

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Departamento de Química Industrial y Aplicada Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA PRODUCCIÓN BATCH DE
ACETATO DE ISOAMILO A PARTIR DE ALCOHOL ISOAMÍLICO
RECUPERADO DEL ACEITE DE FUSEL**

**Proyecto Integrador de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y
Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba conforme
a los requisitos para obtener el título de Ingeniero Químico**

por

BERGERO, ANTONELLA – ODETTI, MARÍA SOL

CÓRDOBA

2019

DEDICATORIA

A nuestras familias y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto integrador, como así también la carrera de Ingeniería Química, no hubiera sido posible sin el apoyo de un gran número de personas, a las que queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento.

En primer lugar, a nuestras queridas familias, pilares fundamentales en estos años. Sin ellos no hubiera sido posible la obtención de nuestro título universitario. Gracias padres porque todo lo que somos se lo debemos a ustedes, gracias por apostar en nuestra carrera, en cada meta que nos hemos propuesto, gracias por ayudarnos sin recibir nada a cambio, por cada sonrisa y fuerte abrazo cada vez que hemos conseguido algo, gracias por permitirnos crecer, inculcarnos buenos valores y la mejor educación para ser ante todo buenas personas. Gracias hermanos por el cariño y amor recibido, gracias por estar tan cerca cuando nos sucedía algo, gracias por facilitarnos nuestra llegada a Córdoba y por acompañarnos en este giro tan brusco en nuestra vida, son nuestro orgullo y ejemplo a seguir.

En segundo lugar, a nuestros amigos de toda la vida por acompañarnos en cada momento, fueron nuestros sostenes emocionales en este viaje lleno de aventuras adversas y favorables. Gracias por todos los momentos vividos y los que nos quedan. También a nuestros amigos que nos brindó esta hermosa carrera, gracias infinitas por el sinérgico equipo formado, clave para transitar cada materia y no bajar nunca los brazos, siempre quedarán en nuestros corazones las juntadas en el bar de la facultad y las charlas poco convencionales que surgían.

En tercer y último lugar, no por ello menos importante, a nuestro director de tesis, Dr. Juan Milanesio, gracias por confiar en nosotras y guiarnos en esta etapa final, gracias por dedicarnos tu tiempo, por acompañarnos a las reuniones con Porta Hnos. y por resolvernos dudas. También, a la Ing. Patricia Montoya y Dra. Florencia Grasso por estar presentes y colaborar cada vez que las necesitamos, abriéndonos las puertas de su lugar de trabajo para prestarnos con confianza absoluta y desinteresadamente su material de trabajo.

*“When the snows fall and the white winds blow,
the lone wolf dies but the pack survives”*

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	10
RESUMEN.....	12
1. INTRODUCCIÓN.....	14
2. MARCO TEORICO	15
2.1 Producción de bioetanol	15
2.1.1 Contexto global.....	18
2.1.2 Producción de bioetanol en PORTA HNOS. S.A.	19
2.2 Aceite de fusel.....	22
2.3 Alcohol isoamílico	24
2.4 Deshidratación.....	25
2.4.1 Óxido de calcio	26
2.4.2 Hexano	27
2.4.3 Sulfato de sodio.....	27
2.5 Destilación	28
2.6 Obtención de acetato de isoamilo	30
2.6.1 Reacción de esterificación	30
2.6.1.1 Esterificación del alcohol isoamílico con ácido acético	32
2.6.2 Purificación.....	35
2.7 Acetato de isoamilo	37
2.8 Cromatografía.....	40
2.8.1 Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)	41
2.8.2 Cromatografía de gases acoplada Detector de Ionización de Llama (GC-FID)	41
3. OBJETIVOS	41
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	42
4.1 Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico comercial	44
4.1.1 Introducción.....	44
4.1.2 Materiales y reactivos	44

4.1.3	Metodología.....	45
4.2	Caracterización del fusel.....	51
4.2.1	Contenido de agua	51
4.2.1.1	Materiales y reactivos	52
4.2.1.2	Metodología.....	52
4.2.2	Composición.....	52
4.3	Deshidratación del fusel.....	54
4.3.1	CaO.....	54
4.3.1.1	Materiales y reactivos	54
4.3.1.2	Metodología.....	55
4.3.2	Hexano	57
4.3.2.1	Materiales y reactivos	57
4.3.2.2	Metodología.....	57
4.3.3	Na ₂ SO ₄	59
4.3.3.1	Materiales y reactivos	59
4.3.3.2	Metodología.....	59
4.4	Destilación del fusel deshidratado	61
4.4.1	Materiales y reactivos	62
4.4.2	Metodología.....	63
4.5	Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico proveniente de fusel	67
4.5.1	Introducción.....	67
4.5.2	Materiales y reactivos	68
4.5.3	Metodología.....	68
5.	RESULTADOS Y DISCUSION	70
5.1	Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico comercial	70
5.2	Caracterización del fusel.....	73
5.3	Evaluación de las etapas para obtención del acetato de isoamilo.....	77
5.3.1	Deshidratación.....	77
5.3.2	Destilación	80
5.3.3	Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico de fusel.....	85

6.	CONCLUSIÓN.....	86
7.	PROYECCIONES FUTURAS	90
8.	ANEXOS.....	92
8.1	ANEXO I: Resultados reacción de esterificación con alcohol isoamílico comercial.	92
8.2	ANEXO II: Resultados caracterización de fusel.	96
8.3	ANEXO III: Resultados deshidrataciones.....	101
8.4	ANEXO IV: Resultados destilación simple y fraccionada.	103
8.5	ANEXO V: Resultados de reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico proveniente de fusel.	107
8.6	ANEXO VI: Cálculos comparativos de consumo de calor.	109
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Esquema del proceso de producción de bioetanol.	16
Figura 2:	Decantador.	17
Figura 3:	Diagrama ternario alcohol isoamílico - agua - etanol.....	17
Figura 4:	Diagrama ternario alcohol isoamílico - agua - etanol. Representación agregado de agua.	18
Figura 5:	Proceso de producción de BIO 2 (Porta).....	21
Figura 6:	Estructura química del alcohol isoamílico.	24
Figura 7:	Aparato de destilación simple discontinuo.....	29
Figura 8:	Equipo de destilación fraccionada.....	30
Figura 9:	Ecuación general de la esterificación de Fischer.....	31
Figura 10:	Mecanismo de la esterificación de Fischer.....	31
Figura 11:	Esterificación del alcohol isoamílico con ácido acético.....	32
Figura 12:	Efecto de la relación molar de los reactantes en la reacción de esterificación. ...	33
Figura 13:	Efecto de la temperatura en la reacción de esterificación.	34
Figura 14:	Efecto de la cantidad de catalizador en la reacción de esterificación.	34
Figura 15:	Proceso de purificación.....	36
Figura 16:	Estructura química del acetato de isoamilo.	38
Figura 17:	Partes de un equipo de cromatografía gaseosa.	40

Figura 18: Esquema del desarrollo experimental.	43
Figura 19: Equipo de reacción.	46
Figura 20: Primer y segundo lavado con agua.	47
Figura 21: Lavados con solución de bicarbonato de sodio.	47
Figura 22: Lavado con solución saturada de NaCl.	47
Figura 23: Secado con sulfato de sodio, a la izquierda sulfato seco, a la derecha sulfato hidratado.	48
Figura 24: Filtración de la mezcla con sulfato de sodio hidratado.	48
Figura 25: Esquema de obtención de acetato de isoamilo.	49
Figura 26: Balance de masa reacción con ácido acético glacial. T= 100°C.	49
Figura 27: Balance de masa reacción con ácido acético glacial. T= 115°C.	50
Figura 28: Balance de masa reacción con ácido acético glacial. T= 130°C.	50
Figura 29: Balance de masa reacción con ácido acético al 80%. T= 100°C.	50
Figura 30: Balance de masa reacción con ácido acético al 80%. T= 115°C.	50
Figura 31: Balance de masa reacción con ácido acético al 80%. T= 130°C.	50
Figura 32: Curva de calibración del alcohol isoamílico.	54
Figura 33: Molienda de CaO.	55
Figura 34: Agitación magnética durante la deshidratación con CaO.	55
Figura 35: Filtración de la mezcla de fusel con CaO hidratado.	56
Figura 36: Balance de masa deshidratación con CaO.	57
Figura 37: Separación de fases en la deshidratación con hexano.	58
Figura 38: Balance de masa deshidratación con hexano.	58
Figura 39: Na ₂ SO ₄ hidratado.	60
Figura 40: Filtración de la mezcla de fusel con Na ₂ SO ₄ hidratado.	60
Figura 41: Balance de masa deshidratación con Na ₂ SO ₄	61
Figura 42: Equipo de destilación simple.	63
Figura 43: Termómetro para medición de temperatura de vapores.	64
Figura 44: Balance de masa destilación simple.	65
Figura 45: Equipo de destilación fraccionada.	65
Figura 46: Balance de masa destilación fraccionada.	67
Figura 47: Balance de masa reacción de esterificación con ácido acético al 80% y alcohol isoamílico aislado a partir del fusel.	69
Figura 48: Gráfico de rendimiento de reacción y purificación vs temperatura.	72
Figura 49: Esquema de las fracciones obtenidas en la destilación simple y fraccionada.	82
Figura 50: Cromatogramas para determinación de tiempos de retención: ácido acético (1), acetato de isoamilo (2) y alcohol isoamílico (3).	92
Figura 51: Cromatograma productos de reacción con acético al 80% y temperatura 130°C.	93

Figura 52: Cromatograma productos de reacción con acético al 80% y temperatura 115°C.	93
Figura 53: Cromatograma productos de reacción con acético al 80% y temperatura 100°C.	94
Figura 54: Cromatograma productos de reacción con acético glacial y temperatura 130°C.	94
Figura 55: Cromatograma productos de reacción con acético glacial y temperatura 115°C.	94
Figura 56: Cromatograma productos de reacción con acético glacial y temperatura 100°C.	95
Figura 57: Cromatograma del fusel - Método de dilución e inyección.	97
Figura 58: Cromatograma del fusel - Método SPME.....	99
Figura 59: Cromatograma de deshidratación con CaO.	102
Figura 60: Cromatograma de deshidratación con Na ₂ SO ₄	102
Figura 61: Cromatograma del destilado de la destilación simple.....	103
Figura 62: Zoom del cromatograma del destilado de la destilación simple.....	103
Figura 63: Cromatograma del residuo de la destilación simple.	104
Figura 64: Zoom del cromatograma del residuo de la destilación simple.	104
Figura 65: Cromatograma del destilado de la destilación fraccionada.....	105
Figura 66: Zoom del cromatograma del destilado de la destilación fraccionada.....	105
Figura 67: Cromatograma del residuo de la destilación fraccionada.	106
Figura 68: Zoom del cromatograma del residuo de la destilación fraccionada.	106
Figura 69: Cromatograma del producto de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico extraído de fusel (GC-FID).	108
Figura 70: Cromatograma del producto de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico extraído de fusel (GC-MS).	108

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades físicas del alcohol isoamílico.	24
Tabla 2: Sinónimos de alcohol isoamílico.	25
Tabla 3: Información azeotrópica para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1 atm.....	37
Tabla 4: Propiedades físicas del acetato de isoamilo.....	38
Tabla 5: Sinónimos del acetato de isoamilo.	39
Tabla 6: Resultados cromatografía para construcción de curva de calibración.	53
Tabla 7: Puntos de ebullición de los compuestos presentes en el fusel.	62
Tabla 8: Temperatura en función del tiempo (destilación simple).....	64
Tabla 9: Temperatura en función del tiempo (destilación fraccionada).....	66
Tabla 10: Resultado de reacciones en distintas condiciones, expresado en % v/v (pureza). 70	

Tabla 11: Rendimiento de reacciones en distintas condiciones, expresado en %.	71
Tabla 12: Resultados caracterización de fusel con GC-MS.	73
Tabla 13: Resultados caracterización de fusel con método SPME.	74
Tabla 14: Resultado composición del fusel según información de Porta.	75
Tabla 15: Composición porcentual del fusel.	76
Tabla 16: Resultados deshidrataciones.	77
Tabla 17: Valores de consumo calórico comparativo entre métodos de deshidratación.	79
Tabla 18: Composición de la alimentación para destilación simple.	80
Tabla 19: Resultados GC-MS destilaciones.	83
Tabla 20: Enriquecimiento del alcohol isoamílico.	84
Tabla 21: Resultado de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico obtenido de fusel (dilución 1/50).	85
Tabla 22: Tiempos de retención de compuestos presentes en productos de reacción.	92
Tabla 23: Resultados reacción con acético al 80%, expresados en ppm (dilución 1/50).	95
Tabla 24: Resultados reacción con acético al 80%, expresados en % (pureza).	95
Tabla 25: Resultados reacción con acético glacial, expresados en ppm (dilución 1/50).	95
Tabla 26: Resultados reacción con acético glacial, expresados en % (pureza).	95
Tabla 27: Cálculos realizados para cálculos de pureza y rendimiento de reacciones.	96
Tabla 28: Compuestos identificados en el fusel (método dilución e inyección), sus tiempos de retención y % relativo.	99
Tabla 29: Compuestos identificados en el fusel (método SPME), sus tiempos de retención y % relativo.	101
Tabla 30: Compuestos identificados en el fusel según cromatografía de Porta Hnos.	101
Tabla 31: Concentración de alcohol isoamílico en fusel deshidratado.	102
Tabla 32: Caracterización mediante GC-MS de las corrientes de la etapa de destilación.	107
Tabla 33: Resultados de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico obtenido de fusel (dilución 1/50).	109
Tabla 34: Cálculos para determinación de pureza y rendimiento en reacción final.	109
Tabla 35: Datos para el cálculo comparativo de consumo de calor entre los métodos de deshidratación.	110
Tabla 36: Resultados de consumo calórico comparativo entre métodos de deshidratación.	110

RESUMEN

El aceite de fusel es una mezcla de alcoholes superiores obtenido durante la producción de bioetanol, como un subproducto de este proceso. Mediante destilación pueden separarse los alcoholes que lo componen en diferentes fracciones según sus puntos de ebullición y, posteriormente, por un proceso de esterificación con diferentes ácidos se obtienen los ésteres de estas fracciones. Entre estos ésteres se encuentra el acetato de isoamilo, compuesto de un alto valor en diferentes industrias, como por ejemplo la alimenticia, comportándose como saborizante de banana.

Los objetivos del presente proyecto integrador están dirigidos al estudio de la factibilidad de obtención de acetato de isoamilo a partir del aceite de fusel, mediante un proceso batch, compuesto de las siguientes operaciones: deshidratación, destilación, esterificación y purificación.

En primera instancia se evaluó la producción de acetato de isoamilo a partir de alcohol isoamílico comercial, bajo distintas condiciones de reacción. Los resultados fueron alentadores, obteniendo una pureza promedio de 72,22% y un rendimiento de reacción promedio de 0,67.

En segunda instancia, se comenzó a trabajar con el fusel. En principio se lo caracterizó mediante cromatografía gaseosa. Como resultado se obtuvo que los compuestos que se encuentran en mayor proporción son: alcohol isoamílico, etanol y agua. Seguidamente, se desarrollaron experiencias a escala laboratorio:

- Se evaluaron tres métodos de deshidratación, siendo seleccionado el realizado con CaO, deshidratando el fusel desde un 14% hasta un 10% volumen. El objetivo de esta operación es mejorar la posterior destilación. Se caracterizaron los productos mediante cromatografía gaseosa.
- Se realizó una destilación simple hasta 115°C para eliminar la mayor parte de compuestos con puntos de ebullición inferiores y luego una destilación fraccionada, mediante la cual se separaron las fracciones de acuerdo a los puntos de ebullición de los compuestos presentes, en una columna de vidrio de 10,6 cm. Se caracterizaron las fracciones mediante cromatografía gaseosa, obteniendo la mayor cantidad de alcohol isoamílico en la fracción recolectada a partir de 131°C. El rendimiento de la destilación simple fue de 0,89 y el de la fraccionada de 0,84.

- En tercer lugar, se realizó la reacción de esterificación con ácido acético al 80% y a 130°C de temperatura, seguido de una etapa de purificación para obtención de acetato de isoamilo, obteniéndose un rendimiento de 0,66 y una pureza de 79,31%.

Finalmente, se obtuvo un producto con un 79,31% de pureza de acetato de isoamilo y un rendimiento global del proceso (destilación, reacción y purificación) de 0,53.

Palabras clave: fusel, deshidratación, destilación, esterificación, purificación.

1. INTRODUCCIÓN

Durante la producción de bioetanol a partir de materia orgánica como maíz, caña de azúcar, etc. se genera una serie de subproductos que forman una mezcla conocida como aceite fusel. Este aceite se compone por varios alcoholes, principalmente etanol, butanol y alcohol isoamílico. En la actualidad, dicho efluente no presenta un mercado significativo para su consumo, sino, por el contrario, es un inconveniente para las empresas, las cuales lo utilizan o comercializan como combustible para suministrar energía, aunque algunos investigadores han propuesto otros usos importantes del mismo.

Con el creciente proceso de concientización global por la preservación del ambiente, uno de los focos de los principales países del mundo ha sido la disminución de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, cuya principal fuente de contaminación es el transporte. Como consecuencia, se ha resuelto incorporar en los combustibles un porcentaje de productos más amigables al ambiente, como ser el bioetanol.

A causa de esta resolución, la producción de bioetanol está alcanzando niveles sin precedentes, como así también el aceite de fusel. Ha tomado entonces un interés significativo el estudio de posibles tecnologías para la obtención de productos de alto valor agregado a partir del mismo.

Este efluente proveniente de distintas destilerías puede ser utilizado para la satisfacción de la demanda de diversos ésteres como el acetato de etilo, de n-propilo, de isobático y de isoamilo, que utilizan industrias tales como la alimenticia, los cosméticos, farmacéutica, entre otras, lo que beneficiará no solo a esas industrias sino también a las propias destilerías que de esta forma le darán un uso al aceite de fusel que obtienen, posibilitándose así la reducción de las importaciones de algunos ésteres. También puede ser utilizado para otorgarle la particularidad que presentan algunas bebidas como el whisky, Siwucha, la cerveza tradicional inglesa y sidras (Rodríguez, López-bello, De, & Ley-chong, 2007).

En el presente trabajo se ha hecho foco en un producto en especial, de alto valor agregado y una extendida gama de posibles utilidades, el acetato de isoamilo. Este compuesto se genera a partir de la reacción de esterificación de alcohol isoamílico y ácido acético. Por ser el alcohol isoamílico uno de los principales componentes del aceite de fusel, resulta prometedora la posibilidad de aislarlo y obtener acetato a partir del mismo. En esta ocasión, se utilizará fusel de una importante industria local: Porta Hnos. S.A., con el objetivo de evaluar experimentalmente la factibilidad de obtención en batch del acetato mencionado.

Las principales operaciones unitarias involucradas en este proceso son la destilación

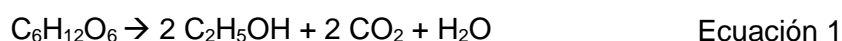
batch del aceite y la reacción de esterificación. Además, se evalúa la realización de una deshidratación del aceite previo a la destilación, operación que se cree aumenta el rendimiento de la misma, y una serie de operaciones luego de la reacción para purificar el compuesto obtenido.

2. MARCO TEORICO

2.1 Producción de bioetanol

El bioetanol se obtiene a partir de la fermentación anaeróbica de los azúcares que se encuentran en productos vegetales, tales como cereales (maíz, sorgo, trigo, cebada), remolacha, caña de azúcar, madera y residuos de podas. Estos azúcares se encuentran en forma de sacarosa, almidón o celulosa. Los polisacáridos requieren un proceso previo de hidrólisis para obtener los azúcares asimilables por la levadura.

Las levaduras específicas utilizadas son variadas según sea la característica del producto que se desee, siendo la más utilizada la *Saccharomyces cerevisiae*, conocida vulgarmente como levadura del pan. Esta levadura transforma los azúcares simples en alcohol y dióxido de carbono según la siguiente reacción:



Durante el desarrollo de las fermentaciones alcohólicas, además de etanol, siempre se genera una pequeña fracción de otros componentes que forman una mezcla compleja constituida principalmente por alcoholes superiores y en mucha menor medida por ácidos y ésteres derivados de los alcoholes. Estos constituyentes minoritarios presentes en el fermento deben extraerse mediante un proceso posterior porque aún en pequeñas proporciones poseen una toxicidad importante, degradan la calidad del alcohol etílico y en consecuencia el aroma y el sabor de las bebidas obtenidas a partir de este.

El proceso típico de una planta para producir bioetanol comprende básicamente cuatro etapas: fermentación, destilación, rectificación y deshidratación. El aceite de fusel es obtenido en la etapa de rectificación (Hidalgo, Feyt, Dra, & Agilar, 2010). En la Figura 1 se esquematiza el proceso descripto.

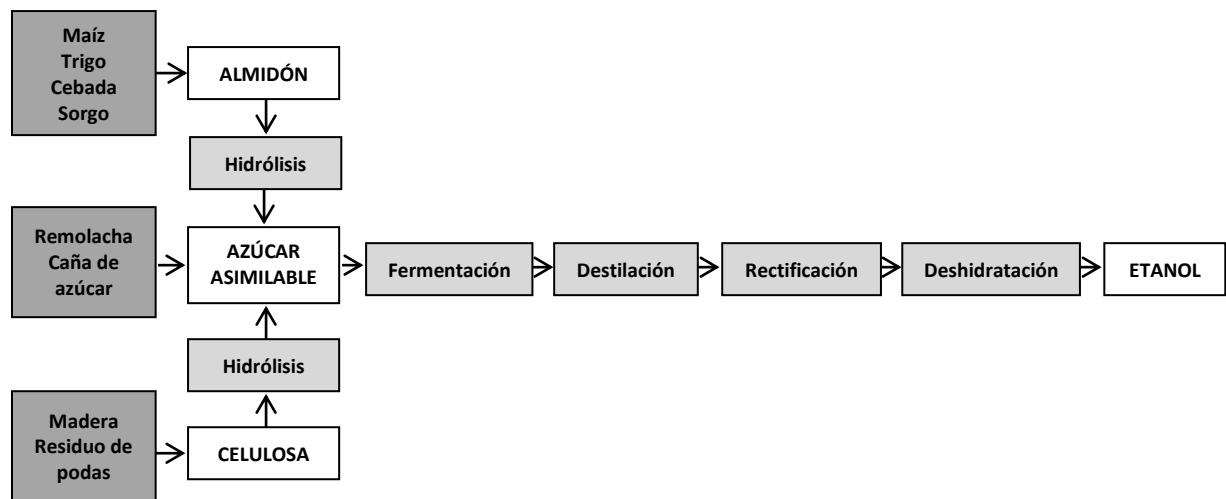


Figura 1: Esquema del proceso de producción de bioetanol.

El aceite fusel constituye de 0,1 a 0,7% del etanol destilado (Hidalgo et al., 2010). La calidad y cantidad de aceite generado depende de varios factores como: origen de la materia prima, tipo y método de preparación del caldo usado para la fermentación, características de la levadura, presencia de sustancias nitrogenadas, tiempo de fermentación, condiciones y ambiente de fermentación y método de remoción del aceite de fusel.

Una vez extraído el aceite fusel de la columna de rectificación se procede a la separación del mismo del agua y etanol. Esta operación se realiza comúnmente en un decantador (Figura 2), en el cual la corriente de ingreso es enfriada en un intercambiador de calor y luego se mezcla con agua, para reducir la solubilidad de los alcoholes pesados y que se produzca una separación de fases. La fase de aceites se eleva y automáticamente se dispone en un tanque de almacenamiento de fusel. Por el contrario, la fase acuosa se descarga por el fondo del decantador y se realiza un reflujo de la misma para poder recuperar el etanol residual que haya sido arrastrado.

El fundamento de esta operación se basa en la relación de solubilidad del sistema ternario alcohol isoamílico – agua – etanol. La relación de este sistema se representa mediante coordenadas triangulares como se observa en la Figura 3. La esquina derecha del triángulo representa 100% alcohol isoamílico, la superior alcohol etílico puro y la izquierda, agua. Cualquier punto en el interior del triángulo representa una mezcla de porcentajes definidos de los tres componentes. Las curvas de solubilidad se muestran a tres temperaturas distintas: 0°C, 25°C y 70°C. Cualquier punto sobre la curva de solubilidad es una solución homogénea. Por el contrario, cualquier punto debajo de la curva representa una solución que se separará en dos fases con composiciones definidas de acuerdo a las líneas de equilibrio.

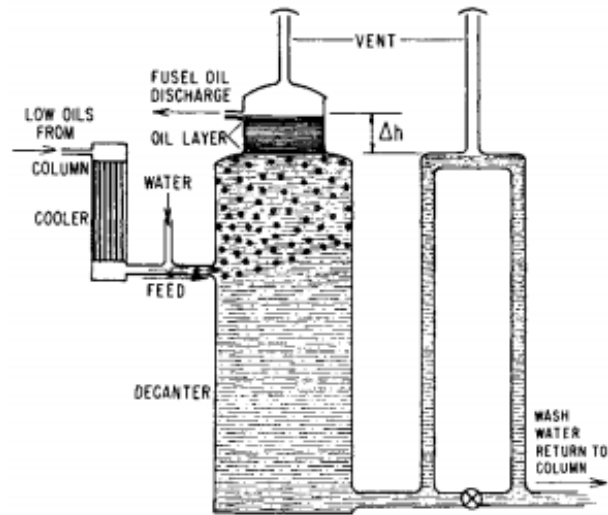


Figura 2: Decantador.

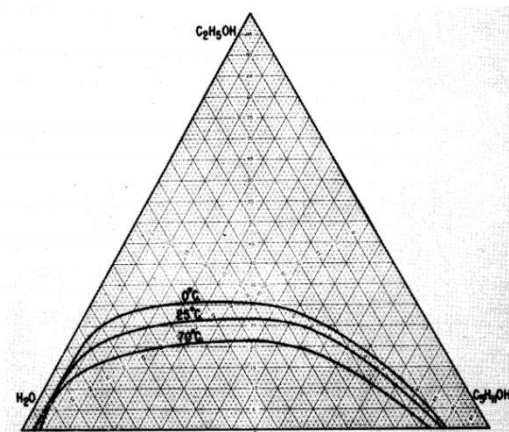


Figura 3: Diagrama ternario alcohol isoamílico - agua - etanol.

El agregado de agua de lavado tiene por objetivo cambiar la composición másica de la mezcla. Esto se representa en la Figura 4 dibujando una recta desde la composición global (A, B o C, por ejemplo) hasta la esquina de 100% de agua. Según la cantidad de agua agregada será el punto de la recta donde se ubique la nueva composición global. Si esta nueva composición global se encuentra dentro de la zona bifásica, como por ejemplo los puntos m, m' y m'', se obtendrán dos fases de composición definida por la línea de reparto intersectada (línea n-o en este ejemplo).

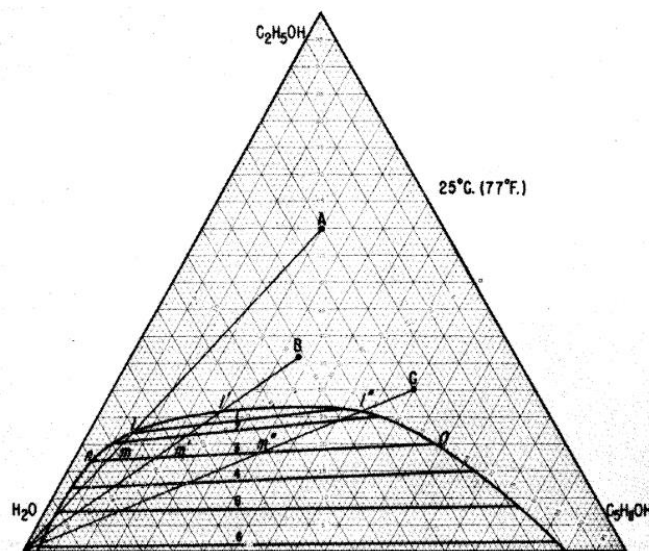


Figura 4: Diagrama ternario alcohol isoamílico - agua - etanol. Representación agregado de agua.

2.1.1 Contexto global

En las últimas décadas, los países desarrollados han centrado su atención en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero firmando acuerdos en las distintas cumbres internacionales que han tenido lugar. En una de ellas, en 1997, se estableció el denominado "Protocolo de Kyoto", donde algunos de los países más industrializados del mundo se comprometían a reducir sus emisiones. En este sentido, uno de los sectores que mayores emisiones de CO_2 vierte a la atmósfera es el transporte, por este motivo, la forma más rápida de controlar estos niveles de emisiones es el uso de biocombustibles que sustituyan a los de origen fósil (Unión Europea, 2009).

Los biocombustibles (biodiesel, bioetanol, biogás, entre otros) constituyen una fuente de energía renovable, resultando ser una alternativa viable ante el progresivo agotamiento de los combustibles fósiles como el petróleo y el gas; generando una menor contaminación ambiental durante su uso. Sin embargo, presentan un elevado costo de producción, lo que representa un problema fundamental.

Para reducir esta asimetría con respecto a los combustibles fósiles es necesario que los estados subsidien en parte su producción y comercialización para que sea rentable y llegue al mercado a un precio competitivo (Lattanzi, 2004).

En Argentina, según el artículo N°8 de la Ley 26.093, sancionada en 2006, todos los combustibles líquidos caracterizados como naftas que se comercialicen dentro del territorio

nacional deben ser mezclados con bioetanol en un porcentaje del 5% como mínimo. En el año 2015 se efectuó una modificación de dicho artículo, donde la tasa de corte obligatoria aumentó hasta el 12% como mínimo; porcentaje que rige en la actualidad.

El país actualmente no se encuentra exportando etanol, por ello la producción del mismo crece de la mano de las necesidades domésticas, las cuales alcanzaron niveles sin precedentes según la Bolsa de Comercio de Rosario (BCR), principalmente para abastecer la tasa de corte obligatoria del 12% mencionada anteriormente.

Parera Manuel, en la nota “Por la demanda interna, el bioetanol tendría este año una producción histórica” publicada en el diario Apertura el 17 de septiembre de 2018, menciona que la capacidad teórica de producción de bioetanol en Argentina ronda los 1.270 millones de litros anuales. Comentando que, en total, existen alrededor de 10 plantas industriales en base a azúcar localizadas en Tucumán, Salta y Jujuy, las cuales representan un 45% de la producción nacional. El 55% restante lo cubren otras 5 plantas que producen etanol en base a granos (casi exclusivamente maíz), en el centro del país (Parera M., 2018).

El crecimiento de la industria del bioetanol acarrea un consecuente aumento del volumen de aceite de fusel obtenido, por lo que la utilización de este tipo de subproductos se ha convertido en un tema importante para hacer que los procesos globales sean menos contaminantes y más rentables (Montoya, y otros, 2016).

De las investigaciones consultadas, todas ellas se enfocan en la aislación de los distintos componentes presentes en el fusel y en su posterior transformación química para obtener compuestos altamente valorizados, a excepción de una de ellas (Mero Mero & Zambrano Ríos, 2017) que se enfoca en la deshidratación del fusel para su comercialización como tal.

2.1.2 Producción de bioetanol en PORTA HNOS. S.A.

En la provincia de Córdoba, Argentina la destilería PORTA HNOS. S.A., productora de bioetanol a partir de maíz, cuenta con una producción mensual de 3,9 millones de litros de alcohol etílico, generando aproximadamente 9.125 litros de fusel como subproducto.

Su proceso de producción comienza con la recepción del maíz, en esta instancia se realizan pruebas de calidad del mismo, tales como porcentaje de almidón, humedad y aflatoxinas, además de una inspección visual para verificar si hay presencia de insectos.

A continuación del control, si el lote de maíz es aprobado, se lo transporta a los silos

para luego enviarlo a un molino de martillos, del cual se obtiene un producto con un diámetro de partícula de 0,1 mm aproximadamente.

Una vez molido el maíz, ingresa a un proceso de licuefacción. Esta etapa se realiza con el objetivo de preparar la mezcla previo al ingreso al fermentador. Aquí se adicionan enzima alfa-amilasa, agua y temperatura en dos etapas, una a 120-150°C y la segunda a 95°C.

Paralelamente a la licuefacción, se lleva a cabo la etapa de propagación de la levadura, donde se coloca parte de la mezcla de los licuefactores con 40 kg de levadura seca y algunos suplementos vitamínicos que son de su necesidad (sulfato de magnesio, zinc, cobre, etc.).

Tanto la mezcla de los licuefactores como la de los propagadores es enviada a continuación a los fermentadores, en el cual se agrega además enzima gluco-amilasa y antibióticos, permaneciendo la mezcla en el fermentador por 60 horas aproximadamente.

Al producto obtenido de la fermentación se lo denomina mosto. El grado alcohólico del mismo varía según cada fermentador, encontrándose entre 13,8 y 14,7°GL¹. El mosto es enviado a una cuba pulmón que alimenta a la destilería.

La primera columna de destilación, denominada mostera, separa básicamente los sólidos de la mezcla líquida alcoholes/agua. Los sólidos forman la vinaza pesada que se dirige a continuación a centrifugas donde se obtienen los sólidos secos, que alimentan los hornos, y la vinaza liviana, que atraviesa una operación de floculación para la extracción de aceite.

La corriente líquida de alcoholes/agua que se extrae de la mostera, se dirige hacia una columna de dilución, en la cual se adiciona agua y se destila para eliminar los volátiles por la cabeza de la columna y por el fondo de la misma se obtiene el alcohol de interés diluido a 12°GL.

La mezcla libre de compuestos volátiles se dirige a la columna rectificadora; en esta operación se separan los alcoholes superiores como propanol, butanol, isoamílico, etc. y se obtiene un azeótropo de etanol-agua al 96% etanol, impurificado con metanol. Como el metanol y etanol tienen puntos de ebullición cercanos, se requiere una última instancia de destilación bajo condiciones específicas para este sistema binario, en la denominada columna afinadora, para su separación.

El proceso descrito anteriormente, denominado BIO 2, se esquematiza en la Figura 5.

¹ °GL: Grados Gay Lussac. Medida de alcohol contenida en volumen, es decir su concentración (en %, a 20°C).

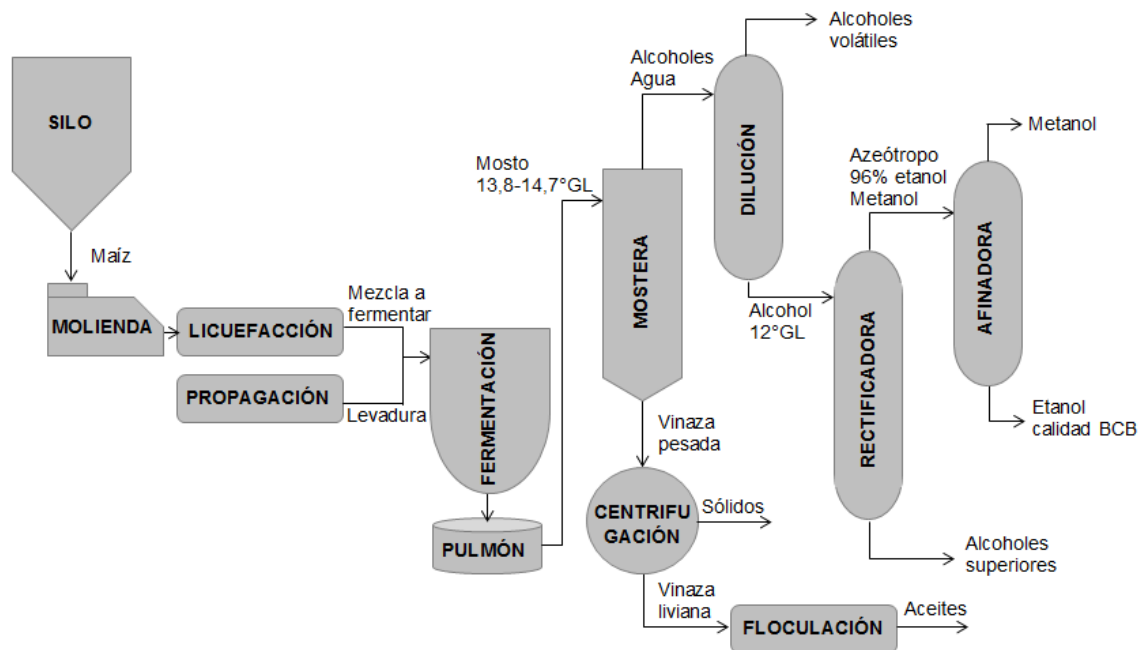


Figura 5: Proceso de producción de BIO 2 (Porta).

Porta Hnos. cuenta con tres procesos que intercambian fluidos entre sí para la obtención final de bioetanol de distintas calidades: de BIO 1 se obtiene alcohol BCA; de BIO 2, BCB y de BIO 3, BCC. Respecto a las calidades del producto final, la primera letra significa que es un alcohol Buen Gusto, definido así por el Instituto Nacional de Vitivinicultura (INV) quien menciona las tolerancias analíticas establecidas que debe cumplir para ser Buen Gusto. La segunda letra hace referencia a su procedencia, del cereal. Y la tercera letra establece distintas categorías en base a requisitos organolépticos, siendo el A más rectificado y el C el menos, lo que permite eliminar ciertos compuestos volátiles que no son detectados por cromatografía, pero sí percibidos por el olfato, por lo que el cateo determinará esta última letra.

En relación al proceso BIO 1, este se alimenta del alcohol que produce BIO 2, el alcohol calidad BCB, y cuenta con tres columnas; la columna hidroselectora (como la de dilución en BIO 2, se lava con agua y se eliminan volátiles), rectificadora y afinadora (para separar el metanol); obteniéndose un alcohol calidad BCA.

BIO 3 realiza un procedimiento similar, a excepción que solo cuenta con dos columnas, una hidroselectora y una rectificadora. Se alimenta del alcohol de las mini destilerías (pequeñas destilerías, instaladas en establecimientos agropecuarios), el cual es un alcohol de mala calidad. En la hidroselectora se lo lava con agua y se separan los volátiles. En la rectificadora se obtiene el alcohol de calidad BCC, el cual contiene aún un porcentaje de metanol y de propanol.

El producto de BIO 3, calidad BCC, es el que se utiliza para anhidrar. En anhidro se

encuentran tamices rellenos de zeolita que operan a cierta presión y temperatura, lo que genera que toda el agua del alcohol quede adsorbida en la zeolita y se obtenga un alcohol al 99,9%.

De las operaciones de hidroselectión, rectificación y afinación de los tres procesos (BIO 1, BIO 2 y BIO 3) se obtienen corrientes de alcoholes volátiles, alcoholes superiores y metanol, respectivamente. Las mismas son enviadas a una columna de impurezas, de la cual se separa finalmente el fusel.

La corriente de fusel extraída cuenta aún con una cantidad considerable de etanol, por ello es enviada a los lavadores de fusel, en los cuales ingresa agua a contracorriente que permite la separación en dos fases de la mezcla, recuperando en la fase acuosa parte del etanol que haya sido arrastrado para reinsertarlo en el proceso de destilación, mientras que la fase no acuosa es despachada como aceite de fusel.

El aceite fusel despachado contiene aproximadamente un 20% de agua, un 62% de alcohol isoamílico y un 21% de etanol, ambos medidos en base seca, siendo el resto de la composición 2-butanol y propanol principalmente. La composición final de dicho aceite suele variar considerablemente según el lote despachado.

2.2 Aceite de fusel

El aceite de fusel es un líquido relativamente viscoso, de color pardo-oscuro, volátil, con un sabor desagradable y olor asfijante característico. Se constituye en su mayor porcentaje por una mezcla de alcoholes superiores (principalmente C3-C5), los cuales pueden ser utilizados como productos de alto valor agregado.

Las propiedades fisicoquímicas del aceite de fusel no se encuentran definidas en la literatura, ya que estas van a depender de la composición del mismo. Es probable, que las propiedades sean muy cercanas a las del alcohol isoamílico, ya que generalmente es el compuesto de mayor peso en la composición del aceite de fusel (Mero Mero & Zambrano Ríos, 2017). El intervalo de ebullición de las mezclas de alcoholes contenidas en los aceites fusel oscila entre 80 y 130°C a presión atmosférica (Salis et al., 2005).

En cuanto a sus usos, actualmente se quema en calderas de centrales para la generación de energía eléctrica o se comercializa para su utilización como solvente en algunas aplicaciones industriales, luego de separar el agua y el etanol que contiene.

Además, se utiliza el fusel para la desnaturalización de alcohol² o para suprimir la espuma durante la fabricación de azúcar (Z. Kucuk and Ceylan, 1998). Otros autores mencionan su uso como aditivo en derivados del petróleo y fluidos hidráulicos, mejorando el índice de cetano en el diésel y elevando el octanaje de la gasolina; como fijador y aromatizante en la industria de cosméticos; como herbicida en la industria agrícola; como solvente industrial en la industria de pinturas y como parte del perfil de sabor de ciertas bebidas como sidras, aguamiel, whisky, siwucha, cerveza tradicional inglesa y bebidas espirituosas. No obstante, la presencia de fusel en otras bebidas como vodka y cervezas doradas se considera una avería.

Los alcoholes que lo forman tienen múltiples usos, por lo que resulta relevante su recuperación mediante operaciones de deshidratación y destilación, siendo importante la primera de ellas para mejorar la performance de la segunda. También es posible obtener ésteres mediante las reacciones de esterificación de estos alcoholes. Estos, a su vez, tienen su aplicación en la industria alimenticia para la producción de fragancias artificiales (olor semejante a frutas), en la industria de los plastificantes, como solventes y como agentes de extracción. Como ejemplos podemos mencionar el acetato de etilo que es usado en la fabricación de cueros artificiales, en las industrias de tintas y barnices, como solvente en la producción de adhesivos y en la producción de fármacos; el acetato de isoamilo que puede ser usado como lubricante, surfactante y el acetato de isobutilo que puede ser usado en la producción de tintas de impresión para la industria gráfica (Clara & Clara, 2011).

Con respecto a la composición promedio del aceite fusel, S. T. Schicktanz et al., 1939, encontraron que varía de una destilería a otra independientemente de que se parta de la misma materia prima y reportan que los principales factores que afectan la composición del aceite de fusel son: el tipo de levadura o enzima, las condiciones y el ambiente bajo las cuales se lleva a cabo la fermentación y el método de recuperación del aceite de fusel procedente de la columna rectificadora, estando en la mayoría de los procesos de fermentación, el alcohol isoamílico en mayor proporción respecto a los demás componentes generados, después del etanol. La composición promedio del aceite fusel es de 10% etanol, 13% n-propanol, 15% i-butanol, 51% alcohol isoamílico y 11% de otros alcoholes y agua. Además puede tener compuestos como 2-propanol, 2-pentanol, alcohol amílico y alcohol amílico activo, entre otros (Aguilar, Leyva, & Pérez, 2011).

² Desnaturalización de alcohol: operación mediante la cual se adiciona intencionalmente al alcohol etílico ciertas sustancias que lo inutilizan para el consumo humano por ingestión.

2.3 Alcohol isoamílico

El alcohol isoamílico, principal componente del aceite fusel, es un hidrocarburo alifático no saturado que tiene una fórmula molecular $C_5H_{12}O$ y presenta una estructura química como se observa en la Figura 6. Es un líquido incoloro, de volatilidad moderada, olor acre característico, gusto desagradable, gran inflamabilidad y es aproximadamente cuatro veces más tóxico que el etanol. Se usa como disolvente en tintas de impresión, gomas, resinas, aceites esenciales, agentes anticongelantes para combustibles líquidos y para la fabricación de acetona y glicerina. El mayor uso del alcohol isoamílico es en la producción del acetato de isoamilo (esencia de banano), para la industria de las lacas, perfumería y fragancias (Urresta, 2014). También es útil para la limpieza externa de teléfonos, computadoras, fotocopiadoras, etc. (Mayta, 2009).

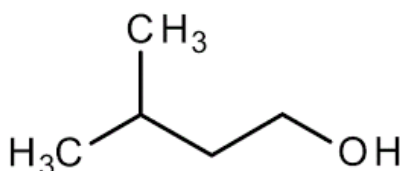


Figura 6: Estructura química del alcohol isoamílico.

En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades físicas del alcohol isoamílico (Petroquímica Cangrejara, 2005, Mayta, 2009).

Tabla 1: Propiedades físicas del alcohol isoamílico.

Propiedades físicas del alcohol isoamílico	
Masa molecular	60,09 g/mol
Temperatura de fusión	-117°C (Presión atm)
Temperatura de ebullición	131°C (Presión atm)
Temperatura crítica	235°C (Presión atm)
Presión crítica	47 atm
Índice de refracción	1,376 (20°C)
Densidad	0,81 g/ml (20°C)
Solubilidad	Ligeramente soluble en agua (2,69 g/100 ml de agua a 20°C). Soluble en etanol, acetona y en muchos otros solventes orgánicos.

Al alcohol isoamílico se le conoce también con los nombres que aparecen en la Tabla 2.

Este alcohol forma parte de una serie homóloga de compuestos orgánicos isómeros constituida por ocho compuestos, denominada comúnmente “alcoholes amílicos”. Son líquidos a temperatura ambiente, con fórmula molecular condensada $C_5H_{11}OH$ (Kjonaas, 1996). Aunque todos los isómeros son termodinámicamente estables, no se conocen estudios sobre las posibles reacciones de isomerización. De los ocho compuestos isómeros, cuatro son alcoholes primarios, tres son secundarios y uno es del tipo terciario. Los más relevantes para las aplicaciones industriales son los alcoholes primarios, destacándose el alcohol amílico activo, el alcohol amílico normal y el alcohol isoamílico. Como en toda familia de compuestos químicos isómeros, dichos compuestos pueden presentar propiedades físicas y químicas similares, aunque pueden distinguirse notablemente en algunas de ellas, como es el caso de la solubilidad en agua, la cual, en la familia de los alcoholes amílicos, puede variar desde aproximadamente 2.2 hasta 12g/100ml, para los alcoholes amílico normal y terciario respectivamente (Osorio Viana, 2014).

Tabla 2: Sinónimos de alcohol isoamílico.

Sinónimos del alcohol isoamílico
Iso-Butilcarbinol
2-Metil-4-Butanol
Isopentanol
3-Metil-1-Butanol
Alcohol Isopentílico

Es posible obtener el alcohol isoamílico a partir del fusel mediante procesos de destilación con una deshidratación anterior y luego esterificarlo para obtener productos de alto valor agregado con una amplia gama de usos. Varios investigadores han estudiado la obtención de acetato de isoamilo, el cual constituye el éster más importante obtenido a partir del alcohol isoamílico (Aguilar et al., 2011). No obstante, según (Aguilar et al., 2011), pocos investigadores logran sintetizar dicho éster a partir de fusel.

2.4 Deshidratación

La deshidratación es una operación unitaria que consiste en la eliminación total o

parcial de agua de un sistema. Este fenómeno se efectúa bajo condiciones específicas y controladas.

Con respecto a la deshidratación del fusel, resulta fundamental realizarla previo a la destilación del mismo ya que a 95°C se forma una mezcla azeotrópica binaria de alcohol isoamílico – agua, con una concentración de 82,81% molar de agua. Esta mezcla ebulle notablemente por debajo del punto de ebullición de alcohol isoamílico, 131°C, lo que afecta negativamente en la eficiencia de separación de alcohol isoamílico de la mezcla a destilar.

Según investigadores del tema, la destilación de los aceites fusel para la separación del alcohol isoamílico se ve favorecida con una disminución del contenido de agua del fusel, mediante técnicas de deshidratación (Aguilar et al., 2011). Esta separación puede llevarse a cabo por diversas técnicas, entre ellas, pervaporación con membranas, por adición de hexano y empleando sales como el sulfato de sodio (Na₂SO₄) u óxidos como el de calcio (CaO).

2.4.1 Óxido de calcio

El óxido de calcio (CaO) es un producto altamente cáustico con un pH básico, debido al elemento alcalinotérreo que lo compone, el calcio. Es una sustancia que puede provocar quemaduras tanto en las vías respiratorias por los vapores formados, como en la piel por el contacto directo. Por tales motivos no se recomienda su manipulación sin los cuidados correspondientes.

Con respecto a su reactividad con el agua, es un compuesto altamente higroscópico. Al ponerlo en contacto con la misma reacciona inmediatamente, transformándose en hidróxido de calcio y desprendiendo una cantidad considerable de calor, tal como se muestra en la Ecuación 2.



Tanto el CaO como su hidróxido son compuestos sólidos a temperatura ambiente, por lo que al mezclarlo con el fusel se mantienen en el fondo del contenedor y es necesaria su agitación constante para aumentar la superficie de contacto con la solución. El producto obtenido en la reacción presenta un volumen considerablemente mayor que los reactivos.

El uso de óxido de calcio se encuentra muy establecido en las industrias debido a su bajo costo y no toxicidad.

El proceso de deshidratación por el agregado de CaO, sin embargo, presenta muchos inconvenientes, tales como el consumo elevado de la cal, la dificultad de su recuperación, la necesidad de mezcla mecánica y de filtración debido a las sustancias sólidas (Sônia Maria Alves Bueno, 1990).

2.4.2 Hexano

El hexano es un hidrocarburo alifático compuesto por seis átomos de carbono, de fórmula química C_6H_{14} y capaz de solubilizar 140 ppm de agua.

Este hidrocarburo se adiciona al fusel con el objetivo de deshidratarlo, uso fundamentado en el efecto "antisolvente". Al adicionarlo cambia la polaridad de la mezcla de fusel, volviéndola más apolar. Dado este fenómeno, el agua se separa, quedando una solución heterogénea de dos fases:

1. Una fase liviana que contiene todo el hexano, la mayoría o todos los alcoholes y nada de agua prácticamente.
2. Una fase más pesada, compuesta principalmente por agua.

2.4.3 Sulfato de sodio

El sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhidro es una sal que posee una gran capacidad deshidratante, al formar una sal heptahidratada. Se utiliza habitualmente para secar disoluciones de productos orgánicos y presenta numerosas ventajas mencionadas a continuación:

- Es económico.
- Es neutro.
- Presenta gran capacidad de absorción de agua.
- Por sus propiedades casi inertes se lo usa con casi todos los solventes, a excepción del benceno y el tolueno, ya que no actúa.
- Al ser granular se puede decantar y no hace falta filtrar.
- Por su aspecto se puede saber la cantidad que se ha de añadir (tiene tendencia a aglomerarse en el fondo del recipiente cuando hay un exceso de agua).

No obstante, la desventaja que presenta es su lentitud. Además, se debe tener en

cuenta que trabaja a temperaturas inferiores a 32,4°C. Por encima de los 30°C el heptahidrato se rompe y su capacidad de absorción se reduce a la mitad.

El proceso de deshidratación aplicado al aceite de fusel consiste en tratar dicha mezcla con una solución saturada de Na_2SO_4 , aproximadamente 0,15 g de la sal por centímetro cúbico de fusel (Z. Kucuk and Ceylan, 1998). Existen otros autores que consideran otras relaciones, en función de la cantidad de agua presente en el fusel, ya que esta varía de acuerdo a la procedencia del mismo.

2.5 Destilación

Uno de los métodos más usados para la separación de los componentes del fusel es la destilación. Esta operación se basa en el intercambio de materia y energía entre dos fases, vapor y líquido, donde todos los componentes del sistema se distribuyen en diferentes proporciones entre las fases en el equilibrio. Es un método muy utilizado en la industria para separar los componentes de una mezcla aprovechando la diferencia entre sus puntos de ebullición.

En la operación de destilación la fase líquida se empobrece, mientras que la fase vapor se enriquece en el componente más volátil. El líquido separado por el fondo de la columna se denomina residuo o cola y el obtenido como resultado de la condensación de los vapores del tope, destilado (H.Palacios, 1956).

Dentro de las ventajas de esta operación podemos mencionar:

- Simplicidad.
- Capacidad para separar mezclas complejas.
- Separación rápida de la mezcla (en la mayoría de los casos).
- No se requiere adición de otro componente como es el caso de la adsorción o desorción.
- Pureza elevada de los productos obtenidos.
- Baja inversión de capital.
- Bajo potencial de riesgo.

En cuanto a sus aspectos negativos:

- Baja eficiencia termodinámica.
- Alto consumo energético.
- No es útil para compuestos termosensibles y componentes que formen

azeótropos.

- No se recomienda para sustancias reactivas y/o corrosivas.

La destilación es muchas veces el único método de separación de ciertas mezclas y cuando es posible, se alcanza una eficacia muy alta. De hecho, la destilación como proceso es difícil de sustituir cuando los componentes a ser separados son térmicamente estables a su punto de ebullición y tienen una volatilidad relativa de 1,5 o más (Treybal, 1985).

Existen numerosos tipos de destilación. En el presente trabajo resulta relevante describir dos de ellos, la destilación simple y la fraccionada.

En la destilación simple, la mezcla se hace hervir y el vapor generado se separa del líquido, condensándolo tan rápido como se genera, siendo su composición idéntica a la composición de los vapores a la presión y temperatura dados, pudiendo ser computados por la ley de Raoult. Se usa para separar compuestos con una diferencia notable en su punto de ebullición o para separar líquidos de sólidos no volátiles. En la Figura 7 se muestra un diagrama esquemático de un aparato de destilación simple discontinuo.

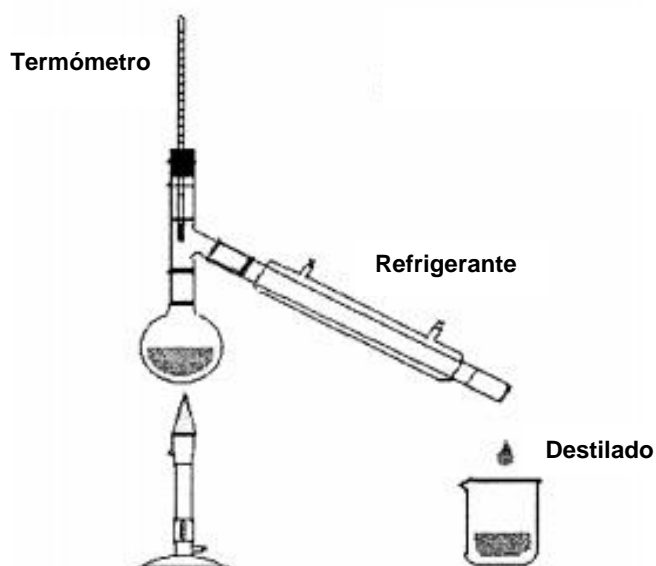


Figura 7: Aparato de destilación simple discontinuo.

En la destilación fraccionada los ciclos de evaporación y condensación se repiten varias veces a lo largo de la columna de fraccionamiento. Es un tipo de destilación mucho más eficiente que la destilación sencilla y permite separar sustancias con puntos de ebullición muy próximos. En la Figura 8 se muestra un equipo estándar para realizar una destilación fraccionada.

Según Z. Kucuk and Ceylan, 1998, la eficiencia del fraccionamiento del aceite de fusel depende en gran medida del contenido de agua en la mezcla destilada. Cuanto menor

sea el contenido de agua inicial, mayor será la cantidad de alcoholes puros recuperados a partir del aceite de fusel.

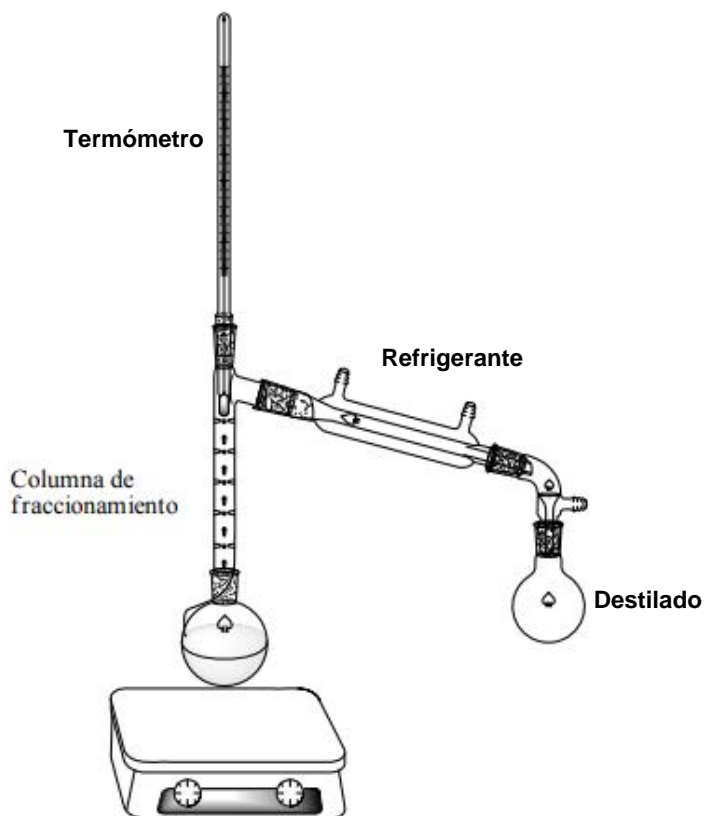


Figura 8: Equipo de destilación fraccionada.

2.6 Obtención de acetato de isoamilo

La obtención de acetato de isoamilo consta de dos etapas: la primera de ellas es la reacción de esterificación y la segunda, la purificación.

2.6.1 Reacción de esterificación

Un ácido carboxílico se puede transformar directamente al éster correspondiente cuando se calienta con un alcohol en presencia de un ácido mineral como catalizador. Este método de síntesis se conoce como reacción de Fischer. Esta reacción es reversible y, cuando se usan cantidades equivalentes de los reactivos, generalmente alcanza el equilibrio cuando hay cantidad apreciable tanto de reactivos (alcohol y ácido carboxílico) como de

productos (éster y agua). Sin embargo, tiene la ventaja de ser una síntesis de un solo paso y, de acuerdo al principio de Le Châtelier, el equilibrio de la reacción se puede desplazar hacia la formación del producto deseado agregando un exceso de alguno de los reactivos, o eliminando del medio de reacción uno de los productos, ya sea el éster, o más comúnmente el agua (Cátedra Química Orgánica Aplicada de la Universidad Iberoamericana, s.f.).

En la Figura 9, se muestra la ecuación general de la esterificación de Fischer utilizando ácido sulfúrico como catalizador.

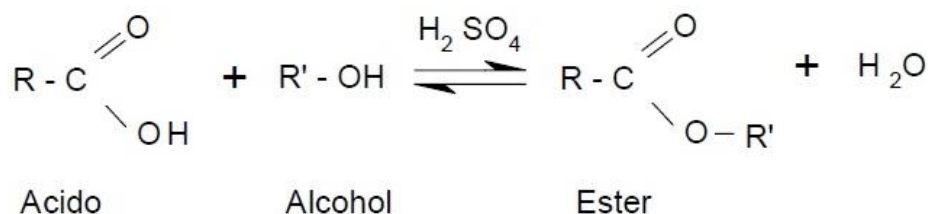


Figura 9: Ecuación general de la esterificación de Fischer.

El mecanismo aceptado para dicha reacción es una sustitución nucleofílica de acilos que presenta los siguientes pasos (Figura 10):

- La protonación del oxígeno carboxílico del ácido por un hidrogenión proveniente del catalizador ácido, de esta manera el carbono carboxílico se torna más electrófilo. El ácido, así protonado, presenta una estructura de resonancia donde la carga positiva se mueve entre los dos átomos de oxígeno y el grupo carbonilo.
- El ataque nucleofílico al carbono carboxílico por el oxígeno proveniente del alcohol, gracias a los electrones no apareados del grupo hidroxilo del mismo.
- La transferencia de un protón a uno de los oxígenos del ácido.
- La eliminación de una molécula de agua, resultando una estructura de resonancia con una carga positiva remanente del proceso de protonación.
- La desprotonación de un oxígeno para dar el éster y regenerar al catalizador, dejando libre la molécula de acetato.

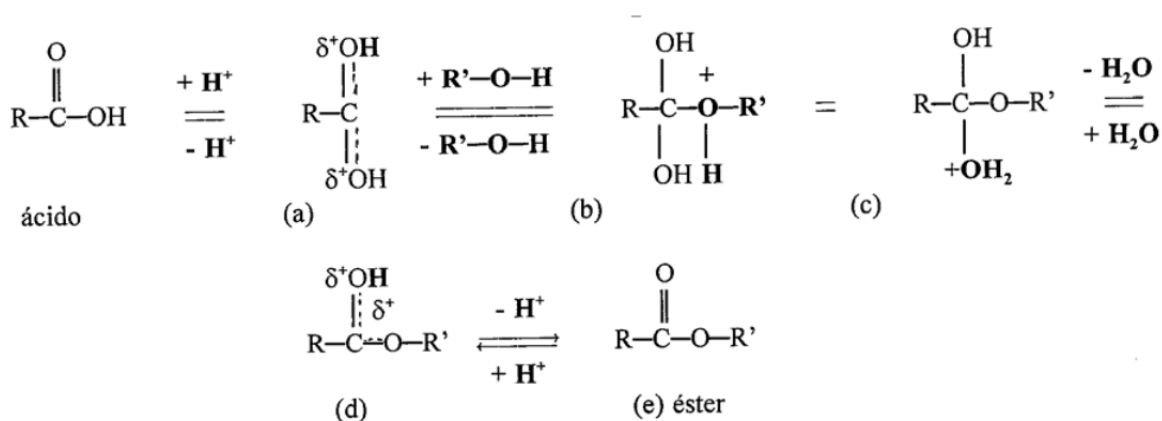


Figura 10: Mecanismo de la esterificación de Fischer.

La esterificación catalizada por un ácido mineral es el método más convencional. Las reacciones de esterificación catalizadas por enzimas han recibido gran atención en la última década. En este tipo de procesos las lipasas se destacan por su versatilidad y por llevar a cabo reacciones a altas conversiones con bajo consumo energético. Entre las ventajas de este tipo de catalizadores se encuentran procesos a baja temperatura, es decir, temperaturas no mayores a 50°C y presión atmosférica. Se pueden emplear enzimas en disolución orgánica, libres o soportadas en sólidos. Esto último es de gran relevancia industrial puesto que una enzima inmovilizada permite incrementar la estabilidad, la reutilización, la operación continua y por tanto mejorar los índices económicos de un proyecto. Sin embargo, el costo de la enzima inmovilizada puede exceder considerablemente el ahorro de esos costos energéticos (Jairo & Durán, 2013).

2.6.1.1 Esterificación del alcohol isoamílico con ácido acético

Es de particular interés la esterificación del alcohol isoamílico con ácido acético por ser el acetato de isoamilo un éster de alto valor agregado. En la Figura 11 se puede observar dicha reacción, en presencia de un ácido como catalizador.

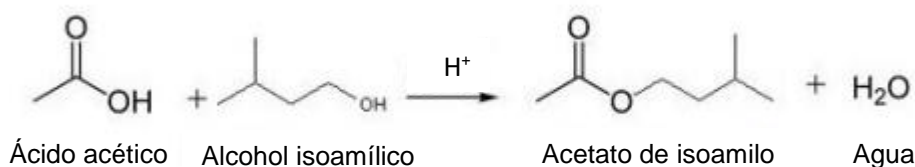


Figura 11: Esterificación del alcohol isoamílico con ácido acético.

Una investigación realizada por Fatima Bi y otros, en el año 2008, llamada “Chemical Esterification of Fusel Oil Alcohol for the Production of Flavor and Fragrance Esters”, estudia las condiciones óptimas para dicha reacción de esterificación, obteniendo el alcohol isoamílico de una mezcla de fusel de Pakistán.

En la misma se realizan tres ensayos, modificando algunas variables de la reacción y manteniendo constante el resto de ellas, hasta obtener la temperatura, el tiempo, la relación molar de reactivos y el % de catalizador óptimos.

En todos los ensayos realizados se utilizó un tamiz molecular con el objetivo de remover el agua formada durante la reacción.

ENSAYO 1: Efecto de la relación molar de los reactantes.

Se monitoreó la reacción de esterificación variando la relación molar de ácido/alcohol (1:1 – 1:5 M) a una temperatura constante de 90°C y a diferentes intervalos de tiempo, Figura 12. Se observa que la esterificación se incrementó al aumentar la relación molar del alcohol, desde 1:1 hasta 1:4, y el tiempo de reacción. La máxima producción de éster se obtuvo con una relación molar 1:4 en todos los intervalos de tiempo ensayados. Incrementos de dicha relación molar por encima de 1:4 resultan en menores producciones de éster. Además, se puede observar que en todas las reacciones la conversión máxima de éster se encontró a los 75 minutos. Por lo tanto, 1:4 M y 75 minutos fueron la relación molar y el tiempo de reacción más apropiados para obtener la máxima esterificación (85 %).

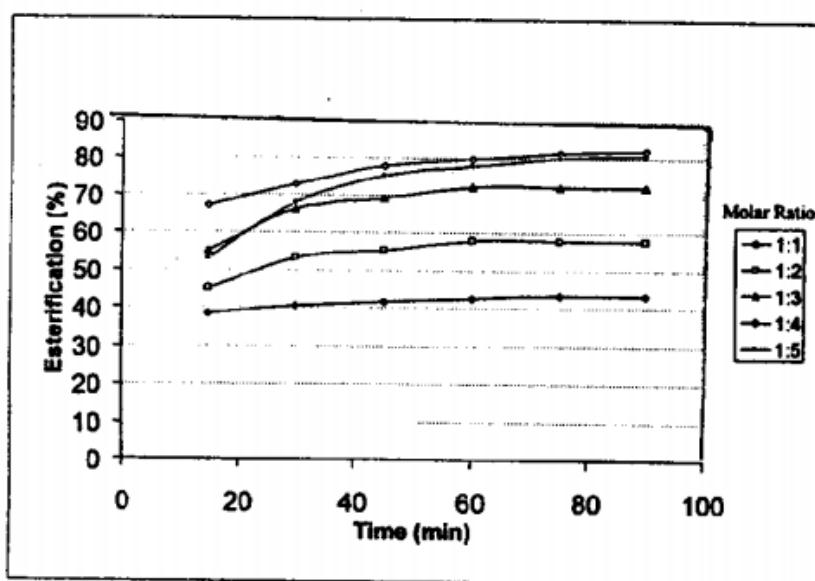


Figura 12: Efecto de la relación molar de los reactantes en la reacción de esterificación.

ENSAYO 2: Efecto de la temperatura en la esterificación.

Se examinó el efecto de la temperatura (60 a 120°C) en la esterificación en función del tiempo, Figura 13. En estas reacciones se mantuvo una relación molar constante 1:1 M. La velocidad de reacción fue proporcional al incremento de la temperatura y al tiempo. La máxima esterificación ocurrió a los 120°C.

Inicialmente se observó una gran diferencia en el porcentaje de esterificación entre 60°C y 80°C. No obstante, en las mayores temperaturas de reacción la esterificación fue muy cercana hasta los 45 minutos. Luego de este tiempo, las velocidades de reacción incrementaron a los 120°C y la máxima esterificación (56%) se observó a los 75 minutos. Se observó además que la máxima formación de productos se obtuvo a los 75 minutos para todas las temperaturas. Luego de este tiempo los resultados se mantienen bastante

constantes. Por lo tanto, 120°C y 75 minutos fueron la temperatura y el tiempo de reacción óptimos para la máxima esterificación.

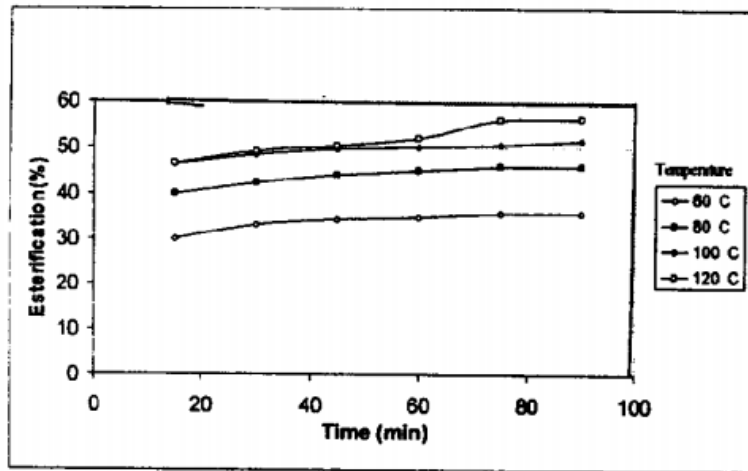


Figura 13: Efecto de la temperatura en la reacción de esterificación.

ENSAYO 3: Efecto de la cantidad de catalizador en la reacción de esterificación.

El efecto de la cantidad de catalizador (ácido sulfúrico) en la reacción de esterificación se observó en función del tiempo, Figura 14. El rango de catalizador utilizado fue 0,5% - 2% en peso de ácido acético. En estas reacciones, la relación molar ácido/alcohol fue 1:1 M y la temperatura 120°C. La velocidad de reacción incrementó con el aumento en la cantidad de catalizador y con el tiempo de reacción. Inicialmente, con el 0,5%, la conversión máxima fue del 65% a los 90 minutos. Un incremento gradual en la concentración de catalizador presentó máximo rendimiento de éster a los 60 minutos. Luego de este tiempo de reacción no se observaron cambios considerables. El máximo rendimiento del éster (85%) se obtuvo con el 1,5% de catalizador. Por lo tanto, el 1,5% en peso de ácido acético fue la cantidad apropiada de catalizador para la obtención del 85% de rendimiento de éster, a los 60 minutos.

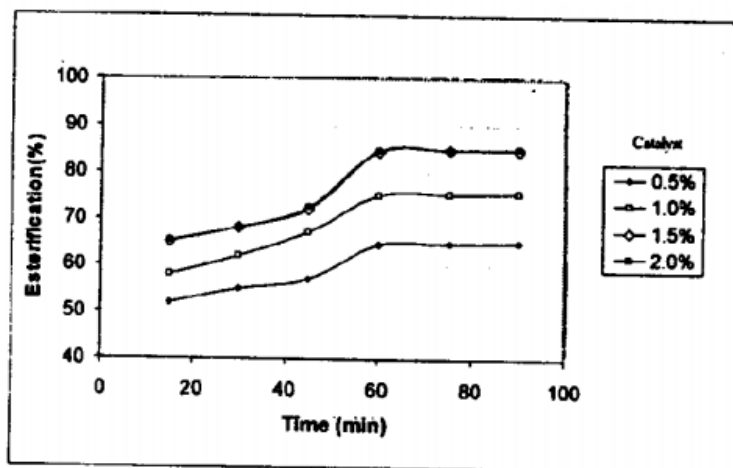


Figura 14: Efecto de la cantidad de catalizador en la reacción de esterificación.

Como resultado de estos experimentos, las condiciones óptimas para la esterificación del ácido acético y alcohol isoamílico obtenido del aceite fusel se resume en los siguientes ítems:

- i) Relación molar ácido/alcohol 1:4 M.
- ii) Temperatura de reacción de 120°C.
- iii) 1,5% en peso de ácido acético, como cantidad de catalizador.

Bajo las condiciones de reacción mencionadas se obtuvo un rendimiento de éster del 85%.

Otros datos a considerar sobre la reacción son los siguientes: durante el calentamiento la mezcla adquiere una coloración café debida a que algo del material orgánico se quema por el ácido sulfúrico; las coloraciones azules o verdes que se observan ocasionalmente se deben a los iones intermediarios (carbocationes y iones oxonio) que se forman durante la reacción (Cátedra Química Orgánica Aplicada de la Universidad Iberoamericana, s.f.).

Algunos estudios se han enfocado en la catálisis enzimática de la reacción utilizando la lipasa C antártica en un sistema libre de solvente. Se encontró que el parámetro más importante a manipular en la reacción es la relación molar ácido/alcohol, logrando una conversión del 75% (Guvenc and Kapucu, 2007). Sin embargo, la actividad enzimática disminuye después de un uso, lo que constituye una desventaja importante para este tipo de esterificación (Hidalgo et al., 2010).

2.6.2 Purificación

La etapa de purificación consta de una serie de lavados seguidos de un secado y su posterior destilación. El primer lavado es con agua ya que el producto obtenido presenta impurezas inorgánicas no deseadas que se forman en la reacción y son solubles en esta. Además, al mismo tiempo que se eliminan los compuestos indeseados, resulta más fácil el proceso de decantado de la fase acuosa que se libera en la reacción, dado que es más sencillo distinguir dos fases en volúmenes grandes que en pequeños. El segundo lavado es con bicarbonato de sodio ya que el ácido acético generalmente se encuentra en exceso y debe ser neutralizado. Al realizar este segundo lavado, tiene lugar la siguiente reacción:



Como se puede observar, en la reacción se forma una sal (acetato de sodio) que se eliminará en el tercer lavado con la adición de cloruro de sodio, el cual finalmente se descartará en la fase acuosa.

El secado final habitualmente se realiza con Na_2SO_4 . Esta sal, en presencia de agua, se hidrata y aglomera en el fondo del recipiente, por lo que se adiciona a la mezcla hasta observar partículas suspendidas en la solución. Se deja reposar un tiempo suficiente y luego se filtra.

Para finalizar el proceso de purificación, se somete la mezcla a la etapa de destilación. Se presenta dicho proceso en la Figura 15.

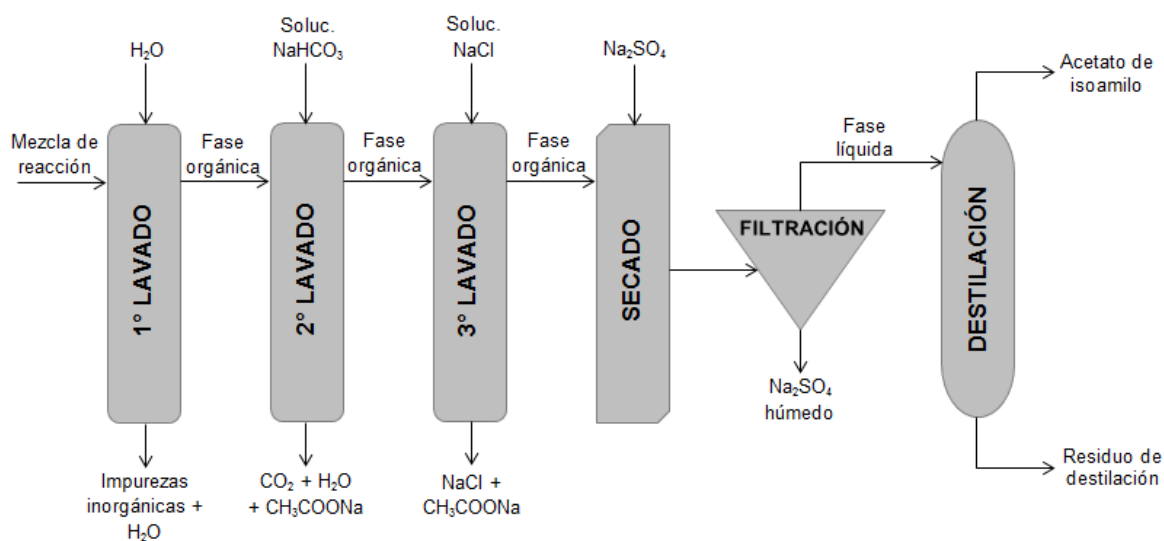


Figura 15: Proceso de purificación.

Un factor importante a considerar en la obtención del acetato es que la mezcla reactiva ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua presenta azeótropos homogéneos y heterogéneos que hacen compleja su separación por destilación (Ullmann, 1994; Rodríguez et al., 2007). La evidencia experimental apunta a que esta mezcla reactiva presenta un comportamiento altamente no-ideal: solubilidad limitada, azeótropos binarios y ternarios, equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor, además de limitaciones por el equilibrio químico (Osorio Viana, 2014).

La Tabla 3 presenta información sobre la azeotropía del sistema cuaternario que se encuentra reportada en la literatura. Se hallan reportados cuatro azeótropos binarios (acetato de isoamilo/agua, alcohol isoamílico/agua, acetato de isoamilo/alcohol isoamílico y ácido acético/alcohol isoamílico), dos azeótropos ternarios para la mezcla acetato de isoamilo/alcohol isoamílico/agua (Saha et al., 2005; Horsley, 1949, 1973) y un azeótropo ternario para la mezcla acetato de isoamilo/alcohol isoamílico/ácido acético (Krokhin, 1969). En relación con los estudios sobre los equilibrios de fase de esta mezcla, la información

disponible es escasa (Osorio Viana, 2014).

Tabla 3: Información azeotrópica para la mezcla ácido acético/alcohol isoamílico/acetato de isoamilo/agua a 1 atm.

Azeótropos	Temperatura (°C)	Concentración (% molar)
Agua - Ácido Acético [2, 3]	zeotrópica	zeotrópica
Ácido Acético - Acetato de Isoamilo [2]	zeotrópica	zeotrópica
Acetato de Isoamilo - Agua [2]	93.8	80.46% agua ^b
Alcohol Isoamílico - Agua [2, 3]	95.15	82.81% agua ^b
Acetato de Isoamilo - Alcohol Isoamílico [2]	130.8	0.88% acetato ^c
Alcohol Isoamílico - Ácido Acético [1, 2]	133	21.85% ácido
Acetato de Isoamilo - Alcohol Isoamílico - Agua	93.6 [2] 132 [1]	82.21% agua; 6.09% acetato ^b 15.11% agua; 31.37% acetato
Acetato de Isoamilo - Ácido Acético - Agua	X ^a	X
Alcohol Isoamílico - Ácido Acético - Agua	X	X
Acetato de Isoamilo - Alcohol Isoamílico - Ácido Acético	132 [4]	22.6% ácido, 55.6% alcohol
Alcohol Isoamílico - Ácido Acético - Acetato de Isoamilo - Agua [1]	95	97.33% agua; 2.03% alcohol, 0.33% ácido ^d
Sustancias puras (punto de ebullición normal) [2]		
Alcohol Isoamílico	132.05	
Ácido Acético	118.0	
Acetato de Isoamilo	142.0	
Agua	100.0	

^a Información no disponible. ^b Azeótropo Heterogéneo. ^c Azeótropo Homogéneo. ^d Azeótropo Reactivo. [1]. Saha et al. (2005b); [2] Horsley (1949, 1973); [3] Flick (1998); [4] Krokhin (1969)

La tecnología convencional de separación por destilación involucra hasta cinco columnas en operación secuencial (Rodríguez et al., 2007). Se pueden encontrar en la literatura propuestas alternativas para este tipo de procesos que incluyen la destilación extractiva o la destilación reactiva (Berg & Yeh, 1987; Lenis et al., 2004; Tang et al., 2005) y combinaciones de reactor y columna acoplados (Chiang et al., 2002) o procesos híbridos (Mazzotti et al., 1996; Aiouache & Goto, 2003).

2.7 Acetato de isoamilo

Los ésteres son compuestos orgánicos que al someterse a procesos de hidrólisis producen alcoholes y fenoles de acuerdo a la ecuación general,



En donde R es un fragmento de hidrocarburo y A es el anión de un ácido orgánico. Para ésteres de ácido carboxílico, la reacción en la Ecuación 4 se puede presentar como,



Con R₁ y R₂, radicales de hidrocarburos que bien pueden o no ser iguales. La reacción

inversa es el método usual de producción de los ésteres (Jairo & Durán, 2013).

El acetato de isoamilo, como se mencionó en la Sección 2.6.1.1: “Esterificación del alcohol isoamílico con ácido acético”, es un éster que se obtiene por esterificación de alcohol isoamílico y ácido acético en presencia de un catalizador. Es un líquido aceitoso, incoloro, de muy elevada inflamabilidad y con característico olor a banana. En la Figura 16 puede observarse su estructura química, siendo su fórmula molecular: $C_7H_{14}O_2$.

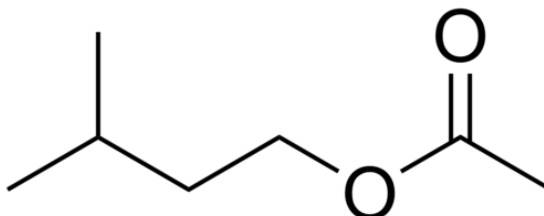


Figura 16: Estructura química del acetato de isoamilo.

A continuación, en la Tabla 4, se muestran las principales propiedades físicas de dicho éster.

Tabla 4: Propiedades físicas del acetato de isoamilo.

Propiedades físicas del acetato de isoamilo	
Masa molecular	130,19 g/mol
Temperatura de fusión	-78°C (Presión atm)
Temperatura de ebullición	142°C (Presión atm)
Temperatura de autoignición	360°C (Presión atm)
Punto de inflamabilidad	25°C (Presión atm)
Densidad	0,87 g/ml (20°C)
Índice de refracción	1,4 (20°C)
Solubilidad	En etanol, acetona, éter etílico y en otros solventes orgánicos comunes.
Solubilidad en agua	0.1 - 1 g/100 ml
Umbral olfativo	0,052 ppm
Densidad de vapor	4,5 (aire = 1)
Presión de vapor	0,53 kPa (20°C)

Al acetato de isoamilo se lo conoce también con los nombres que aparecen en la Tabla 5.

Tabla 5: Sinónimos del acetato de isoamilo.

Sinónimos del acetato de isoamilo
Acetato de 3-metil-1-butilo
Acetato de isopentilo
Etanoato de isoamilo
Éster amilecético
Aceite de banana
Isopentil etanoato
3-metilbutil etanoato

En cuanto a su estabilidad y reactividad, se puede decir que:

- Es estable bajo condiciones normales de uso y almacenamiento.
- El dióxido de carbono y monóxido de carbono son productos peligrosos que pueden formarse cuando se calienta hasta la descomposición.
- Presenta incompatibilidades con metales, agentes oxidantes (como perclorato, peróxidos, permanganatos, cloratos, nitratos, cloro, bromo, flúor), ácidos fuertes (como clorhídrico, sulfúrico, nítrico) y bases fuertes (como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio).
- Se debe evitar calor, llamas, fuentes de ignición y sustancias incompatibles.
- No existe polimerización peligrosa.
- Su vapor se mezcla fácilmente con el aire, por lo que existe riesgo de explosión.

Referido a los usos del acetato de isoamilo, estos son múltiples y diversos. El principal uso es como aromatizante y saborizante en la industria alimenticia. Además, se utiliza en la industria de cosméticos (elaboración de perfumes, esmaltes para uñas), farmacéutica (agente de extracción de la penicilina), de pinturas (retardador en los disolventes de tintas y pinturas), textil (acabado de cueros y textiles), como lubricante, surfactante, solvente (de nitrocelulosa, resinas, lacas y fósforo en lámparas fluorescentes), para producir películas fotográficas, tintas de impresión y testear la eficiencia de los respiradores en las cámaras de gas.

2.8 Cromatografía

La cromatografía es un método que se basa en la separación de sustancias en función del tiempo de retención de las mismas al atravesar un medio selectivo. A medida que cada componente sale del medio atraviesa un detector, el cual los cuantifica devolviendo como resultado un valor proporcional a la cantidad de sustancia, que luego se plasma en un cromatograma permitiendo su identificación. Para la cuantificación de los componentes presentes en la muestra, normalmente se emplean curvas de calibración de los patrones correspondientes a dichos analitos, no obstante, existen otros métodos como por ejemplo el empleo de un patrón interno.

Existen diversos métodos de cromatografía, siendo de particular importancia para este trabajo la cromatografía de gases, la cual se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C (Gutiérrez & Droguet, 2002).

Las partes esenciales de un equipo de este tipo de cromatografía son: fuente de gas portador, sistema de regulación de caudales, bloque termostatzado de inyección de las muestras (horno), columna termostatzada, detector termostatzado, procesador y amplificador de señal y registro gráfico (Metropolitana, 2007). Se pueden observar dichas partes en la Figura 17 a continuación.

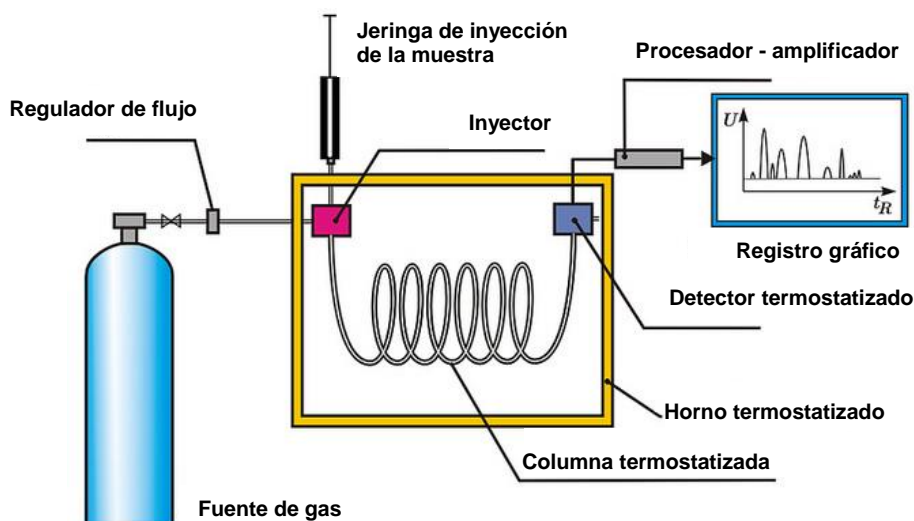


Figura 17: Partes de un equipo de cromatografía gaseosa.

Dentro de la cromatografía de gases, existen diversos métodos utilizados para la detección, entre ellos: conductividad térmica, fotometría de llama, detector de nitrógeno y fósforo, de captura electrónica, de ionización de llama y espectrometría de masas. En particular, nos interesa abordar los últimos dos.

2.8.1 Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

En la técnica de GC-MS se utiliza la espectrometría de masas como método de detección para identificar los analitos separados en la columna cromatográfica. El espectrómetro de masas está acoplado de modo hermético y directamente a la salida de la columna cromatográfica a través de un capilar (Metropolitana, 2007).

La espectrometría de masas consiste en la ionización de moléculas en fase gaseosa y la separación de los iones resultantes de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). Cada uno de los componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas (Gutiérrez & Droguet, 2002).

2.8.2 Cromatografía de gases acoplada Detector de Ionización de Llama (GC-FID)

El detector de ionización de llama (FID) es el detector más extensamente utilizado, y por lo general, uno de los más aplicables en cromatografía de gases.

Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura. La mayoría de los compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. El número de iones que se producen es relativamente proporcional al número de átomos de carbono reducidos en la llama (Metropolitana, 2007).

3. OBJETIVOS

El presente proyecto tiene como objetivo general el estudio experimental de la producción de acetato de isoamilo a partir del alcohol isoamílico recuperado del aceite de fusel, mediante deshidratación y destilación batch del mismo.

A continuación, se detallan los objetivos específicos:

- Caracterizar el aceite de fusel.
- Evaluar alternativas tecnológicas de deshidratación del aceite de fusel:
 - Por agregado de óxido de calcio.

- Por agregado de hexano.
- Por agregado de sulfato de sodio.
- Evaluar experimentalmente el rendimiento de la destilación batch para purificación del alcohol isoamílico.
- Evaluar experimentalmente el rendimiento de la reacción de esterificación con ácido acético para la obtención de acetato de isoamilo, mediante catálisis química.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 18 se resume el desarrollo experimental del presente proyecto integrador. Las actividades se desarrollaron en la planta piloto de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la UNC, utilizando los reactivos y materiales de dicho lugar. En cuanto a los análisis cromatográficos, fueron realizados por el Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV), localizado en la misma institución.

Proyecto Integrador
BERGERO - ODETTI

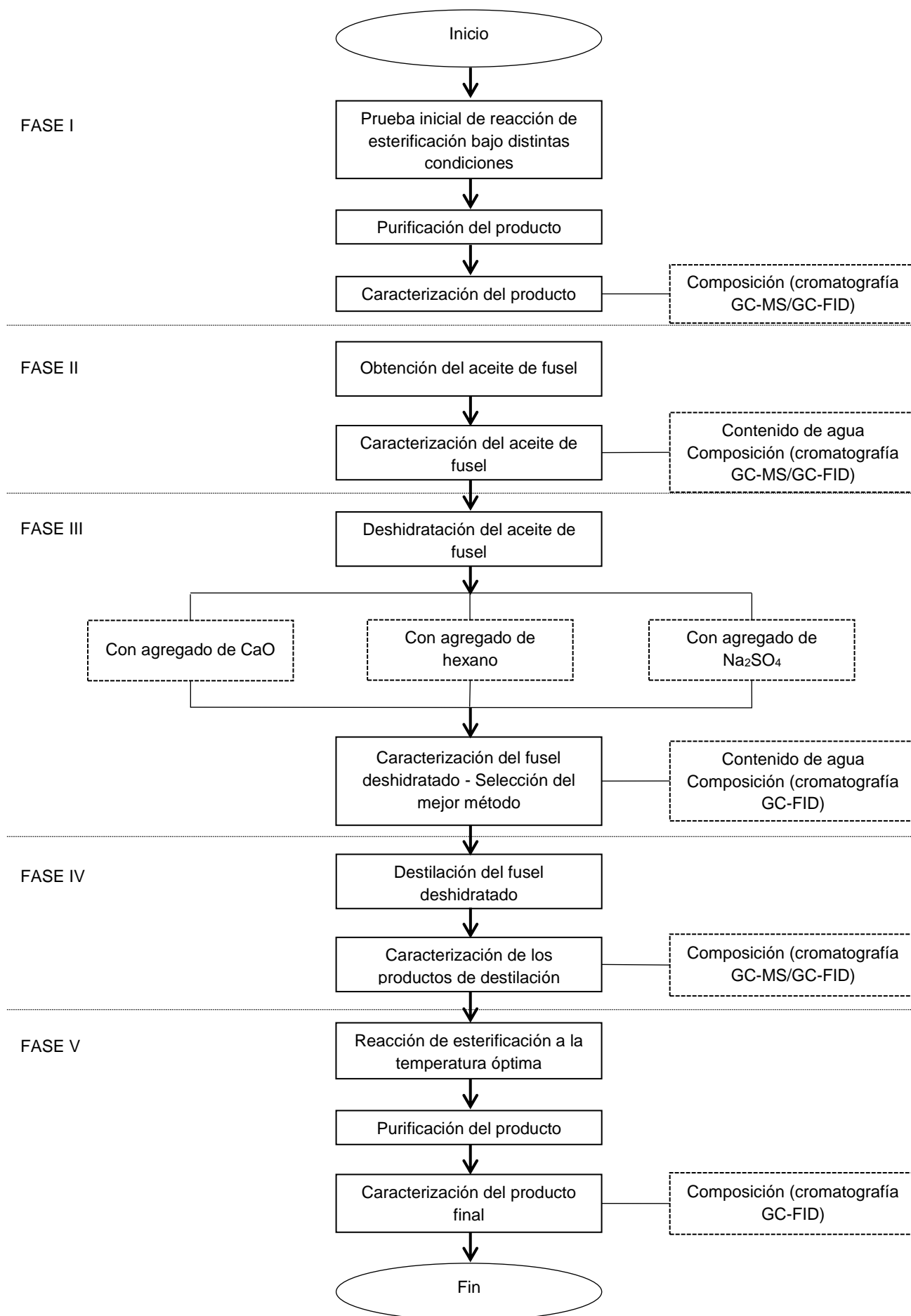


Figura 18: Esquema del desarrollo experimental.

4.1 Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico comercial

4.1.1 Introducción

Con el objetivo de realizar una primera verificación de la viabilidad de la reacción de obtención de acetato de isoamilo se realizan dos pruebas con alcohol isoamílico obtenido comercialmente. En primera instancia se realizó la reacción con ácido acético glacial y en segunda instancia se utilizó ácido acético al 80% brindado por Porta Hnos. S.A.

En esta etapa experimental se compararon las cantidades máximas de acetato que puede obtenerse utilizando los reactivos puros y luego uno de los reactivos brindado por la industria, determinando si existe diferencia significativa. Además, se determinó el rendimiento máximo al no haber otros alcoholes que interfieran en la reacción, los cuales pueden provenir del fusel en el experimento final.

Se realizaron los experimentos, en ambos casos, bajo tres temperaturas distintas: 100°C, 115°C y 130°C. La elección de las temperaturas se realizó en función de la disponibilidad de vapor saturado que produce la industria en cuestión, encontrándose la presión de vapor saturado entre 1-3 kg. Esta variable fue medida en el baño calefactor, debido a la imposibilidad de ser medida en el interior del equipo donde ocurría la reacción.

En el proceso de purificación no se realizó la etapa final de destilación ya que se partió de alcohol isoamílico puro y no del alcohol obtenido del fusel (que implica la posibilidad de formación de otros ésteres). De esta manera, se entiende que durante los lavados se eliminan los restos de reactivos sin reaccionar y el agua producida, por lo que no se justifica (en relación a dinero y tiempo) realizar dicha operación. En adición, la teoría no es muy prometedora en cuanto a esta operación, ya que, como se mencionó en el marco teórico en la Sección 2.6.2: "Purificación" (Tabla 3), se forman numerosos azeótropos entre el acetato de isoamilo, el alcohol isoamílico, el ácido acético y el agua, lo que provoca mayor complejidad en la destilación con la consecuente disminución de la pureza obtenida para el acetato.

4.1.2 Materiales y reactivos

A continuación, se describen los materiales y reactivos a utilizar en cada una de las

seis reacciones realizadas:

- Alcohol isoamílico comercial 60 ml ($C_5H_{12}O$).
- Ácido acético glacial 75 ml / Ácido acético al 80% 94 ml (CH_3COOH).
- Ácido sulfúrico concentrado 15 ml (H_2SO_4).
- Solución de bicarbonato de sodio 150 ml ($NaHCO_3$, 5%).
- Solución saturada de cloruro de sodio 30 ml ($NaCl$).
- Sulfato de sodio anhidro 13 g (Na_2SO_4).
- Agua destilada 225 ml.
- Balón de una boca de 500 ml.
- Tubo refrigerante con mangueras.
- Ampolla de decantación con tapón.
- Anillo metálico.
- Pipetas volumétricas.
- Vaso de precipitado.
- Erlenmeyer.
- Probeta graduada.
- Tela de amianto y soporte.
- Mechero.
- Termómetro.
- Espátula.
- Baño de glicerina.
- Papel de filtro.
- Embudo.
- Frasco de recolección.

4.1.3 Metodología

El procedimiento realizado para la reacción y purificación se basó en la metodología presentada en el trabajo “The Fisher Esterification Reaction Synthesis of Isopentyl Acetate” (Antic & Scientific, 2014), aumentando tres veces las cantidades empleadas por este paper debido a la necesidad de obtención de mayor volumen para posteriores análisis.

Inicialmente, se colocaron en el balón el alcohol isoamílico y el ácido acético correspondiente (relación 1:2,4, siendo el reactivo limitante en este caso el alcohol

isoamílico), se agitó la mezcla y se añadió a continuación – agitando cuidadosamente - el ácido sulfúrico concentrado.

Paralelamente se armó el equipo de refrigeración. Para ello se conectó el tubo refrigerante en posición de reflujo, con las mangueras conectadas al sistema de agua del laboratorio. Se colocó el balón con la mezcla de reacción en el baño de glicerina previamente calentado a la temperatura correspondiente (100°C, 115°C o 130°C) y se mantuvo durante 60 minutos a dicha temperatura. En la Figura 19 se muestra el equipo instalado.



Figura 19: Equipo de reacción.

Pasado el tiempo se retiró el sistema calefactor y se dejó la mezcla de reacción enfriar a temperatura ambiente.

Se trasvasó la mezcla de reacción a la ampolla de decantación. Se lavó el balón de reacción con 150 ml de agua destilada y se trasvasó el agua a la ampolla de decantación. Se agitó el contenido de la ampolla reiteradas veces, se dejó decantar y se separó la fase acuosa para ser desechada. Se repitió la operación con 75 ml de agua destilada. En la Figura 20 se muestran dichos lavados efectuados.

La fase orgánica separada contenía el éster y un poco de ácido acético, el cual fue removido por lavados sucesivos con la solución de bicarbonato de sodio al 5%. Se realizaron reiterados lavados con 75 ml de dicha solución hasta que el pH de la capa

orgánica fuera alcalino ($\text{pH} = 8$ o 9 de acuerdo a cada reacción), señal de que el ácido fue separado del éster. Durante esta etapa se observó una fuerte producción de gas que presionaba el tapón de la ampolla, hecho que se correspondió a la producción de CO_2 , por ello se debió destapar frecuentemente la ampolla. En la Figura 21 se pueden observar imágenes de estos lavados.



Figura 20: Primer y segundo lavado con agua.



Figura 21: Lavados con solución de bicarbonato de sodio.

Al finalizar el lavado con bicarbonato se realizó otro lavado de la capa orgánica con dos porciones de 15 ml de la solución saturada de cloruro de sodio, como se muestra en la Figura 22. Se desechó la capa acuosa y se vertió la fase orgánica en un Erlenmeyer.



Figura 22: Lavado con solución saturada de NaCl .

Se adicionaron en el Erlenmeyer 13 g de sulfato de sodio anhidro para realizar el secado de la mezcla. Se dejó la mezcla durante 15 minutos para que el secado sea completo. En la Figura 23 puede observarse dicho procedimiento.

Para finalizar el proceso se filtró la mezcla (Figura 24) y se recolectó en un frasco para su posterior análisis cromatográfico.



Figura 23: Secado con sulfato de sodio, a la izquierda sulfato seco, a la derecha sulfato hidratado.



Figura 24: Filtración de la mezcla con sulfato de sodio hidratado.

A modo de resumen, a continuación, en la Figura 25 se observa el procedimiento descrito y luego los balances de masa de cada reacción efectuada (Figura 26 – Figura 31).

Proyecto Integrador
BERGERO - ODETTI

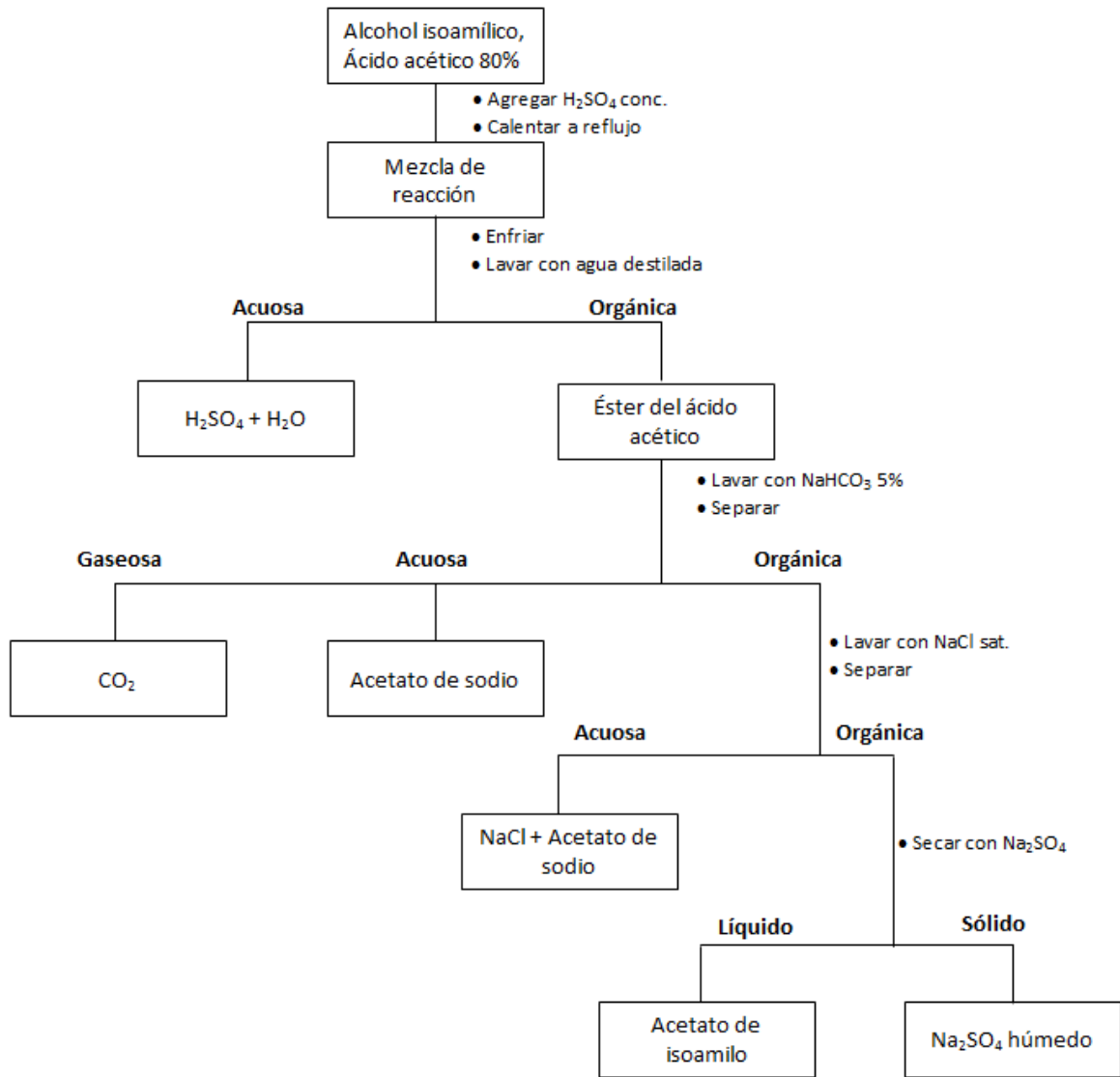


Figura 25: Esquema de obtención de acetato de isoamilo.

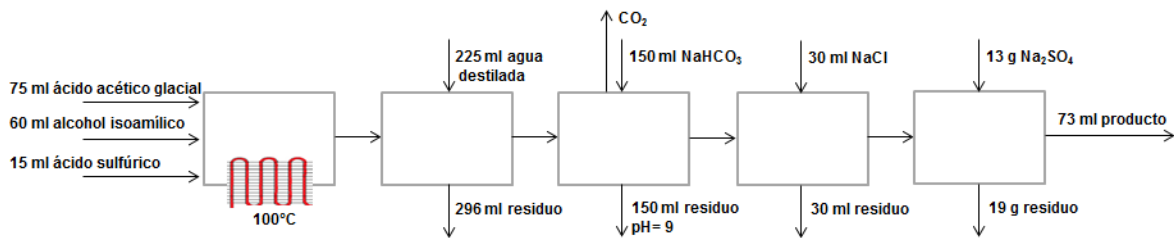


Figura 26: Balance de masa reacción con ácido acético glacial. T= 100°C.

Proyecto Integrador
BERGERO - ODETTI

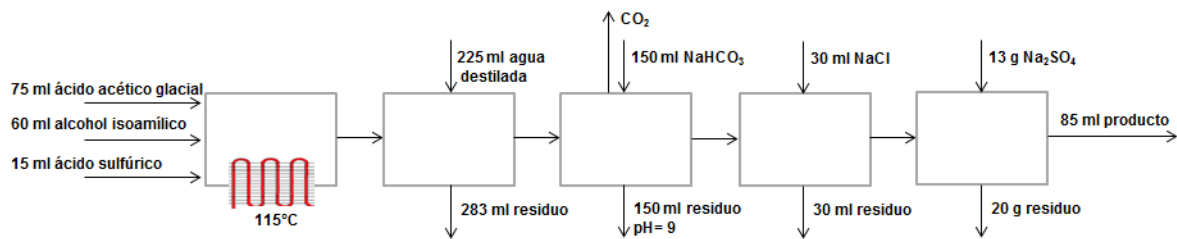


Figura 27: Balance de masa reacción con ácido acético glacial. T= 115°C.

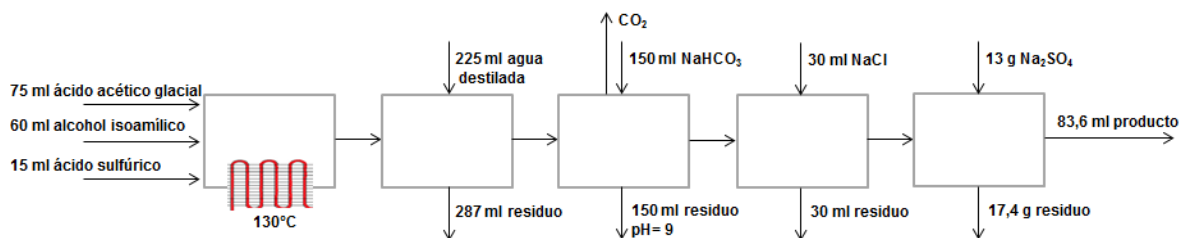


Figura 28: Balance de masa reacción con ácido acético glacial. T= 130°C.

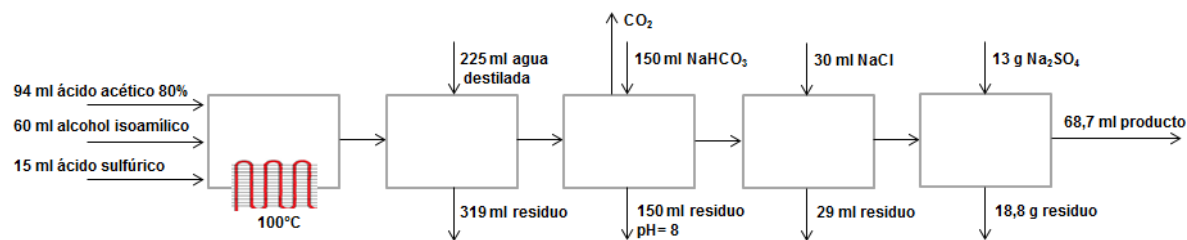


Figura 29: Balance de masa reacción con ácido acético al 80%. T= 100°C.

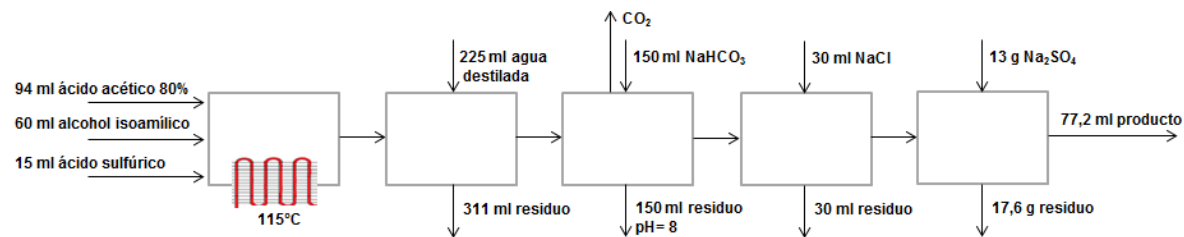


Figura 30: Balance de masa reacción con ácido acético al 80%. T= 115°C.

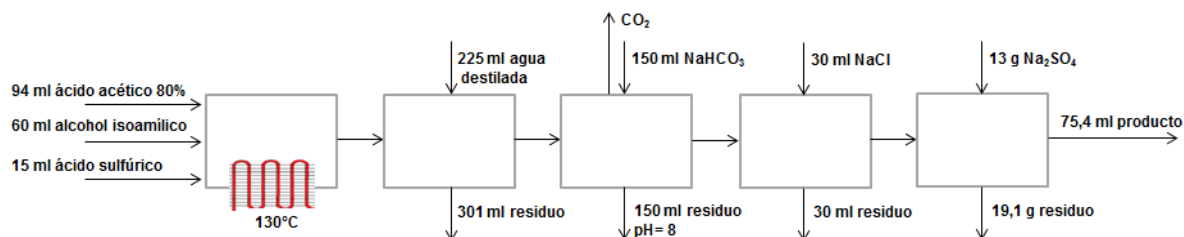


Figura 31: Balance de masa reacción con ácido acético al 80%. T= 130°C.

Observaciones: la temperatura (T) de cada reacción llevada a cabo se mantuvo entre la T determinada $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Para finalizar, se realizó un análisis cualitativo del producto obtenido mediante GC-MS con el fin de determinar los tiempos de retención de los analitos de interés. Luego, se analizó cuantitativamente (con método de estándar interno, utilizando metacrilato de butilo) cada producto de reacción mediante GC-FID para determinar el contenido de acetato de isoamilo producido.

Para la cromatografía gaseosa acoplada al detector espectrómetro de masas, GC-MS, se empleó un equipo Clarus 600, marca Perkin Elmer. Se empleó columna ZB-WAX, marca Phenomenex, de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y con un tamaño de partícula de 0,25 μm . La temperatura de la columna fue de 40°C durante 2 min y se utilizó una rampa de 16°C/min hasta alcanzar los 200°C. Las temperaturas del detector y del inyector fueron fijadas en 250°C. El gas portador fue Helio a razón de 1 ml/min.

Con respecto a la cromatografía gaseosa acoplada al detector de ionización de llama, GC-FID, se empleó un equipo Clarus 500, marca Perkin Elmer. Al igual que en GC-MS, se empleó columna ZB-WAX, marca Phenomenex, de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y con un tamaño de partícula de 0,25 μm . La temperatura de la misma fue de 40°C durante 2 min y una rampa de 10°C/min hasta alcanzar los 200°C. Las temperaturas del detector y del inyector también fueron fijadas en 250°C. El gas portador fue Nitrógeno a razón de 1 ml/min.

En el ANEXO I pueden observarse los cromatogramas y resultados obtenidos.

4.2 Caracterización del fusel

4.2.1 Contenido de agua

La siguiente metodología, basada en la normativa ASTM D 1796 permite determinar el contenido de agua y sedimentos por centrifugación.

4.2.1.1 Materiales y reactivos

- Centrífuga.
- Tubos de centrífuga de 10 ml.
- Tolueno.
- Aceite de fusel.

4.2.1.2 Metodología

Se colocó en cada tubo de centrífuga 5 ml de tolueno y 5 ml de aceite de fusel. Se agitó la mezcla y se la sometió a centrifugación a una velocidad de 1300 rpm durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, se retiraron los tubos y se leyeron los ml. El porcentaje de agua se calcula de acuerdo a la fórmula:

$$\% \text{ Agua} = \frac{\text{ml agua}}{5 \text{ ml}} \times 100$$

4.2.2 Composición

Se preparó una muestra 1/100 de fusel en hexanos para determinar cualitativamente la composición del mismo mediante cromatografía gaseosa, empleando un cromatógrafo acoplado a un detector espectrómetro de masas, GC-MS Clarus 600, marca Perkin Elmer. Se empleó columna ZB-WAX, marca Phenomenex, de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y con un tamaño de partícula de 0,25 µm. La temperatura de la columna fue de 40°C durante 2 min y se utilizó una rampa de 16°C/min hasta alcanzar los 200°C. Las temperaturas del detector y del inyector fueron fijadas en 250°C. El gas portador fue Helio a razón de 1 ml/min. El cromatograma obtenido no arrojó un resultado coherente con lo que se espera encontrar en el fusel, como puede observarse en el ANEXO II (Figura 56). Se cree que esta incongruencia se debe a que el solvente presenta compuestos característicos con tiempos de retención similares a los compuestos más volátiles del fusel, impidiendo su identificación. Debido a este motivo, se decidió utilizar un método que permita la caracterización del fusel sin la utilización de solvente: Solid Phase Microextraction (Microextracción en fase sólida o SPME por sus siglas en inglés).

El SPME consiste en exponer la muestra a analizar a una fibra recubierta que extrae los compuestos volátiles mediante impregnación de los mismos. Se utilizó una fibra que presenta gran afinidad por los compuestos orgánicos. Luego de la impregnación, la fibra se insertó directamente en el cromatógrafo para su desorción y análisis. El cromatograma obtenido arrojó un resultado acorde a lo esperado. Por otro lado, de acuerdo a las áreas obtenidas para cada compuesto se determinó el porcentaje relativo de cada uno de ellos. En el ANEXO II puede observarse el cromatograma (Figura 57) y la tabla de composición.

Paralelamente, se recopiló información de la industria Porta Hnos. acerca de la composición de las corrientes que componen el fusel, a modo de corroborar los resultados obtenidos en las cromatografías. En el ANEXO II, Tabla 32 se podrá observar la información recopilada.

Para una cuantificación más precisa del contenido de alcohol isoamílico presente en el fusel se construyó la curva de calibración correspondiente y se analizó una dilución 1/100 de la mezcla. Se empleó un cromatógrafo gaseoso con detector de ionización de llama, GC-FID Clarus 500, marca Perkin Elmer. Al igual que en GC-MS, se empleó columna ZB-WAX, marca Phenomenex, de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y con un tamaño de partícula de 0,25 μm . La temperatura de la misma fue de 40°C durante 2 min y una rampa de 10°C/min hasta alcanzar los 200°C. Las temperaturas del detector y del inyector también fueron fijadas en 250°C. El gas portador fue Nitrógeno a razón de 1 ml/min.

La curva de calibración fue construida con cinco diluciones de alcohol isoamílico puro: 1.000, 4.000, 8.000, 12.000 y 15.000 ppm. Se utilizó como solvente hexanos. En la Tabla 6 se observan las áreas obtenidas para cada composición y en la Figura 32 se muestra la curva obtenida, con su regresión lineal, ecuación y R^2 correspondiente.

Tabla 6: Resultados cromatografía para construcción de curva de calibración.

PPM	ÁREA
1000	5557,2
4000	9083,5
8000	21122,7
12000	34033,7
15000	39965,8

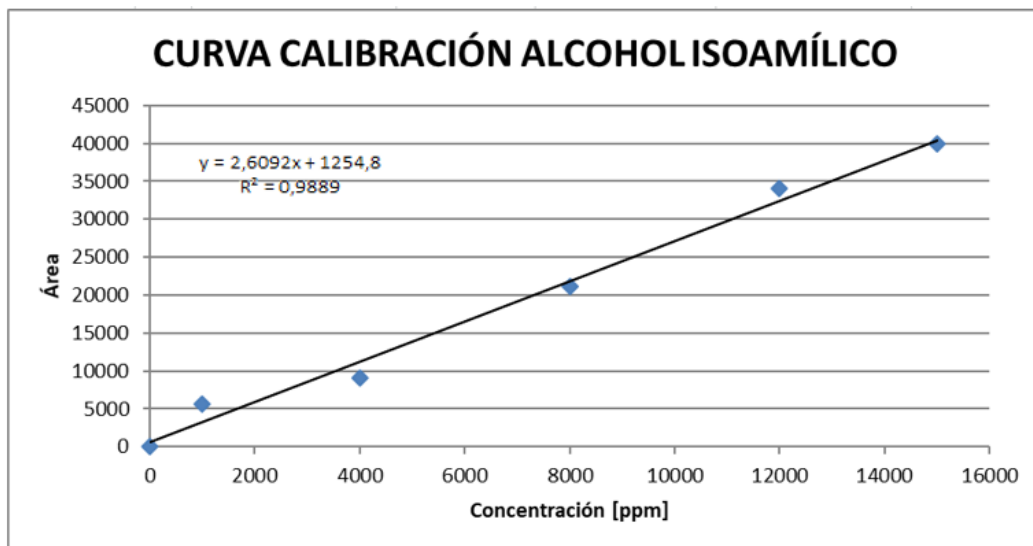


Figura 32: Curva de calibración del alcohol isoamílico.

4.3 Deshidratación del fusel

4.3.1 CaO

4.3.1.1 Materiales y reactivos

- 100 ml fusel proveniente de Porta Hnos.
- 3,3 g CaO proveniente de Porta Hnos.
- Probeta graduada de 100 ml.
- Vaso de precipitado de 200 ml.
- Balanza.
- Cápsula de porcelana.
- Espátula.
- Mortero.
- Agitador magnético.
- Buzo magnético.
- Kitasato.
- Embudo Büchner
- Papel de filtro.
- Trampa de vacío.

4.3.1.2 Metodología

El procedimiento realizado para la deshidratación se basó en la metodología presentada en el trabajo “Chemical Esterification of Fusel Oil Alcohol for the Production of Flavor and Fragrance Esters” (Fatima Bi et al., 2008). A su vez, se determinaron según el mismo las cantidades de reactivos a mezclar; realizando los ajustes necesarios en función de la concentración de agua presente en el fusel de Porta Hnos.

En primera instancia se midieron en la probeta 100 ml de fusel. Los mismos se vertieron a continuación en el vaso de precipitado que contiene el buzo magnético. Paralelamente se pesaron 3,3 g de CaO y se molieron en el mortero, como se muestra en la Figura 33 a continuación.



Figura 33: Molienda de CaO.

Se encendió el sistema de agitación magnética con el vaso de precipitado sobre el mismo. Una vez la mezcla se encontraba en agitación, se añadió el CaO molido, continuando el sistema en ejecución durante 20 minutos, tal como se observa en la Figura 34.



Figura 34: Agitación magnética durante la deshidratación con CaO.

Al finalizar los 20 minutos se procedió a realizar la filtración de la mezcla como se muestra en la Figura 35. Se preparó el sistema de filtración colocando el embudo Büchner junto al papel de filtro en el kitasato y añadiendo la trampa de agua para generar vacío en el interior del mismo.



Figura 35: Filtración de la mezcla de fusel con CaO hidratado.

Al observar que transcurrido un tiempo ya no se separaba fusel del CaO se detuvo la filtración y se realizó el pesaje del sólido húmedo. El líquido filtrado se separó para su determinación de volumen, contenido de agua (misma técnica que en caracterización de fusel) y posterior dilución (1/100) para su análisis cromatográfico, el cual se realizó con un cromatógrafo gaseoso con detector de ionización de llama, GC-FID Clarus 500, marca Perkin Elmer. Se empleó columna ZB-WAX, marca Phenomenex, de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y con un tamaño de partícula de 0,25 μm . La temperatura de la misma fue de 40°C durante 2 min y una rampa de 10°C/min hasta alcanzar los 200°C. Las temperaturas del detector y del inyector se fijaron en 250°C. El gas portador fue Nitrógeno a razón de 1 ml/min.

El análisis cromatográfico se realizó con el objetivo de determinar si se retiene alcohol isoamílico en la sal empleada, al comparar este valor con el del fusel crudo. En el ANEXO III se puede observar el cromatograma obtenido.

A continuación, en la Figura 36, se muestra mediante un esquema el balance de masa de esta deshidratación.

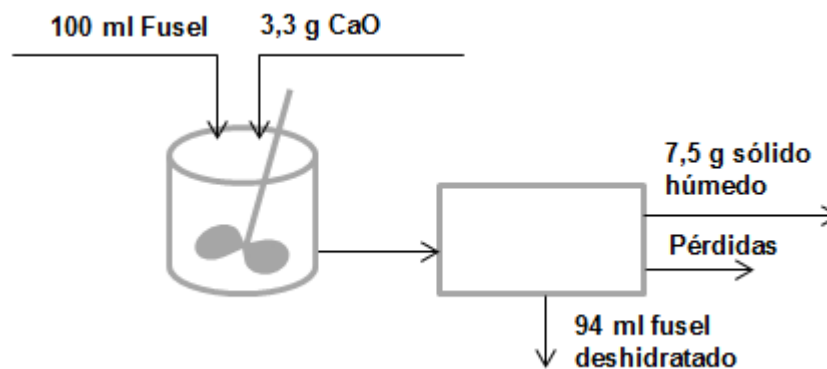


Figura 36: Balance de masa deshidratación con CaO.

4.3.2 Hexano

4.3.2.1 Materiales y reactivos

- 100 ml fusel de Porta Hnos.
- 50 ml hexano saturado en agua.
- Probeta graduada de 100 ml.
- Probeta graduada de 50 ml.
- Ampolla de decantación.

4.3.2.2 Metodología

El procedimiento realizado para la deshidratación se basó en la metodología presentada en el trabajo “Chemical Esterification of Fusel Oil Alcohol for the Production of Flavor and Fragrance Esters” (Fatima Bi et al., 2008).

Se prepararon 50 ml de hexano saturado en agua y se midieron 100 ml de fusel. Ambas soluciones se adicionaron a la ampolla de decantación, agitando manualmente de manera vigorosa.

Se dejó reposar la mezcla durante dos horas. Luego de este tiempo se observó una separación de fases tal como la Figura 37, pudiéndose observar en la fase superior el hexano diluido en fusel y en la inferior el agua.



Figura 37: Separación de fases en la deshidratación con hexano.

Se recolectó el contenido de fusel deshidratado diluido en hexano para su posterior determinación de volumen y contenido de agua (misma técnica que en caracterización de fusel).

El análisis cromatográfico no se realizó ya que la muestra a analizar es una mezcla homogénea del fusel deshidratado y hexano, por lo que no es posible determinar si el mismo retiene isoamílico, a menos que se realice una operación posterior de separación.

A continuación, en la Figura 38, se muestra mediante un esquema el balance de esta deshidratación.

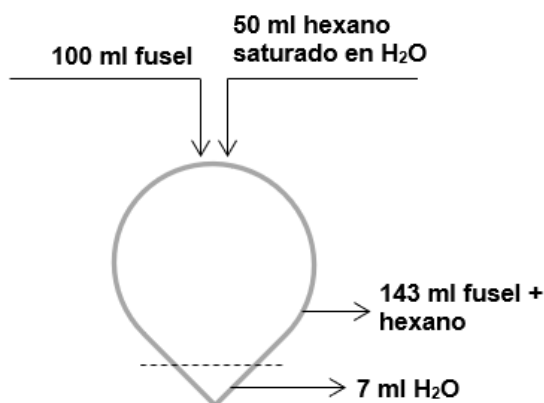


Figura 38: Balance de masa deshidratación con hexano.

4.3.3 Na₂SO₄

4.3.3.1 Materiales y reactivos

- 100 ml fusel proveniente de Porta Hnos.
- 40,7 g Na₂SO₄.
- Probeta graduada de 100 ml.
- Vaso de precipitado de 200 ml.
- Balanza.
- Cápsula de porcelana.
- Espátula.
- Varilla de vidrio.
- Kitasato.
- Embudo Büchner.
- Papel de filtro.
- Trampa de vacío.

4.3.3.2 Metodología

El procedimiento realizado para la deshidratación se basó en la metodología presentada en el trabajo “Chemical Esterification of Fusel Oil Alcohol for the Production of Flavor and Fragrance Esters” (Fatima Bi et al., 2008). A su vez, se determinaron según el mismo las cantidades de reactivos a mezclar; realizando los ajustes necesarios en función de la concentración de agua presente en el fusel de Porta Hnos.

En primera instancia se midieron en la probeta 100 ml de fusel. Los mismos se vertieron a continuación en el vaso de precipitado. Paralelamente se pesaron 40,7 g de Na₂SO₄ y se adicionaron al fusel mientras se agitaba el contenido con la varilla de vidrio. La agitación se realizó constantemente a lo largo de una hora. En la Figura 39 puede observarse la mezcla al finalizar el proceso de agitación.

Al finalizar la hora de agitación se procedió a realizar la filtración de la mezcla. Se preparó el sistema de filtración colocando el embudo Büchner junto al papel de filtro en el kitasato y añadiendo la trampa de agua que genera vacío en el interior del mismo (Figura 40).



Figura 39: Na_2SO_4 hidratado.



Figura 40: Filtración de la mezcla de fusel con Na_2SO_4 hidratado.

Transcurrido un tiempo, se observó que ya no se separaba fusel del Na_2SO_4 por lo que se detuvo la filtración y se realizó el pesaje del sólido húmedo. El líquido filtrado se separó para su determinación de volumen, contenido de agua (misma técnica que en caracterización de fusel) y posterior dilución (1/100) para su análisis cromatográfico con igual equipo y condiciones que en la deshidratación con CaO abordada anteriormente.

El análisis cromatográfico se realizó con el objetivo de determinar si se retiene alcohol isoamílico en la sal empleada, al comparar este valor con el del fusel crudo. En el ANEXO III se puede observar el cromatograma obtenido.

A continuación, en la Figura 41, se muestra mediante un esquema el balance de masa de esta deshidratación.

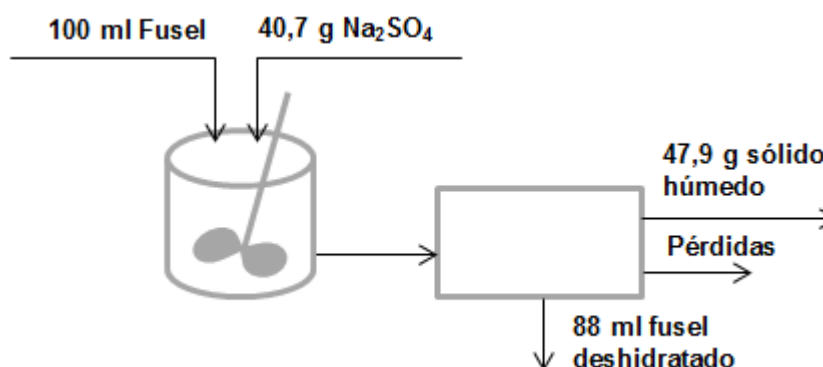


Figura 41: Balance de masa deshidratación con Na_2SO_4 .

4.4 Destilación del fusel deshidratado

Con el objetivo de separar el alcohol isoamílico del resto de los componentes de la mezcla se planifica realizar dos operaciones de destilación. En primera instancia una destilación simple hasta 115°C , recolectando por la cabeza de la columna la fracción de H_2O aún presente y los compuestos más volátiles de la mezcla. El objetivo que persigue esta primera etapa es el de tener un producto por cola más limpio, con menor cantidad de componentes y que facilite la posterior separación del alcohol deseado.

En segunda instancia, una destilación fraccionada, recolectando la fracción que destila al superar los 131°C , por ser este el punto de ebullición del compuesto de interés.

De acuerdo a la caracterización del fusel realizada y a la temperatura de ebullición de cada compuesto, se esperan obtener fracciones de composición como se muestra en la Tabla 7.

La deshidratación del fusel previa a estas etapas de destilación, se realizó con la técnica del óxido de calcio por ser este método el más adecuado de los tres analizados. La justificación de la elección podrá observarse en la sección de resultados y discusión correspondiente.

Tabla 7: Puntos de ebullición de los compuestos presentes en el fusel.

Compuestos	Temperatura (°C)	Fracciones
Acetaldehído	20,2	
Acetona	56	
Metanol	64,7	
Acetato de etilo	77,1	
Etanol	78,4	1° (destilado de la destilación simple)
Diacetilo	88	
1-Propanol	97	
2-Butanol	100	
Agua	100	
1-Butanol	117,7	2° (primera fracción de la destilación fraccionada)
Ácido acético	118,1	
Alcohol isoamílico	131	3° (segunda fracción de la destilación fraccionada)
Furfural	161,7	4° (residuo de la destilación fraccionada)

4.4.1 Materiales y reactivos

- 450 ml fusel de Porta Hnos. deshidratado.
- Mechero de Bunsen.
- Soporte y tela de amianto.
- Balón de tres bocas de 500 ml.
- Balones de 250 ml.
- Probeta graduada de 500 ml.
- Columna de destilación.
- Dos termómetros.
- Columna de refrigeración.
- Baño de glicerina.
- Adaptador de destilación con tres juntas.

4.4.2 Metodología

Para la destilación simple se armó el equipamiento necesario como se observa en la Figura 42. Se colocó el balón de tres bocas en el baño de glicerina para obtener un calentamiento de la mezcla homogéneo, luego se ensambló el mismo al adaptador de destilación de tres juntas por uno de los extremos y por la boca central se introdujo el termómetro, el cual indicó la temperatura de la interfase líquido-vapor durante la ebullición. Por el adaptador se introdujo el segundo termómetro, monitoreando así la temperatura de cabeza de los vapores, y se conectó el sistema de refrigeración junto al balón de 250 ml para colectar la fracción destilada.



Figura 42: Equipo de destilación simple.

Observaciones: el termómetro que mide la temperatura del vapor no está en contacto directo con este sino a través de un vidrio y, además, la mayor parte del bulbo del termómetro se encuentra en contacto con aire (Figura 43). Por lo tanto, debido a estas dos condiciones, se pierde calor por conducción y convección respectivamente y el valor medido es aproximado.

Se comenzó a calentar la mezcla hasta alcanzar la temperatura deseada de 115°C, obteniendo la primera gota de destilado a la $T_{\text{interfase}}$: 96°C y T_{vapor} : 83°C. En la Tabla 8 pueden observarse los valores de temperaturas obtenidos en función del tiempo, medidas al obtener el primer destilado.



Figura 43: Termómetro para medición de temperatura de vapores.

Tabla 8: Temperatura en función del tiempo (destilación simple).

Tiempo (min)	Temperatura _{interfase} (°C)	Temperatura _{vapor} (°C)
0	96	83
10	96	83
20	98	88
30	98	86 (*)
40	100	85(*)
43	132(*)	75(*)

(*) Observaciones: como puede observarse en la segunda columna de la Tabla 8, la temperatura se disparó a 132°C, cortando inmediatamente el sistema de calefacción al detectar esta temperatura. Por otra parte, en la tercera columna se observa un descenso de temperatura debido a pérdida del vapor a través de la boca central del balón (tapón de corcho ineficaz, aunque se hayan tomado medidas para aumentar su eficacia); esto provocó una gran pérdida de volumen de destilado.

Al finalizar la destilación, se dejó enfriar la cola a temperatura ambiente. Luego, se analizaron cualitativamente ambas fracciones con el equipo GC-MS (técnica SPME) con el fin de determinar los compuestos presentes y establecer el porcentaje relativo de cada uno en la mezcla.

Se utilizó equipo GC-MS Clarus 580-SQ8, marca Perkin Elmer, N° de serie 648N7021501. Los datos fueron adquiridos usando el programa TurboMass 6.1.0. Se

empleó una columna DB5 marca Perkin Elmer de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de film, con un tamaño de partícula de 0,25 μm . El gas carrier fue Helio con un caudal de 1 ml/min. La temperatura del inyector fue de 250°C y el programa partió de una temperatura inicial de 35°C con una rampa de 8°C/min hasta llegar a una temperatura final de 250°C. La muestra se inyectó en modo Split 1:50 y el volumen de inyección fue de 1 ml.

En la Figura 44 a continuación se muestra el balance de masa de la destilación descrita y en el ANEXO IV los cromatogramas obtenidos junto a la tabla de resultados, que serán de discusión en la Sección 5.3.2: “Evaluación de las etapas para obtención de acetato de isoamilo – Destilación”.

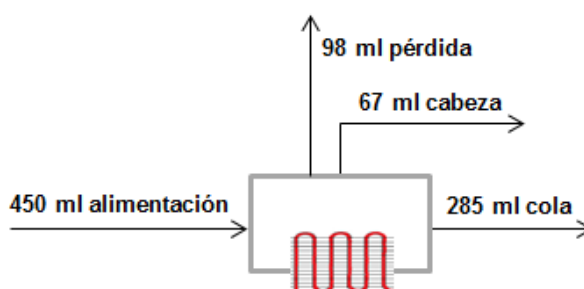


Figura 44: Balance de masa destilación simple.

Para la segunda etapa (destilación fraccionada) se alimentó el producto obtenido anteriormente por la cola del destilador. En la Figura 45 se muestra el equipamiento utilizado, similar a la destilación simple, pero con la adición de una columna de destilación de 10,6 cm de largo y 2,8 cm de diámetro interno.



Figura 45: Equipo de destilación fraccionada.

Se comenzó a calentar la mezcla, ebulviendo fuertemente a $T_{interfase}$: 132°C y T_{vapor} : 35°C y obteniendo la primera gota de destilado a la $T_{interfase}$: 135°C y T_{vapor} : 85°C. Se observó un rápido aumento de la T_{vapor} , quedando la $T_{interfase}$ siempre fija, motivo por el cual sólo se recolectó una única fracción. La destilación se detuvo al observar un aumento de la $T_{interfase}$, quedando escasa presencia del líquido con coloración ámbar en el balón de tres bocas. En la Tabla 9 a continuación pueden observarse los valores de temperaturas obtenidos en función del tiempo, medidas al obtener el primer destilado.

Tabla 9: Temperatura en función del tiempo (destilación fraccionada).

Tiempo (min)	Temperatura_{interfase} (°C)	Temperatura_{vapor} (°C)
0	135	85
1	135	90
2	135	98
3	135	106
4	135	115
5	135	116
10 (*)	135	110
17	135	120
21	135	125
22	135	126
23	140	127

Observaciones: respecto a la destilación simple, se perfeccionó esta operación al cambiar el tapón de la boca central del balón, obteniéndose menores cantidades de pérdidas (solo a los 10 minutos sucedió una pérdida en una de las juntas del equipo, solucionándose rápidamente al aumentar el caudal de refrigeración para disminuir la presión interna). Por otra parte, pudo observarse que la T_{vapor} no es representativa ya que se destiló completamente el volumen de líquido y no se alcanzó los 132°C en la cabeza de la columna, temperatura que debería alcanzarse al estar presente el alcohol isoamílico.

Al finalizar esta destilación, se analizó cualitativamente el destilado y el residuo con el equipo GC-MS (técnica SPME, mismas condiciones que destilación simple), con el fin de determinar los compuestos presentes en ambas fracciones y establecer el porcentaje relativo de cada compuesto en la mezcla.

En la Figura 46 a continuación se muestra el balance de masa de la destilación descrita y en el ANEXO IV los cromatogramas obtenidos junto a la tabla de resultados, que

serán de discusión en la Sección 5.3.2: “Evaluación de las etapas para obtención de acetato de isoamilo – Destilación”.

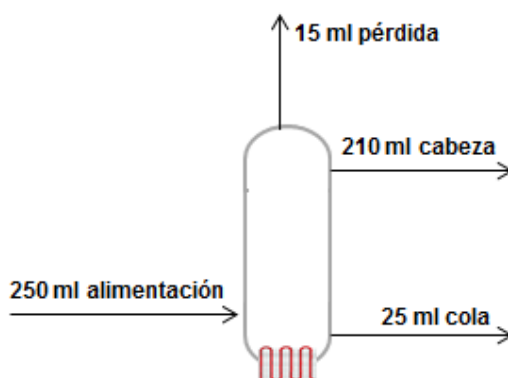


Figura 46: Balance de masa destilación fraccionada.

4.5 Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico proveniente de fusel

4.5.1 Introducción

En esta etapa se realiza la reacción de esterificación y posterior purificación partiendo de alcohol isoamílico obtenido tras la deshidratación y destilación del fusel de Porta Hnos. junto a ácido acético al 80% brindado también por esta industria.

El objetivo es determinar cuál es la cantidad máxima de acetato que puede obtenerse con los reactivos que se usarían en la industria Porta Hnos. y comparar este valor con el rendimiento máximo obtenido al usar el alcohol isoamílico comercial.

La reacción se evaluará a la temperatura de mayor rendimiento al realizar la prueba con el alcohol isoamílico comercial y el ácido acético al 80%: 130°C, variable medida en el baño de calefacción, al igual que las reacciones previas.

La metodología presentada en el trabajo “The Fisher Esterification Reaction Synthesis of Isopentyl Acetate” (Antic & Scientific, 2014), propone la realización de una destilación posterior a los lavados y secados ya que la fracción de fusel que se utiliza como reactivo, si bien contiene mayoritariamente alcohol isoamílico, presenta otros compuestos que pueden dar diversos productos de reacción, cabiendo la posibilidad de no ser eliminados en los lavados. No obstante, para comparar resultados de rendimiento y purificación en idénticas condiciones, no se realizará esta operación.

4.5.2 Materiales y reactivos

- Alcohol isoamílico proveniente de fusel 62 ml ($C_5H_{12}O$).
- Ácido acético al 80% 94 ml (CH_3COOH).
- Ácido sulfúrico concentrado 15 ml (H_2SO_4).
- Solución de bicarbonato de sodio 150 ml ($NaHCO_3$, 5%).
- Solución saturada de cloruro de sodio 30 ml ($NaCl$).
- Sulfato de sodio anhidro 13 g (Na_2SO_4).
- Agua destilada 225 ml.
- Balón de tres bocas de 500 ml.
- Tubo refrigerante con mangueras.
- Ampolla de decantación con tapón.
- Anillo metálico.
- Pipetas volumétricas.
- Vaso de precipitado.
- Erlenmeyer.
- Probeta graduada.
- Tela de amianto y soporte.
- Mechero.
- Termómetro.
- Espátula.
- Baño de glicerina.
- Papel de filtro.
- Embudo.
- Frasco de recolección.

4.5.3 Metodología

Ídem Sección 4.1.3: “Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico comercial – Metodología). En la Figura 47 se muestra el balance de masa del proceso de reacción y purificación.

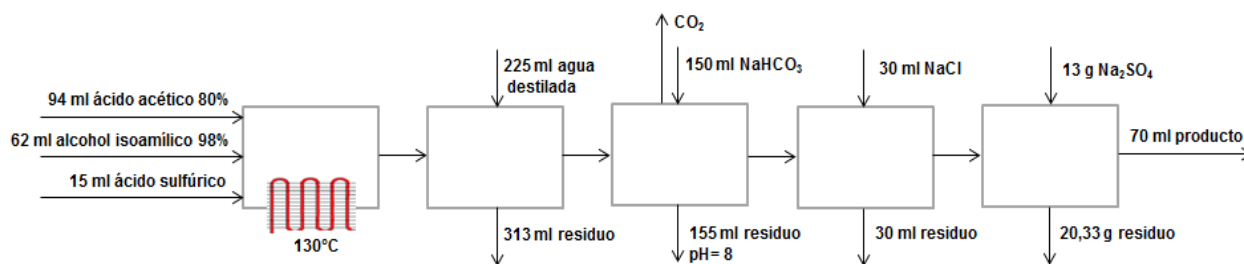


Figura 47: Balance de masa reacción de esterificación con ácido acético al 80% y alcohol isoamílico aislado a partir del fusel.

Al finalizar la reacción y purificación, se analizó cualitativamente el producto con el equipo GC-MS (técnica SPME), con el fin de determinar la posible formación de otros compuestos como ésteres. Además, se analizó en el GC-FID con el objetivo de determinar cuantitativamente la cantidad de acetato de isoamilo, alcohol isoamílico y ácido acético presente.

Se utilizó equipo GC-MS Clarus 580-SQ8, marca Perkin Elmer, N° de serie 648N7021501. Los datos fueron adquiridos usando el programa TurboMass 6.1.0. Se empleó una columna DB5 marca Perkin Elmer de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de film. con un tamaño de partícula de 0,25 μm . El gas carrier fue Helio con un caudal de 1 ml/min. La temperatura del inyector fue de 250°C y el programa partió de una temperatura inicial de 35°C con una rampa de 8°C/min hasta llegar a una temperatura final de 250°C. La muestra se inyectó en modo Split 1:50 y el volumen de inyección fue de 1 ml.

Con respecto a la GC-FID, se empleó un equipo 580-SQ8, marca Perkin Elmer. Al igual que en GC-MS, se empleó columna DB5 marca Perkin Elmer de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de film. La temperatura del inyector fue de 250°C y el programa partió de una temperatura inicial de 35°C con una rampa de 8°C/min hasta llegar a una temperatura final de 250°C. La muestra se inyectó en modo Split 1:50 y el volumen de inyección fue de 1 ml.

Los cromatogramas y la tabla de resultados pueden observarse en el ANEXO V.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico comercial

Tras realizar el análisis cromatográfico a los productos de las seis reacciones llevadas a cabo bajo distintas condiciones (con ácido acético glacial y al 80%; a temperaturas: 100°C, 115°C y 130°C) se obtuvieron los resultados expresados en la tabla comparativa (Tabla 10).

Tabla 10: Resultado de reacciones en distintas condiciones, expresado en % v/v (pureza).

	Ácido acético glacial			Ácido acético al 80%		
	100°C	115°C	130°C	100°C	115°C	130°C
Acetato de isoamilo	76,42	71,09	71,61	70,82	69,80	73,62
Alcohol isoamílico	25,23	16,02	19,47	31,62	31,00	25,98
Ácido acético	-	-	0,68	-	-	0,47

Luego del estudio de dichos resultados, se arribó a las siguientes conclusiones. En los seis casos la concentración de ácido acético es nula o muy cercana a cero (quinta fila de Tabla 10), lo que evidencia una etapa de purificación altamente efectiva con respecto a este reactivo, el cual se encontraba en exceso en todos los casos. Por el contrario, todo el volumen de alcohol isoamílico que quedó sin reaccionar sigue presente en la mezcla purificada (cuarta fila de Tabla 10), evidenciando de esta manera la ineficacia del proceso de purificación con respecto a este alcohol y afectando negativamente a la pureza del acetato de isoamilo. Además, al ser este el reactivo limitante de la reacción en cuestión, su presencia en la mezcla final denota una reacción incompleta.

La suma de los porcentajes de los componentes en todos los casos supera por un pequeño valor el 100%. Se asume que este error se debe a que la concentración de acetato de isoamilo ha sido calculada por el método de patrón interno y no con la curva de calibración del compuesto. El uso de metacrilato de butilo como referente para el cálculo de la concentración de acetato nos acerca a un valor aproximado del mismo, pero no es totalmente exacto, en este caso arrojando un valor de concentración levemente superior. Por el contrario, en el caso del alcohol isoamílico, se ha utilizado la curva de calibración construida, arrojando de este modo resultados más exactos.

Además, en la Tabla 10 pueden apreciarse las purezas obtenidas para cada caso, las cuales tienen un promedio de 72,22% y un rango de 6,62%. El promedio de purezas

para las reacciones realizadas con acético al 80% (71,41%) es inferior al promedio de las reacciones con acético glacial (73,04%). Este resultado tiene su causa en que las reacciones con acético al 80% presentan en las muestras finales mayores concentraciones de alcohol isoamílico, producto que, como ya se mencionó anteriormente, no es eliminado durante el proceso de purificación.

En la Tabla 11 se observan los rendimientos obtenidos para cada reacción. Al igual que los valores de pureza, los rendimientos de las reacciones con acético al 80% son menores. Resultado acorde a la teoría, ya que al utilizar un reactivo al 80% se introduce a la mezcla de reacción ese 20% restante de agua, compuesto que forma parte de los productos de reacción. Por el principio de Le Châtelier, el equilibrio del sistema se desplaza entonces a favor de los reactivos por la adición de agua, o expresado de otra manera, al menor consumo de los mismos y, en consecuencia, al menor rendimiento de la reacción y menor pureza de los productos en este caso.

Tabla 11: Rendimiento de reacciones en distintas condiciones, expresado en %.

Ácido acético glacial			Ácido acético al 80%		
100°C	115°C	130°C	100°C	115°C	130°C
67,78	73,42	72,74	59,11	65,46	67,44

En el ANEXO I se encuentran los cálculos realizados para la obtención de los valores de pureza y rendimiento.

Para evaluar el efecto de la temperatura en el rendimiento de las reacciones se construyó la gráfica mostrada a continuación (Figura 48). En la misma se observa, para ambas concentraciones de ácido acético, una leve tendencia de aumento del rendimiento (de reacción y purificación) al aumentar la temperatura en el rango ensayado. La tendencia hallada es acorde a la presentada en el marco teórico, donde se observa igual tendencia para un rango de temperatura entre 60°C y 120°C.

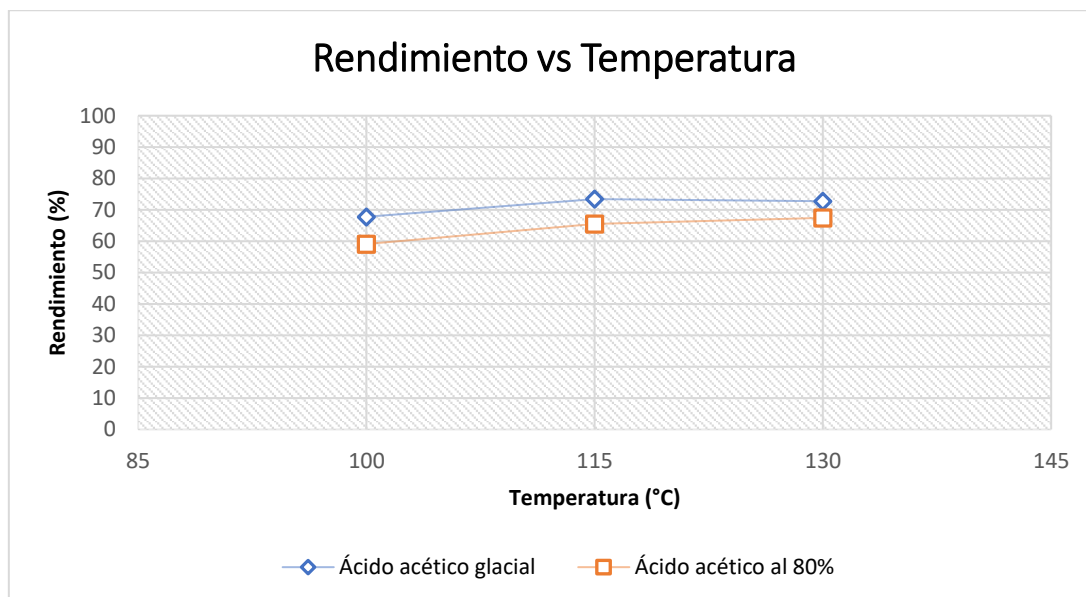


Figura 48: Gráfico de rendimiento de reacción y purificación vs temperatura.

En conclusión, según los resultados obtenidos sería de preferencia la utilización de ácido acético glacial por presentar en promedio mayores valores de pureza y de rendimiento. No obstante, el acético al 80% es un producto generado en la misma industria Porta Hnos., desde la cual se nos ha informado que existe una diferencia económica del 12% aproximadamente entre la utilización de su producto y la compra del producto glacial. Se debería realizar un análisis económico más profundo considerando la diferencia de costos de dicho reactivo y la ganancia ante una reacción de mayor rendimiento y producto de mayor pureza; análisis que excede a este trabajo. Finalmente, se decide trabajar con el reactivo al 80% ya que en una primera aproximación la diferencia de costos del 12% favorece su elección y a su vez, las diferencias de rendimientos y purezas no son ampliamente diferentes.

Evaluando la temperatura en las reacciones realizadas con ácido acético al 80%, se obtiene el mayor rendimiento (de reacción y purificación) y pureza de acetato de isoamilo cuando la misma fue de 130°C. Como se aclaró en la Sección 4.1.1: "Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico comercial – Introducción", la temperatura fue medida en el baño calefactor de glicerina, por lo que se espera que el interior de la mezcla haya estado a una temperatura menor debido a las pérdidas de calor por conducción entre los recipientes. El resultado de rendimiento se condice con la teoría, aumentando este al incrementarse la temperatura en el rango estudiado.

Cabe aclarar que para la elección de reactivo y temperatura hubiera sido ideal el estudio de los productos de reacción previo a la purificación, así podrían calcularse los rendimientos de cada reacción sin haber sido interferidas por las operaciones siguientes; operaciones que pueden haber arrastrado moles de alcohol isoamílico o de acetato de

isoamilo. No obstante, por el balance de masa del alcohol y del acetato se observa que la pérdida de masa de estos compuestos es mínima. Pese a esto, no se pudieron analizar los productos post reacción ya que los equipos para las cromatografías no admiten el ingreso de agua (producto de reacción) y era obligatorio la eliminación de la misma, acción que se realiza con la purificación.

Se concluye entonces con la elección de ácido acético al 80% y temperatura de 130°C para la obtención de acetato de isoamilo a partir de alcohol isoamílico proveniente del fusel.

5.2 Caracterización del fusel

Como se explicó en el desarrollo experimental en la Sección 4.2.2: “Caracterización del fusel – Composición”, se realizó en primera instancia una cromatografía gaseosa con espectrometría de masas para identificar y determinar en qué porcentajes relativos se encuentran todos los compuestos que forman parte de nuestra materia prima, ya que, si bien puede recolectarse información en la literatura sobre la composición del mismo, se explicó en el marco teórico que esta resulta muy variante para cada sistema de producción.

A continuación, en la Tabla 12 se muestra el resultado obtenido.

Tabla 12: Resultados caracterización de fusel con GC-MS.

Identificación	% Relativo en base seca
5,6-dimetil-Undecano	1.97
(2-metilpropil) Ciclopentano	0.75
Decano	8.33
3-metil-Pentano	20.46
3-metil-1-Pentanol	2.79
Undecano	2.42
1-(2-propinil) Ciclopropanol	0.27
Alcohol Isoamílico	62.72
1,2,3-trimetil-Benceno	0.29

Los resultados arrojados por el cromatógrafo fueron diferentes a los esperados de acuerdo con la teoría y con la información brindada por Porta Hnos. Se observan compuestos cuya existencia en el fusel es altamente improbable, como ser: decano, undecano, 1,2,3 –trimetil-Benceno, etc. Cabe recordar en esta instancia que el fusel es un

subproducto de una fermentación alcohólica, por lo que se espera encontrar compuestos afines al metabolismo de los microorganismos utilizados. En adición, ninguna bibliografía consultada menciona dichos compuestos y se cree que su presencia en el espectrómetro de masa podría obstruir la lectura de otros compuestos sí esperados. La presencia de los mismos puede atribuirse al solvente utilizado para la dilución de la muestra.

Frente a la situación planteada, se decidió realizar una segunda cromatografía gaseosa con espectrómetro de masa, pero en esta instancia sin diluir la muestra en hexanos sino realizando una micro extracción en fase sólida, método que no requiere de la dilución de la muestra. Los resultados obtenidos fueron los que se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13: Resultados caracterización de fusel con método SPME.

Compuestos	% Relativo en base seca
Etanol	39,73
1-Propanol	0,03
1-Butanol	0,08
Alcohol isoamílico	59,75
Ácido acético	0,41

En esta instancia los resultados arrojados por el cromatógrafo sí fueron similares a los esperados, corroborando la ineficacia del método de dilución con hexano para el análisis de fusel. Se atribuye el motivo de la ineficacia de este método a la superposición de los tiempos de retención entre los compuestos derivados de hexano y los presentes en el fusel. Específicamente, el rango de solapamiento ocurre entre los tiempos de retención de 3 y 5,4 minutos, espacio de tiempo en el cual deberían visualizarse los picos de los compuestos etanol, 1-Propanol y 1-Butanol. En el ANEXO II se detallan los tiempos de cada compuesto.

Analizando los resultados de la Tabla 13, el compuesto mayoritario en el aceite de fusel es el alcohol isoamílico, presentándose en un 60% aproximadamente en base seca. Queda aún en el aceite un remanente del 40% aproximadamente de etanol, porcentaje que se encuentra en equilibrio monofásico con el alcohol isoamílico y el agua presentes en el fusel. Luego, se encuentran porcentajes muy bajos de otros alcoholes (1-Propanol y 1-Butanol) y ácido acético, los cuales son congruentes con el origen de la muestra.

En adición, según la información recopilada por la industria Porta Hnos., deberían encontrarse en el fusel los compuestos mencionados en la Tabla 14.

Tabla 14: Resultado composición del fusel según información de Porta.

Compuestos
Acetaldehído
Acetona
Acetato de etilo
Metanol
Diacetilo
Etanol
Propanol
1-Butanol
2-Butanol
Alcohol isoamílico
Furfural

Como puede observarse, existen algunos compuestos que no se detectaron en el análisis cromatográfico (SPME) efectuado y, por el contrario, el ácido acético que sí fue encontrado, Porta no lo detecta. Se cree que la ausencia de los compuestos se debe a la falta de adherencia en la fibra sólida del método. Este hecho puede deberse a que con el uso disminuye la capacidad de adherencia de la fibra y, además, a la baja concentración en la que se encuentran dichos compuestos, dificultando así su impregnación en la fase sólida. Por otro lado, es probable la superposición de picos de compuestos en el cromatograma, impidiendo su lectura. En lo que respecta al ácido acético, es de nuestro conocimiento que la industria solo analiza determinados compuestos de su interés, dejando sin identificación el resto de los picos del cromatograma. Se considera coherente la presencia del mismo ya que eventualmente puede ocurrir contaminación de los fermentadores con bacterias que compiten con la levadura. Estas bacterias son productoras del ácido y este no es separado en ninguna operación subsiguiente.

Para la cuantificación realizada mediante GC-FID, el pico correspondiente al alcohol isoamílico presentó un área de 37.594, correspondiente a una concentración de 13.927,33 ppm según la curva de calibración (resultado de la dilución 1/100), lo que representa una concentración en volumen del alcohol en la muestra del 115,6%. Al ser el resultado obtenido superior al máximo que podría obtenerse (100%, si la muestra fuera del alcohol puro), se descartó este valor y se decidió realizar el análisis mediante GC-FID nuevamente. El segundo valor obtenido fue similar al anterior, superando igualmente el 100% de la concentración, por lo que también fue descartado.

Este método de cuantificación de alcohol isoamílico en fusel no resultó ser exacto como se esperaba. Cuando se realizaron los análisis mediante GC-FID en los productos de las reacciones de esterificación utilizando la curva de calibración construida para el alcohol isoamílico, los resultados sí fueron coherentes, por lo que se descarta que la causa del problema sea dicha curva. Además, la misma presenta un buen ajuste con un R^2 de 0,99. Consideramos que la causa de dicho error puede atribuirse a la interacción existente entre el método cromatográfico y el fusel, al ser este una mezcla compleja.

Por este motivo, se decidió trabajar con el porcentaje de alcohol isoamílico relativo obtenido en la Tabla 13.

Con respecto al contenido de agua del aceite, se determinó el porcentaje de la misma mediante el procedimiento mencionado en la Sección 4.2.1.2: “Contenido de agua – Metodología”, arrojando un resultado final de 14%. Al analizar el diagrama ternario alcohol isoamílico – agua – etanol (Figura 3, en marco teórico, Sección 2.1: “Producción de bioetanol”), se observa que el resultado se corresponde con la cantidad máxima de agua que se encuentra en el equilibrio ternario monofásico, cualquier agregado de agua incurriría en una separación de fases.

Compilando todos los análisis efectuados, se llegó a la composición final del fusel de Porta Hnos. el cual se muestra en la Tabla 15 a continuación.

Tabla 15: Composición porcentual del fusel.

Compuestos	Composición (%)
Agua	14,0
Etanol	34,16
Propanol	0,03
1-Butanol	0,07
Alcohol isoamílico	51,39
Ácido acético	0,35
Otros compuestos en menor proporción: Acetaldehído, Acetona, Acetato de etilo, Metanol, Diacetilo, 2-Butanol y Furfural.	

5.3 Evaluación de las etapas para obtención del acetato de isoamilo

5.3.1 Deshidratación

En la Tabla 16 se muestran los resultados de los análisis del fusel deshidratado mediante los tres métodos realizados (deshidratación con CaO, Na₂SO₄ y hexano). Se puede observar en la tabla el porcentaje inicial y final de agua medida de acuerdo a la norma ASTM D 1796 y la concentración inicial y final de alcohol isoamílico determinada a través de cromatografía GC-FID (muestras diluidas 1/100). Los valores de concentración obtenidos mediante esta metodología solo se utilizan con fines comparativos, a modo de elegir el mejor método de deshidratación.

Es de esperarse que la concentración final de alcohol isoamílico, luego de la operación de deshidratación, aumente como consecuencia de una disminución del contenido de agua en la muestra. De no ser así, concentraciones finales inferiores a la inicial denotarían una retención del alcohol por el agente deshidratante. Solo en el caso del hexano resultaría lógica una disminución de la concentración por el aumento de volumen de la solución, ya que el agua se separa de la misma pero el hexano adicionado forma parte del fusel deshidratado.

Con respecto a los valores de concentración que se muestran en la cuarta y quinta columna de la Tabla 16, no resulta apropiado sacar conclusiones sobre los mismos ya que se encuentran en el mismo orden de magnitud y no se conoce el error experimental del método de cuantificación. Debería realizarse un análisis por duplicado de las muestras para tener una noción del error experimental, lo cual en este caso no fue factible por impedimento económico.

Tabla 16: Resultados deshidrataciones.

Método de deshidratación	% inicial H ₂ O	% final H ₂ O	Concentración inicial alcohol isoamílico (ppm)	Concentración final alcohol isoamílico (ppm)
CaO	14	10	13.927	14.463,9
Na ₂ SO ₄	14	8	13.927	13.361,6
Hexano	14	7	13.927	-

Al analizar los valores obtenidos de porcentaje inicial y final de agua (segunda y tercera columna de la Tabla 16, respectivamente), puede observarse que se logra la mayor reducción del contenido de agua con el empleo de hexano y, en segundo lugar, de sulfato

de sodio. No obstante, la diferencia de los valores de porcentaje finales de agua entre los tres métodos no se considera determinante para la selección de uno de ellos.

Como se mencionó en el segundo párrafo de esta sección, el método que emplea hexano implica que este forme parte de la solución deshidratada una vez finalizada la operación. Es por ello que su utilización supone la evaluación de una segunda operación unitaria, que implique su separación del fusel deshidratado. Si esta instancia no se realizara, la destilación que se efectúa a continuación tendría una corriente de alimentación con un aumento aproximado del 50% en volumen con respecto a las demás técnicas.

Dada la situación mencionada, surgió la necesidad de evaluar la separación del hexano mediante una operación unitaria posterior a la deshidratación. En primera instancia, asumimos que puede separarse en la destilación subsiguiente ya que su punto de ebullición (68°C) es considerablemente menor al del alcohol isoamílico (131°C). De realizarse la misma, consideramos que es importante determinar el consumo calórico extra que implica, en relación a los otros métodos, ya que contamos con toda la información necesaria para efectuar dicho cálculo y es un dato relevante para tomar una decisión final.

Para realizar el cálculo del consumo calórico extra, se compara el calor necesario para evaporar la masa de hexano adicional que se encuentra en el fusel deshidratado que alimenta al destilador, versus el calor requerido para evaporar el contenido de agua adicional que se encuentra aún presente en la mezcla de fusel deshidratado mediante los demás métodos de deshidratación que no alcanzan el 7% de volumen de agua final, como sí lo hace el hexano.

Se utilizó la Ecuación 6, reemplazando con los datos correspondientes de hexano y agua extraídos del Apéndice A del libro "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química" de Smith y otros, que se muestran en el ANEXO VI. Los resultados pueden observarse en la Tabla 17.

$$Q = m \cdot R \cdot \int_{T_{amb}}^{T_n} (A + B \cdot T + C T^2) \cdot dT + m \cdot \Delta H_n \quad \text{Ecuación 6}$$

Siendo cada uno de los términos:

Q = Calor requerido para calentamiento y vaporización de la masa [kJ].

m = número de moles [mol].

R = Constante universal de los gases ideales; 0,008314 [kJ/mol.K].

T_n = Temperatura normal de ebullición [K].

T_{amb} = Temperatura ambiente; 298 [K]

T = Temperatura [K].

A, B y C = Constantes de cada compuesto en estado líquido.

ΔH_n = Calor latente de vaporización en el punto de ebullición normal [kJ/mol].

Tabla 17: Valores de consumo calórico comparativo entre métodos de deshidratación.

	<i>Q</i> [kJ]
Hexano_(l)	13,7
Agua extra_(l)⁽¹⁾	7,87
Agua extra_(l)⁽²⁾	2,78

⁽¹⁾ Contenido de agua adicional por utilizar método de deshidratación con CaO con respecto a método de hexano en base a 100 ml de muestra.

⁽²⁾ Contenido de agua adicional por utilizar método de deshidratación con Na₂SO₄ con respecto a método de hexano en base a 100 ml de muestra.

Al analizar los resultados de la Tabla 17 puede observarse que el gasto calórico para evaporar la masa de hexano es cinco veces superior al necesario para evaporar el agua extra que queda en el fusel con el método de Na₂SO₄ y aproximadamente el doble en el caso del método de CaO; lo que implica un gasto económico adicional en el proceso si se utilizara hexano. Además, se requerirían equipos de mayor capacidad volumétrica, que también conlleva a un aumento de los costos. Dados estos motivos, se descarta el método de deshidratación con hexano.

Con respecto a los dos métodos restantes (CaO y Na₂SO₄), es importante traer a colación otros factores que resultan relevantes a la hora de seleccionar el mejor método de deshidratación además de su eficacia de retención de agua, como lo son el tiempo, la cantidad de reactivo utilizada y la energía empleada en la agitación y filtración. Al utilizar Na₂SO₄ se debe agitar la mezcla durante un tiempo (60 minutos) que resulta tres veces superior al tiempo de agitación con CaO (20 minutos). La cantidad de sal requerida (40,7 g/100 ml fusel) es doce veces superior a la cantidad de óxido requerido (3,3 g/100 ml fusel) para un mismo volumen de fusel. El uso de la sal genera una pasta húmeda, formándose una única fase, lo que requiere mayor energía de agitación y dificulta la filtración posterior (favoreciendo la posibilidad de retener alcohol isoamílico junto a la sal). Con el óxido siempre se visualizan dos fases; una líquida y otra sólida que aumenta su volumen, requiriendo menor nivel de energía en la agitación, produciendo una filtración más limpia y, por ende, reduciendo los costos de la operación.

En el caso particular de este trabajo, el CaO es brindado por Porta Hnos. ya que es una materia prima que utilizan para la obtención de carbonato de calcio (CaCO₃) en uno de los procesos realizados en la planta. Además, la industria puede utilizar el subproducto, Ca(OH)₂, que se genera en esta deshidratación para el aumento de su producción de

CaCO₃. Por lo tanto, resulta conveniente el uso de este compuesto y no la adquisición de uno nuevo.

Analizando todos los factores mencionados, se concluye que a pesar de que el hexano y el sulfato de sodio extraigan mayor cantidad de agua, el método elegido es el que emplea óxido de calcio al implicar menor tiempo en la operación, menor cantidad de materia prima, menor energía para la agitación y filtración y al tener en la industria en cuestión, la materia prima ya disponible, pudiendo también aprovechar el subproducto generado.

5.3.2 Destilación

Luego de realizar la caracterización del fusel y su deshidratación, se recalculó la composición del mismo, obteniendo una corriente de alimentación para la destilación simple con una composición como se muestra en la Tabla 18. Puede observarse en esta tabla una disminución del contenido de agua, el cual en la caracterización inicial era del 14%, y lógicamente un aumento en el porcentaje del resto de los componentes, debido a la disminución de la misma.

Tabla 18: Composición de la alimentación para destilación simple.

Compuestos	Composición (%)
Agua	10,0
Etanol	35,74
Propanol	0,03
1-Butanol	0,08
Alcohol isoamílico	53,78
Ácido acético	0,37
Otros compuestos en menor proporción: Acetaldehído, Acetona, Acetato de etilo, Metanol, Diacetilo, 2-Butanol y Furfural.	

Tras efectuar la destilación simple y fraccionada de acuerdo a lo descrito en el desarrollo experimental, se obtienen tres fracciones que fueron analizadas mediante GC-MS con metodología SPME, ya que, como se explicó en el apartado de resultados y discusión, Sección 5.2: “Caracterización de fusel”, este método resulta más apropiado para la identificación de los compuestos presentes en el fusel. En la Figura 49 se esquematizan las composiciones de las fracciones obtenidas de acuerdo a los resultados de la cromatografía y, además, se agregaron los compuestos que no son identificados por el cromatograma,

pero sí se sabe, por la información de Porta Hnos., que están presentes. Estos compuestos se ubican de acuerdo a sus puntos de ebullición y a los rangos de temperaturas de cada fracción.

En el mismo esquema (Figura 49) se expresa el rendimiento de cada destilación con respecto al alcohol isoamílico, calculado en base a las áreas obtenidas en los cromatogramas, que se observan en la Tabla 19.

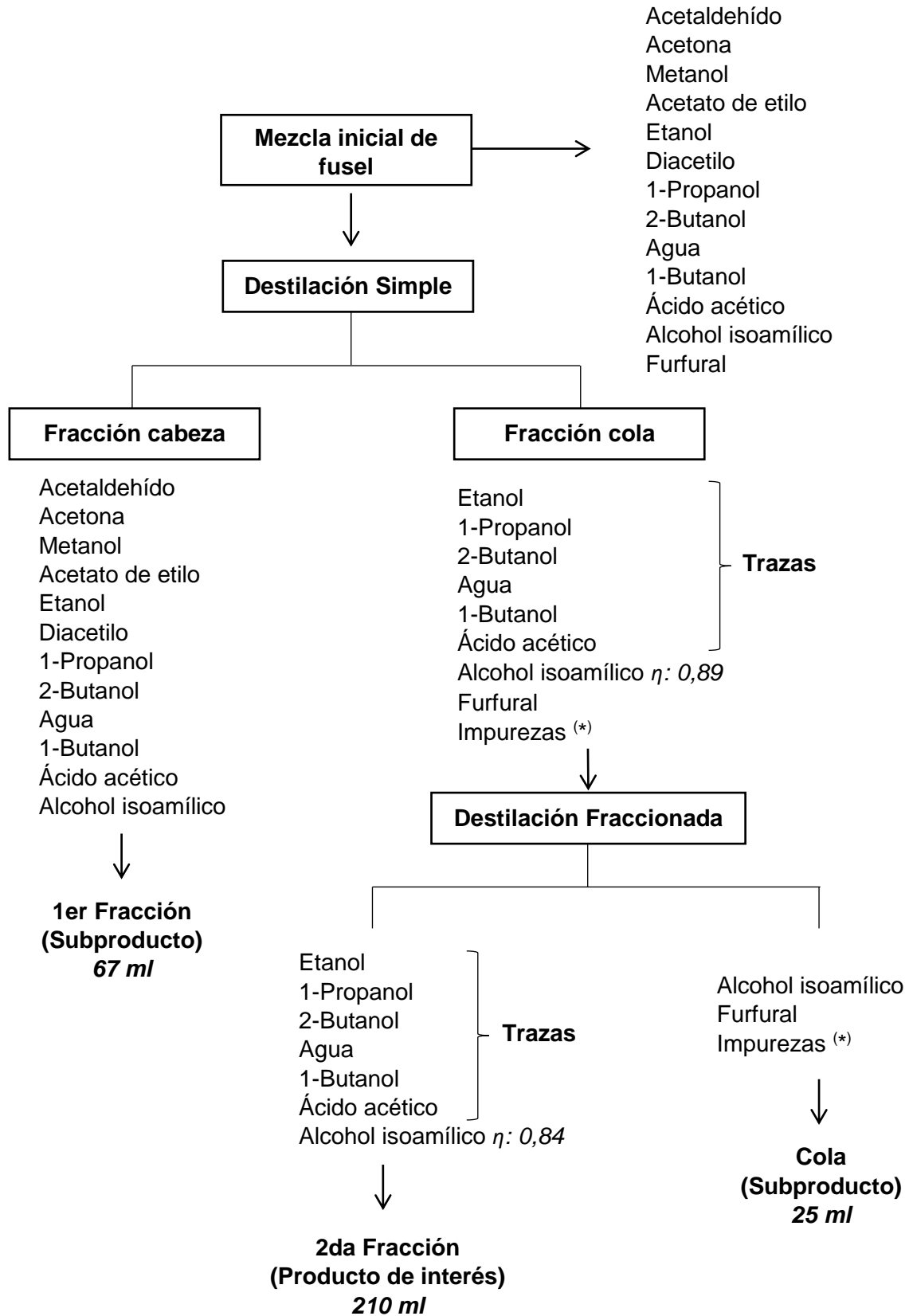


Figura 49: Esquema de las fracciones obtenidas en la destilación simple y fraccionada.

(*) Observaciones: en la cromatografía efectuada se encontraron compuestos con tiempos de retención superiores al del alcohol isoamílico, similares a tiempos de ésteres. Se cree que los mismos se formaron debido a la presencia de ácido acético y temperatura

durante la destilación.

Los resultados obtenidos de las cromatografías gaseosas se muestran en la Tabla 19, en la misma se detallan los compuestos identificados, el área y el porcentaje relativo en base seca correspondiente. Como se mencionó en esta sección, el método empleado no detecta todos los componentes mencionados en la Figura 48 (cuyo motivo se explicó en la Sección 5.2: "Caracterización de fusel"), por ello los resultados mostrados en la Tabla 19 no incluyen la totalidad de los compuestos.

La cromatografía gaseosa (método SPME) efectuada detecta los mismos componentes identificados inicialmente en la etapa de caracterización de fusel bajo igual técnica, a excepción del ácido acético. Su ausencia se atribuye a la formación de ésteres durante la destilación, los cuales se detectaron como impurezas en las fracciones de cola.

Tabla 19: Resultados GC-MS destilaciones.

Fracción	Compuestos	Área	% Relativo en base seca
1° fracción (destilación simple)	Etanol	82.881,34	9,06
	Propanol	87.133,1	9,52
	1-Butanol	1.973,27	0,22
	Alcohol isoamílico	743.283,41	81,21
2° fracción (destilación fraccionada)	Etanol	2.360,38	0,05
	Propanol	93.427,19	1,83
	1-Butanol	8.563,32	0,17
	Alcohol isoamílico	5.005.231,75	97,96
Residuo (destilación fraccionada)	Alcohol isoamílico	967.916,69	97,59
	Ésteres	23.860,63	2,41

Es válido aclarar que no se expresan los resultados en ppm ya que no se cuenta con la curva de calibración para este equipo (no es trasladable la curva realizada en el GC-FID). No obstante, se muestra el área, siendo esta proporcional a la concentración de cada compuesto.

Puede asociarse el porcentaje relativo a la pureza de los componentes en las fracciones (cuarta columna de Tabla 19). No obstante, con respecto a la primera fracción y al residuo, no resulta representativa debido a que faltan numerosos compuestos por contabilizar. Tal es así que, al comparar las áreas de alcohol isoamílico entre las tres fracciones (tercera columna de Tabla 19), resulta el área de la segunda fracción cinco veces superior con respecto al residuo y siete veces superior con respecto a la primera fracción, es

decir, cinco y siete veces más concentrado aproximadamente.

Con respecto a la pureza de la segunda fracción, sí se considera representativa ya que se identificaron la mayoría de los compuestos que se esperaban obtener en dicha fracción.

Si bien se planificó realizar una destilación simple y luego una fraccionada con el fin de separar los alcoholes con puntos de ebullición cercanos al del alcohol isoamílico, en la práctica resultó que en la destilación fraccionada no varió el punto de ebullición por lo que se obtuvo una única fracción. Se atribuye que el motivo de esto haya sido que en la destilación simple la temperatura se disparó hasta 132°C, evaporándose la mayor parte de los alcoholes con puntos de ebullición menores y también un porcentaje de alcohol isoamílico.

De todos modos, se realizó la destilación fraccionada con el fin de separar las trazas de componentes con menor punto de ebullición que quedaron aún presentes. De esta manera, se esperaba que la temperatura al comienzo de la destilación sea menor a 132°C y así recolectar una primera fracción, para luego recolectar la segunda fracción a partir de dicha temperatura, hecho que no ocurrió ya que se mantuvo constante a 135°C desde el comienzo.

Es importante mencionar que se destiló una mezcla multicomponentes, lo que conlleva a equilibrios entre fases multicomponentes complejos y presencia de fuerzas intermoleculares que se encuentran variando continuamente, modificando las características de los compuestos puros e imposibilitando la obtención de isoamílico al 100% con esta técnica.

Para finalizar el análisis de la etapa de destilación, el alcohol isoamílico (componente de interés) se obtiene mayoritariamente en la segunda fracción con una pureza del 98% en un volumen de 210 ml. El rendimiento global de la etapa de destilación es de 0,75; siendo 0,89 el de la destilación simple y 0,84 el de la fraccionada.

A modo comparativo, se muestra en la siguiente tabla la concentración de alcohol isoamílico al transitar cada etapa, observando así el enriquecimiento del mismo (Tabla 20).

Tabla 20: Enriquecimiento del alcohol isoamílico.

Etapa	Pureza (%)
Caracterización	51,39
Deshidratación	53,78
Destilación	97,96

5.3.3 Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico de fusel

Efectuada la destilación simple y fraccionada del fusel, se obtuvo una fracción rica en alcohol isoamílico, la cual se utilizó como alimentación para la reacción de esterificación con ácido acético al 80% y a temperatura de 130°C, condiciones determinadas en el apartado de resultados y discusión, Sección 5.1: "Reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico comercial".

Luego de la reacción y purificación se realizó un análisis cromatográfico GC-FID del producto final obtenido, mediante método de patrón interno, con el propósito de evaluar la producción de acetato de isoamilo a partir de fusel, su pureza y rendimiento. Además, se realizó una cromatografía GC-MS para identificar posibles compuestos que pudieron formarse debido a la presencia de impurezas en la alimentación.

Los resultados de las cromatografías se resumen en la Tabla 21.

Tabla 21: Resultado de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico obtenido de fusel (dilución 1/50).

Compuesto	Concentración (mg/ml)	Moles totales	Concentración (% en volumen)
Acetato de isoamilo	13,7	0,37	79,31
Alcohol isoamílico	2,55	0,10	15,74
Ácido acético	0,08	0,01	0,82
Otros compuestos presentes: acetato de etilo, acetato de n-propilo, 3-metil butano, 2-metil butanol, acetato de butilo, acetato de isobutilo, 2-metil, butil acetato, acetato de pentilo.			

Como puede observarse en los resultados mostrados en la Tabla 21, la concentración de ácido acético (cuarta fila) es muy cercana a cero, al igual que en las reacciones de la primera etapa de experimentación con alcohol isoamílico comercial. Por lo que, nuevamente, se concluye que la purificación es altamente efectiva con respecto a este reactivo, el cual se encontraba en exceso. Por el contrario, todo el volumen de alcohol isoamílico que quedó sin reaccionar (tercera fila) sigue presente en la mezcla purificada, evidenciando, al igual que antes, la ineficacia del proceso de purificación con respecto a este alcohol, afectando negativamente la pureza del acetato de isoamilo y denotando una reacción incompleta.

En adición, con el objetivo de evaluar si existieron pérdidas tanto del alcohol isoamílico como del acetato de isoamilo durante la purificación, se compararon los moles totales obtenidos de estos dos compuestos (0,47 moles) (tercera columna de Tabla 21) con

respecto a los moles iniciales alimentados de alcohol isoamílico (0,56 moles). Existe una diferencia de 0.09 moles faltantes en el producto final obtenido. Este hecho puede atribuirse a la pérdida de una porción tanto del alcohol o del acetato durante los lavados, o a que el alcohol puede haber reaccionado para dar origen a otros compuestos.

En la Tabla 21, además, se observan los porcentajes en volumen de los componentes de la mezcla final (cuarta columna), evidenciando la elevada pureza obtenida del acetato de isoamilo: 79,31%. Este resultado es acorde a lo esperado ya que, para las mismas condiciones de reacción, cuando se ensayó con alcohol isoamílico comercial se obtuvo una pureza de 73,62% en un volumen mayor de producto final. En esta instancia, el volumen final obtenido fue menor, favoreciendo la pureza del acetato de isoamilo al eliminar mayor cantidad de otros compuestos durante los lavados.

Con respecto a la sumatoria de las concentraciones, no se obtiene el 100% considerando solamente acetato de isoamilo, alcohol isoamílico y ácido acético. El 4,15% faltante se atribuye a la presencia de otros compuestos derivados de la alimentación, los cuales no han sido cuantificados en el cromatograma GC-FID, pero sí identificados en GC-MS.

El rendimiento total (de reacción y purificación) fue de 0,66 (calculado a partir de los 0,56 moles de alcohol isoamílico alimentados). Comparando con el rendimiento obtenido cuando se ensayó con alcohol isoamílico comercial (0,67) bajo las mismas condiciones, este fue casi idéntico. Por lo tanto, el hecho de que en la alimentación estén presentes impurezas del fusel, no afecta a la reacción de esterificación deseada.

En el ANEXO V se encuentran los cálculos realizados para la obtención de los valores de pureza y rendimiento.

En adición a los resultados cromatográficos, es de destacar el elevado aroma a banana presente en el producto final. Además, no se percibió olor a ácido ni ningún otro compuesto que puedan afectar la calidad del mismo.

6. CONCLUSIÓN

Felizmente, la obtención de acetato de isoamilo fue satisfactoria. Se pudo comprobar la existencia del acetato de isoamilo por el intenso aroma a banana que se percibió y por los resultados cromatográficos obtenidos, alcanzando el producto final una pureza del 79,31% con un rendimiento global del proceso (destilación, reacción y purificación) de 0,53. Estos

valores resultan alentadores para profundizar en la investigación y puesta en práctica del proyecto.

El presente trabajo permitió comprobar que existe factibilidad técnica para llevar a cabo el proceso de obtención de acetato de isoamilo a partir del fusel de Porta. Hnos., restando como trabajos futuros el escalamiento de las operaciones a nivel industrial y el estudio de la viabilidad económica del mismo. De ser factible esta última, sería muy provechoso para la industria efectuar este proceso, brindando valor agregado a lo que es hoy su efluente (el acetato tiene un precio de venta de U\$D 179 y el alcohol de U\$D 16,5 por litro).

En cuanto a la realización del proyecto integrador, parecía simple en los inicios (cuando nos planteamos los objetivos), pero terminó implicando varios meses más de lo esperado, ya que durante su ejecución nos encontramos con numerosas dificultades prácticas que no habían sido previstas. En diversas ocasiones se sufrió la falta o inexistencia de material de laboratorio, equipos y reactivos requeridos como así también la obtención de resultados incoherentes de acuerdo a la teoría, conllevando a buscar técnicas más apropiadas. Esto da una idea de la complejidad que acarrea realizar el escalado a planta piloto y luego a nivel industrial.

Si bien la factibilidad de obtención de acetato de isoamilo ha sido demostrada, este proyecto abre las puertas para continuar con un análisis más exhaustivo sobre la optimización de cada una de las operaciones realizadas, ya que las mismas se efectuaron bajo parámetros definidos por los trabajos de investigación citados en este documento, pero no se han determinado cuáles son los parámetros óptimos que se ajustan al aceite de fusel de Porta Hnos. A continuación, profundizaremos sobre cada una de las etapas.

Sobre la caracterización del fusel

Al comenzar con el análisis bibliográfico nos encontramos con composiciones de fusel muy diversas, las mismas no solo variaban en cantidades sino también en los compuestos presentes, encontrando como punto en común entre ellas al alcohol isoamílico como compuesto mayoritario. Estamos convencidas que resulta clave para trabajar con esta mezcla tener en claro, en primera instancia, su composición ya que todas las operaciones unitarias a continuación dependen de la misma.

Por parte de la empresa proveedora del fusel no contamos con una información certera, sino por el contrario, solo se nos comunicó que la composición varía de lote a lote y la desconocen por no presentar columna cromatográfica específica para esta determinación. Por tal motivo, creemos necesario que la industria conozca y estandarice la composición de su efluente para su posterior tratamiento.

En cuanto al método de caracterización empleado, resultó complejo encontrar el apropiado debido a la complejidad de la mezcla, existiendo numerosos compuestos con características y comportamientos diferentes. En principio, al realizar la GC-MS de la muestra diluida en hexanos se obtuvieron resultados totalmente fuera de lo esperado al solaparse los compuestos derivados de este diluyente con los de interés. Debido a esto, optamos por utilizar una técnica que prescinde de solvente (SPME). La misma, si bien dio resultados coherentes, no identificó la totalidad de los compuestos presentes en menores trazas. Por tales motivos, debimos agrupar la información recopilada de Porta Hnos y de la técnica SPME logrando la caracterización final del fusel, la cual, por tales motivos, no resultó completamente exacta.

Finalmente, la composición propuesta coincide con la bibliografía al encontrarse en mayor concentración el alcohol isoamílico. Además, al analizar el diagrama ternario alcohol isoamílico - agua - etanol (Figura 3, en marco teórico, Sección 2.1: “Producción de bioetanol”), se observa que el resultado se corresponde con las proporciones de estos tres compuestos de acuerdo con el equilibrio ternario monofásico.

Sobre la deshidratación del fusel

La realización de esta etapa resultó sencilla ya que contamos con disponibilidad de todos los reactivos, el CaO fue proveído por Porta Hnos., el hexano y el Na₂SO₄ están al alcance en la planta piloto de la Facultad. En cuanto al equipamiento requerido y la técnica realizada, no resultaron complejos por lo que no se tuvieron mayores inconvenientes.

Se logró disminuir el contenido inicial de humedad (de 14% a 10% en volumen). No obstante, esta disminución no alcanzó los niveles esperados, es por ello que resulta importante evaluar en el futuro la destilación sin deshidratación previa, existiendo la posibilidad de eliminar esta operación y simplificar el proceso global. Pese a esta simplificación, se obtendría menor alcohol durante la destilación debido a la formación del azeótropo con agua a los 95°C; debiéndose entonces evaluar la relación costo-beneficio. En adición, existen otros métodos de deshidratación prometedores que deberían ser evaluados, como lo es la pervaporación. En esta etapa fue un factor clave para la elección del agente deshidratante la industria proveedora del fusel, siendo el método elegido (CaO) ventajoso para la misma, de acuerdo a otros aspectos que resultaron cruciales además de la disminución de agua: tiempo de operación, cantidad de reactivo empleada, energía de agitación, dificultad de filtración, entre otros.

Sobre la destilación del fusel

Podemos afirmar que esta etapa del proceso fue la mas dificultosa debido a la mayor complejidad del equipamiento. El principal problema se presentó con la hermeticidad del

sistema, ya que la presurización en su interior forzaba las juntas y el caudal de agua para refrigeración no fue suficiente para contrarrestar este inconveniente. El problema de hermeticidad conllevó a la presencia de los compuestos volátiles del fusel en el ambiente de trabajo (los cuales presentan olor desagradable y asfixiante), dificultando el correcto control de la operación ya que las instalaciones de la planta piloto de la Facultad no nos permitieron realizar este proceso bajo campana.

Pese a los inconvenientes, se logró alcanzar la temperatura deseada y separar diferentes fracciones. Aunque no se tuvo una separación total del alcohol isoamílico del resto de los compuestos, se logró obtener una elevada pureza de este alcohol. Se partió de una mezcla con 54% del mismo y se obtuvo al final un 98%, con un rendimiento de 0,75. El rendimiento pudo haber sido afectado por los elementos empleados por lo que se propone evaluar la utilización de equipamiento más apropiado. Además, para elevar la eficiencia de la operación, debería realizarse un estudio detallado sobre el tamaño y empaque óptimos de la columna para el sistema de destilación batch, tarea que excede a los objetivos de este proyecto integrador. Es por este motivo que se utilizó el material disponible en las instalaciones.

Sobre la reacción de esterificación y purificación

Al transitar esta instancia, tanto al comienzo del proyecto integrador partiendo de reactivos puros como al final partiendo del alcohol isoamílico recuperado del fusel, la sensación de satisfacción fue motivadora debido al intenso olor a banana percibido. Es en esta etapa donde se le brinda el mayor valor agregado al efluente de la industria, lo cual es meritorio y de destacar por su considerable diferencia en los precios de venta y por la utilización del producto obtenido, valioso para la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética.

Al realizar la reacción de esterificación, esta resultó sencilla al ser a presión atmosférica y al no presentar mayores requerimientos que el control adecuado de la temperatura. En cuanto a los valores obtenidos, los rendimientos se encontraron dentro de lo esperado. Se observó una disminución de los mismos cuando el ácido acético utilizado contenía un porcentaje de agua en su composición, observación lógica de acuerdo al principio de Le Châtelier. Es por ello que se propone la evaluación de la reacción con la utilización de una trampa de agua (trampa Dean Stark), operación que desplazará el equilibrio de la reacción hacia los productos, aumentando el rendimiento.

En el caso de la purificación, esta fue altamente efectiva con respecto al agua, ácido acético y otras posibles impurezas, pero no en cuanto al alcohol isoamílico. De todos modos, el valor de pureza final obtenido fue alentador (79,31%) y al ser el alcohol isoamílico

el reactivo limitante, una vez que se optimice la reacción y se alcancen altos valores de rendimiento, el problema desaparecerá.

En adición, cada etapa del proceso de purificación (lavados sucesivos con agua, bicarbonato de sodio, cloruro de sodio y secado con sulfato de sodio) no fue analizada en sí misma, por ello creemos que resulta conveniente el estudio de cada una de ellas, existiendo la posibilidad de su optimización (disminución de volúmenes utilizados o de lavados realizados, por ejemplo). Además, pueden reutilizarse residuos de lavados como, por ejemplo, los residuos de lavados con agua destilada utilizarlos como primer lavado para un próximo proceso de purificación (nuevo lote de reacción a purificar, recordando que el proceso es batch). Finalmente, es de importancia analizar también otras etapas de purificación necesarias o etapas de recuperación del acetato, como lavar el sulfato de sodio con cloruro de metileno para recuperar el acetato de isoamilo que puede quedar absorbido en el sólido.

7. PROYECCIONES FUTURAS

Tras haber realizado un primer estudio de la factibilidad técnica de obtención de acetato de isoamilo a partir del fusel de Porta Hnos. mediante proceso batch, con un resultado exitoso, creemos que los próximos estudios deben enfocarse en la optimización y escalamiento de cada una de las operaciones unitarias que se realizan con el fin de obtener valores superiores de pureza y rendimiento global.

En cuanto a la etapa de destilación, deberían realizarse los estudios pertinentes para identificar las temperaturas y tiempos necesarios de las operaciones, así como también el diseño de la columna de fraccionamiento para un determinado volumen de mezcla inicial. Para ello será fundamental el estudio del equilibrio termodinámico del sistema multicomponente y la simulación de su comportamiento durante la destilación.

Con respecto a la reacción de esterificación, es necesario estudiar la cinética y termodinámica de reacción, con el fin de conocer el tiempo de reacción requerido, la temperatura de reacción óptima, estimar los caudales de producción y finalmente diseñar el reactor para una conversión deseada.

Por otro lado, existen otras alternativas de operaciones que reemplazan las estudiadas y consideramos relevantes, pudiendo mejorar el proceso descrito aumentando su eficiencia o disminuyendo los costos del mismo. A continuación, mencionaremos cada una de ellas.

En primer lugar, proponemos analizar otro método de catálisis de la reacción, como el enzimático. Este método, en principio, implica realizar la reacción a menores temperaturas, por ende, menor gasto energético. No obstante, existen otros factores a analizar, ya sea: costo de la enzima versus costo del ácido sulfúrico, vida útil de la misma, posibilidad de inmovilización de la enzima y eliminación de etapas de purificación, rendimiento de la reacción, etc.

En segundo lugar, puede evaluarse la obtención de acetato de isoamilo a partir de una reacción de transesterificación con un éster como por ejemplo acetato de etilo, en lugar de la reacción de esterificación propuesta, con el objetivo de comparar ambos métodos en cuanto a condiciones de reacción, rendimiento, pureza, entre otros, y de esta manera seleccionar el más apropiado.

En tercer lugar, planteamos estudiar la factibilidad de realizar la reacción de esterificación para obtención del acetato de isoamilo partiendo del fusel deshidratado y luego la destilación de los productos formados, es decir, intercambiar el orden de destilación y reacción planteados en este proyecto. Realizando un análisis prematuro, los beneficios de alterar el orden son: formación de otros ésteres, principalmente acetato de etilo, los cuales también presentan valor comercial; el delta de puntos de ebullición de los ésteres de etanol e isoamílico es mayor en relación al de los alcoholes; gran parte del agua se elimina purificando luego de la reacción, inclusive la deshidratación podría plantearse posterior a la misma, si se considera algún mecanismo de eliminación del agua durante la reacción para no comprometer su rendimiento. La desventaja de este cambio es que cualquier resto de ácido o base en medio acuoso compromete la estabilidad de los ésteres durante la destilación, produciéndose la hidrólisis al ácido y alcohol correspondiente. Proponemos comparar en qué punto del proceso es menos costosa y/o más efectiva la reacción y destilación.

Por último, puede encontrarse en la literatura propuestas alternativas para este tipo de procesos que incluyen la destilación extractiva o la destilación reactiva y combinaciones de reactor y columna acoplados o procesos híbridos. Se propone evaluar también la factibilidad de estas alternativas.

8. ANEXOS

8.1 ANEXO I: Resultados reacción de esterificación con alcohol isoamílico comercial.

A continuación, se muestran los cromatogramas (GC-MS) para la determinación de los tiempos de retención de los compuestos de interés: ácido acético, acetato de isoamilo y alcohol isoamílico (Figura 50) y su tabla correspondiente (Tabla 22).

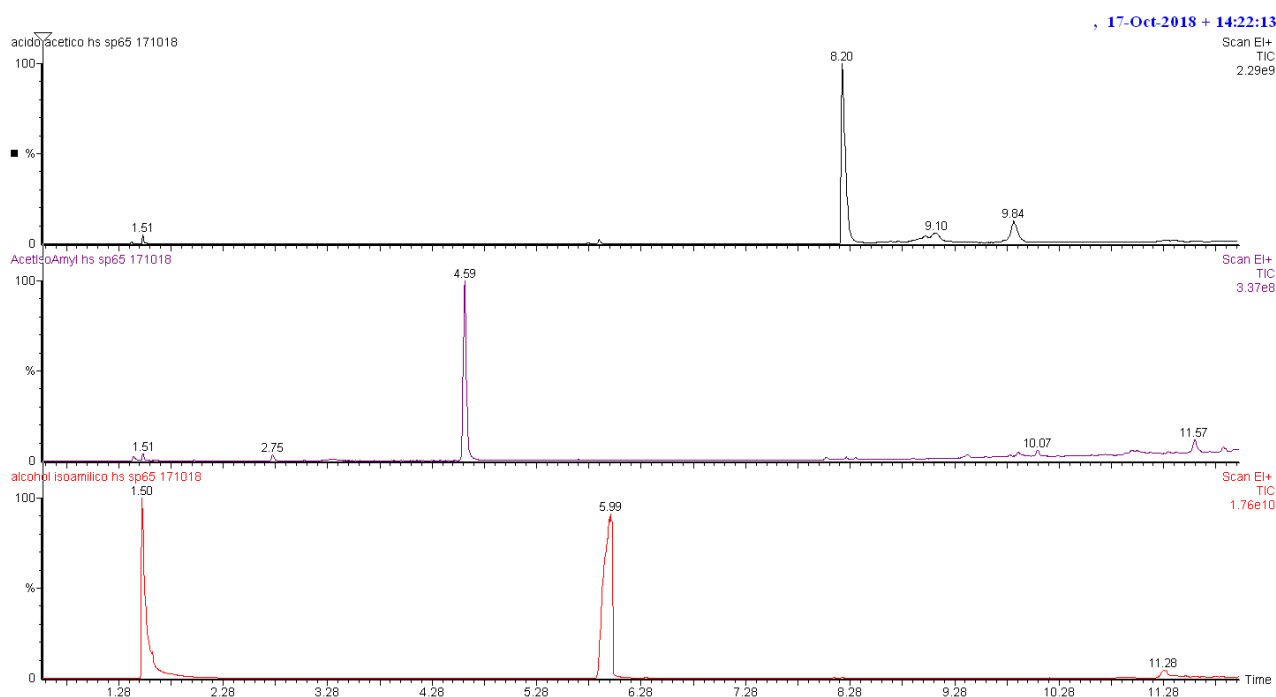


Figura 50: Cromatogramas para determinación de tiempos de retención: ácido acético (1), acetato de isoamilo (2) y alcohol isoamílico (3).

Tabla 22: Tiempos de retención de compuestos presentes en productos de reacción.

Tiempo de retención	Compuesto
8,20	Ácido acético
5,99	Acetato de isoamilo
4,59	Alcohol isoamílico

Seguidamente, se muestran los análisis cuantitativos con GC-FID: cromatogramas (Figura 51 a 56) y tablas resumen de los resultados (Tabla 23 a 26).

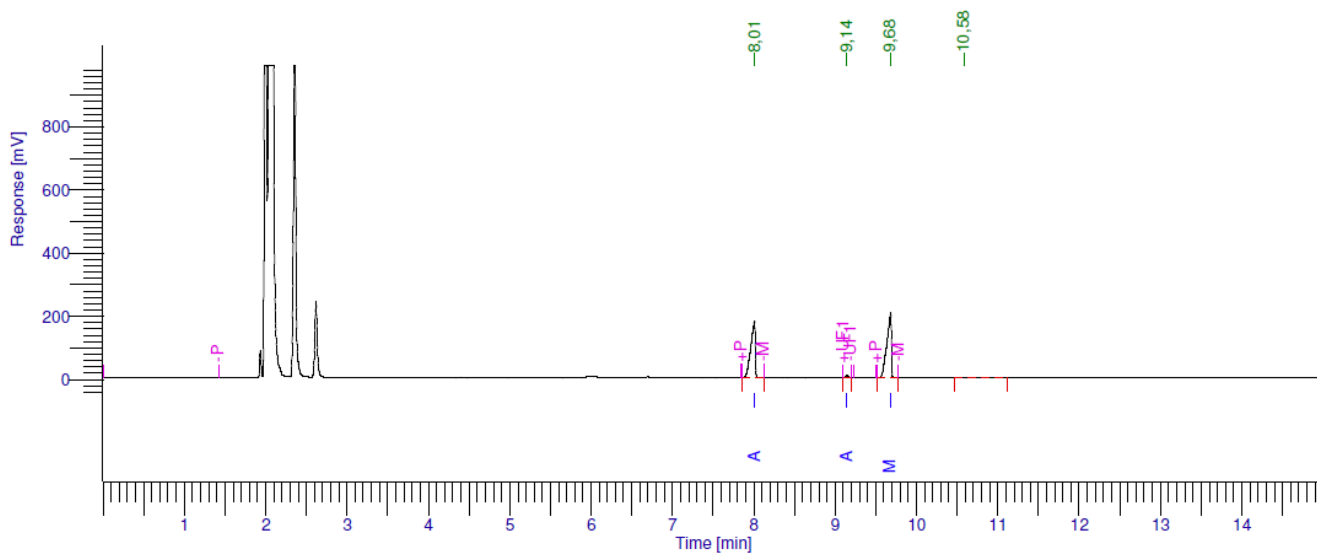


Figura 51: Cromatograma productos de reacción con acético al 80% y temperatura 130°C.

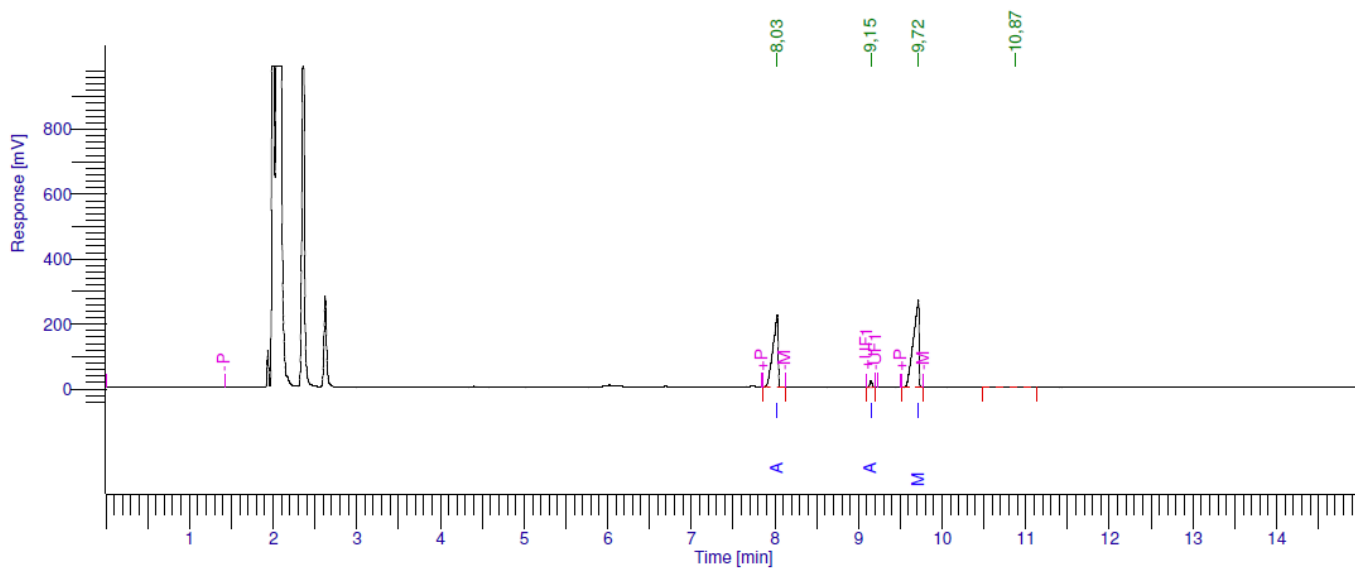


Figura 52: Cromatograma productos de reacción con acético al 80% y temperatura 115°C.

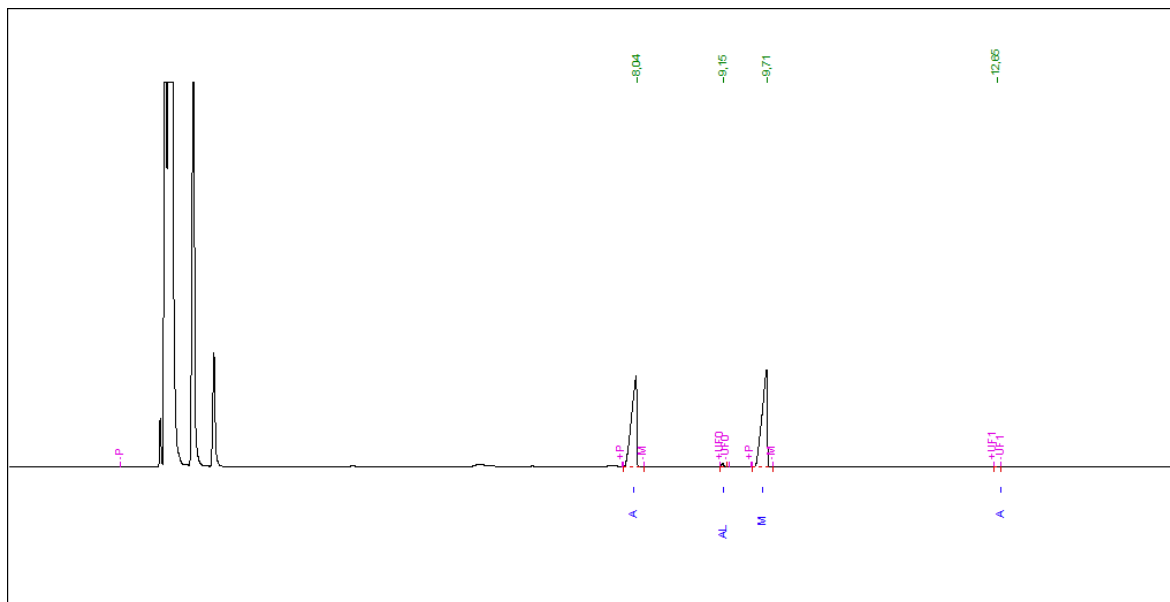


Figura 53: Cromatograma productos de reacción con acético al 80% y temperatura 100°C.

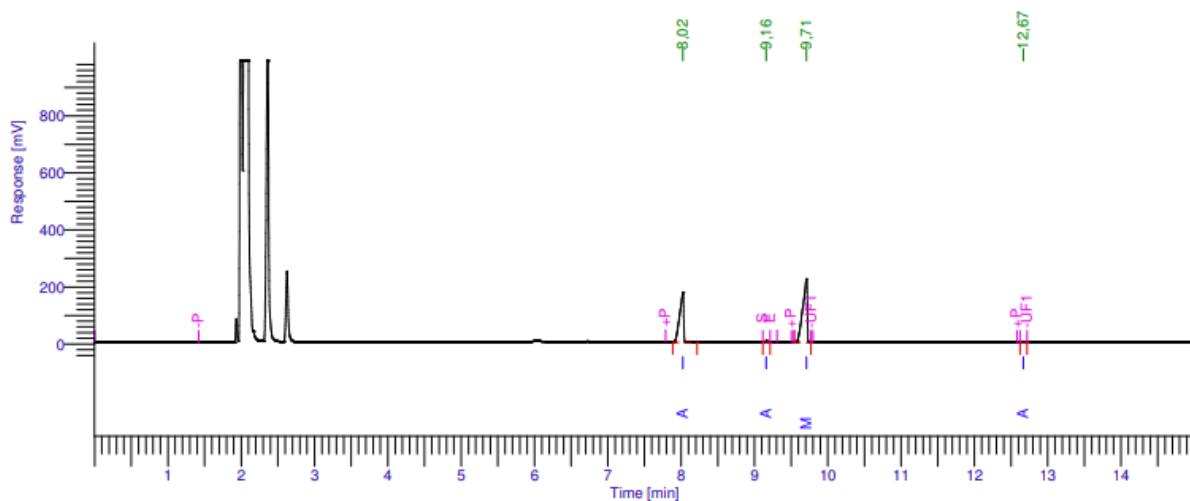


Figura 54: Cromatograma productos de reacción con acético glacial y temperatura 130°C.

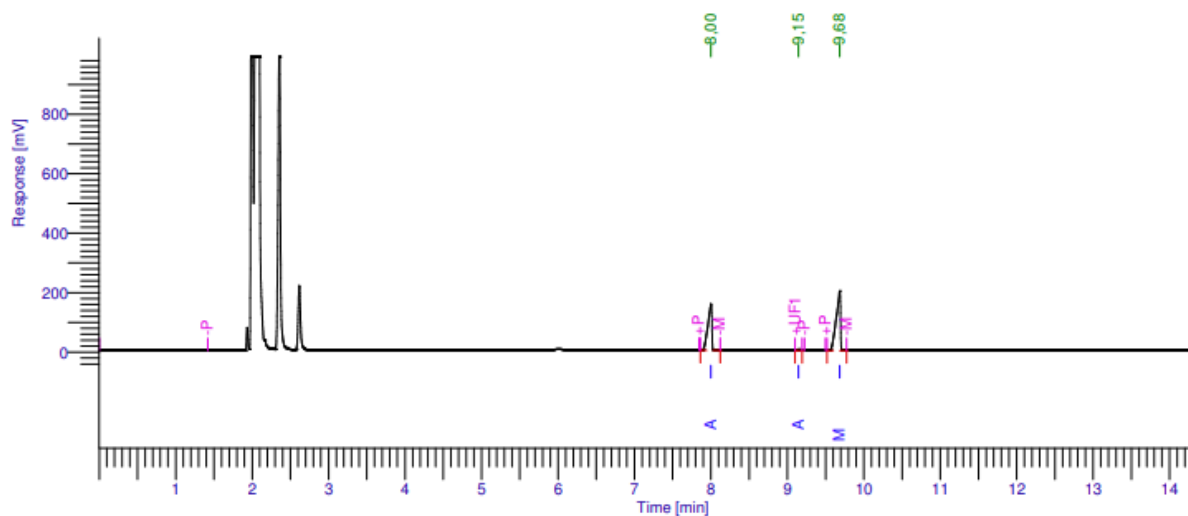


Figura 55: Cromatograma productos de reacción con acético glacial y temperatura 115°C.

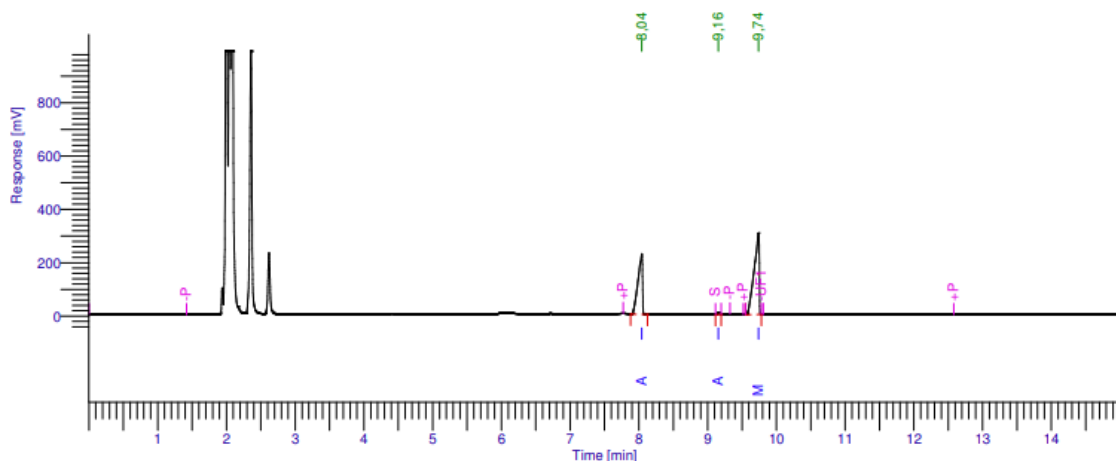


Figura 56: Cromatograma productos de reacción con acético glacial y temperatura 100°C.

Tabla 23: Resultados reacción con acético al 80%, expresados en ppm (dilución 1/50).

Tiempo retención	Identidad	Concentración (100°C)	Concentración (115°C)	Concentración (130°C)
8	Acetato de isoamilo	14164,7	13959,2	14723,3
9,2	Alcohol isoamílico	5888,3	5772,9	4838,5
9,65	Metacrilato de butilo	17450,0	17450,0	17450,0
12,7	Ácido acético	0,0	0,0	4,8

Tabla 24: Resultados reacción con acético al 80%, expresados en % (pureza).

Tiempo retención	Identidad	Concentración (100°C)	Concentración (115°C)	Concentración (130°C)
8	Acetato de isoamilo	70,82	69,80	73,62
9,2	Alcohol isoamílico	29,18	30,2	26,35
12,7	Ácido acético	-	-	0,03

Tabla 25: Resultados reacción con acético glacial, expresados en ppm (dilución 1/50).

Tiempo retención	Identidad	Concentración (100°C)	Concentración (115°C)	Concentración (130°C)
8	Acetato de isoamilo	15284,5	14718,5	14322,7
9,2	Alcohol isoamílico	4697,2	2983,2	3626,0
9,65	Metacrilato de butilo	17450,0	17450,0	17450,0
12,7	Ácido acético	0,0	0,0	4,7

Tabla 26: Resultados reacción con acético glacial, expresados en % (pureza).

Tiempo retención	Identidad	Concentración (100°C)	Concentración (115°C)	Concentración (130°C)
8	Acetato de isoamilo	76,42	71,09	71,61
9,2	Alcohol isoamílico	23,58	28,91	28,36
12,7	Ácido acético	-	-	0,03

Aclaración: los tiempos de retención de los compuestos difieren de un equipo a otro ya que cambió la rampa de temperatura (de 16°C/min para GC-MS a 10°C/min para GC-FID) para una mejor separación de los picos.

Por último, se muestran los cálculos efectuados para expresar la pureza y rendimiento porcentual de las reacciones (Tabla 27). Para el cálculo del rendimiento se realizó el cociente entre el real y el teórico, siendo el real la cantidad de moles máximos que podrían obtenerse a partir del reactivo limitante (alcohol isoamílico).

Tabla 27: Cálculos realizados para cálculos de pureza y rendimiento de reacciones.

Reacción	DATOS		CÁLCULOS				
	ml obtenidos	PPM	gr acetato	ml acetato	moles acetato	PUREZA (%)	RENDIMIENTO (%)
Ac. glacial T:100°C	73	15284,5	48,54	55,79	0,37	76,42	67,78
Ac. glacial T:115°C	85	14218,5	52,57	60,43	0,40	71,09	73,42
Ac. glacial T:130°C	83,6	14322,7	52,09	59,87	0,40	71,61	72,74
Ac. 80% T: 100°C	68,7	14164,7	42,33	48,66	0,33	70,82	59,11
Ac. 80% T: 115°C	77,2	13959,2	46,88	53,88	0,36	69,80	65,46
Ac. 80% T: 130°C	75,4	14723,3	48,29	55,51	0,37	73,62	67,44
	ρ acetato: 0,87 g/ml						
	PM acetato: 130,2 g/mol						
	Moles inic. isoam.: 0,55						

8.2 ANEXO II: Resultados caracterización de fusel.

A continuación, se muestra el cromatograma del fusel obtenido mediante el método de dilución en hexanos e inyección en el equipo GC-MS (Figura 57), seguido de la identificación de cada compuesto. Luego, en la Tabla 28, se resumen los compuestos identificados, su tiempo de retención y el porcentaje relativo de cada uno en base seca.

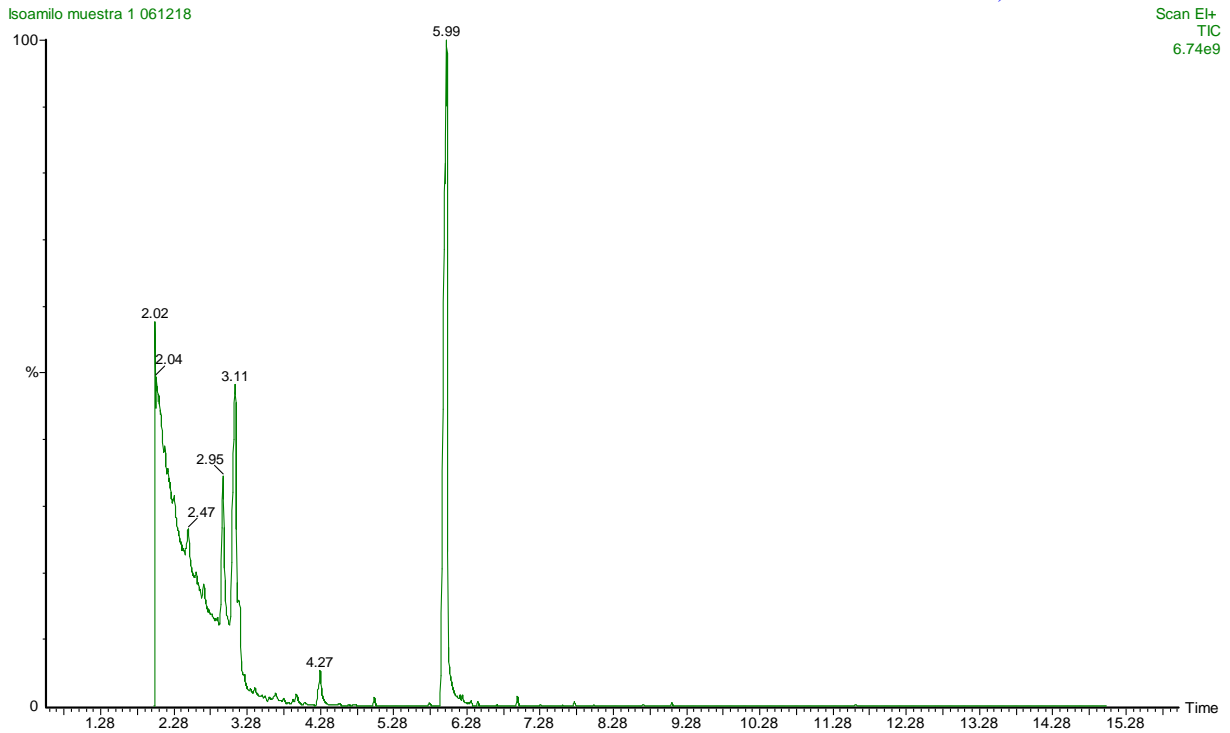


Figura 57: Cromatograma del fusel - Método de dilución e inyección.

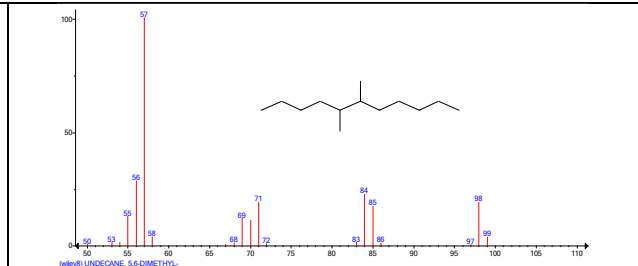
2.47

Name: UNDECANE, 5,6-DIMETHYL-

Formula: C₁₃H₂₈

MW: 184 CAS#: 17615-91-7 ID#: 68076 DB: wiley8

Synonyms: 5,6-DIMETHYLUNDECANE



2.68

Name: Cyclopentane, (2-methylpropyl)-

Formula: C₉H₁₈

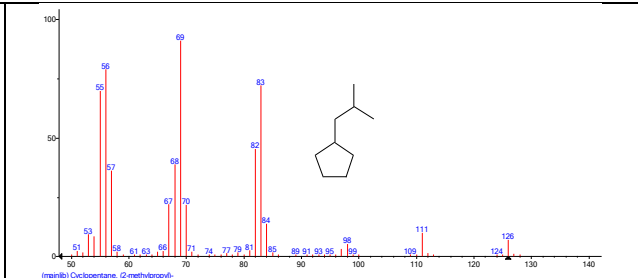
MW: 126 CAS#: 3788-32-7 NIST#: 2470

ID#: 3143 DB: mainlib

Synonyms:

1. Cyclopentane, isobutyl-

2. Isobutylcyclopentane



2.94

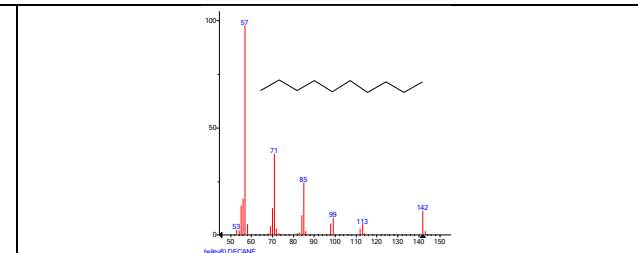
Name: DECANE

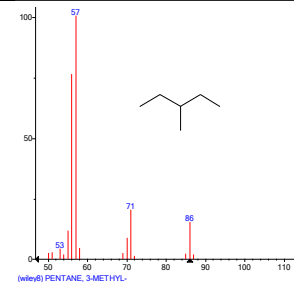
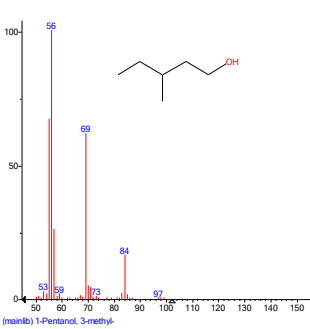
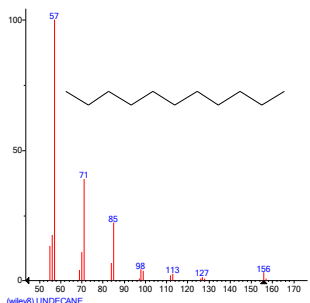
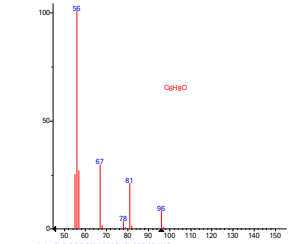
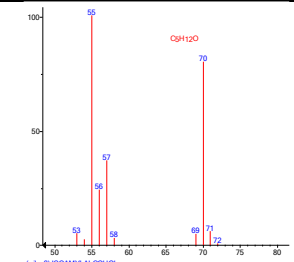
Formula: C₁₀H₂₂

MW: 142 CAS#: 124-18-5 ID#: 28214 DB:

wiley8

Synonyms: DECAN



<p>3.11 <u>Name:</u> PENTANE, 3-METHYL- <u>Formula:</u> C₆H₁₄ <u>MW:</u> 86 <u>CAS#:</u> 96-14-0 <u>ID#:</u> 3258 <u>DB:</u> wiley8 <u>Synonyms:</u> 1.3-METHYLPENTANE</p>	 <p>(wiley8) PENTANE, 3-METHYL-</p>
<p>3.16 <u>Name:</u> 1-Pentanol, 3-methyl- <u>Formula:</u> C₆H₁₄O <u>MW:</u> 102 <u>CAS#:</u> 589-35-5 <u>NIST#:</u> 231373 <u>ID#:</u> 20180 <u>Synonyms:</u> 1.3-Ethyl-1-butanol 2.2-Ethyl-4-butanol</p>	 <p>(mainlib) 1-Pentanol, 3-methyl-</p>
<p>4.27 <u>Name:</u> UNDECANE <u>Formula:</u> C₁₁H₂₄ <u>MW:</u> 156 <u>CAS#:</u> 1120-21-4 <u>ID#:</u> 40895 <u>DB:</u> wiley8 <u>Synonyms:</u> .A13-21126</p>	 <p>(wiley8) UNDECANE</p>
<p>5.01 <u>Name:</u> 1-(2-PROPYNYL)CYCLOPROPANOL <u>Formula:</u> C₆H₈O <u>MW:</u> 96 <u>CAS#:</u> 74592-28-2 <u>ID#:</u> 4733 <u>DB:</u> wiley8 <u>Synonyms:</u> no synonyms.</p>	 <p>(wiley8) 1-(2-PROPYNYL)CYCLOPROPANOL</p>
<p>6.00 <u>Name:</u> ISOAMYLALCOHOL <u>Formula:</u> C₅H₁₂O <u>MW:</u> 88 <u>ID#:</u> 3806 <u>DB:</u> wiley8 <u>Synonyms:</u> no synonyms.</p>	 <p>(wiley8) ISOAMYLALCOHOL</p>

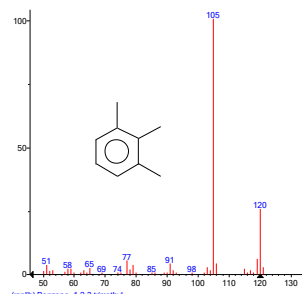
<p>6.97</p> <p><u>Name:</u> Benzene, 1,2,3-trimethyl- <u>Formula:</u> C₉H₁₂ <u>MW:</u> 120 <u>CAS#:</u> 526-73-8 <u>NIST#:</u> 249669 <u>Synonyms:</u> 1.Hemimellitene 2.1,2,3-Trimethylbenzene</p>	
---	--

Tabla 28: Compuestos identificados en el fusel (método dilución e inyección), sus tiempos de retención y % relativo.

Tiempo de retención (min)	Identificación	% Relativo en base seca
2.474	5,6-dimetil-Undecano	1.97
2.684	(2-metilpropil)Ciclopentano	0.75
2.944	Decano	8.33
3.114	3-metil-Pentano	20.46
3.159	3-metil-1-Pentanol	2.79
4.274	Undecano	2.42
5.015	1-(2-propinil)Ciclopropanol	0.27
6.005	Alcohol Isoamílico	62.72
6.965	1,2,3-trimetil-Benceno	0.29

En la Figura 58 a continuación, se muestra el cromatograma del fusel obtenido mediante el método SPME seguido de la identificación de cada compuesto. Luego, en la Tabla 29, se resumen los compuestos identificados, su tiempo de retención y el porcentaje relativo de cada uno en base seca.

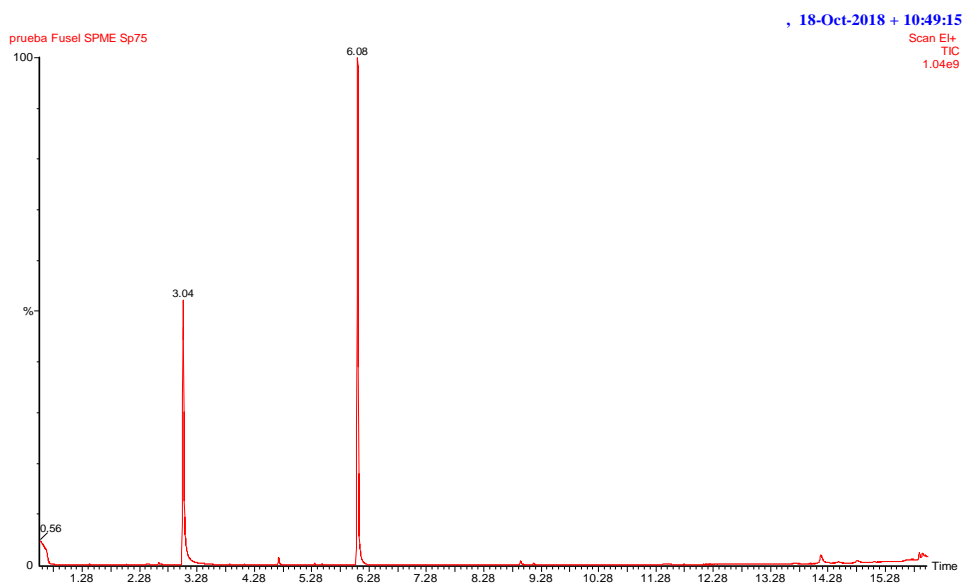
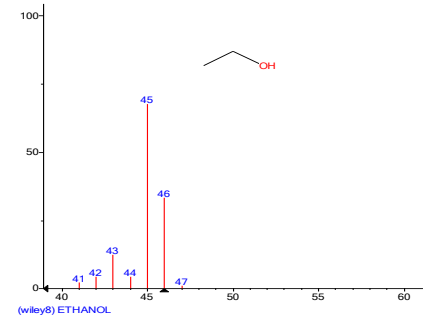
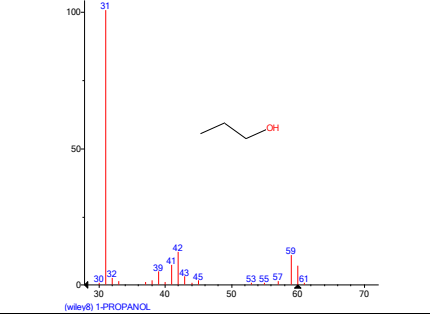
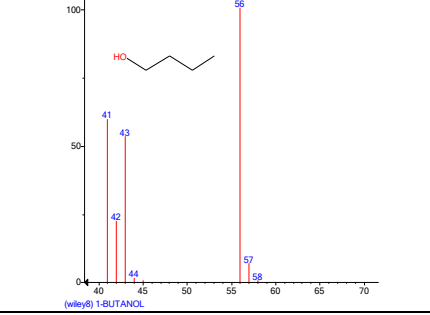
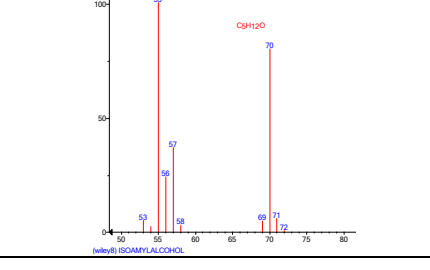
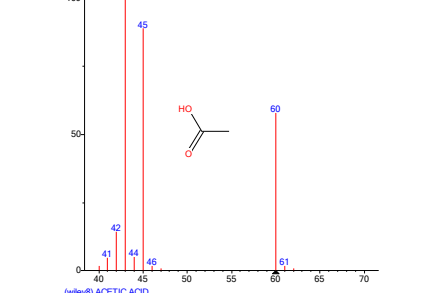


Figura 58: Cromatograma del fusel - Método SPME.

<p>3.04 <u>Name:</u> ETHANOL <u>Formula:</u> C₂H₆O <u>MW:</u>46<u>CAS#:</u>64-17-5<u>ID#:</u>246<u>DB:</u> wiley8</p>	 <p>Mass spectrum of Ethanol (C₂H₆O). The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 40 to 60, and the y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 45. Other significant peaks are at m/z 41, 42, 43, 44, and 46. A chemical structure of ethanol is shown above the spectrum.</p> <table border="1"><thead><tr><th>m/z</th><th>Relative Intensity (%)</th></tr></thead><tbody><tr><td>41</td><td>~5</td></tr><tr><td>42</td><td>~5</td></tr><tr><td>43</td><td>~10</td></tr><tr><td>44</td><td>~5</td></tr><tr><td>45</td><td>100</td></tr><tr><td>46</td><td>~35</td></tr></tbody></table>	m/z	Relative Intensity (%)	41	~5	42	~5	43	~10	44	~5	45	100	46	~35										
m/z	Relative Intensity (%)																								
41	~5																								
42	~5																								
43	~10																								
44	~5																								
45	100																								
46	~35																								
<p>4.10 <u>Name:</u> 1-PROPANOL <u>Formula:</u> C₃H₈O <u>MW:</u>60<u>CAS#:</u>71-23-8<u>ID#:</u>631<u>DB:</u> wiley8</p>	 <p>Mass spectrum of 1-Propanol (C₃H₈O). The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 30 to 70, and the y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 31. Other significant peaks are at m/z 39, 41, 42, 43, 45, 53, 55, 57, 59, and 61. A chemical structure of 1-propanol is shown above the spectrum.</p> <table border="1"><thead><tr><th>m/z</th><th>Relative Intensity (%)</th></tr></thead><tbody><tr><td>31</td><td>100</td></tr><tr><td>39</td><td>~5</td></tr><tr><td>41</td><td>~5</td></tr><tr><td>42</td><td>~10</td></tr><tr><td>43</td><td>~5</td></tr><tr><td>45</td><td>~5</td></tr><tr><td>53</td><td>~5</td></tr><tr><td>55</td><td>~5</td></tr><tr><td>57</td><td>~5</td></tr><tr><td>59</td><td>~10</td></tr><tr><td>61</td><td>~5</td></tr></tbody></table>	m/z	Relative Intensity (%)	31	100	39	~5	41	~5	42	~10	43	~5	45	~5	53	~5	55	~5	57	~5	59	~10	61	~5
m/z	Relative Intensity (%)																								
31	100																								
39	~5																								
41	~5																								
42	~10																								
43	~5																								
45	~5																								
53	~5																								
55	~5																								
57	~5																								
59	~10																								
61	~5																								
<p>5.35 <u>Name:</u> 1-BUTANOL <u>Formula:</u> C₄H₁₀O <u>MW:</u>74<u>CAS#:</u>17-36-3<u>ID#:</u>1596<u>DB:</u> wiley8</p>	 <p>Mass spectrum of 1-Butanol (C₄H₁₀O). The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 40 to 70, and the y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 56. Other significant peaks are at m/z 41, 42, 43, 44, 57, and 58. A chemical structure of 1-butanol is shown above the spectrum.</p> <table border="1"><thead><tr><th>m/z</th><th>Relative Intensity (%)</th></tr></thead><tbody><tr><td>41</td><td>~55</td></tr><tr><td>42</td><td>~10</td></tr><tr><td>43</td><td>~55</td></tr><tr><td>44</td><td>~5</td></tr><tr><td>56</td><td>100</td></tr><tr><td>57</td><td>~5</td></tr><tr><td>58</td><td>~5</td></tr></tbody></table>	m/z	Relative Intensity (%)	41	~55	42	~10	43	~55	44	~5	56	100	57	~5	58	~5								
m/z	Relative Intensity (%)																								
41	~55																								
42	~10																								
43	~55																								
44	~5																								
56	100																								
57	~5																								
58	~5																								
<p>6.08 <u>Name:</u> ISOAMYLALCOHOL <u>Formula:</u> C₅H₁₂O <u>MW:</u> 88<u>CAS#:</u>123-51-3<u>ID#:</u> 3806 <u>DB:</u> wiley8</p>	 <p>Mass spectrum of Isoamylalcohol (C₅H₁₂O). The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 50 to 80, and the y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 56. Other significant peaks are at m/z 53, 57, 58, 69, 71, and 72. A chemical structure of isoamylalcohol is shown above the spectrum.</p> <table border="1"><thead><tr><th>m/z</th><th>Relative Intensity (%)</th></tr></thead><tbody><tr><td>53</td><td>~5</td></tr><tr><td>56</td><td>100</td></tr><tr><td>57</td><td>~35</td></tr><tr><td>58</td><td>~5</td></tr><tr><td>69</td><td>~5</td></tr><tr><td>71</td><td>~5</td></tr><tr><td>72</td><td>~5</td></tr></tbody></table>	m/z	Relative Intensity (%)	53	~5	56	100	57	~35	58	~5	69	~5	71	~5	72	~5								
m/z	Relative Intensity (%)																								
53	~5																								
56	100																								
57	~35																								
58	~5																								
69	~5																								
71	~5																								
72	~5																								
<p>8.92 <u>Name:</u> ACETIC ACID <u>Formula:</u> C₂H₄O₂ <u>MW:</u>60<u>CAS#:</u>64-19-7<u>ID#:</u>576<u>DB:</u> wiley8</p>	 <p>Mass spectrum of Acetic Acid (C₂H₄O₂). The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 40 to 70, and the y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 43. Other significant peaks are at m/z 41, 42, 44, 45, 46, and 60. A chemical structure of acetic acid is shown above the spectrum.</p> <table border="1"><thead><tr><th>m/z</th><th>Relative Intensity (%)</th></tr></thead><tbody><tr><td>41</td><td>~5</td></tr><tr><td>42</td><td>~10</td></tr><tr><td>43</td><td>100</td></tr><tr><td>44</td><td>~5</td></tr><tr><td>45</td><td>~85</td></tr><tr><td>46</td><td>~5</td></tr><tr><td>60</td><td>~55</td></tr></tbody></table>	m/z	Relative Intensity (%)	41	~5	42	~10	43	100	44	~5	45	~85	46	~5	60	~55								
m/z	Relative Intensity (%)																								
41	~5																								
42	~10																								
43	100																								
44	~5																								
45	~85																								
46	~5																								
60	~55																								

Si bien en este cromatograma hay presencia de otros picos, estos no se corresponden con los compuestos presentes en el fusel. Se cree que los mismos provienen

de la fibra utilizada, ya que es común que con el uso se desprendan compuestos del recubrimiento de la misma.

Tabla 29: Compuestos identificados en el fusel (método SPME), sus tiempos de retención y % relativo.

Tiempo de retención (min)	Identificación	% Relativo en base seca
3.04	Ethanol	39,73
4.10	1-Propanol	0,03
5.35	1-Butanol	0,08
6.08	Isoamylalcohol	59,75
8.92	Acetic acid	0,41

En la Tabla 30 se listan los compuestos presentes en el fusel según información recabada de la industria que nos lo provee.

Tabla 30: Compuestos identificados en el fusel según cromatografía de Porta Hnos.

Compuestos
Acetaldehído
Acetona
Acetato de etilo
Metanol
Diacetilo
Etanol
Propanol
1-Butanol
2-Butanol
Alcohol isoamílico
Furfural

8.3 ANEXO III: Resultados deshidrataciones.

A continuación, se muestran los cromatogramas obtenidos para cada deshidratación (Figura 59 y 60) y luego, en la Tabla 31, el resumen de la cantidad de isoamílico correspondiente.

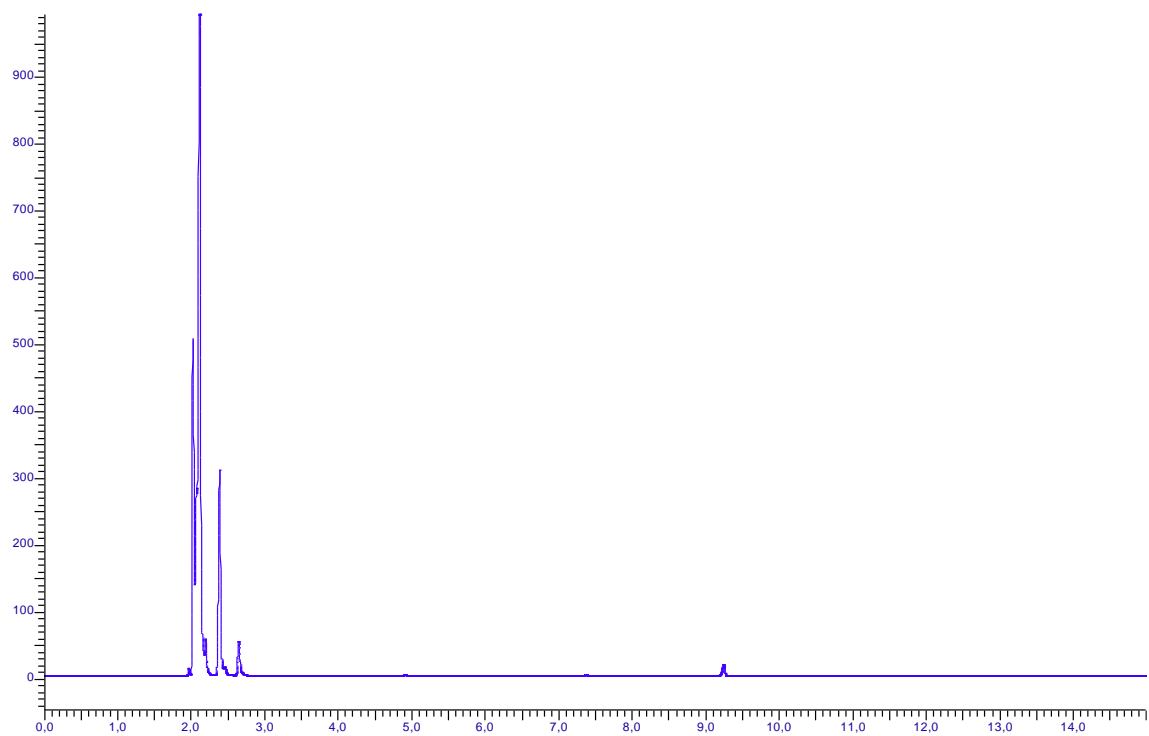


Figura 59: Cromatograma de deshidratación con CaO.

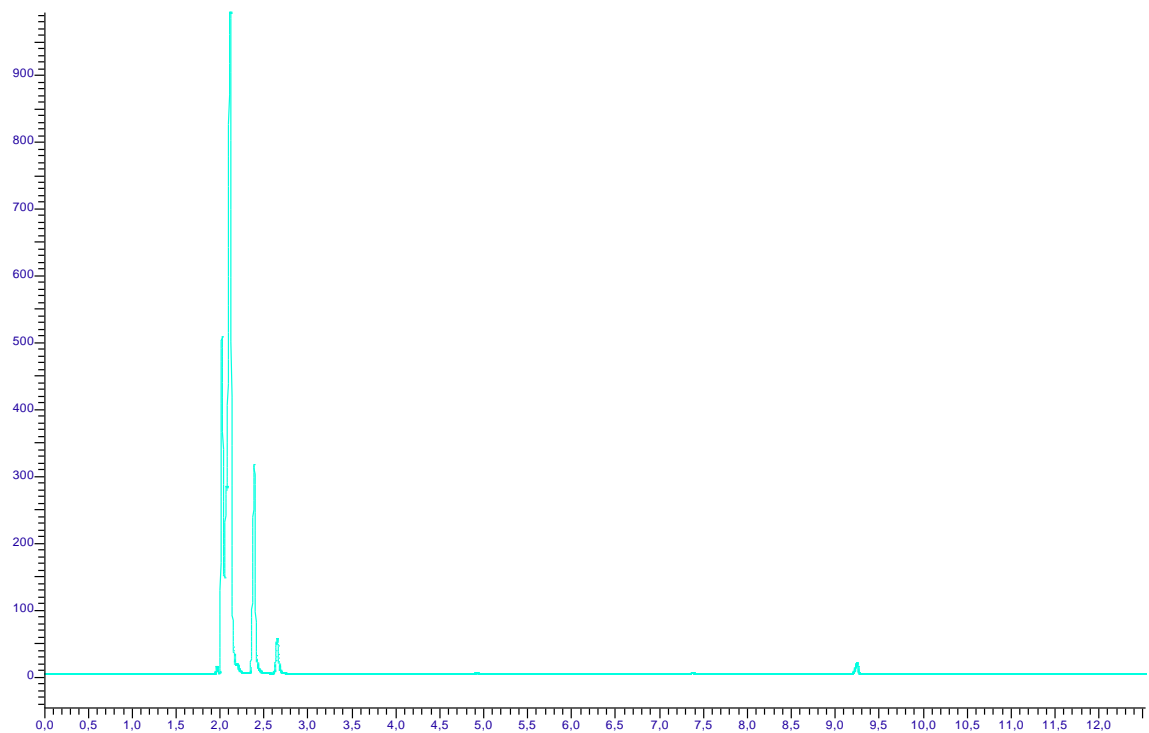


Figura 60: Cromatograma de deshidratación con Na₂SO₄.

Tabla 31: Concentración de alcohol isoamílico en fusel deshidratado.

Deshidratación	Área	Concentración alcohol isoamílico (ppm)
CaO	38.994	14.463,9
Na ₂ SO ₄	36.118	13.361,6

8.4 ANEXO IV: Resultados destilación simple y fraccionada.

A continuación, se muestran los cromatogramas obtenidos de cada fracción analizada (Figura 61 a 68). Seguidamente, en la Tabla 32 se detallan las composiciones correspondientes a cada fracción.

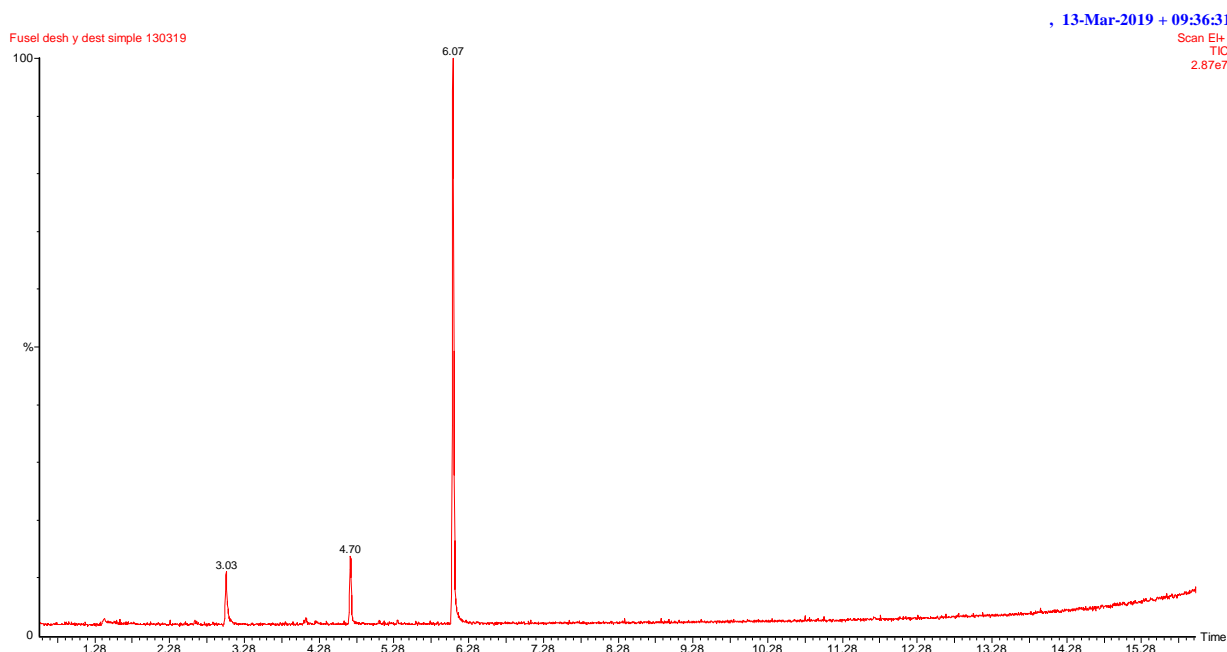


Figura 61: Cromatograma del destilado de la destilación simple.

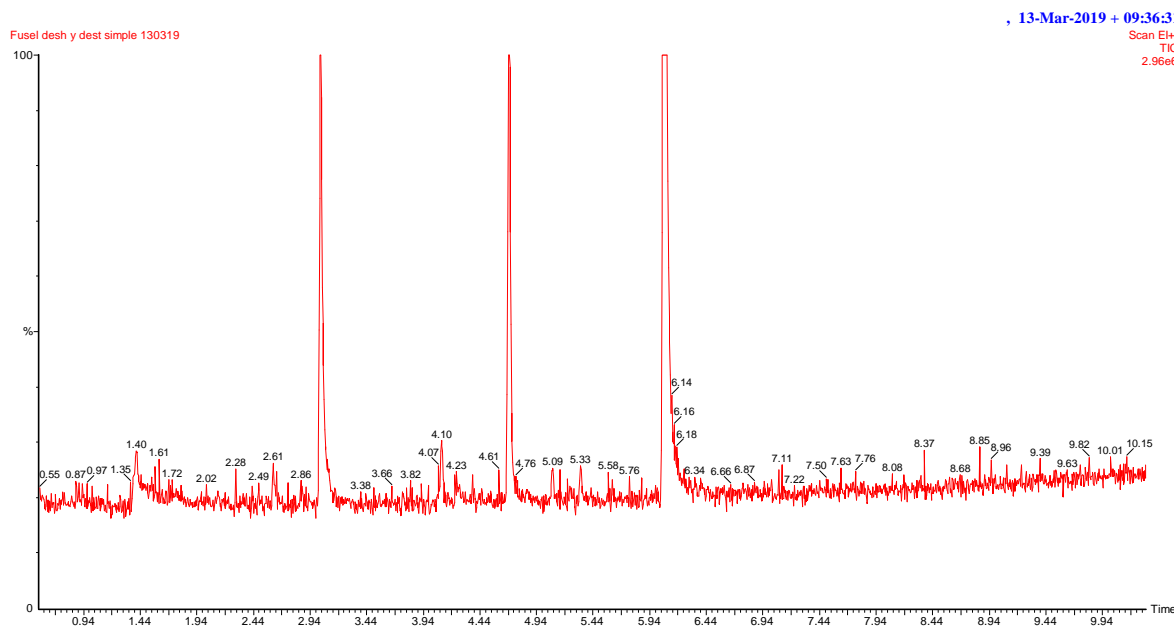


Figura 62: Zoom del cromatograma del destilado de la destilación simple.

Proyecto Integrador
BERGERO - ODETTI

, 13-Mar-2019 + 10:06:12

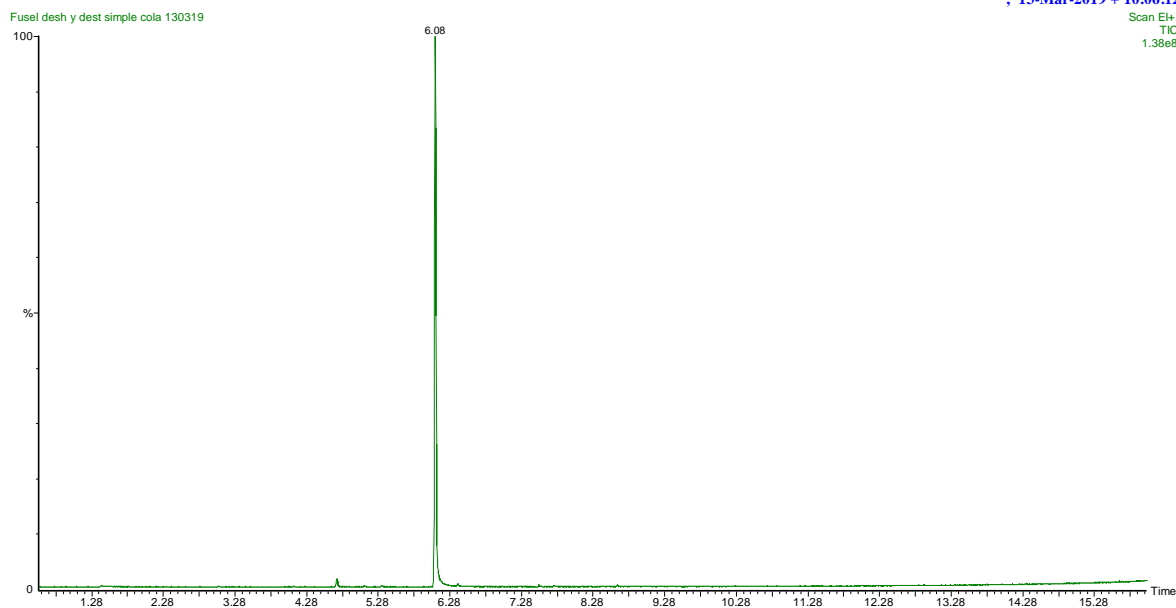


Figura 63: Cromatograma del residuo de la destilación simple.

, 13-Mar-2019 + 10:06:12

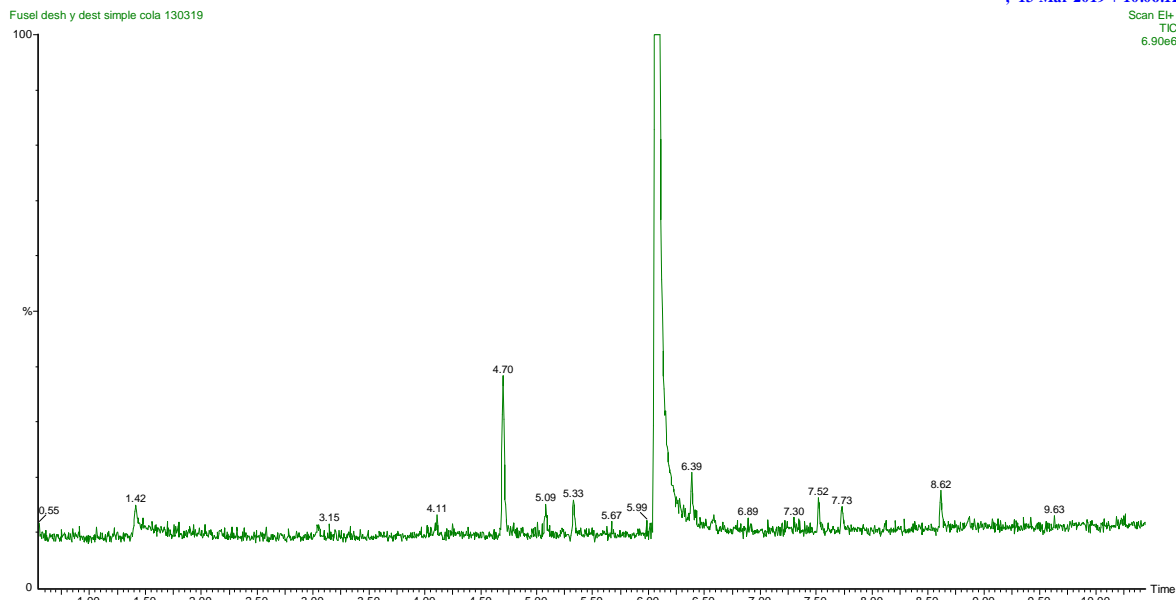


Figura 64: Zoom del cromatograma del residuo de la destilación simple.

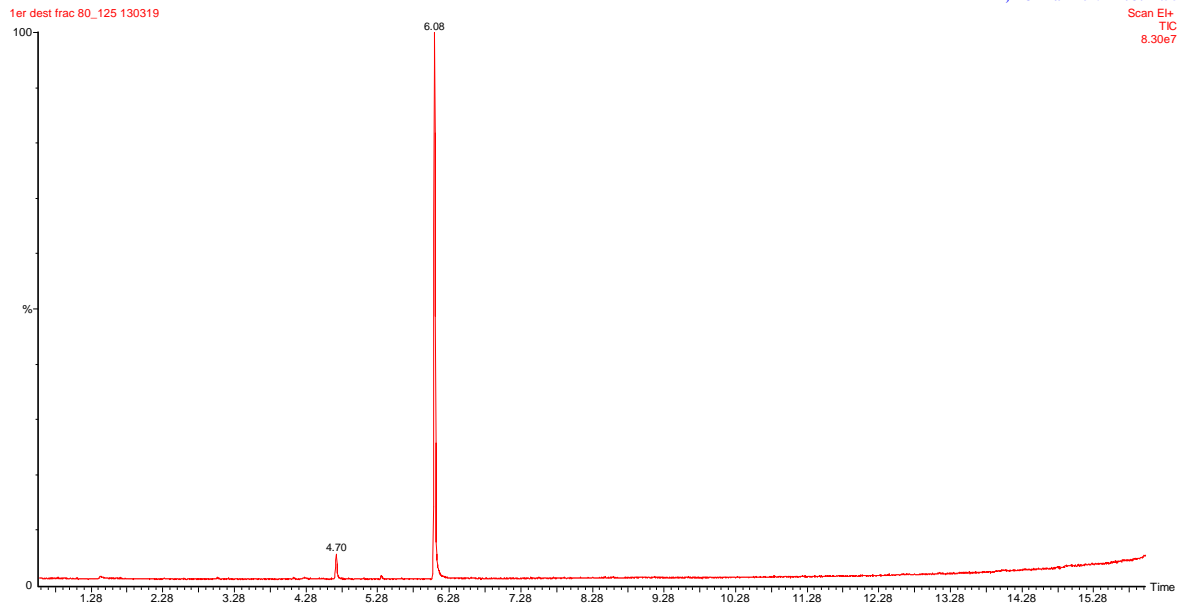


Figura 65: Cromatograma del destilado de la destilación fraccionada.

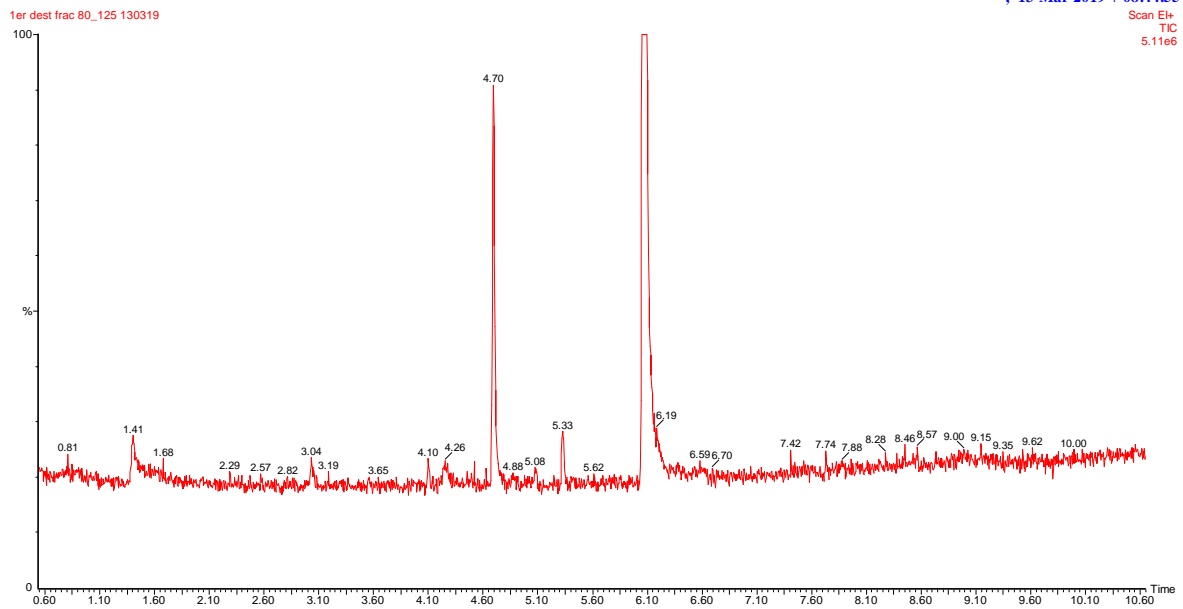


Figura 66: Zoom del cromatograma del destilado de la destilación fraccionada.



Figura 67: Cromatograma del residuo de la destilación fraccionada.

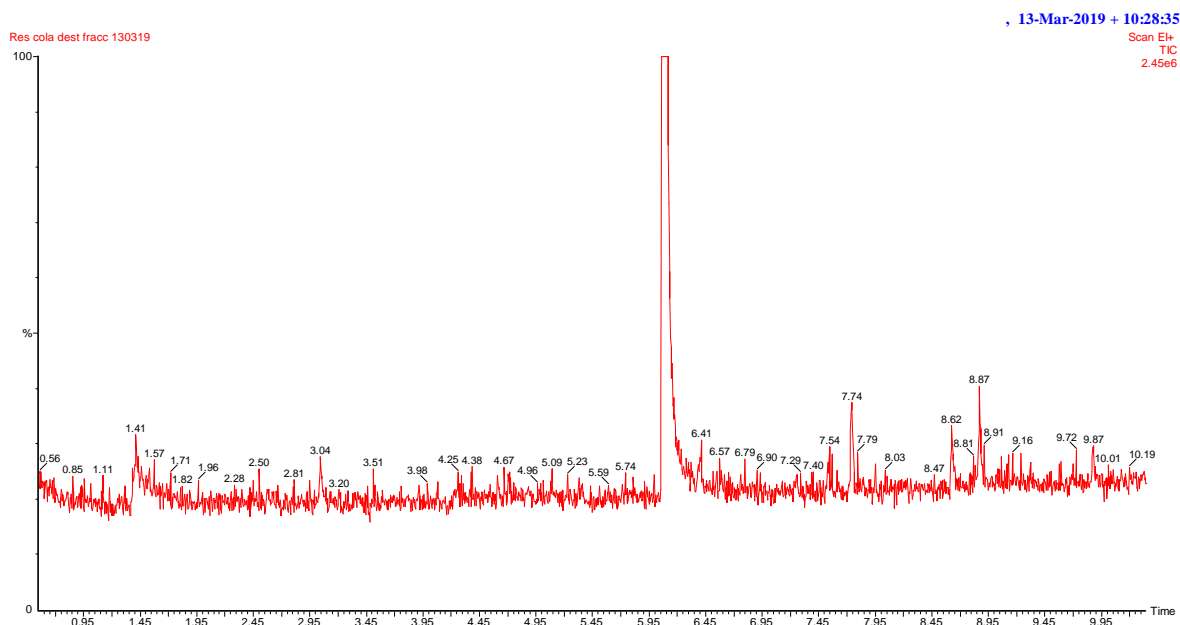


Figura 68: Zoom del cromatograma del residuo de la destilación fraccionada.

Como puede observarse en las Figuras 61 a 68, la relación señal/ruido es baja en los compuestos que se encuentran en menor proporción, lo que dificulta la integración del área del pico correspondiente, disminuyendo la exactitud de los resultados.

Tabla 32: Caracterización mediante GC-MS de las corrientes de la etapa de destilación.

Fracción	Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Relativo
Destilado (destilación simple)	Etanol	3,03	82.881,34	9,06
	Propanol	4,10	87.133,10	9,52
	Butanol	5,33	1.973,27	0,22
	Alcohol isoamílico	6,07	743.283,41	81,21
Residuo (destilación simple)	Etanol	3,04	2.060,38	0,06
	Propanol	4,11	91.427,19	2,52
	Butanol	5,33	5.950,12	0,16
	Alcohol isoamílico	6,08	3.508.799,00	96,75
	Ésteres	6,39 - 9,87	18.352,83	0,51
Destilado (destilación fraccionada)	Etanol	3,04	2.360,38	0,05
	Propanol	4,10	93.427,19	1,83
	Butanol	5,33	8.563,32	0,17
	Alcohol isoamílico	6,08	5.005.231,75	97,96
Residuo (destilación fraccionada)	Alcohol isoamílico	6,08	967.916,69	97,59
	Ésteres	6,39 - 9,87	23.860,63	2,41

8.5 ANEXO V: Resultados de reacción y purificación a partir de alcohol isoamílico proveniente de fusel.

A continuación, se muestra el cromatograma (GC-FID) del producto de la reacción realizada con ácido acético al 80% y alcohol isoamílico extraído del fusel y su posterior purificación (Figura 69). Seguidamente, en la Figura 70 se observa el cromatograma obtenido mediante GC-MS.

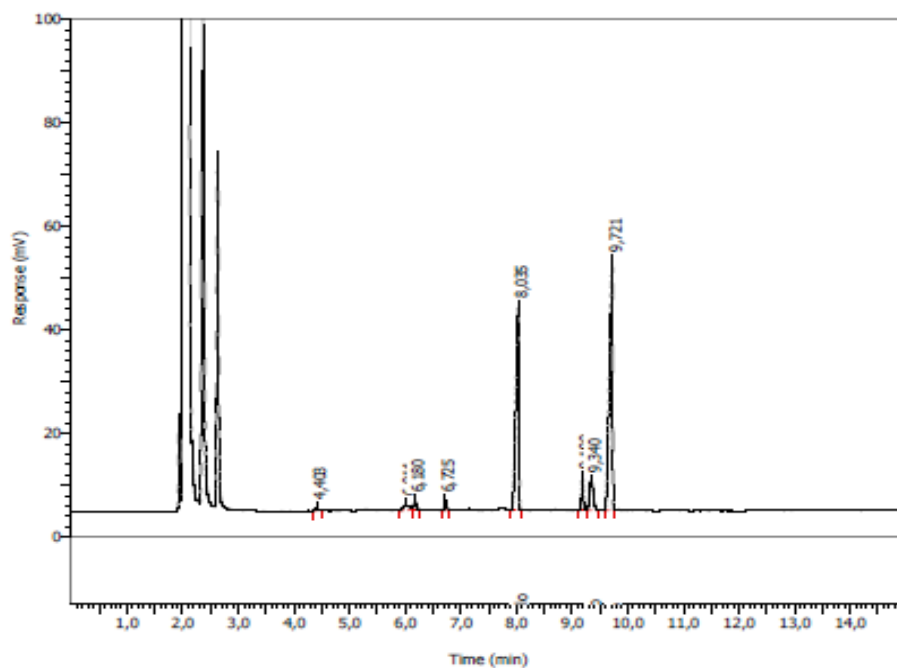


Figura 69: Cromatograma del producto de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico extraído de fusel (GC-FID).

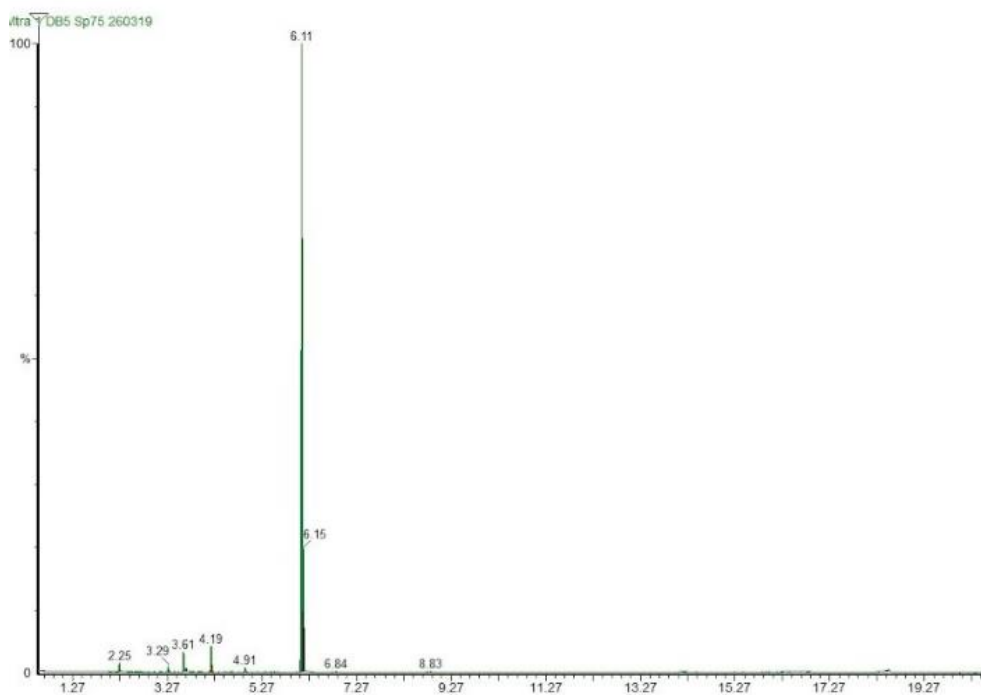


Figura 70: Cromatograma del producto de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico extraído de fusel (GC-MS).

En la Tabla 33 se observa la concentración en mg/ml y en porcentaje en volumen de acetato de isoamilo, alcohol isoamílico y ácido acético de acuerdo a la cromatografía en GC-FID efectuada (muestras diluidas 1/50). Además, se mencionan otros compuestos identificados en GC-MS.

Tabla 33: Resultados de reacción y purificación a partir de acético al 80% y alcohol isoamílico obtenido de fusel (dilución 1/50).

Compuesto	Concentración (mg/ml)	Concentración (%)
Acetato de isoamilo	13,7	79,31
Alcohol isoamílico	2,55	16,05
Ácido acético	0,08	0,38
Otros compuestos presentes: acetato de etilo, acetato de n-propilo, 3-metil butano, 2-metil butanol, acetato de butilo, acetato de isobutilo, 2-metil, butil acetato, acetato de pentilo.		

En la Tabla 34 se observan los cálculos efectuados para determinación de pureza y rendimiento.

Tabla 34: Cálculos para determinación de pureza y rendimiento en reacción final.

Reacción	DATOS		CÁLCULOS				
	ml obtenidos	g/ml solución acetato	g acetato	ml acetato	moles acetato	PUREZA (%)	RENDIMIENTO (%)
Ac. Acético 80% T:130°C	70,00	0,69	48,30	55,52	0,37	79,31	66,07
	ρ acetato: 0,87 g/ml						
	PM acetato: 130,2 g/mol						
	Moles inic. isoam.: 0,56						

8.6 ANEXO VI: Cálculos comparativos de consumo de calor.

En el presente anexo se realiza un cálculo comparativo con el objetivo de evaluar el consumo calórico si se utiliza el método de deshidratación con hexano; método que elimina el mayor contenido de agua (7%) pero adiciona 50% de hexano en la operación de destilación posterior, con respecto a los métodos con CaO y Na₂SO₄, los cuales reducen el contenido de agua en un 4% y 6% respectivamente.

En cada uno de los casos se calcula el calor requerido para calentamiento y vaporización en base a 100 ml de fusel, según la Ecuación 7, y con la utilización de los datos listados junto a los datos de la Tabla 35.

$$Q = m \cdot R \cdot \int_{T_{amb}}^{T_n} (A + B \cdot T + C T^2) \cdot dT + m \cdot \Delta H_n \quad \text{Ecuación 7}$$

Siendo cada uno de los términos:

Q = Calor requerido para calentamiento y vaporización de la masa [kJ].

m = número de moles [mol].

R = Constante universal de los gases ideales; 0,008314 [kJ/mol.K].

T_n = Temperatura normal de ebullición [K].

T_{amb} = Temperatura ambiente; 298 [K].

T = Temperatura [K].

A , B y C = Constantes de cada compuesto en estado líquido.

ΔH_n = Calor latente de vaporización en el punto de ebullición normal [kJ/mol].

Tabla 35: Datos para el cálculo comparativo de consumo de calor entre los métodos de deshidratación.

	m	T_n	Constantes para ecuación $C_p/R = A + BT + CT^2$			ΔH_n
			A	$10^3 B$	$10^6 C$	
Hexano_(l)	0,38	341,7	-9,048	141,38	-161,62	28,85
Agua extra_(l)⁽¹⁾	0,17	373	8,712	1,25	-0,18	40,66
Agua extra_(l)⁽²⁾	0,06	373	8,712	1,25	-0,18	40,66

⁽¹⁾ Contenido de agua adicional por utilizar método de deshidratación con CaO con respecto a método de hexano en base a 100 ml de muestra.

⁽²⁾ Contenido de agua adicional por utilizar método de deshidratación con Na₂SO₄ con respecto a método de hexano en base a 100 ml de muestra.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 36.

Tabla 36: Resultados de consumo calórico comparativo entre métodos de deshidratación.

	Q [kJ]
Hexano_(l)	13,7
Agua extra_(l)⁽¹⁾	7,87
Agua extra_(l)⁽²⁾	2,78

9. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, I. G., Leyva, R. F., & Pérez, E. H. (2011). Obtención de acetato de isoamilo a partir de aceites fusel. *Centro Azucar*, 38(2), 44–54.
- Antic, D., & Scientific, T. F. (2014). picoSpin™ 45: The Fisher Esterification Reaction Synthesis of Isopentyl Acetate (Banana oil), 53711(608). Retrieved from http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD_Documents/Product_Support_Bulletins/NMR_Support_Documents/pS45-Fisher-Isoamyl-Acetate.pdf
- Clara, S., & Clara, V. (2011). Superiores a Partir De Fusel, 38(4), 8–14.
- Flick, E.W. (Ed). Industrial Solvents Handbook. Fifth edition. Noyes data corporation, 1998.
- Gutiérrez, M. C., & Droguet, M. (2002). Gas Chromatography and Mass Spectrometry: Identification of Off-Odours Compounds. *Boletín Intexter (UPC)*, 122, 35–41. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900123>
- Guvenc, A. and N. Kapucu, Kapucu, H., Aydogan, O., Mehmetoglu, U. Optimization by response surface methodology. (2007). " Enzymatic esterification of isoamyl alcohol obtained from fusel oil." *Enzyme and Microbial Technology* 40: 778-785.
- H. Palacios (1956). Fabricación de alcohol.
- Hidalgo, E., Feyt, R., Dra, L., & Agilar, I. G. (2010). Obtención De Productos Químicos De Alto Valor.
- Horsley, I.H. Table of azeotropes and nonazeotropes. *Anal. Chem.*, 1949, 21, 7. 508- 600.
- Horsley, L.H. Table of azeotropes and nonazeotropes. *Adv. Chem. Ser.*, 1973, 116.
- Jairo, I., & Durán, A. (2013). Esterificación Del Alcohol Isoamílico Con Ácido N-Butírico: Estudio Del Equilibrio Químico Y De Fases. Retrieved from <http://bdigital.unal.edu.co/11638/1/300195.2013.pdf>
- Kjonaas, R.A. Amyl: a misunderstood word. *J. Chem. Edu.*, 1996.
- Krokhin, N.G. Liquid-vapor equilibrium in the system acetic acid-isopentyl alcoholisopentyl acetate. III. The ternary system. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1969.
- Lattanzi, G. (2004). biocombustibles, 1–29.

- Mayta, L. R. (2009). "ALCOHOL ISOPROPILICO, alcohol isopropilico " Lima Metropolitana.
- Mero Mero, E. V., & Zambrano Ríos, L. N. (2017). " DISEÑO PRELIMINAR DE UN SISTEMA DE SUBPRODUCTO DE LA FABRICACIÓN DE ALCOHOL ETÍLICO ANHIDRO ". *ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas*.
- Metropolitana, U. A. (2007). Técnicas Cromatográficas. *Química Analítica Instrumental II*, 1–123.
- Montoya, N., Durán, J., Córdoba, F., Gill, I., Trujillo, C., & Rodriguez, G. (16 de Agosto de 2016). El aceite fusel de Colombia. *Ingeniería e Investigación*.
- Navarrete González, I. (2004). Diseño de un proceso de fraccionamiento de aceites de fusel. Retrieved from <http://rodin.uca.es:80/xmlui/handle/10498/6543>
- Neel, J. (1991). Pervaporation. *Membrane Separation Processes*. Elsevier, Amsterdam.
- Osorio Viana, W. (2014). Desarrollo de un proceso intensificado para la producción de acetato de isoamilo mediante tecnología de membranas, 271. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/11753/1/02300307.2013.pdf>
- Parera, M. (2018). Por la demanda interna, el bioetanol tendría este año una producción histórica. *Diario Apertura*. Recuperado desde: <https://www.apertura.com/negocios/Por-la-demanda-interna-el-bioetanol-tendria-este-ano-una-produccion-historica-20180917-0008.html>
- Pedraza, R. M. (2012). Deshidratación De Etanol Mediante Destilación Azeotrópica Con Hidrocarburos Componentes De La Gasolina. Estudio De La Viabilidad Del Proceso a Escala Semi-Planta Piloto. *U de Alicante*.
- Petroquímica Cangrejara, S. A. d. C. V. C. (2005). "Hoja de datos de seguridad. Alcohol isoamílico".
- Rodríguez, I. Y. D.-, López-bello, D. C. N., De, I. A. C., & Ley-chong, C. N. (2007). Diseño de la etapa de purificación para la obtención de acetato de isoamilo a partir del aceite de fusel Design stage of purification for obtaining isoamyl acetate from oil fusel, 405–416.
- S. T. Schicktanz, A., a. D. Etienne, et al. (1939). "Analysis of Fusel Oil by Azeotropic Distillation." *Industrial and Engineering Chemistry*.
- Saha, B.; Alqahtani, A.; Teo, H.T.R. (2005). "Production of iso-amyl acetate: heterogeneous

kinetics and techno-feasibility evaluation for catalytic distillation." *Int. J. Chem. React. Eng.*

Salis, A., M. Pinna, et al. (2005). "Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis." *Journal of Biotechnology*.

Smith, J. M. ; Van Ness, H. C.; Abbott, Michael M. (1997). "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química". 5° edición. México. McGraw-Hill.

Toselli, L. (2001). "Separación de Sistemas Multicomponentes Mediante Destilación Batch".

Treybal, R. (1985). *Operaciones con transferencia de masa*. La Habana.

Unión Europea. (2009). Directiva 2009/28/CE del parlamento europeo y del consejo.

Cátedra Química Orgánica Aplicada de la Universidad Iberoamericana. (s.f.). Síntesis De Acetato De Isoamilo, 115–129. Recuperado desde: https://www.academia.edu/29823552/LABORATORIO_DE_QU%C3%8DMICA_ORG%C3%81NICA_APLICADA_PR%C3%81CTICA_7_ESTERIFICACI%C3%93N_SABORIZANTES_ARTIFICIALES._S%C3%8DNTESIS_DE_ACETATO_DE_ISOAMILO

Urresta, J. D. (2014). Deshidratación de los alcoholes presentes en el aceite fusel y su conversión en alquenos empleando una zeolita tipo Dehydration of alcohols present in fusel oil and its conversion to alkenes using a HZSM-5 zeolite. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2), 79–90. Retrieved from <http://eds.a.ebscohost.com.ezproxy.uniandes.edu.co:8080/eds/pdfviewer/pdfviewer?sid=de627024-0818-4def-aa57-03a6fe6c908c@sessionmgr4001&vid=1&hid=4111>

Z. Kucuk and K. Ceylan (1998). "Potential Utilization of Fusel Oil: A Kinetic Approach for Production of Fusel Oil Esters Through Chemical Reaction." *Turk J Chem*.