



IV Reunión Interdisciplinaria de  
Tecnología y Procesos Químicos  
29 de mayo al 1 de junio de 2018  
Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina

IV Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos : RITeQ  
2018 : 29 de mayo al 1 de junio de 2018 : Carlos Paz, Córdoba, Argentina  
/ José Antonio Scilipoti ... [et al.]; compilado por José Antonio Scilipoti  
... [et al.]. - 1a ed. - Córdoba : Universidad Nacional de Córdoba, 2018.

ISBN 978-950-33-1433-3

1. Química. 2. Proceso. 3. Tecnología. I. Scilipoti, José Antonio II.  
Scilipoti, José Antonio , comp.

CDD 540

RITeQ 2018



**RT091 - INFLUENCIA DE NANOCLUSTERS DE ÓXIDO DE VANADIO DISPERSOS EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS HÍBRIDOS EN EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

*J. M. Juárez, M. B. Gómez Costa, M. L. Martínez y O. A. Anunziata*

**RT092 - ENSAYOS ISOCÓRICOS/ISOPLÉTICOS EXPERIMENTALES EN LOS SISTEMAS N-PENTANO + DIMETIL ÉTER Y N-PENTANO + DIMETIL ÉTER + POLIBUTADIENO**

*M. Menossi, J. M. Milanesio, A. Ciolino, L. M. Quinzani, M. S. Zabaloy*

**RT093 - EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA IMPREGNACIÓN SUPERCRÍTICA DE PELÍCULAS DE LDPE Y PET CON R-CARVONA**

*M. L. Goñi, N. A. Gañán, R. E. Martini, A. E. Andreatta*

**RT094 - COMPARACIÓN DE DIFERENTES TÉCNICAS DE CURADO PARA LA PREPARACIÓN DE PAPELES BIOACTIVOS**

*F. Muratore, S. E. Barbosa y R. E. Martini*

**RT095 - CÁLCULO DE ENVOLVENTES DE FASES TRIFÁSICAS EN SISTEMAS TERNARIOS**

*G. Pisoni, M. Cismondi y M.S. Zabaloy*

**RT096 - CARACTERIZACIÓN DE FLAVONOIDES SULFATADOS EN EXTRACTOS DE FLAVERIA BIDENTIS MEDIANTE LA PUESTA A PUNTO DE UN PROCEDIMIENTO ANALÍTICO**

*P. Falletti, J. L. Cabrera y L. Comini*

**RT097 - DISEÑO EXPERIMENTAL PARA OPTIMIZAR LA EXTRACCIÓN DE FLAVONOIDES SULFATADOS DESDE FLAVERIA BIDENTIS**

*P. Falletti, M. F. Barrera V., R. Martini, J. L. Cabrera y L. Comini*

**RT098 - DERIVADOS OXIDADOS DE GLICEROL: OBTENCIÓN E IMPREGNACIÓN EN FILM POLIMÉRICO**

*F. Ovejero, F. Lesser, N. Gañán, A. Parodi, I. Magario*

**RT099 - DISEÑO Y SELECCIÓN DE SOLVENTES PARA SISTEMAS REACTIVOS BIFÁSICOS**

*J. A. Scilipoti, I. Magario, M. Cismondi, A. E. Andreatta*

## DISEÑO Y SELECCIÓN DE SOLVENTES PARA SISTEMAS REACTIVOS BIFÁSICOS

J. A. Scilipoti<sup>(1)</sup>, I. Magario<sup>(1)</sup>, M. Cismondi<sup>(1)</sup>, A. E. Andreatta<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada, IPQA (CONICET-UNC)

<sup>(2)</sup> Departamento de Ingeniería Química - Facultad Reg. San Francisco (UTN)  
E-mail: jscilipoti@unc.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

Las reacciones enzimáticas en sistemas bifásicos con frecuencia se encuentran en procesos de síntesis química. En estos sistemas, los reactantes y catalizadores pueden existir en diferentes fases líquidas, dando lugar a nuevos caminos de síntesis como así también a altas selectividades, conversión y rendimiento. La fase hidrofóbica puede consistir principalmente por un solvente orgánico, un solvente supercrítico, un líquido iónico o un solvente fluorado, e incluso por otra fase acuosa inmiscible. Debido a la distribución de los componentes en ambas fases, no es posible obtener directamente información relacionada al equilibrio de la reacción, lo cual repercute en la evaluación de las condiciones óptimas de operación. Una de las variables que posee una gran influencia en este aspecto es el tipo de solvente utilizado en la fase hidrofóbica.

En este trabajo se presenta una metodología asistida por computadoras aplicada a la selección de solventes para un sistema de reacción especificado, teniendo en cuenta criterios químicos y medioambientales. Esta metodología utiliza datos experimentales complementados con modelos predictivos de propiedades físicas de compuesto puro como así también de mezclas. Estas propiedades son utilizadas por un algoritmo sistematizado para el diseño y selección de estructuras moleculares, que en conjunto permiten al usuario encontrar una lista de los solventes más adecuados, clasificados en función de ciertos criterios preestablecidos, para la promoción y optimización de una reacción química en un sistema bifásico.

### MÉTODOS

El enfoque para la selección de solventes en sistemas reactivos orgánicos podría resumirse como: Dada una reacción química con estequiometría y ley de velocidad conocidas y un conjunto de bloques de construcción (grupos submoleculares), sintetizar estructuras moleculares que, utilizadas como solventes, permitan promover la reacción.

**Etapas del algoritmo para el diseño y selección de solventes.** El algoritmo consiste en una secuencia de pasos, algunos de ellos interactivos, que conducen al usuario hacia la solución. A continuación se describen brevemente cada uno de estos pasos.

Paso 1: especificar reactivos, productos y condiciones de reacción.

Paso 2: especificar las limitaciones en las propiedades solventes. Se deberá indicar si se requiere una separación de fases con los reactivos o con los productos. Además, se deberá especificar el criterio de clasificación (selectividad, poder solvente,  $K_{ow}$ , etc...) en función del cual se listarán los solventes seleccionados.

Paso 3: Especificar el tipo de estructuras a generar y los grupos que participarán de esta síntesis.

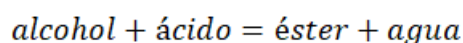
Paso 4: Se descartan los grupos para los que no se dispone de parámetros de interacción con los grupos funcionales de reactivos y productos.

Paso 5: se realiza la síntesis y selección de estructuras en base a la información suministrada en los pasos anteriores.

Paso 6: Clasificación y listado de los solventes seleccionados en función del criterio especificado en el paso 2.

### RESULTADOS

**Esterificación de alcoholes.** La esterificación de alcoholes con ácidos grasos produce ésteres grasos y agua según el siguiente esquema de reacción:



Esta reacción generalmente tiene lugar en presencia de un catalizador y puede ser favorecida por la remoción de productos de la fase donde se lleva a cabo la reacción. Una manera de remover los productos es provocando la evaporación del agua y/o extrayendo el éster por la adición de un solvente. En este ejemplo no serán consideradas estas opciones. Otra alternativa podría ser encontrar solventes que separen los reactivos de los productos. Para ayudar a la eliminación del agua, ciertos líquidos que son insolubles en agua y destilan con ella a temperaturas inferiores a su punto de ebullición normal, se añaden con frecuencia en mezclas de esterificación (Reid, 1952). En base a los resultados del trabajo mencionado anteriormente, se establecen los límites y la definición del problema detallados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Definición del problema y restricciones de propiedades para la selección de solventes con este software en la reacción de esterificación metanol + ácido acético.

Definición del problema	
Reactivos:	CH <sub>3</sub> OH + CH <sub>3</sub> COOH
Productos:	H <sub>2</sub> O
Modelo:	A-UNIFAC
Temperatura de operación (K):	400
Tipo de estructuras a generar:	aromáticas, alifáticas
Grupos aromáticos seleccionados:	AC, ACH, ACH <sub>2</sub> , ACH <sub>3</sub> , ACOH
Grupos intermedios seleccionados:	CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CO
Grupos terminales seleccionados:	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> =CH, CH <sub>3</sub> CO
Restricciones del problema	
Separación de fases:	Sí (productos)
Mínima selectividad para pre-FMS (wt) (reactivos):	1.00
Mínima selectividad para FMS (wt) (reactivos):	6.00
Máximo log <i>K<sub>ow</sub></i> :	4.00
Máximo peso molecular:	260.00

FMS: Final Molecular Structure (estructura molecular final)

**Tabla 2.** Algunos de los solventes candidatos generados por ECOFAS para la promoción de la reacción de esterificación metanol + ácido acético.

Nombre	Selectividad		log <i>K<sub>ow</sub></i>
	Metanol	Ác. acético	
benceno	24.17	176.58	2.13
tolueno	29.85	151.71	2.69
2-heptanona	10.02	65.25	1.90
2-octanona	10.57	65.60	2.30
2-nonanona	11.08	65.67	2.49
2-decanona	11.56	65.70	2.68

La selectividad ( $\beta$ ) se define como la razón entre los coeficientes de distribución ( $m_i$ ) entre dos componentes:  $\beta = m_a/m_b$ .

Puesto que con la remoción de uno de los productos de la fase de reacción ésta puede favorecerse, y para

simplificar el problema, se considera al agua como único producto de la reacción. La Tabla 2 muestra una lista parcial de los solventes seleccionados. Todos los solventes fueron inmiscibles en agua y altamente solubles en al menos uno de los reactivos. Los compuestos aromáticos seleccionados deberían descartarse por su elevada toxicidad. En relación, las cetonas listadas poseen menor toxicidad, son relativamente estables y muestran buenas propiedades solventes. En concordancia con estos resultados, se ha verificado que la adición de 2-nonanoa como solvente aumenta hasta en un 20% la conversión de metanol a acetato de etilo con la remoción de 50% del agua a una segunda fase líquida (Gani, 2005).

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la primera versión de una metodología para la síntesis y selección de solventes para la promoción de reacciones orgánicas en fase líquida. La selección de solventes llevada a cabo mediante la aplicación de esta metodología debería ser considerada como un primer paso hacia la elección final del solvente. Los solventes aquí identificados deberán ser evaluados con mayor rigor a través cálculos cuantitativos basados en ensayos experimentales. Esto último demuestra que la combinación de herramientas computacionales para el cálculo de propiedades con la obtención de datos de reacción puede ser de gran utilidad tanto en la práctica académica como industrial.

## REFERENCIAS

- Gani, R.; Jiménez-González, C.; Constable, D. J. C. Method for Selection of Solvents for Promotion of Organic Reactions. *Comput. Chem. Eng.* 2005, **29**, (1661).
- O. Hernandez-Justiz, R. Fernandez-Lafuente, M. Terreni, J. Guisan, *Use of aqueous two-phase systems for in situ extraction of water soluble antibiotics during their synthesis by enzymes immobilized on porous supports*, *Biotechnol. Bioeng.* **59**, 73–79 (1998).
- S. Cull, J. Holbrey, V. Vargas-Mora, K. Seddon, G. Lye, *Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations*, *Biotechnol. Bioeng.* **69**, 227-233 (2000).
- Reid, E. E. *Esterification*. *Ind. Eng. Chem.* 1952, **44** (1988).



Certificamos que el trabajo titulado: **DISEÑO Y SELECCIÓN DE SOLVENTES PARA LLEVAR A CABO SÍNTESIS ORGÁNICAS (RT099)**, cuyos autores son: **J. A. Scilipoti, I. Magario, M. Cismondi, A.E. Andreatta**, ha sido presentado en la IV Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos, realizada en Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina, entre el 29 de mayo y el 1<sup>ro</sup> de junio, en modalidad de **Póster**.

Dra. Raquel Martini  
Comité Organizador - RITeQ 2018