ij}(T)] = \min \left[ \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[ \left( \frac{x_{ik}^{cal} - x_{ik}^{exp}}{x_{ik}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{x_{ik}^{II,cal} - x_{ik}^{II,exp}}{x_{ik}^{II,exp}} \right)^2 \right] \right] \quad (8)$$

$n$  és el nombre de punts experimentals, el superíndex *cal* indica els valors  $x_i$  calculats amb el model NRTL, mentre que el superíndex *exp* fa referència als valors experimentals de  $x_i$ . Les dades experimentals  $x_i^{exp}$  han estat extretes a partir de diferents fonts experimentals<sup>27-29</sup>.

### 3.2. Teoria Simplificada del Gradient de la Densitat (SSGT)

La versió simplificada de la teoria del gradient de la Densitat (també anomenada Gradient Quadrat) (SSGT) s'utilitza per a avaluar propietats en la regió interfacial, on el sistema és inhomogeni ja que la densitat canvia al llarg de la interfase. La idea del mètode SSGT consisteix en reemplaçar la densitat de l'energia inhomogènia de Helmholtz per l'energia inhomogènia de Gibbs, eliminant la pressió com a variable d'estat. Tot i que aquesta versió simplificada va ser suggerida per primera vegada per Cahn i Hilliard<sup>30</sup>, com una variant de la Teoria del Gradient de la Densitat (DGT o SGT), la versió formal de la teoria SSGT va ser proposada més tard per Enders i Quitzsch<sup>21</sup>, el quals van formalitzar el seu ús com a variant per descriure les propietats interfacials de sistemes en LLE a pressió atmosfèrica. En aquest estudi, la teoria SSGT s'ha acoblat al model NRTL<sup>20</sup>, descrit en la sub-secció anterior, amb el qual s'obindrà l'energia de Gibbs de la fase homogènia. A partir d'aquesta informació, es podran estudiar les propietats interfacials de les mescles aquoses d'alquil metilèsters. La descripció detallada de la teoria es pot consultar a la bibliografia<sup>21</sup>. Aquí es resumeixen les equacions principals.

La tensió interfacial entre dos líquids en equilibri es calcula a partir de la següent expressió integral d'acord amb la teoria SSGT<sup>21-24</sup>:

$$\sigma = \sqrt{2\kappa} \int_{x_i^o}^{x_i^w} \sqrt{\Delta\Omega} dx_i \quad (9)$$

En aquesta expressió, el paràmetre  $\sigma$  correspon a la tensió interfacial de la mescla,  $\kappa$  és el paràmetre característic de la SSGT, i  $x_i$  representa la fracció molar de l'espècie  $i$ . Els superíndexs  $o$  i  $w$ , com s'ha mencionat en apartats anteriors, representen la fase orgànica (FAMES) i la fase aquosa (aigua), respectivament.  $\Delta\Omega$  és el gran potencial termodinàmic del sistema, el qual per a mescles binàries en equilibri correspon a:

$$\frac{\Delta\Omega}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum_{i=1}^2 x_i \frac{\mu_i^{eq}}{RT} \quad (10)$$

on  $\Delta G$  és l'energia de Gibbs de la mescla,  $R$  és la constant dels gasos universals,  $T$  és la temperatura de l'equilibri i  $\mu_i$  és el potencial químic de les espècies  $i$ . El superíndex *eq* especifica que el valor del potencial químic és avaluat en condicions d'equilibri de fases. Les expressions corresponents per  $\Delta G$  i  $\mu_i$  són les descrites anteriorment en les equacions Eq. (4) i Eq. (5), respectivament.

La teoria SSGT també permet calcular els perfils de concentració dels compostos en les regions interfacials i així determinar si existeix adsorció d'algun compost a la interfase. Els perfils s'assumeixen en una sola direcció (unidimensionals) i s'avaluen seguint la següent expressió<sup>21,22</sup>:

$$z = z_0 + \frac{\sqrt{\kappa}}{\Delta\tilde{\rho}} \left( \int_{x_i^o}^{x_i^w} \frac{dx_i}{\sqrt{\Delta\Omega}} \right) \quad (11)$$

A l'Eq. (11),  $z_0$  fa referència a les coordenades on  $x_i = x_i^o$ ; però  $z_0$  normalment és considerada igual a zero.  $\Delta\tilde{\rho}$  és la diferència entre les densitats molar de les dues fases que coexisteixen en l'equilibri. En el cas d'aquest estudi, la diferència és  $\Delta\tilde{\rho} = \tilde{\rho}_w - \tilde{\rho}_o$  i s'obté a partir de dades experimentals de la densitat massica i la fracció molar corresponent a l'equilibri líquid-líquid (LLE).

Les Eqs. 9-11 corresponents a la SSGT ens mostren que el càlcul de  $\sigma$  i  $z$  depèn de  $G^E$  i del valor de  $\kappa$ .  $G^E$  s'obté a partir del model NRTL mentre que  $\kappa$  és un paràmetre ajustable a partir de les mesures experimental de les tensions interfacials realitzades. Per tal de tenir un model el més acurat possible,  $\kappa$  s'ha ajustat a un polinomi en funció de la temperatura (i.e.,  $\kappa = a + b T + c T^2 + d T^3$ ). Els coeficients del polinomi s'obtenen mitjançant l'optimització per mínims quadrats ponderats de la funció objectiu (OF) que empra els valors de la tensió:

$$OF[a, b, c, \dots] = \min \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(\sigma_i^{exp} - \sigma_i^{cal}(a, b, c, \dots))^2}{\sigma_i^{exp}} \right] \quad (12)$$

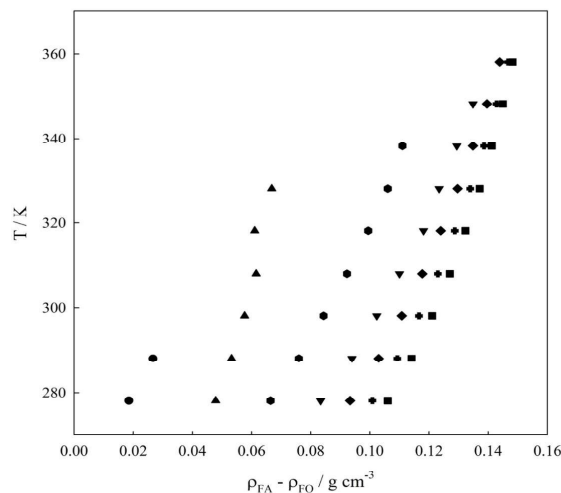
A l'Eq. (12),  $n$  és el nombre de punts experimentals, i els superíndexs *exp* i *cal* fan referència a les dades experimentals de  $\sigma$  i els valors de tensió interfacial ( $\sigma$ ) calculats amb el model SSGT (cf. Eq. (9)), respectivament.

## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

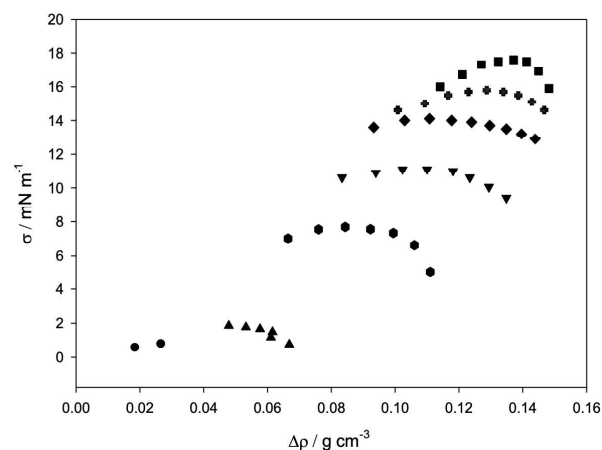
En primer lloc, s'han estudiat les densitats i les tensions interfacials (IFTs) experimentals per als sistemes binaris formats per metilèsters i aigua a pressió atmosfèrica. La diferència de densitats experimentals entre la fase aquosa i la fase orgànica en funció de la temperatura es mostra a la Figura 1. Com es pot observar, es produeix un augment pràcticament lineal amb la temperatura. Aquestes diferències mostren el grau de solubilitat de cada fase i estan directament relacionades amb la magnitud de la tensió interfacial ja que, d'acord amb l'Eq. (1), a mesura que aquesta diferència augmenta, la tensió també augmenta. A més, si es selecciona una temperatura constant s'observa com aquesta diferència s'incrementa amb la longitud de la cadena molecular de l'èster, tot i que aquest augment cada cop és menor. La manca d'informació experimental prèvia a aquest treball no permet comparar les dades obtingudes amb d'altres fonts, amb l'excepció de la densitat de la mescla de butirat de metil i aigua, mesurada per Donhal i Rehak<sup>31</sup>, amb qui s'ha trobat un percentatge de la mitjana de la desviació absoluta del 0.065%.

Pel que respecta a la tensió interfacial (IFT), l'estudi que es presenta a continuació complementa els resultats preliminars mostrats en la nostra contribució anterior<sup>14</sup>, on es va estudiar l'evolució de la tensió interfacial amb

la temperatura, i es va observar un comportament parabòlic, on el màxim està relacionat amb la línia de composició (*tie-line*) màxima de l'equilibri líquid-líquid (LLE), concordant amb contribucions anteriors, tant a nivell experimental<sup>22,32,33</sup> com teòric<sup>22,34,35</sup>.



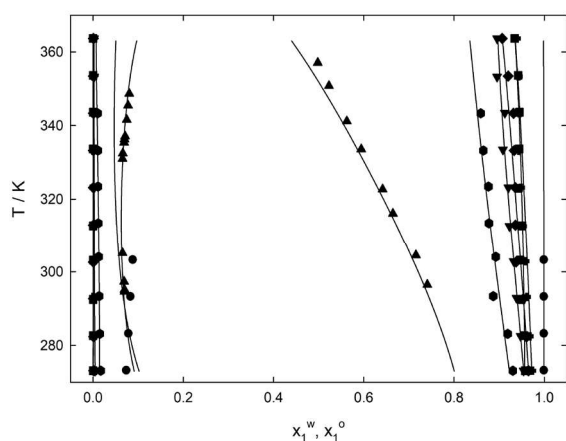
**Figura 1.** Variació de la diferència de densitats experimental (fase aquosa ( $\rho_{FA}$ ) - fase orgànica ( $\rho_{FO}$ )) amb la temperatura ( $T$ ). Dades experimentals: (●) format de metil + aigua; (▲) acetat de metil + aigua; (●) propionat de metil + aigua; (▼) butirat de metil + aigua; (◆) valerat de metil + aigua; (⊕) hexanoat de metil + aigua; (■) heptanoat de metil + aigua.



**Figura 2.** Variació de la tensió interfacial ( $\sigma$ ) amb el diferencial de densitat ( $\Delta\rho$ ) per a les diferents mescles metilèster + aigua. Símbols com en la Figura 1.

A la Figura 2, s'ha representat la tensió interfacial en funció del diferencial de densitats per a totes les mescles estudiades. Els perfils obtinguts formen una corba que presenta un màxim, el qual permet veure la competència que hi ha entre l'aigua i els èsters en la interfase. En una primera etapa, els metilèsters tenen una certa afinitat per estar amb l'aigua, però hi ha un moment on la mescla arriba a un màxim i aquesta afinitat desapareix. És en aquest màxim on la separació

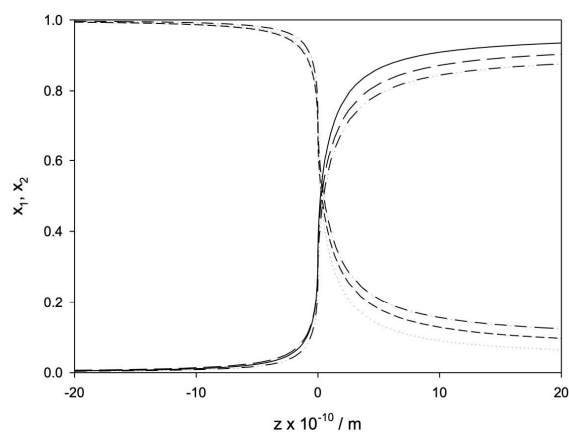
de les mescles i la tensió interfacial són més grans, és a dir, el moment de màxima IFT correspon al moment de mínima solubilitat de la mescla metilèsters + aigua (línia de composició). Així doncs, és possible que els màxims de tensió interfacial es produeixin degut a aquest òptim d'afinitat, tot i que això no s'ha pogut demostrar experimentalment. A més, també es pot concloure que la cadena de carbonis dels èsters de metil augmenta la tensió interfacial de la mescla, però que al mateix temps la diferència de IFT entre dos compostos consecutius decreix a mesura que la cadena de carbonis augmenta. Per a una explicació més completa del comportament de la tensió interfacial (IFT) en sistemes en LLE, es recomana consultar les referències<sup>36,37</sup>.



**Figura 3.** Diagrama de l'equilibri líquid – líquid dels sistemes metilèsters + aigua. Símbols com en la Figura 1<sup>27-29</sup>; (—) model SSGT + NRTL.

L'estudi experimental s'ha complementat amb la modelització d'aquests sistemes amb la teoria SSGT + NRTL. En primer lloc, és necessari modelar l'equilibri líquid – líquid d'aquest tipus de mescles per poder definir les composicions de la fase aquosa i orgànica, i així delimitar els límits de la interfase. Els coeficients de les correlacions en funció de la temperatura establertes per a  $\Delta g_{ij}$  i  $\Delta g_{ji}$  del model NRTL s'han ajustat a informació experimental provinent de diferents fonts en funció del metilèster que forma la mescla<sup>27-29</sup> i es poden consultar a la Taula 3 del nostre anterior treball<sup>14</sup>. Amb aquest ajust, es pot descriure acuradament l'equilibri líquid-líquid de tots els sistemes, tal i com es mostra a la Figura 3. Amb l'excepció de l'acetat de metil, totes les mescles mostren perfils de miscibilitat molt baixos, la qual cosa es tradueix en línies d'equilibri molt verticals, on la temperatura no contribueix a augmentar la miscibilitat en el rang estudiat. També s'observa que com més llarga és la cadena de carbonis dels metilèsters, la diferència entre les fraccions molars de les dues fases augmenta, esdevenint més immiscibles, degut a que l'augment de la cadena alquil incrementa la hidrofobicitat de la molècula. Tanmateix, el primer membre de la família (formiat de metil) exhibeix uns patrons de comportament diferents de la resta. Aquesta anomalia pot ser deguda al fet que la cadena alquil és tan curta que no té efecte en la molècula, essent dominada per la presència del grup èster. Aquest fenomen és habi-

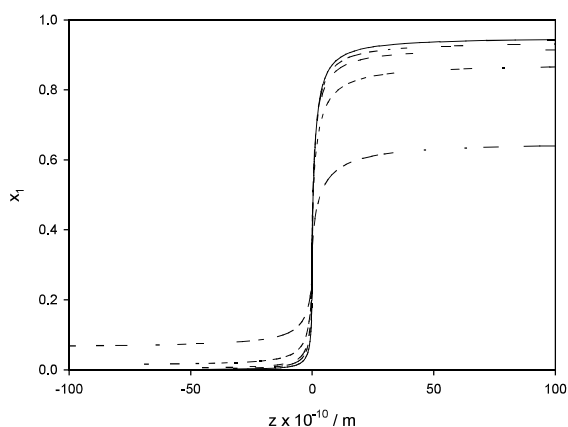
tual en la majoria de famílies de compostos orgànics, com, per exemple, la dels alcohols, on els punts crítics del metanol i l'etanol són pràcticament idèntics. Cal destacar que la solubilitat d'aigua en metilformat és pràcticament nul·la, possiblement perquè forma una estructura més ordenada al tractar-se d'una molècula menys lineal que els altres metilèsters. Finalment, afegir que els equilibris obtinguts segueixen el mateix perfil parabòlic que la tensió interfacial en funció de la temperatura (consultar Figura 1 de la ref. 14), tot i que d'una manera menys evident degut a la reduïda influència de la temperatura.



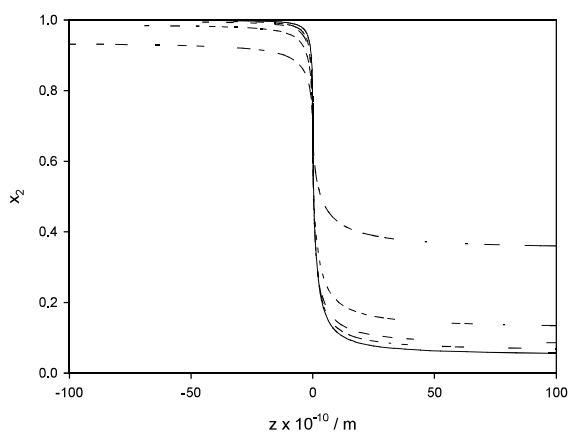
**Figura 4.** Perfils interfacials de composició per al sistema valerat de metil + aigua a pressió atmosfèrica (101.3 kPa) i a diferents temperatures.  $z - x_1$  (valerat de metil), (—) 278.15 K; (---) 318.15 K; (- · -) 358.15 K;  $z - x_2$  (aigua), (· · ·) 278.15 K; (- - -) 318.15 K; (- · -) 358.15 K.

Un cop determinat l'equilibri de fases, és possible calcular les propietats interfacials amb la teoria SSGT. Per a realitzar aquests càlculs, el paràmetre característic  $\kappa$  va ser ajustat per a cada sistema binari en funció de la temperatura en la nostra contribució anterior<sup>14</sup> (veure Taula 5) on es va analitzar la influència de la temperatura en els resultats (veure Fig 1) i es va validar el model. En el present treball, es pretén aprofundir en el coneixement interfacial i analitzar en detall, a partir del model teòric, altres propietats difícils de mesurar, com per exemple la concentració interfacial, que ens proporciona informació de l'evolució de la concentració de cada compost al llarg de la interfase, determinant així la presència de fenòmens com l'adsorció. En les Figures 4 i 5, es mostren els perfils interfacials de la fracció molar dels metilèsters (1) i l'aigua (2) i s'estudia l'efecte de la temperatura i de la longitud de la cadena alquil. La Fig 5 mostra els perfils interfacials de la fracció molar del valerat de metil (1) i de l'aigua (2) a tres temperatures diferents (278.15 K, 318.15 K i 358.15 K). Clarament, els perfils de concentració augmenten d'amplada amb la temperatura. A la Fig 5, formada per dues subfigures, 5.a i 5.b, s'observen els perfils interfacials de les fraccions molars de tots els sistemes a una temperatura de 358.15 K i pressió atmosfèrica, exceptuant la mescla amb formiat de metil, ja que el compost a aquesta temperatura ja s'ha evaporat. Específicament, a la subfigura

Fig. 5.a es mostra la distribució de la fracció molar en la regió interfacial dels metilèsters, mentre que en la Fig. 5.b es mostren els perfils de l'aigua de les mateixes mescles. Analitzant els resultats de les Figures 4 i 5 es pot comprovar que aquests perfils concorden amb d'altres perfils de concentració interfacial per a mescles líquid-líquid proporcionats per altres autors<sup>21-24,38-40</sup> amb perfils monotònics on es descarta que cap de les dues fases presenti activitat superficial (o adsorció) en la regió interfacial.



**Figura 5.** Perfils interfacials de composició per als metilèsters (des de l'acetat de metil fins a l'heptanoat de metil) + aigua a una temperatura i pressió de 358.15 K i 101.3 kPa. Concretament, Fig. 5.a.  $z - x_1$  (èsters de metil)



**Fig. 5.b.**  $z - x_2$  (aigua). (—) acetat de metil, (- -) propionat de metil, (- . -) butirat de metil, (- - -) valerat de metil, (- · -) hexanoat de metil, (-) heptanoat de metil.

Considerant els resultats obtinguts en aquest treball i avaluant-los conjuntament amb resultats previs dels compostos que formen part dels biocombustibles<sup>14,22</sup>, es pot observar que èsters i alcohols (des del 1-butanol fins al 1-octanol) segueixen el mateix comportament parabòlic de la tensió interfacial, mentre que el comportament dels èters correspon a un perfil de creixement sense arribar a un màxim dins del rang de temperatura. Altrament, els alcohols i els èsters en mescles aquoses augmenten la tensió interfacial amb l'augment de la

cadena de carbonis, així com augmenta la temperatura on es produeix el màxim de la tensió interfacial en el perfil parabòlic.

## 5. CONCLUSIONS

En el marc de la millora del procés de producció de biodièsel, aquest treball s'ha focalitzat en estudiar les propietats termodinàmiques de sistemes metilèsters + aigua. En concret, la densitat massica de les diferents fases i les tensions interfacials de mescles de metilèsters (des del formiat de metil fins a l'heptanoat de metil) i aigua en equilibri líquid-líquid (LLE) s'han mesurat experimentalment i s'han modelat mitjançant un model termodinàmic teòric avançat. Els resultats experimentals mostren que el diferencial de densitats entre les dues fases líquides (orgànica i aquosa) s'incrementa amb la temperatura i la longitud de la cadena alquil de l'èster. Pel que fa a les mesures de la tensió interfacial, s'ha observat que arriba a un valor màxim relacionat amb el valor màxim de la línia de composició de l'equilibri líquid-líquid. Per a poder entendre millor aquest comportament, s'ha estudiat la competència entre els components i les solubilitats de les mescles. La solubilitat mútua té una dependència molt petita de la temperatura en els rangs estudiats (excepte l'acetat de metil) i disminueix a mesura que augmenta la cadena alquil i, per tant, la hidrofobicitat del sistema. Tot i així, existeix una relació directa entre el punt de immiscibilitat més elevat (diferència de fraccions molars entre fases més elevada) i el màxim de la tensió interfacial.

Complementant els resultats experimentals, la teoria simplificada del gradient de la densitat (SSGT) s'ha combinat amb el model NRTL de coeficients d'activitat per a correlacionar la IFT en funció de la diferència de densitats, reproduint de manera acurada el comportament parabòlic de la tensió de les mescles estudiades. A partir d'aquest ajust s'han predit els perfils de concentració interfacial de les mescles. En tots els casos, els dos components del sistema (èsters i aigua) han mostrat un perfil de concentració monotònic en la regió interfacial, sense activitat superficial o adsorció en cap de les espècies. Finalment, s'ha corroborat que aquests perfils es tornen més amples amb la temperatura i amb la cadena de carbonis, tal i com era d'esperar tenint en compte que els límits de l'equilibri de les fases homogènies són més distants.

## AGRAÏMENTS

Irene del Pozo agraeix a AIQS, el premi Pare Salvador Gil al millor treball final del Màster en la categoria d'Enginyeria, els resultats principals del qual es publiquen en aquest article. Aquest treball ha estat finançat per FONDECYT, Xile (Projecte 1150656) i per l'Obra Social "La Caixa" (Projecte 2019-URL-IR1rQ-011).

## Llista de Símbols

|            |  |
|------------|--|
| $g_{ij}$   | Paràmetres d'interacció energètica (J mol <sup>-1</sup> )            |
| $\Delta G$ | Variació de l'energia de Gibbs de la mescla (J mol <sup>-1</sup> )   |
| $G_{ij}$   | Funció NRTL  |
| $G^E$      | Energia de Gibbs en Excés (J mol <sup>-1</sup> )                     |
| $n$        | Nombre de punts experimentals  |
| $n_D$      | Índex de Refracció   |
| $p_i$      | Pressió exercida pel cabal de gas en la proveta de radi $r_i$ (Pa)   |
| $P$        | Pressió Absoluta (Pa)  |
| $r_i$      | Radi de l'orifici de la proveta (mm)                                 |
| $r$        | Radi menor de l'esferoide (mm)                                       |
| $R$        | Constant Universal dels Gasos (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |
| $T$        | Temperatura Absoluta (K)   |
| $u_c$      | Incerteses estàndard combinades                                      |
| $v$        | Voltatge (V)   |
| $x$        | Fracció molar per la fase líquida                                    |
| $z$        | Coordenada espacial (Å)  |

## Grec

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $\alpha$                | Paràmetres del model NRTL   |
| $\delta\rho$            | Incertesa Estàndard en la Densitat  |
| $\delta T$              | Incertesa Estàndard en la Temperatura   |
| $\Delta$                | Diferencial   |
| $\Delta\Omega$          | Gran Potencial Termodinàmic (J mol <sup>-1</sup> )  |
| $\gamma$                | Coefficient d'Activitat   |
| $\kappa$                | Paràmetre característic de la teoria del Gradient de la Densitat (J mol m <sup>-4</sup> ) |
| $\mu$                   | Potencial Químic (J mol <sup>-1</sup> )   |
| $\rho$                  | Densitat màssica (g cm <sup>-3</sup> )  |
| $\sigma$                | Tensió Interfacial (mN m <sup>-1</sup> )  |
| $\sigma_\sigma(\sigma)$ | Desviació Estàndard de la $\sigma$ (mN m <sup>-1</sup> )                                  |
| $\tau_{ij}$             | Paràmetre NRTL  |
| $\omega$                | Velocitat Angular (rpm)   |

## Superíndex

|        |   |                     |
|--------|---|---------------------|
| $\sim$ | = | Molar               |
| $cal$  | = | Calculada           |
| $E$    | = | Excès               |
| $eq$   | = | Estat d'Equilibri   |
| $exp$  | = | Experimental        |
| $o$    | = | Fase Orgànica (I)   |
| $ref$  | = | Estat de Referència |
| $w$    | = | Fase Aquosa (II)    |

## Subíndex

|        |                               |
|--------|-------------------------------|
| $0$    | Referència                    |
| $i, j$ | Espècies i, j, respectivament |
| $o$    | Fase Orgànica                 |
| $w$    | Fase Aquosa                   |

## REFERÈNCIES

1. Rasool U.; Hemalatha S. A review on bioenergy and biofuels: sources and their production, *Brazilian Journal of Biological Sciences*, **2016**, 3(5) 3-21.
2. Manomet, T. *Biomass Sustainability and Carbon Policy Study*. In: *Massachusetts Biomass Sustainability and Carbon Policy Study: Report to the Commonwealth of Massachusetts Department of Energy Resources* (ed. Walker T), **2010**.
3. Johnson, E. Goodbye to carbon neutral: Getting biomass footprints right. *Environmental Impact Assessment Review*, **2009**, 29(3) 165-168.
4. Coronado, C. R., de Carvalho, J. A. & Silveira, J. L. Biodiesel CO<sub>2</sub> emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 204-211.
5. Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S. & Tiffany, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 11206-11210.
6. Fatih Demirbas M. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review, *Applied Energy* **2009**, 86, S151-S161.
7. Bessa L.C.B.A.; Ferreira M.C.; Abreu C.R.A.; Batista E.A.C.; Meirelles A.J.A. A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 425, 98-107.
8. Sheng H.; Wu D.; Zhang H.; Wei X. Viscosity, surface tension, and atomization of water-methanol and diesel emulsions. *Atomization and Sprays* **2006**, 16, 1-14.
9. Crua C.; Manin J.; Pickett L.M. On the transcritical mixing of fuels at diesel engine conditions, *Fuel*, **2017**, 208, 535-548.
10. Ejim, C. E.; Fleck, B. A.; Amirfazli, A. Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects, *Fuel*, **2007**, 86(10) 1534-1544.
11. Landmeyer J.E.; Bradley P.M.; Trego D.A.; Hale K.G.; Haas J.E. MTBE, TBA, and TAME attenuation in diverse hyporheic zones. *Ground Water*. **2010**, 48, 30-41.
12. Mensire R; Wexler J.S.; Guibaud A.; Lorenceau E.; Stone H.A.; Surfactant and Aqueous-Foam-Driven Oil Extraction from Micropatterned Surfaces. *Langmuir*, **2016**, 32 (49), 13149-13158.
13. Gros, A.T.; Feuge R.O. Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1952**, 29, 313-317.
14. del Pozo, I.; Cartes, M.; Llovel, F.; Mejía, A. Densities and interfacial tensions for fatty acid methyl esters (from methyl formate to methyl heptanoate) + water demixed mixtures at atmospheric pressure conditions, *J. Chem. Thermodynamics*. **2018**, 121, 121-128.
15. Berry, J. D.; Neerson, M. J.; Dagastine R. R.; D. Chan, Y.C.; Tabor, R. F. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry, *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, 454, 226-237.
16. Vonnegut, B. Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions. *Rev. Sci. Instrum.* **1942**, 13, 6-9.
17. Viner, G. D. A Study of the effective interfacial tension between miscible fluids by spinning drop tensiometer and microfluidics, Ph.D. Thesis, University of Southern Mississippi, **2010**.



18. Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results; NIST: Gaithersburg, MD, **1994**.
19. Evans, M. J. B. *Measurement of surface and interfacial tension*. Chapter 15 in *Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases*, vol. VII, Weir, R.D. Th.W. de Loos (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **2006**, pp 383-407.
20. Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.
21. Enders, S.; Quitzsch, K. Calculation of Interfacial Properties of Demixed Fluids Using Density Gradient Theory. *Langmuir.* **1998**, *14*, 4606–4614.
22. Cárdenas, H.; Cartes, M.; Mejía, A. Atmospheric densities and interfacial tensions for 1-alkanol (1-butanol to 1-octanol) + water and ether (MTBE, ETBE, DIPE, TAME and THP) + water demixed mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *396*, 88–97.
23. Grunert, T.; Rudolph, H.; Enders, S. Prediction of interfacial tensions between demixed ternary mixtures. *Z. Phys. Chem.* **2013**, *227*, 269–284.
24. Grunert, T.; Enders, S. Prediction of interfacial properties of the ternary system water + benzene + butan-1-ol. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *381*, 46–50.
25. Gmehling, J.; Kolbe, B.; Kleiber, M.; Rarey, J. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Germany, **2012**.
26. Sørensen, J. M.; Arlt, W. Liquid – liquid equilibrium data collection. 1. Binary Systems, Chemistry Data Series, Vol V, Part 1. Dechema, Frankfurt, **1979**.
27. Getzen, F.; Hefter, G.; Maczynski, A. (eds). Solubility Data Series, Vol. 48; Esters with water, Part I: Esters 2-C to 6-C. Pergamin Press, Oxford, **1992**.
28. Stephenson, R.; Stuart, J. Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters. *J. Chem. Eng. Data.* **1986**, *31*, 56–70.
29. Skrzecz, A. Mutual solubility of water and n-alkyl acetates, *Pol. J. Chem.* **1980**, *54*, 1101–1104.
30. Cahn, J.W.; Hilliard, J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 258–267.
31. Dohnal, V.; Rehak, K. Thermal and volumetric properties of four aqueous aroma compounds at infinite dilution, *J. Chem. Eng. Data.* **2012**, *57*, 1822–1828.
32. Villers, D.; Platten, J. K. Temperature dependence of the interfacial tension between water and long-chain alcohols. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4023–4024.
33. Tian, Y.; Cao, L.; Qiu, L.; Zhu, R. Comparison Study on Temperature Dependence of the Interfacial Tension of n-Alkane–Water and n-Alcohol–Water Two Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 3495–3501.
34. Mejía, A.; Segura, H. On the interfacial behavior about the shield region. *Int. J. Thermophys.* **2005**, *25*, 13–29.
35. Mejía, A.; Segura H. Interfacial behavior in systems Type IV. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 1395–1445.
36. Backes, H. M. Measurement and correlation of the interfacial tension between two liquid phases. *Fortschr. Ber. VDI Z. Reihe 3.* **1984**, *97*, 506–3108.
37. Bikerman, J. J. *Physical Surfaces*, Chapter 3, Academic Press, New York, **1970**.
38. Choi, J.S.; Bae, Y.C. Phase Equilibrium and Interfacial Tension of Binary and Ternary Polymer Solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 2016, *61*, 4157–4163.
39. Enders S.; Kahl, H. Interfacial properties of water + alcohol mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *263*, 160–167.
40. Rivera, J.L.; McCabe, C.; Cummings, P.T. Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: water-n-alkane and water-methanol-n-alkane systems, *Phys. Rev. E* **67** **2003** 011603.