

Tesis de Posgrado

Isotermas de sorción de agua y metanol por resinas de intercambio iónico

Crovetto, Rosa

1974

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Crovetto, Rosa. (1974). Isotermas de sorción de agua y metanol por resinas de intercambio iónico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1473_Crovetto.pdf

Cita tipo Chicago:

Crovetto, Rosa. "Isotermas de sorción de agua y metanol por resinas de intercambio iónico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1974.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1473_Crovetto.pdf

U N I V E R S I D A D D E B U E N O S A I R E S
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

" ISOTERMAS DE SORCION DE AGUA Y METANOL
POR RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO . "

ROSA GROVETTO

Tesis presentada para optar al título de " Doctor en
Química " (Orientación Físico Química)

1 9 7 4

A mi madre, Ana E. Zilli

AGRADECIMIENTOS

Han posibilitado la realización del presente trabajo y por ello les deseo expresar mi agradecimiento:

* la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

* el Dr. E.O. Timmermann, bajo cuya dirección se ha realizado

* el Dr. E. Lissi, quien me brindó su apoyo, moral y académico, tanto en lo relativo a problemas experimentales como en las fructíferas discusiones teóricas que con él hemos mantenido

* el Dr. A. Cafferata, Univ. Nac. de La Plata, cuya experiencia en cromatografía gaseosa hizo posible la utilización de este método como técnica de análisis

* el Prof. Dr. H. Schumacher, por el apoyo brindado durante su gestión como Director del Dto. de Físico Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.B.A.

* el Lic. Enrique San Román, por su colaboración en el diseño, soldadura y armado de la línea de vacío

* el Ing. Paus, Univ. Nac. La Plata, por atender mis consultas electrónicas

* el Ing. F^o Vila, quien por intermedio de Y.P.F., nos cedió los resortes de cuarzo de su fabricación

* a los Talleres (de Vidrio, Mecánico y de Carpintería), de F. C.E.N., sin los cuales hubiera sido imposible el armado del aparato experimental

* a Rohm y Haas, por las muestras de resinas de su producción

* a la Comisión Nac. de Energía Atómica, por proveernos del aire líquido necesario

* a todas las personas que de una forma u otra han contribuido a la realización y terminación de esta tesis.

INDICE

	Pág.
<u>I. INTRODUCCION</u>	1
I.1. Objetivo del trabajo	1
I.2. Resinas de intercambio iónico	1
I.3. Isotermas de sorción y su tratamiento termodinámico	3
I.4. Breve reseña bibliográfica	11
<u>II. PARTE EXPERIMENTAL</u>	17
II.1. 1 Reactivos	17
II.1. 2 Acondicionamiento de resinas	17
II.1. 3 Capacidad de las resinas usadas	19
II.2. Equipo experimental y Técnica operativa	20
II.2. 1 Unidad de vacío	21
II.2. 2 Unidad de sorción	21
a) sistemas binarios	21
b) sistemas ternarios	27
II.2. 3 Unidad de equilibrio líquido vapor para el sistema agua - metanol - glicerina	34
<u>III RESULTADOS</u>	38
III.1. Sistemas binarios	38
III.2. Sistemas ternarios	57
III.2. 1. agua - metanol - glicerina	57
III.2. 2. agua - metanol - resina Amberlite 200	61
<u>IV DISCUSION Y ANALISIS DE RESULTADOS</u>	65
IV.1. Sistemas binarios	65
Tratamiento de las isotermas por ecuaciones conocidas	65
Tratamiento termodinámico	74
Tratamiento empírico a altas presiones relativas	112
IV.2. Sistema ternario	118
Aplicación de modelo Myers - Praunitz	135
<u>V CONCLUSIONES</u>	143
V.1. Sistemas binarios	143
V.2. Sistemas ternario	146
BIBLIOGRAFIA	152

INDICE APENDICES

VI APENDICES

Pág.

Apéndice A = Calibración de las espirales de cuarzo . . .	1	A
Apéndice B = Análisis de la composición de las soluciones metanol - agua γ cromatografía gaseosa . . .	1	B
Apéndice C = Corrección por no idealidad de vapores . . .	1	C
Apéndice D = Efecto de la evaporación del solvente en la calibración del piónómetro . . .	1	D
Apéndice E = Tiempos de llegada al equilibrio . . .	1	E

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 : Diseño de la unidad de vacío	22
Figura 2 : Detalle de las balanzas de sorción binarias . .	24
Figura 3 : Detalle de los manómetros usados	22
Figura 4 : Detalle del soporte de las balanzas de sorción bi- narias	24
Figura 5 : Esquema de la unidad de sorción binaria	26
Figura 6 : Corte horizontal del termostato de aire	28
Figura 7 : Corte vertical del termostato de aire	28
Figura 8 : Termoregulador termostato de aire y detalle del contacto regulable	30
Figura 9 : Balanza y celda de sorción	32
Figura 10 : Inyección gaseosa y dedo frío	32
Figura 11 : Ebulómetro Świetoslawski modificado	35
Figura 12 : Línea de vacío y accesorios de la unidad de equi- librio líquido vapor	37
Figura 13 : m' vs a_1 para Amb. I R - 120 - agua	43
Figura 14 : ídem de anterior para Amb.200 - agua	46
Figura 15 : ídem de anterior para Amb.200 - metanol	49
Figura 16 : ídem de anterior para I R 120 - metanol	55
Figura 17 : ídem de anterior para I R (H^+) 120 - metanol. .	56
Figura 18 : sorción - desorción Amb.120 (N_a^+) - metanol. .	52
Figura 19 : Ecuac. de BET Amb. I R-120+ agua.	67
Figura 20 : " " " Amb. 200 + agua.	68
Figura 21 : " " " Amb. 200 + metanol.	69
Figura 22 : Diagrama de equil. líquido vapor	58
Figura 23 : a_1 vs x_1 Amb.120 - agua	75
Figura 24 : a_1 vs x_1 Amb.200 - agua	76
Figura 25 : a_1 vs x_1 Amb.200 - metanol	76
Figura 26 : $\log \gamma_1, \log \gamma_2$ vs x_1 para IR-120-agua	78
Figura 27 : ídem que anterior para Amb. 200-agua	79
Figura 28 : ídem que anterior para Amb.200 - metanol	80
Figura 29 : q_1 vs $\log \gamma_1$ I R - 120 - agua	82
Figura 30 : ídem que anterior - 200 - agua	83

	Pág.
Figura 31 : q_1 vs $\log \hat{\gamma}_1$ I R 200 - metanol	84
Figura 32 : $\Delta G^M, G^E$ vs x_1 Amb.120 - agua	86
Figura 33 : ídem que anterior Amb.200 - agua	87
Figura 34 : ídem que anterior Amb.200 - metanol	88
Figura 35 : $\hat{\gamma}_1 \cdot q_1$ vs q_1 I R - 120 agua	92
Figura 36 : ídem que anterior Amb.200 - agua	93
Figura 37 : ídem que anterior Amb.200 - metanol	94
Figura 38 : $\log \hat{\gamma}_1$ vs x_1 , modelos I R - 120 agua	103
Figura 39 : ídem que anterior Amb.200 - agua	103
Figura 40 : ídem que anterior Amb.200 - metanol	104
Figura 41 : $\log \hat{\gamma}_3$ vs x_1 modelos I R 120 - agua	104
Figura 42 : ídem que anterior Amb.200 - agua	105
Figura 43 : ídem que anterior Amb.200 - metanol	105
Figura 44 : $\ln x_1$ vs a_1 para $\left\{ \begin{array}{l} \text{Amb.200, Amb.120} - \text{agua} \\ \text{" " " " - metanol} \end{array} \right\}$	115
Figura 45 : $\ln x_1$ vs a_1 para (31)	116
Figura 46 : q_1 vs a_1 para los 3 sistemas	117
Figura 47 : m' vs t para S I y S II -	120
Figura 48 : ídem que anterior S ³⁰	120
Figura 49 : q vs y_1	122
Figura 50 : q_1 vs y_1	123
Figura 51 : q_2 vs y_1	123
Figura 52 : Diagrama ternario agua-metanol-Amb.200	125
Figura 53 : x''_1 vs z_1 sistema agua-metanol-Amb.200	126
Figura 54 : y_1 vs x_1 " " " "	127
Figura 55 : y_2 vs x_2 " " " "	127
Figura 56 : q_1 vs a^M para el mismo sistema ternario	129
Figura 57 : q_1 vs P_1 " " " "	131
Figura 58 : a_1 vs x_1 " " " "	133
Figura 59 : $\log \hat{\gamma}_1$ vs x_1 " " " "	133
Figura 60 : a_2 vs x_2 " " " "	134
Figura 61 : $\log \hat{\gamma}_2$ vs x_2 " " " "	134

	Pág.
Figura 62 : $\pi_1 A_1 / R T M_3$ vs $P_1^* (P)$	139
Figura 63 : $\pi_1 A_1 / R T M_3$ vs x_1 para agua-metanol para S_2	142
Figura 1 _A : Δl vs masa	2 A
Figura 1 _B : Curva de calibración A_1 , H_1 vs x_1	4 B
Figura 2 _B : Cromatogramas	6 B
Figura 1 _C : 2 ^o coef. del virial vs temperatura	3 C

INDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla I	: Datos obtenidos en el sistema Amberlite I R - 120 en forma sódica - agua	40
Tabla II	: Datos del sistema Amberlite 200, forma sódica - agua	44
Tabla III	: Datos del sistema Amberlite 200, forma sódica, metanol	47
Tabla IV	: Datos del sistema Amberlite I R - 120, forma sódica, metanol	53
Tabla V	: $q_1, x_1, \gamma_1, \log \gamma_1, \gamma_1 \cdot q_1$, correspondientes al sistema I R - 120 - agua	97
Tabla VI	: ídem que anterior del sistema Amb.200 - agua	99
Tabla VII	: ídem que anterior del sistema Amb.200 - metanol	101
Tabla VIII	: constantes de B.E.T. - infinito de los sistemas I R - 120 - agua, Amb.200-agua, Amb.200-MeOH	71
Tabla IX	: coef. de actividad, ctes de Van Laar y Margules 3º orden, \bar{G}^E y $\Delta\bar{G}^M$ en I R 120 - agua	108
Tabla X	: ídem que anterior, en Amb. 200 - agua	109
Tabla XI	: ídem que anterior, en Amb. 200 - metanol	110
Tabla XII	: Datos cromatográficos correspondientes a la determinación de la composición en la fase vapor y la fase resina del sistema ternario Amb.200 - agua - metanol	8 _B
Tabla XIII	: Datos del equilibrio líquido-vapor-agua-metanol - glicerina	59
Tabla XIV	: Datos del sistema ternario resina - agua - metanol	64
Tabla XV	: Valores de $\gamma_1^\infty, A^\infty, A, B, \gamma_1^{BET}$ $x_1 \rightarrow 1$	111
Tabla XVI	: Constantes empíricas de IV.26 :	113
Tabla XVII	: Cálculo de q, q_1, z_1 del sistema ternario	121
Tabla XVIII	: Cálculo de $x_1, x_2, x_3, x_1^{\text{sat}}$	124
Tabla XIX	: extrapolación de valores de $q, q_1, x_1, x_2, x_3, a^M$ a $y_1 = 0,1, 0,2, 0,3$	128
Tabla XX	: Propiedades de los sorbatos puros	150

	Pág.
Tabla I': Tiempos de llegada al equilibrio del sistema I R - 120 - agua	3 E
Tabla II' :Tiempos de llegada equilibrio del sistema Amb.200- agua	10 E
Tabla III': Tiempos de llegada al equilibrio del sistema Amb. 200 - metanol	15 E
Tabla IV': Tiempos de llegada al equilibrio del sistema I R- 120 - metanol	21 E
Tabla V': Tiempos de llegada al equilibrio del sistema ter- nario resina 200 - agua - metanol	27 E
Tabla I _A : Constantes de las espirales de cuarzo a 25° C. .	3 _A
Tabla I _B : Datos cromatográficos obtenidos en la calibración.	2 _B

I . INTRODUCCION

I. 1. OBJETIVO DEL TRABAJO REALIZADO

Se han realizado hasta la fecha muchos estudios (absorción, selectividad, permeación, difusión, etc) que tienen como sujeto distintos tipos de resinas intercambiadoras de iones y como prediicado diferentes clases de solventes y/o soluciones electrolíticas. Sin embargo, pocas veces se ha hecho un estudio termodinámico sistemático de estos sistemas. Por ello el objetivo de este trabajo es: 1) la caracterización termodinámica (a través de los coeficientes de actividad) de ambos componentes de los sistemas resina-solvente, en todo el rango de composición y un modelo aceptable para ellos 2) obtener datos del sistema ternario resina-solvente mixto e intentar relacionarlos con los datos de los sistemas binarios correspondientes con el fin de analizar la posibilidad de poder predecir las isothermas mixtas 3) un estudio descriptivo de la presencia, o no, de histéresis en estos sistemas ya que es evidentemente discutible la realización de un estudio termodinámico en sistemas que presentan este efecto.

Con estos fines, se han seleccionado una resina tipo gel (Amberlite IR-120) y otra macroporosa (Amberlite 200), ambas en forma sódica, y dos solventes (agua y metanol) para los estudios que se realizan.

I.2. RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Este nombre se usa en realidad para un conjunto de materiales de características físicas y químicas muy distintas pero que cumplen la misma función : poder intercambiar cationes o aniones. Los de mayor importancia actualmente son las resinas sintéticas de tipo orgánico por la serie de ventajas que presentan. Estas están formadas por una red espacial elástica de cadenas hidrocarbonadas o matriz con grupos ióni-

cos fijos. Los más comunes entre éstos son : $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{AsO}_3^-$ en las resinas catiónicas, siendo los dos primeros los más frecuentes. Las matrices son en general polímeros del estireno o derivados de éste y se las entrecruza con divinilbenceno (D.V.B.) en distintas proporciones y luego se las sulfona, carboxila, etc. Esto les confiere una característica fundamental que las diferencia de los intercambiadores inorgánicos : la insolubilidad en todo el solvente que no sea capaz de romper las uniones carbono-carbono y la capacidad de hincharse ("swelling") debido a que la matriz es elástica y se puede expandir, por lo que las resinas aumentan de volumen al sorber solvente.

Todavía es necesario hacer una distinción respecto de la estructura de estos copolímeros intercambiadores de iones. En las resinas poliestirensulfónicas (RPSS), X % D.V.B. se ha desarrollado una técnica (Meitzner y Cline (59), por la que se obtiene una estructura de polielectrolito gel de tipo porosa. Así, se define a una resina tipo gel como la que no tiene ninguna porosidad: los iones se intercambian por difusión a través de la estructura del gel hasta los sitios de intercambio. Una resina macroporosa se describe mejor como una especie de esponja rígida con poros grandes y discretos. Kun y Kunin (60) hacen un excelente estudio de las estructuras de las resinas intercambiadoras iónicas micro y macroporosas.

En este trabajo se utilizan las resinas Amberlite 200 macroporosa y la tipo gel Amberlite IR-120, ambas poliestirenesulfónicas y ambas en forma sódica. A continuación se resumen sus propiedades según datos de la firma productora Rohm y Haas y de Kun y Kunin (60).

	Forma	% DVB. en so- pe-	Cg/mmol ~	Area sup. m ² /g	Radio poro máx/Å	Rango de radio poro./ Å
Amberlite 200	esfe- ras de \neq mesh	20	3-4,5	54,8	80	60-300
Amberlite IR-120	"	8	4-5	<0,1	---	---

Como solventes se han elegido, por su uso frecuente, agua y metanol.

Las resinas PSS, X DVB, tienen actualmente cuatro grandes campos de aplicación: 1) el tradicional como intercambiadores iónicos en batch y ablandadores de agua 2) a bajas presiones de sorbato puro o mezclas, como catalizadores de distintos tipos de reacciones de deshidratación 3) como adsorbentes-sorbentes de agua y/o distintos vapores o gases 4) también en batch, en los últimos tiempos han cobrado una gran importancia como potenciales purificadores de agua por sorción de sustancias orgánicas contaminantes de ésta. (19)

I.3. ISOTERMAS DE SORCION Y SU TRATAMIENTO TERMODINAMICO

Las resinas de intercambio iónico sintéticas tienen tendencia a incorporar solvente y la consecuencia inmediata de ello es el hin-
chamiento de las mismas. Este fenómeno está gobernado por una suerte de compromiso de fuerzas pues están en pugna, por un lado, la incorporación de solvente que rodea y separa los grupos fijos y sus con-
traiones (efecto osmótico) y por otro, la libertad de separarse que éstos poseen en la estructura molecular de la que forman parte (efec-
to elástico de la matriz). Si la estructura molecular de la resina es
completamente lineal (0% DVB), la incorporación de solvente puede

realizarse hasta dilución infinita de estas sustancias en el solvente (polielectrolitos o resinas solubles). Si en cambio, existen entrecruzamientos, como éstos ligan las cadenas entre sí, comienza a existir un punto de saturación y la resina es parcialmente soluble. Cuanto mayor es el entrecruzamiento, tanto menor será la sorción de solvente.

Por la naturaleza polar de los iones fijos y los contraiones que forman la resina, es lícito esperar que, una dada resina de intercambio en una forma iónica dada, a entrecruzamiento constante, se solvate más cuanto mayor sea la polaridad del solvente. Evidentemente por sus características moleculares el agua es pues, el solvente preferido, siguiéndole los alcoholes por orden de polaridad. Hay que destacar, sin embargo, que la polaridad no es el único fenómeno a considerar en una predicción de afinidad pues interviene también en el compromiso ya mencionado el tamaño de la molécula penetrante (solvente).

Así, surgen dos variables naturales para estudiar la posible penetración de un solvente en una resina, su polaridad y su tamaño molecular. En este trabajo se han elegido como solvente agua y metanol, cuyos diámetros moleculares medios respectivos son 2,75 A y 3,0 A y sus momentos dipolares medios 1,80 D y 1,70 D. respectivamente (ver tabla de propiedades de solventes puros). Las diferencias no son muy marcadas pero permiten suponer de antemano que habrá mayor sorción de agua en una misma resina que de metanol a igual presión relativa de solvente. Finalmente, para una dada resina y solvente la solvatación depende de la naturaleza de la forma iónica considerada. Así la forma H^+ de una resina es de esperar que sea la más solvatada para agua y para otros contraiones la solvatación depende directamente de la densidad de carga de estos, a grupos iónicos fijos constantes.

Ahora bien, este tipo de razonamiento es completamente lícito en una resina tipo gel pero debe introducirse otro argumento más para poder visualizar el fenómeno en una resina macroporosa . Esta puede con-

siderarse como una estructura gel minada por poros, cuyo llenado pasa a ser un fenómeno posible. Evidentemente, este proceso es más bien de tipo físico y por lo tanto es de esperar a priori que no sea tan selectivo.

Estos fenómenos han sido estudiados experimentalmente por dos métodos completamente distintos. Por un lado mediante medidas de densidad de la resina, a distintos contenidos de agua, y calculando el volumen ocupado por equivalente de ésta y por otro, el análisis de la masa de solvente que absorbe la resina (por equivalente o por gramo seco) a partir de la fase vapor a distintas presiones parciales de solvente. Así se puede estudiar la afinidad de la resina por distintos solventes, ya que es sólo una función de la temperatura y la presión.

Nos centraremos en este trabajo en el segundo método pues permite una interpretación termodinámica de la información obtenida. En general los resultados se dan en forma de isoterma de sorción de vapor, representando la cantidad absorbida por unidad de masa de resina seca vs la presión parcial relativa de vapor. Las isotermas tienen en general forma sigmoide correspondiente al tipo II de la clasificación de Brunauer (67) de las isotermas de absorción. La ubicación de los puntos de inflexión y la magnitud de la ordenada dependen, evidentemente, de la capacidad, grupo funcional, entrecruzamiento, contracción y estructura de la resina. En el caso de las resinas que hemos seleccionado, hay que hacer notar que, por ser parcialmente solubles, la ordenada tiene un valor finito para la presión relativa unitaria.

Para la resina (subíndice 3) equilibrada con vapor de solvente (subíndice i: 1,2) a temperatura constante, se tiene que cumplir la condición de equilibrio termodinámico, o sea, que el potencial químico μ_i del solvente i en la fase resina (supraíndice ")

sea igual al potencial químico del solvente i en la fase vapor, μ_i , y además, éstos iguales al potencial químico μ_i^1 del solvente i en cualquier solución equilibradora (supraíndice '), (si se usa el método isopiéstico).

$$\mu_i'' : \mu_i^1 : \mu_i \quad \text{temp:cte} \quad (I.1)$$

(Hemos supuesto líquido y resina incompresibles). El potencial químico en la fase vapor de i , vale (13)

$$\mu_i(P,T) : \mu_i^1(T) + RT \ln f_i / f_i^1 \quad (I.2)$$

donde f_i es la fugacidad de i a la temperatura y presión dadas, f_i^1 la fugacidad en el estado de saturación, μ_i^1 el potencial químico del vapor i en este último estado (estado tipo)

T la temperatura termodinámica, P la presión y R la constante de los gases.

La diferencia $\Delta \mu_i (\equiv \mu_i - \mu_i^1)$ es calculable si se conoce la presión y el coeficiente de fugacidad $\varphi_i (\equiv f_i / P)$ calculado con el segundo coeficiente de virial del vapor (13).

Considerando la fase resina-solvente como una fase homogénea los potenciales químicos de sus componentes deben cumplir con la ecuación de Gibbs-Duhem (13) (si despreciamos los efectos de variaciones de μ_j con P)

$$\sum_j x_j d \mu_j : 0 \quad (j : 1,3), T: \text{cte} \quad (I.3)$$

Así, si se conoce la variación del potencial químico de un componente puede calcularse la correspondiente para el otro por integración de (I.3).

Para i en la fase resina es usual escribir (13) :

$$\mu_1'' (x_1, P, T) : \mu_1^{\circ} (P, T) + RT \ln x_1 \gamma_1 \quad (I.4)$$

donde x_1 es la fracción molar de i, γ_1 es el coeficiente de actividad de i correspondiente y μ_1° es el potencial químico del estado tipo elegido.

Combinando (I.2) y (I.4) resulta

$$\gamma_1 : f_1 / f_1^{\circ} x_1 : a_1 / x_1 \quad (I.5)$$

con $a_1 \equiv f_1 / f_1^{\circ}$. De aquí se ve que γ_1 es accesible a partir de los datos experimentales de sorción.

Para la componente resina en la fase resina-solvente vale también

$$\mu_3'' (x_3, P, T) : \mu_3^{\circ} (P, T) + RT \ln \gamma_3 x_3 \quad (I.6)$$

donde x_3 es la fracción molar de la componente resina, $\mu_3^{\circ} (P, T)$ el potencial químico de la misma en el estado puro (seca) y γ_3 el correspondiente coeficiente de actividad.

Reemplazando (I.4) y (I.6) en (I.3) resulta: (para un sistema de dos componentes, resina y solvente i)

$$x_1 d \ln \gamma_1 : - x_3 d \ln \gamma_3 \quad (I.7)$$

De la integración de esta ecuación con γ_1 conocido puede calcularse γ_3 para la componente resina en el sistema considerado. Tomando como límites de integración $x_1 : t$ y $x_1 : 0$ ($x_3 : 1 - t$; $x_3 : 1$); resulta:

$$\ln \gamma_3 (t) : - \int_0^t (x_1 / x_3) d \ln \gamma_1 (t) \quad (I.8)$$

ya que $\gamma_1 (t : 0)$ es una constante y $\gamma_3 (t : 0) \neq 1$.-

La fase homogénea resina hinchada de solvente tiene características termodinámicas bastante especiales. Los estados límites físicamente reales para cada componente son el estado puro para la componente resina y el estado "dilución infinita" para el solvente en la resina en estado seco. No son accesibles en cambio, los estados límites recíprocos (solvente puro y resina infinitamente diluida) ya que existe un estado de saturación en el que coexisten dos fases el solvente puro y la resina saturada en éste. Esta situación no es usual en sistemas binarios que se suelen describir termodinámicamente, pero no impide un análisis termodinámico de nuestros sistemas.

Resulta pues, que una vez conocida la isoterma de absorción, es factible analizar los resultados de dos maneras, una es la más difundida y usual de tratar de obtener la ecuación de la isoterma y ver a qué tipo de modelo corresponde. La otra es termodinámica y casi no frecuentada, de obtener los coeficientes de actividad de los componentes y analizar si responden a algún modelo usual en soluciones binarias típicas. Este último camino se intentará aquí. Antes de seguir, debe aclararse un aspecto. El sistema experimental es la resina hinchada de solvente y subdividida en pequeñas perlas. La suposición de tratarla como una fase homogénea implica que estamos aceptando que el tamaño de las perlas no afecta las características de la fase, es decir, que no existen efectos de superficie. Esto es aceptable para las resinas tipo gel, pero no lo es tanto para las macroporosas. Supondremos que el papel de los poros es netamente físico, es decir que facilitan el acceso del solvente a los centros activos de la resina, pero que tampoco afectan las propiedades termodinámicas de la fase misma. Estas suposiciones pueden ser criticables, pero en última instancia lo decisivo será si la descripción que brinde de nuestros sistemas es buena y útil o no.

Los sistemas con que se trabaja ocupan un lugar intermedio entre

una solución electrolítica propiamente dicha y una solución de no electrolitos típica. La componente resina es sumamente concentrada y además uno de sus constituyentes iónicos es de naturaleza polielectrolítica, es decir, macromolecular con grupos de carga localizados que a su vez mantienen relativamente asociados a los pequeños contraiones. Por ello, las características electrolíticas no serán muy marcadas y es más aconsejable un tratamiento de tipo no electrolítico. La fase resina es, por otra parte, un gel sólido, que hace pensar en un tratamiento de soluciones sólidas, pero esto no es fundamental desde el punto de vista termodinámico. Intentaremos, por lo tanto, un acercamiento desde los modelos clásicos de soluciones de no-electrolitos. Finalmente para sistemas ternarios (resina y dos solventes) el problema sólo se complica en el número de variables que son necesarias para describir el sistema, pero no cambia la esencia del tratamiento termodinámico.

Por último, al querer abarcar todo el rango de concentración, estamos necesariamente considerando dos situaciones bien distintas. A bajas presiones una molécula de vapor en contacto con un sólido desgasado puede "elegir" entre : adherirse a la superficie (adsorción) o penetrar en el sólido (absorción) o bien permanecer en la fase vapor. (Hablaremos de sorción a secas cuando no se pueda distinguir entre ambas posibilidades)

Vale decir, consideramos un equilibrio que resulta de un "enfrentamiento" de dos campos de potencial: el de las moléculas de vapor gaseosas y el de éstas interaccionando con el sólido. A presiones del orden de la presión de vapor el equilibrio es entre el campo de potencial de las moléculas líquidas, y las de éstas interaccionando con el sólido, que a su vez por su estructura no puede aceptar infinitas moléculas.

La determinación de la sorción de solvente en resinas del tipo de las que se estudian en este trabajo está evidentemente influenciada

no sólo por la estructura de la resina, sino también por la forma física de las mismas (esferas). Por ésta es fácil esperar un fenómeno de condensación capilar entre las distintas esferas en contacto. También es posible, por la existencia de pequeñas impurezas solubles la obtención de valores mayores de masa sorbida en equilibrio, y aún de no poder alcanzarlo, como efectivamente nos ha sucedido en zonas muy cercanas a presiones relativas unitarias.

En la zona de saturación existen distintas técnicas para la determinación de la masa sorbida de equilibrio, no siendo ninguna completamente satisfactoria. La más simple y directa es eliminar el agua capilar por secado con un papel secante (68). Gregor el al centrifugan la resina a 3000 rpm, suponiendo que así remueven toda el agua en exceso. (69). Scatchard y Anderson, (61), determinaron el agua sorbida por la variación de la concentración de un colorante en una solución a la cual se ha agregado una cierta cantidad de resina seca. El colorante es de tamaño molecular suficientemente grande como para no penetrar en la resina y de igual signo de carga que la matriz de ésta. Pepper (62) supone que el agua externa retenida está dada por la diferencia de peso entre un volumen de resina de perlas completamente sulfonadas y otro volumen semejante de perlas sulfonadas sólo en la superficie. Otro autor considera la misma diferencia, pero entre la resina y perlas de vidrio de igual tamaño que las de la resina. Por último, Kraus (63), propone extrapolar la isoterma de absorción hasta $p/p^{\circ} : 1$, desde valores de actividad lo más cercanos posibles. Este último método lo hemos aplicado aquí, junto con la determinación isopiética directa.

En cuanto a la sorción en la fase vapor no se conoce ningún modelo matemático estadístico ni termodinámico que la justifique en todo el rango, para este tipo de sistemas. Sin embargo, se sabe que existe una función que liga la cantidad de gas o vapor sorbida por unidad de masa de absorbente en el equilibrio a una dada temperatura y ac-

tividad de sorbato. El entendimiento de la sorción de un dado sistema comienza pues por encontrar la función que relaciona las variables antedichas, isoterma de sorción.

I.4. BREVE RESEÑA BIBLIOGRAFICA

De la serie de trabajos en que se estudia la sorción de agua, casi como sorbato exclusivo, por intercambiadores iónicos, sobretudo resinas PSS con diversos contraiones y con distintos porcentajes de entrecruzamiento (DVB), son pioneros Pepper (20) y Gregor y al. (21 - 24). En general trabajan a 25°C y para algunos grados de entrecruzamiento a 50°C. Calculan a partir de las isotermas entalpías, entropías y entalpías libres de sorción de solvente. Sus interpretaciones son cualitativas sin proponer ningún tipo de ecuación que exprese la cantidad sorbida como función de la presión y la temperatura. También se han dedicado a investigar el fenómeno de hinchamiento, característico de las resinas entrecruzadas, efectuando medidas de volumen a distintas concentraciones, selectividad del intercambio, propiedades osmóticas, etc.

Glueckauf y Kitt (25, 26) señalan que las isotermas de vapor de agua para resinas PSS con distintos contraiones catiónicos cumplen en mayor o menor grado con el modelo de Brunauer Emmetty Teller (BET); (70), pero^{en} el proceso de sorción de las primeras moléculas de agua éstas se fijan al sitio activo con una energía de "hidratación" sensiblemente superior a la energía de liquefacción del agua y por eso ellos diferencian entre agua de hidratación y agua de hinchamiento (que tiene energía de interacción casi nula).

Dickel y Hartmann (28) y Dickel et al. (27) han realizado trabajos con resina PSS al 2,6,8,10 % DVB y con distintos contraiones (H^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $N(CH_3)_4^+$). Usaron el método isopiético tradicional de equilibración y pesada (27) y el mismo pe-

ro con balanza de Mc Bain y/o balanza de precisión (28). Señalan que no se observa diferencias entre los métodos. Miden isoterms de sorción a 0°C y a 25°C. Toman la entalpía libre de hidratación como $\overline{\Delta G} : - RT \ln p/p^{\circ}$ (no consideran la entalpía libre total del proceso), y estudian su variación con el contenido en agua de la resina. Con ayuda de la ecuación de Clausius - Clayperon, calculan la variación de entalpía entre ambas temperaturas y luego la variación de entropía en función de los moles de agua sorbidos. Verifican también que obtienen los mismos resultados con métodos calorimétricos. En (28) realizan estudios de histéresis por absorción cíclica, llevar una muestra de presión de solvente nula a actividad 0,8-1,0 y luego regresar a presión nula y así siguiendo, y encuentran "loops" de variadas formas y en distintas zonas de actividad según el sistema considerado. También encuentran que se cumplen las isoterms de BET en un rango y dan los parámetros característicos de éstas en dicha zona. El límite del rango de cumplimiento no es muy extenso, oscila entre 0 y 0,4 de actividad de agua.

En cuanto a la sorción de agua por resinas PSS a otras temperaturas, puede mencionarse el trabajo de Anderson (36) a 110 y 130 °C realizado con N₂ como gas "carrier". Propone a las resinas como deshidratantes ya que pueden ser regeneradas con corrientes de aire caliente a temperaturas no tan elevadas como las que son necesarias para los desecantes minerales. Además no observa histéresis, al contrario de lo que se encuentra con esa misma resina a temperaturas inferiores.

Existen también estudios realizados con resinas de intercambio aniónicas no sólo de sorción de agua, sino también de otros vapores. Por ejemplo, Youngquist et al. (37, 38) realizan estudios cinéticos de sorción de dióxido de azufre en una resina macroreticular (37) y microreticular (38), proponiéndolas como otros adsorbentes

comparables a los comerciales tales como sílica gel, carbón activado y tamices moleculares. Utiliza una balanza eléctrica con registrador automático.

Timmermann (30) propone una ecuación empírica para el rango de humedades relativas comprendidas entre 0,5 y 0,9 y que sin mayor error puede aplicarse la ecuación de B.E.T. para valores de presión relativa menores de 0,4. Se ha probado esta ecuación empírica con los datos de Friedlander (31) y los reproduce razonablemente. Ambos son trabajos efectuados en esta Facultad.

Son muy pocos los trabajos realizados relativos a la sorción de vapores de solventes distintos de agua por resinas de intercambio iónico. Herrman (32) es el precursor.

Sobre la línea de interpretación de velocidades de reacciones catalizadas por resinas de intercambio y predicción de isoterms de sorción, se da una bibliografía muy completa hasta 1972 en la Tesis de Friedlander (31). Hay que agregar en esta línea los trabajos de Le Nhu Thanh et al. (35) y los de Kunin (58).

Por otra parte, la sorción en los sistemas ternarios, tanto mezcla de sorbentes como de otros sorbatos, en el campo de los intercambiadores está muy poco investigada. En realidad, esto ocurre ya en adsorbentes gibbsianos, aun cuando en general son más fáciles de interpretar pues no existen en ellos fenómenos superpuestos a la sorción, como ser el hinchamiento. Al respecto, se puede consultar el libro Young y Crowell y en especial el capítulo de adsorción en sistemas ternarios (29), en el que reseña lo hecho y se acompaña una extensa bibliografía.

Recientemente, Myers y Praunitz (18) han propuesto un modelo termodinámico para las isoterms de sorción de vapores mixtos y lo han comprobado para isoterms ternarias de sistemas ya medidos obteniendo una buena correlación. Herlihy (33) es el primero en medir con

un aparato de diseño propio, puntos de isoterma ternarias en resinas PSS.

La existencia del fenómeno de histéresis es bien conocido en las macromoléculas de este tipo (Hellferich (39)). No puede decirse lo mismo respecto de las causas que la originan o de un modelo que la explique. Este fenómeno es general a muchos sorbentes y al respecto se está trabajando tanto en modelos matemáticos para la histéresis reproducible isotérmica de sorción en sustancias porosas (Ekedahl (40), modelo de poro en forma de botella), como en el almacenamiento de datos o en la descriptiva de la sorción isotérmica con histéresis con distintos solventes y/o sorbatos. (Ekedahl (40), Gupta (41)).

Esta reseña quedaría incompleta sin un breve resumen de lo hecho referente a la interacción resinas intercambiadoras-solventes orgánicos y/o mezclas agua-solventes orgánicos. La mayoría de los trabajos realizan las experiencias en "batch", y cuando así no fuera se especificará. Kraus y Moore (42) realizan un estudio de sorción de ácido clorhídrico por un intercambiador aniónico fuerte y encuentran una relación lineal entre el coeficiente de actividad iónico medio del clorhídrico en la resina y la molalidad de la resina equilibrante. Nuevamente pioneros en el estudio del hinchamiento de resinas PSS, son Gregor et al. (43). Determinaron la masa total sorbida (por centrifugación) y la distribución entre la resina y la solución en resinas PSS en forma de amonio cuaternario y plata en agua, alcohol, isopropanol y dioxano. Hicieron también mediciones de volúmenes molares. Gable y Strobel (44), determinan constantes de equilibrio convencionales (cociente de masas) para una serie de equilibrios iónicos en una resina Dowex 50 en metanol anhidro y soluciones de agua-metanol. Davies et al. (45-47) estudian el hinchamiento de algunas resinas de intercambio en acetona-agua, dioxano-agua y amoníaco-agua y la distribución de solvente entre ambas fases

a distintas concentraciones.

Starobinets y Novistskaya (48, 49) realizan: a) medidas de hinchamiento de resinas PSS catiónicas (KU-2) en agua-acetona, agua-metanol y agua-dioxano para diferentes grados de entrecruzamiento y formas catiónicas y la distribución de solvente entre ambas fases, intentando justificar cualitativamente el comportamiento observado por analogía con el comportamiento de soluciones de no electrolitos. b) experiencias considerando la presión de "hinchamiento" en resinas PSS en distintos sistemas de agua-solvente orgánico. Devynck y Trémillon (50), estudian el comportamiento frente a la sorción de resinas intercambiadoras de grupos sulfónicos , a distintos % de DVB y distintos contraiones, fenolsulfónicas y carboxiladas con diferentes soluciones de etanolamina, sacando en conclusión que es muy difícil predecir el comportamiento de los intercambiadores en medios no acuosos:

Moody y Thomas (51) han publicado una revisión bibliográfica muy completa de los trabajos hechos sobre resinas de intercambio en solventes orgánicos y acuo-orgánicos, que abarca hasta el año 1967. Skorokhod y Kuzhelevich (52) experimentan sobre el efecto del contraión en el hinchamiento de una resina AV-17 (aniónica) en soluciones de agua-acetona. Pietrzyk (53) compara capacidad de sorción de solventes^{no} acuosos por resinas de intercambio con la de alúmina, sílica y algunos tipos de carbones y encuentra que es competitiva en algunos casos. M. Šimek (54) , estudia la sorción de una resina macroporosa aniónica y otra catiónica de mezclas de etanol-agua y el coeficiente de selectividad y el volumen específico de la resina. Nandan, Shankar y Gupta (55), ejemplifican el comportamiento de hinchamiento y de fraccionamiento de solvente para resinas PSS en forma H^+ , Li^+ , Na^+ y K^+ para 2,4,8 y 12 % DVB en mezclas de agua-metanol en todo el rango de concentración y comparan con las respec-

tivas de agua pura a igual actividad de agua no pudiendo hacer lo mismo con las de metanol pues no se encuentran en la literatura los datos. Los mismos también estudian las selectividades Li^+ / H^+ ; Na^+ / H^+ y K^+ / H^+ para la resina PSS 8% DVB en medio metanol - agua. (56). Marcus y Naveh (57), estudia la sorción y selectividad en una resina PSS, aniónica en forma cloruro y perclorato en función de la concentración de agua en mezclas de metanol, etanol y l-propanol - agua.

Se vuelve a hacer constar que en ninguno de estos trabajos, se encara el estudio termodinámico sistemático del comportamiento de estos sistemas, siendo quizás en este sentido los más completos los de Dickel y Hartmann. (27, 28)

II : PARTE EXPERIMENTAL

II-1.1. REACTIVOS :

Para nuestros estudios se usan como sorbatos agua bidestilada en destilador de cuarzo y metanol Dorwill p.a., destilado con sodio metálico, y como sorbentes a) la resina intercambiadora tipo gel Amberlite I R - 120 en forma sódica, Mallinckrodt b) la resina Amberlite I R - 120, en forma sódica B.D.H. c) la resina Amberlite I R - 120, 94 % forma ácida, B.D.H. y d) la resina macroporosa Amberlite 200, en forma sódica, Rohm and Haas. Las tres primeras se usan sólo para sorción de vapores de agua y de metanol puros y la cuarta, además, para el estudio de sorción de vapores mixtos.

II-1.2. ACONDICIONAMIENTO DE LAS RESINAS :

Las resinas se tamizan bajo agua corriente y se selecciona la fracción de mesh 20 - 40 (diámetro entre 0,76 y 0,38 mm). Se tratan con agua común en contra corriente en columnas de lavado, para eliminar partículas rotas. Las columnas de lavado son de cerca 50 cm de longitud y 4 cm de diámetro con una placa porosa y un acodamiento lateral provisto de una llave. Estas columnas fueron diseñadas para poder lograr el lavado tanto a corriente como a contra corriente y al mismo tiempo evitan que se seque la resina si llega a terminarse el líquido con que se realiza el lavado.

Una vez homogeneizadas las resinas se someten a las siguientes etapas de lavado:

- 1) Lavado con metanol Dorwill p.a., hasta que no se colorea más.
- 2) Lavado con metanol acidificado con Cl H (1^o/oo en volumen), hasta solución incolora.
- 3) Lavado con agua destilada.
- 4) Lavado con Cl H 1 M hasta haber hecho pasar cinco volúmenes de lecho de resina.
- 5) Lavado con agua destilada hasta p H neutro.
- 6) Lavado con Na OH 1 M.

- 7) Lavado con agua destilada hasta pH neutro.
- 8) Lavado con Cl H 1 M.
- 9) Lavado con agua destilada hasta pH neutro.
- 10) Lavado con Cl Na al 10⁰/o hasta pH neutro.
- 11) Lavado con agua destilada hasta ensayo negativo de cloruros.

Todos los lavados se realizaron a una velocidad de 30 gotas/minuto. Finalmente las muestras se ponen por una semana bajo metanol, se lavan en columna con metanol, se ponen bajo agua destilada por dos días y luego se lavan con agua destilada hasta que se comprueba cromatográficamente la ausencia de metanol en el líquido de salida. Las muestras así tratadas se almacenan bajo solución de Cl Na 5⁰/oo y antes de su uso se lavan con agua destilada hasta ensayo negativo de cloruros.

Para la determinación de las capacidades de las resinas se eligió la técnica de la titulación potenciométrica en batch por ser la de menor error. Se pasa aproximadamente 1 g de resina a la forma ácida con Cl H 1 M, se lava con agua destilada hasta pH neutro y se la sumerge en una solución saturada de NaCl. Se agita magnéticamente 30' y se deja reposar una noche. Se titula luego con solución valorada de hidróxido de sodio siguiendo la titulación potenciométricamente con un pH - metro Orion, Research 701, Digital. La muestra titulada se filtra sobre embudo de placa porosa, reteniendo la resina en una bolsita de tejido inerte previamente pesada. Se lava con agua destilada hasta pH neutro y ensayo negativo de cloruros. Se cierra la bolsita y se lleva a peso constante en estufa de vacío a 40 - 60°C. La constancia de peso se logra en 2 - 3 días.

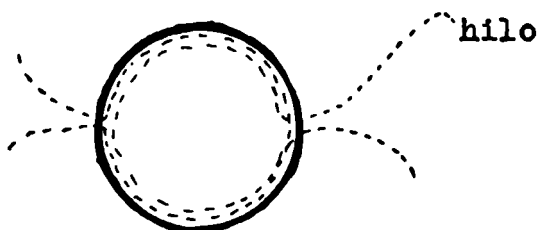
Se comprobó siempre que la conversión de la forma ácida a la sódica era completa, pues luego de haberse hecho la curva de titulación, se neutraliza la solución, se deja reposar, con ClNa precipitado y agitación ocasional, 1 - 3 días y no se vuelve a acidificar el sobrenadante. Además se encontró que el valor de la capacidad obtenido no depende del orden de secado, o sea si se filtra, se lava y se lleva luego constancia de peso en estufa de vacío la muestra de resina ya titulada (forma sódica), o bien se lleva primero la

resina en forma sódica a constancia de peso y luego se procede al tratamiento y la titulación.

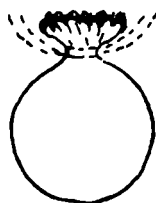
II-1.3. CAPACIDADES DE LAS RESINAS USADAS :

RESINA	C/mmol g ⁻¹ (forma ácida)	C/mmol g ⁻¹ (forma sódica)
Amberlite I R - 120 (Mallinckrod)	3,69 ; 3,71	3,46
Amberlite 200 (Rohm and Haas)	3,05 ; 3,06	2,87
I R - 120 (B.D.H.)	4,23	3,87

Las resinas se manipulean, como ya se mencionó, con unas bolsitas hechas "ad-hoc". El material de las bolsas es un tejido de una amida del ácido tereftálico de mesh del orden de 300. No se atacan ni por agua ni por metanol y los blancos hechos con ellas a presiones relativas de vapor altas (0,8), indican que la sorción, en ellas es despreciable. Las bolsitas tienen de 3 a 5 cm de diámetro. Se las ha cosido en el perímetro con un hilo de igual material que permite el cierre hermético al tirar de los costados. Además con el mismo hilo se fija un ganchito de alambre de acero (diám. 0,3 mm) para poder colgar las bolsitas.



bolsita abierta



bolsita cerrada



gancho

II - 2. EQUIPO EXPERIMENTAL Y TECNICA OPERATIVA.

Las medidas que se deben realizar para la sorción de vapores por las resinas son distintas según se estudie la absorción de un vapor puro o de una mezcla de vapores. En el primer caso se necesita determinar solamente la masa absorbida por unidad de masa de resina a una presión de vapor dada. En cambio en el segundo caso se requiere conocer además la composición del vapor y la composición de la masa absorbida, para lograr una descripción experimental completa del sistema. Esto último obliga a introducir modificaciones en el equipo de absorción simple que se utiliza en el primer caso.

La determinación de la masa absorbida es común a ambos casos y se efectúa mediante la técnica gravimétrica de espirales de cuarzo de Mc Bain. El equipo experimental en el caso de vapores puros consiste en una unidad de vacío, una línea de carga y la balanza de espiral propiamente dicha, provista de los necesarios manómetros para la medida de la presión de equilibrio. Estos aparatos y su técnica operativa se describen en los apartados II.2.1 y II.2.2.a)

En el caso de vapores mixtos hay varios problemas adicionales a resolver : la producción controlada de vapor mixto y la regulación de su composición, por un lado, y la determinación de la masa absorbida por otro.

El primero se resuelve mediante el método isopiéstico, introduciendo en la balanza de absorción vapor mixto de agua - metanol en equilibrio con una fase líquida ternaria agua - metanol - glicerina. La glicerina se agrega para poder variar la presión total de la mezcla líquida agua - metanol. Como no existen datos del equilibrio líquido - vapor de este sistema ternario en la literatura, se procede a determinarlo ebuliométricamente.

El problema de la composición de la masa absorbida se resuelve mediante la introducción de una segunda muestra de resina en el sistema de absorción. Esta segunda muestra está ubicada en una celda lateral a la balanza de absorción y se expone al mismo vapor que la muestra que se encuentra colgada de la espiral. Una vez en equilibrio de absorción, la segunda muestra se puede ais-

lar de la balanza, desorber el vapor sorbido y proceder a su análisis cromatográficamente.

El equipo de absorción de vapores mixtos consiste entonces de la unidad de vacío, una balanza de sorción, una celda auxiliar de absorción y una celda productora de vapor. Estos dispositivos y su técnica operativa se describen en el apartado II.2.2.b)

Finalmente, en II.2.3 se describe el equipo experimental utilizado para el estudio del sistema regulador : agua - metanol - glicerina.

II. 2. 1. UNIDAD DE VACIO :

La unidad de vacío consiste en una bomba mecánica y una difusora de mercurio en serie con ésta. La figura 1 muestra la distribución del dispositivo experimental y las conexiones entre las partes.

La Instalación permite obtener un vacío de 10^{-2} - 10^{-3} torr. El calentamiento de la difusora de mercurio se realiza eléctricamente y la bomba mecánica es una bomba Speedivac, Modelo E.D. 35 de la casa Edwards High Vacuum Limited. El prevacío que con ella se logra es aprox. de 1 torr.

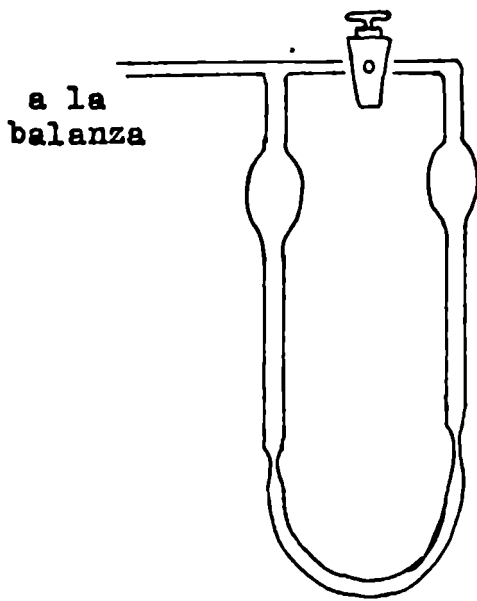
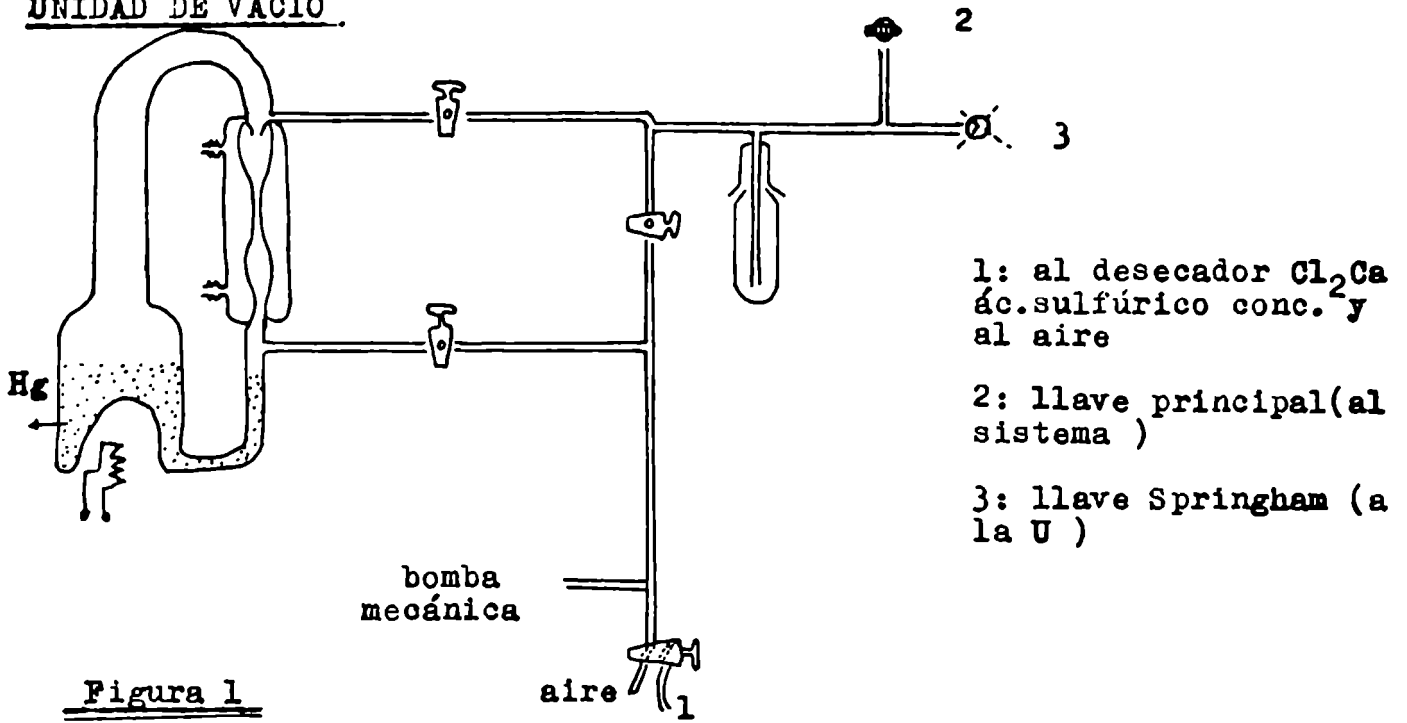
Las funciones de esta unidad son las siguientes : para los sistemas binarios a) desgasado de los líquidos puros. b) desgasado de las balanzas c) desgasado de las ramas cerradas de los manómetros Para el sistema ternario : a) desgasado de la balanza y celda auxiliar de sorción b) desgasado de la inyección gaseosa y dedo frío c) desorción de los sorbatos de la resina y pasaje a la inyección gaseosa y dedo frío.

II. 2. 2 UNIDAD DE SORCION

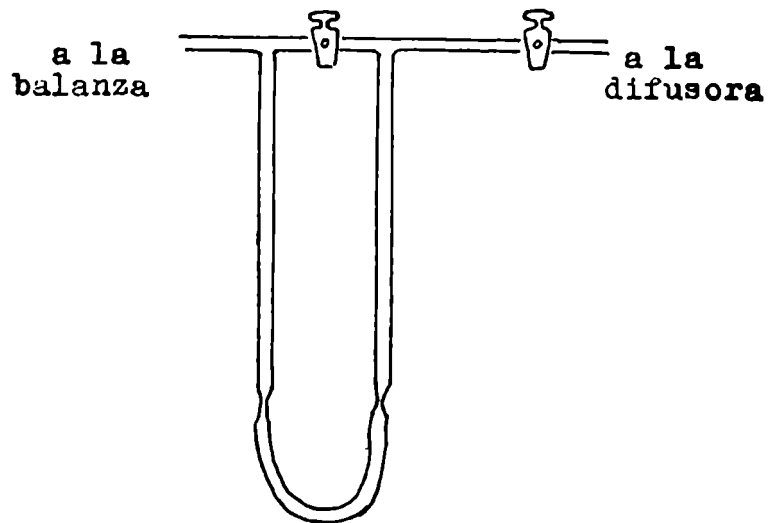
a) Sistemas binarios

Las medidas de sorción de vapores por resinas se realizan en un equipo de diseño propio. La masa sorbida se determina mediante la técnica gravimétrica de espirales de cuarzo propuesta por Mc Bain, la presión de equilibrio se mide con manómetro de mercurio o de

UNIDAD DE VACIO.



Manómetro de mercurio



Manómetro de silicona

Figura 3

silicona. Básicamente esta unidad consta de: 1) dos tubos encamisados para termostatizar, de 60 cm de longitud, de 5 cm de diámetro de tubo interno y 7 cm de diámetro de tubo externo, donde se alojan las espirales de cuarzo y las bolsitas con las muestras. Estos tubos se donominan en adelante balanza 1 (B_1) y balanza 2 (B_2) Figura 2. 2) dos frascos cargadores de muestra. 3) dos bulbos de desgaseado final de vapores. Cada balanza posee dos manómetros, uno de mercurio y el otro de silicona, ambos de 40 cm de alto. Figura 3. 5) Un catetómetro de la casa "The precision Tool and Instrument Co Ltd" (precisión 0,001 cm). Este se utiliza tanto para leer las alturas de las ramas de los manómetros como para determinar las longitudes de los resortes de las balanzas. 6) Un soporte para cada balanza que permite la carga y descarga de la misma sin provocar tensiones en la frágil espiral de cuarzo. Figura 4. 7) Un termostato marca "Lauda" modelo NB - 58/12 con relay universal R10 electrónico, con bomba circuladora, que termostatiza las cámaras de las balanzas a 25°C ($\pm 0,05$).

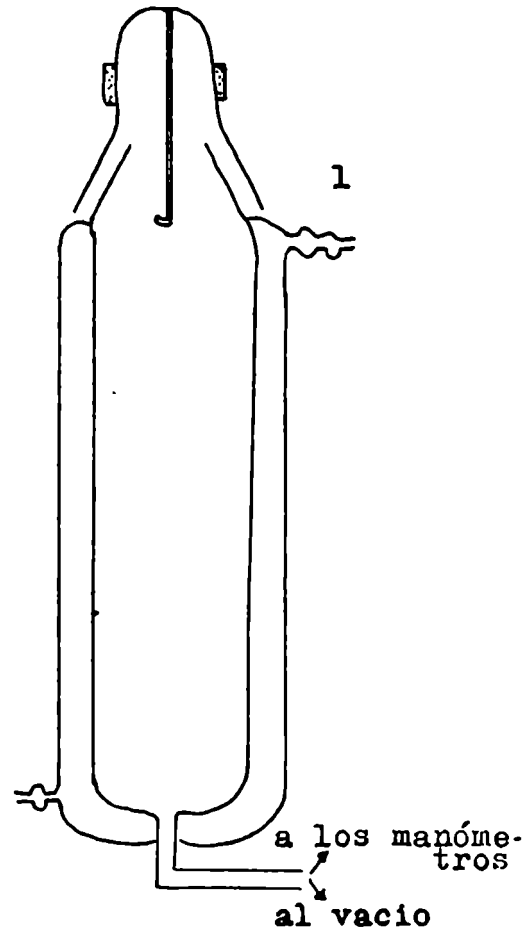
Todo el sistema de vidrio está sostenido por un rack metálico fijo a una mesada a 50 cm del suelo. Todo este equipo está en un cuarto con sistema de aire acondicionado. Por ello puede trabajarse bien aún en la zona cercana a la presión de saturación del sorbato. La figura 5 da una visión de conjunto de la unidad.

En las llaves de vacío se usó "Apiezon" L y T que son totalmente insolubles en agua y metanol.

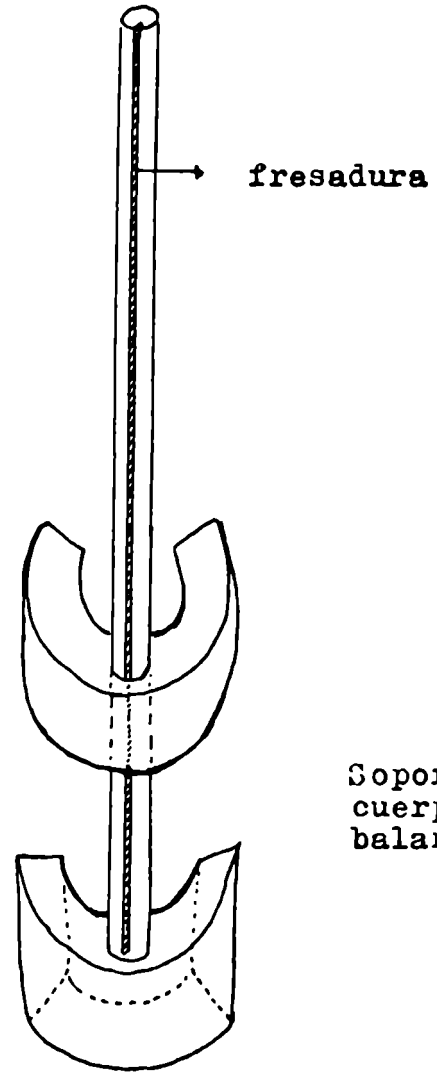
Para la determinación de bajas presiones se usa un manómetro de silicona. Está última es la de Dow Corning 200/50. No se solubiliza ni absorbe apreciablemente agua y/o metanol; su presión de vapor es despreciable.

La densidad de la silicona se determina con un picnómetro de 10 ml con termómetro y brazo capilar lateral. El picnómetro se calibra con agua destilada termostatizando en un baño de agua a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$. En esta calibración se observa en la pesada, una apreciable pérdida de peso del picnómetro cargado con agua, debido a un efecto de evaporación de ésta. Se utiliza una balanza semimicro de 0,05 mg de precisión. Se opta por lo tanto a extrapolar a tiempo cero (momento de retiro del picnómetro del termo-

Figura 2



1: Esmeril de "cabeza" de balanza, 50/40



Soporte del cuerpo de la balanza

detalle del soporte de "cabeza" de balanza

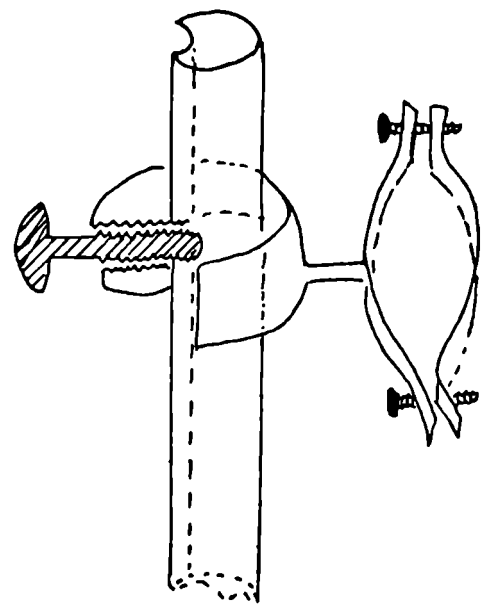


Figura 4

stato) (x) y se obtiene así una buena reproducibilidad del volumen del picnómetro (densidad del agua a 25°C : 0,99704 g/cm³) (2). Al estar cargado el picnómetro con la silicona no se observa este efecto. La densidad de la silicona es (0,9563 ± 0,0004) g/cm³. Con este dato se obtiene la siguiente fórmula de conversión entre alturas de columna de silicona (h_s) y alturas de columnas de mercurio (h_{Hg}) (torr) :

$$h_{Hg} = \left(\rho_s / \rho_{Hg} \right) \cdot h_s = (0,9563 / 13,5952) \cdot h_s = 0,07066 \cdot h_s$$

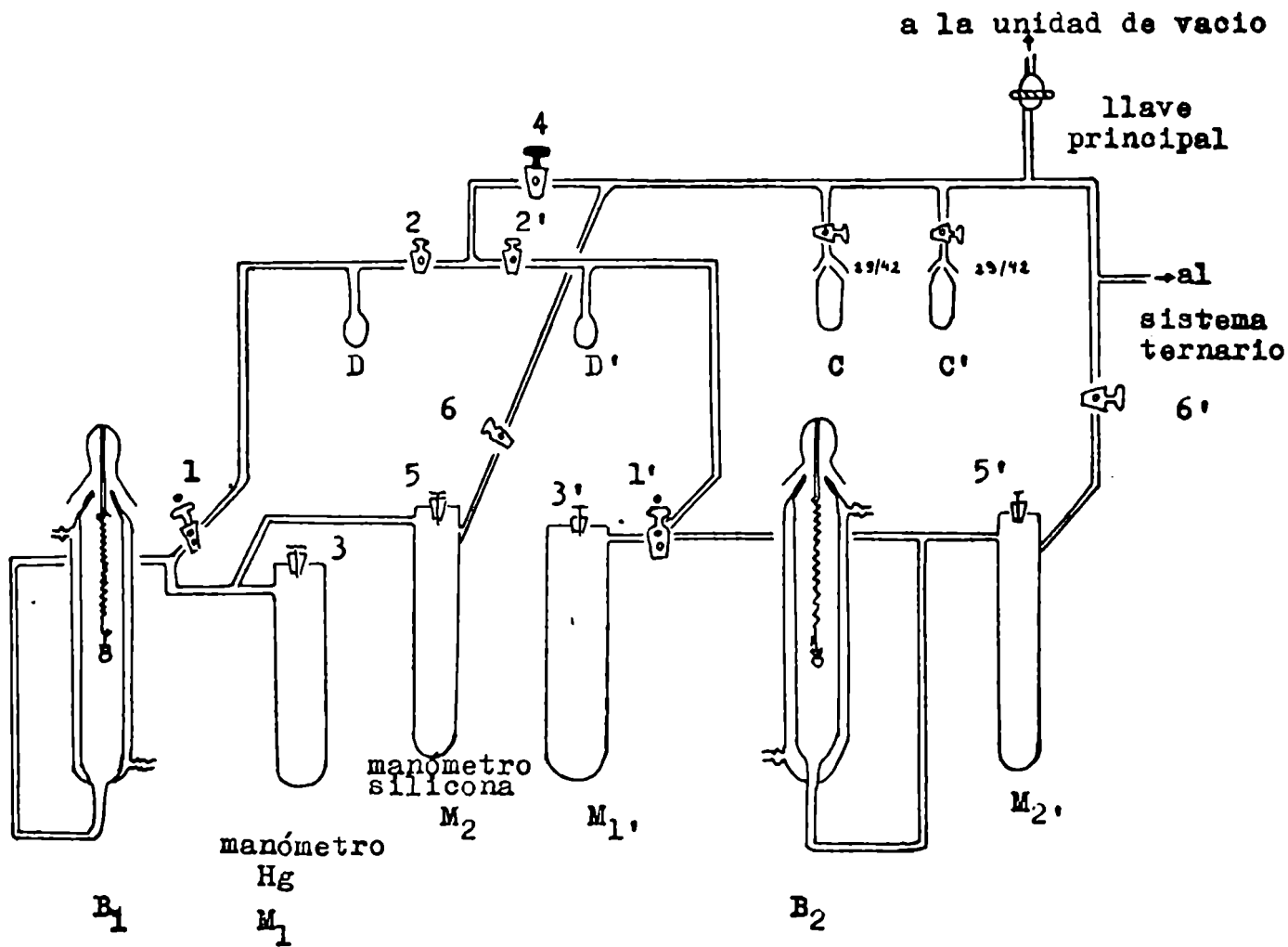
La densidad de H_g utilizada corresponde a 0°C (2), pero la densidad a 25°C difiere solo en un factor 0,99547 de ésta (2), y este efecto se desprecia en función del error propio de lectura. Así al multiplicar la altura en mm de silicona leída por 0,07066 se obtiene la presión en torr.


Para cargar y desgasear las muestras y en la trampa de la difusora, se usaron termos con aire líquido.

La técnica operativa es la siguiente: con ayuda de los soportes, que sostienen los esmeriles cabezas de las balanzas con los resortes colgados, se efectúa la carga, descarga y/o cambio de la bolsita con la muestra de sorbente (Ver II. 1.). Se cierra la balanza y se hace vacío en el sistema usando la unidad ya descripta. Se comprueba que no existen pérdidas. Se desgasa completamente la muestra (hasta constancia de estiramiento). Se desgasan también los manómetros. Se cierra la llave 1 (1') Fig. 5) aislando la balanza del resto de la línea y se cierran las llaves 3 (3') de la rama cerrada de los manómetros de mercurio, y 6 (6'). Se carga sorbato líquido puro en C (C'). Se coloca un termo con aire líquido y se desgasan varias veces los líquidos. Para introducirlos al sistema se hace vacío en el dedo frío D (D'). Se coloca un termo de aire líquido. Se cierra la llave principal, se abre 4 y 2(2') y la llave de unión al recipiente C (C'). Los solventes destilan de C (C') a D (D'). Terminada la operación se cierra 2(2'), se prueba el vacío (con un "tester" de alta frecuencia, marca Hedwards High Vacuum Ltd) en la balanza y en D(D'). Si este es satisfacto-

(x) En el apéndice D se dan dos ejemplos de este efecto.

Figura 5



 : llave de vacio de tres vias, Houston Texas

Unidad de sorción binaria

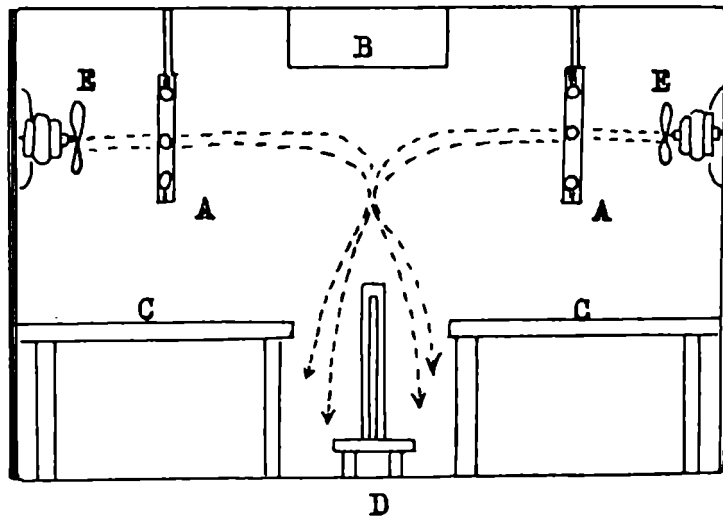
rio, se procede a retirar el termo y abriendo 1 (1') se carga B_1 (B_2) con vapor hasta aprox. la presión deseada (subida). Si no lo es, se mantiene el termo, se hace vacío y luego recién se retira aquél y se carga como ya se mencionó. La corrida se sigue midiendo la longitud y la presión con el catetómetro hasta constancia de ambos. Estas medidas se consideran de equilibrio y constan en las tablas I, II, III, IV. Los tiempos correspondientes de llegada al equilibrio se dan en las tablas I', II', III' y IV'. Antes de proceder a la carga siguiente, se coloca en D (D') un termo con aire líquido y se "testea" el vacío. Si es satisfactorio se procede a cargar como ya se explicó; si no lo es, se hace vacío hasta lograr conservarlo. Si se desea disminuir la presión (bajada), se deja el termo de aire líquido en D (D') (con 2 (2') cerradas) y se abre 1 (1') hasta llegar a la presión de trabajo. Si la presión se mide con los manómetros de silicona, se cierra 5 (5') (que está abierta cuando se mide con el manómetro de mercurio) y se abre 6 (6') (que sino está cerrada) y se conecta en ella el vacío de la difusora mientras se realiza la lectura, luego de la cual se cierra 6 (6'). Este procedimiento se justifica, pues estos manómetros son mucho más sensibles que los de mercurio y se garantiza así una presión cero en la rama cerrada.

b) Sistemas ternarios

Para esta parte del trabajo se arma y diseñan las siguientes unidades, que para su mejor comprensión se detallan luego separadamente : A : Termostato de aire, al $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Se construye uno tomándose como base el de Vernon (65), pero se modifica sustancialmente la parte eléctrica de regulación, la distribución interna y el material de las paredes. B: Balanza de Mc Bain modificada (B_3). C : Inyección gaseosa, usada como rama en U y dedo frío.

A - Termostato de aire : Figuras 6 y 7. Dimensiones : alto 2 m, ancho 1,60 m, largo 2,10 m. Material de las paredes : parte externa: madera aglomerada, 1/2 cm de espesor; parte media : planchas de Telgopor de 4 cm de espesor; parte interna : madera terciada 1/4 cm de espesor. Calentamiento : se realiza con 2 lámparas de 150 W

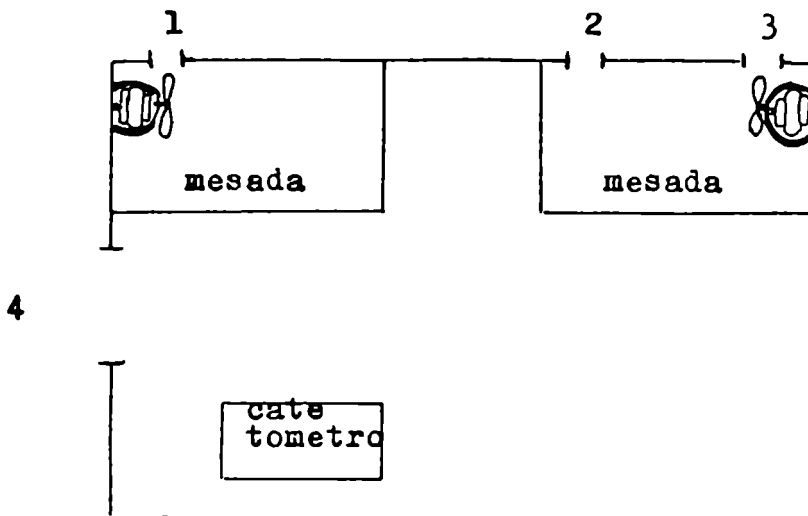
Figura 7



- A; lámparas
- B: radiador
- C: mesada del rack
- D: termoregulador
- E: ventiladores

Diagrama de flujo de aire en el cuarto-termostato

Figura 6



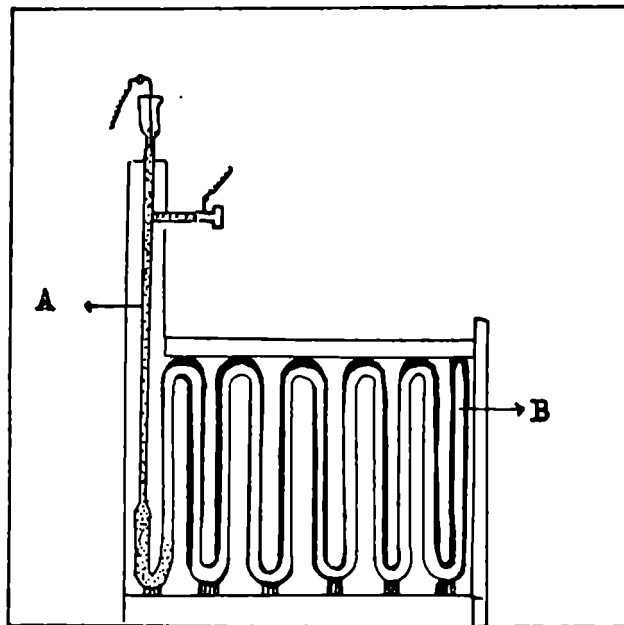
- 1: entrada de agua
- 2: entrada de vacío
- 3: entrada de electricidad
- 4: puerta corrediza

y dos de 40 W de refuerzo cuando la temperatura externa es muy baja. Circulación de aire : mediante dos ventiladores enfrentados de motores de 4 polos, 1400 r p m, 220 v, corriente alterna, 90 W, marca Uber. La velocidad de rotación se regula con un "variac" antepuesto a la conexión a la corriente de línea. Diámetro de las aspas : 40 cm, estas se proveyeron de un protector de rejilla de alambre para evitar accidentes. Regulación de temperatura : se realiza mediante un termoregulador de tolueno - mercurio, construido a tal efecto, conectado a un relay que acciona el calentamiento. Figura 8. Enfriamiento : es necesario cuando las temperaturas externas son altas y también para mantener el equilibrio térmico, por disipaciones internas. Se logra por circulación de agua corriente (a veces preenfriada) por dos radiadores de automóvil de cobre fijados en el techo. (Ver figura 7, diagrama de flujo del aire). Medición de temperatura : termómetros al 0,05°C colocados a distintas alturas y en las cercanías de B₃.

Además, el cuarto - termostato tiene luz fluorescente en el techo y una puerta corrediza, de igual construcción que el resto, y en él se han colocado : la mesada con el rack que sostiene el sistema de medición de vidrio y el catetómetro. Apagando una o las dos luces de refuerzo, la permanencia de una persona en el cuarto no altera la constancia de la temperatura. Debajo de la mesada queda espacio para termostatar otro tipo de sistemas que por su volumen, o por practicidad de maniobra, no es conveniente termostatar con termostato de agua.

El cuarto - termostato cuenta también con tres salidas laterales que permiten la entrada de la línea principal de vacío, la entrada de las conexiones de goma para la termostatización de las balanzas 1 y 2 del sistema binario y la alimentación eléctrica. Se ha tratado de darle al diseño la mayor flexibilidad posible para que se lo pueda utilizar para distintos fines y aún poder trabajar con el resto del equipo binario sin que necesariamente el cuarto tenga que funcionar. Por fuera de él se encuentra adionada la unidad de vacío. Se obtiene, con el cuarto - termostato, una buena constancia de temperatura.

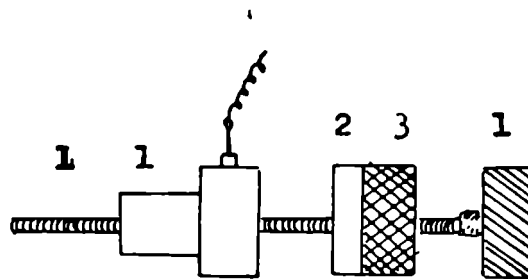
Figura 8



A: capilar con mercurio

B: tolueno

TERMOREGULADOR



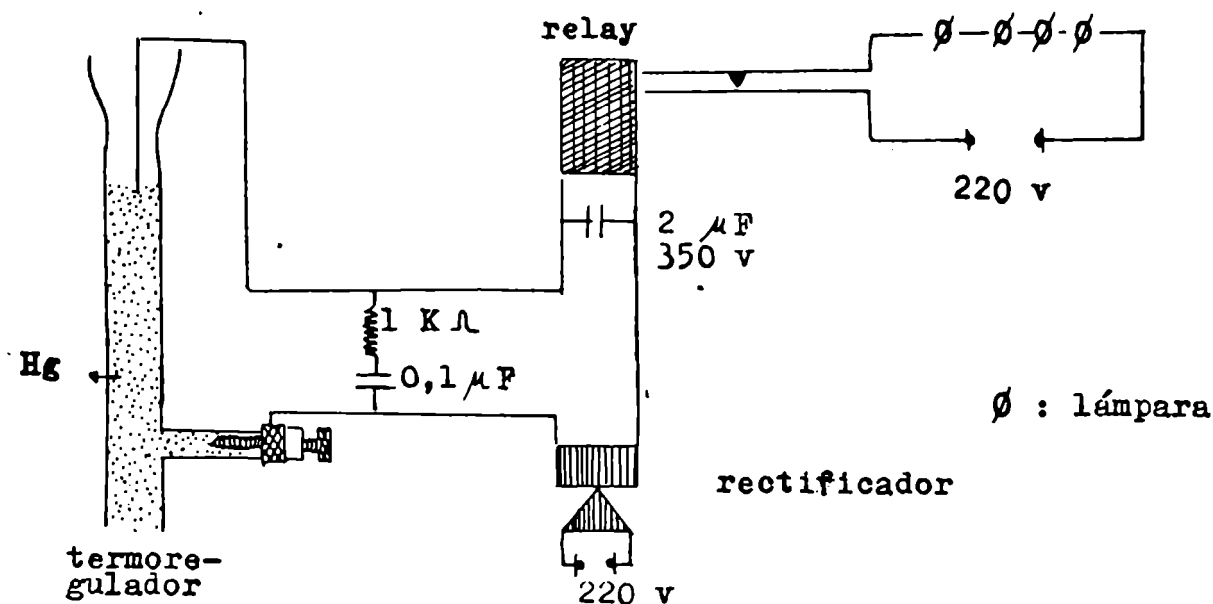
1: acero inox.

2: teflon

3: bronce

Detalle del contacto móvil del termoregulador

El termoregulador está colocado en el centro del sistema de circulación (ver figura 7). Se construyó de vidrio acodado y lo sostiene un armazón de madera forrado en gomapluma. Detalles de su construcción, figura 8. Tiene un contacto regulable de tornillo de acero inoxidable de 0,45 mm de paso de rosca con una contra rosca de teflon y bronce para evitar la salida del mercurio. El circuito eléctrico del termoregulador consta de un relay Monico R L 7 X Y de 220 v con rectificador a la entrada, m A 9,5. Se construyó además un circuito rompechispas para disminuir éstas al cerrarse el circuito por el mercurio. El circuito es, esquemáticamente, el siguiente :



Los interruptores y el relay fueron dispuestos en un tablero construido a tal efecto.

B. Balanza y celda de sorción.

En este caso la balanza de Mc Bain no tiene camisa de termostatación y en la parte inferior se conecta una celda con el líquido equilibrante de agua - metanol - glicerina. Este líquido se agita magnéticamente. La celda está conectada al tubo de la balanza mediante una llave de vacío de vidrio a rosca con macho de teflon con tres ajustes de anillo de goma (O - rings). En el cuarto superior del tubo de la balanza se adiciona una celda auxiliar que permite analizar la composición del sorbato, una vez alcanzado el equilibrio. El volumen vacío de esta celda (medido

Figura 9

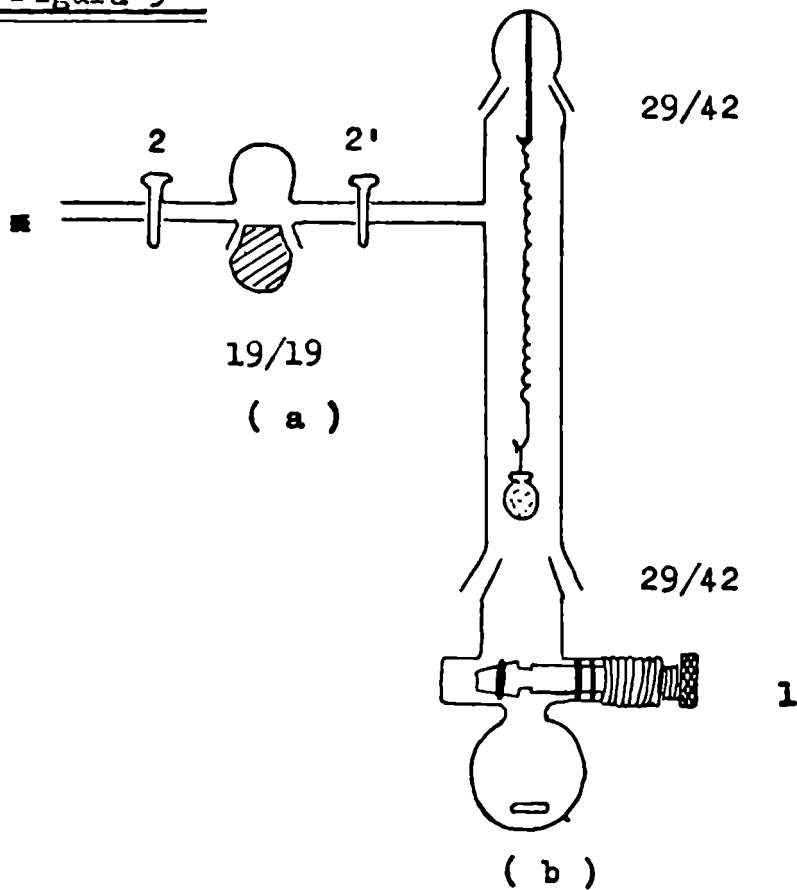
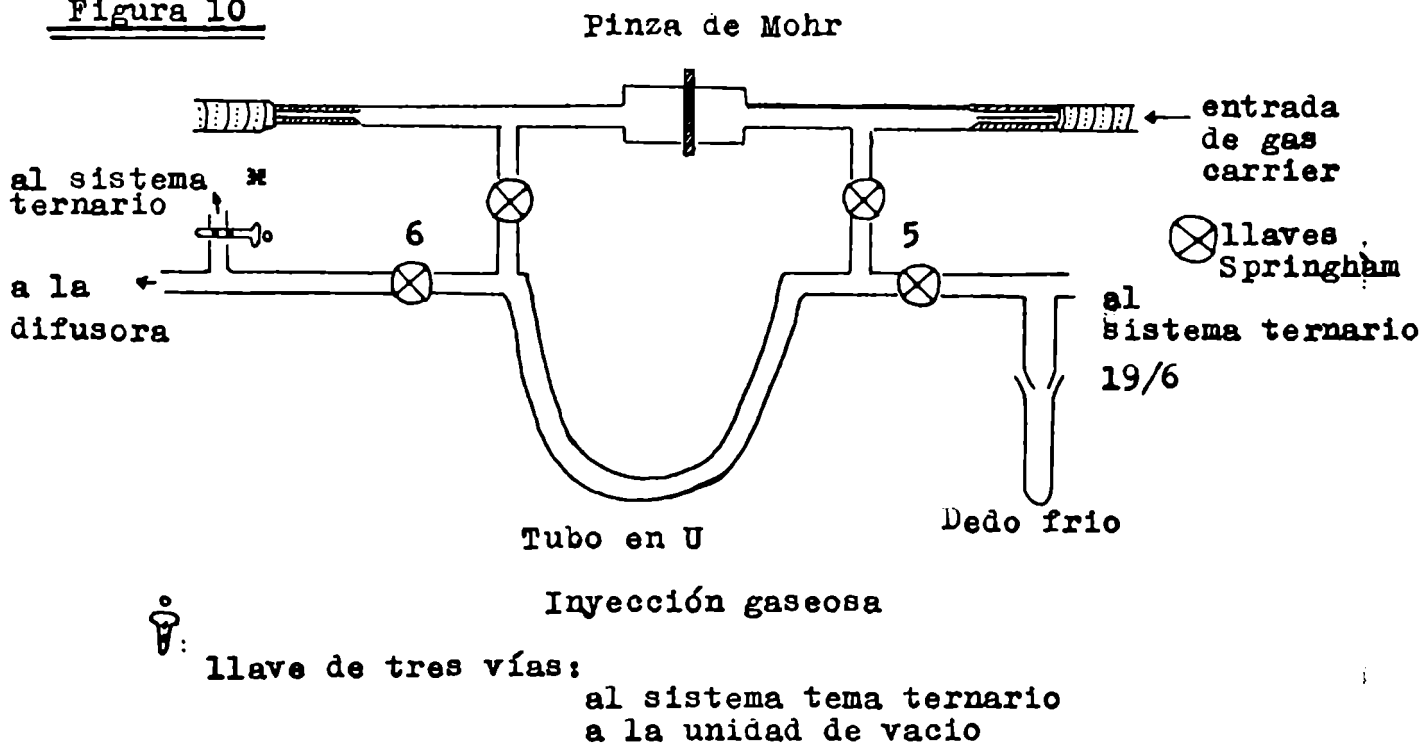


Figura 10



entre llaves) es de $5,4 \text{ cm}^3$ a 25°C . Detalles de diseño se dan en la figura 9.

C

La inyección gaseosa para el análisis de la composición del sorbato está limitada por cuatro llaves Springham, 3 mm, que hacen posible la conexión al vacío, al sistema ternario y al gas portador. En caso de usarla como tubo en U, las de comunicación con el portador permanecen cerradas (Figura 10). Del dedo frío se toma la muestra para el posterior análisis cromatográfico (Apéndice B).

La técnica de operación es la siguiente: con el termostato de aire funcionando, se cargan la balanza (figura 9) con una bolsita de la resina a estudiar ($0,2\text{g}$) y la celda auxiliar (a) con otra con aprox. $0,3-0,4 \text{ g}$ de resina. Con la primera bolsa se determinará la masa y con la otra la composición sorbida. Se desgasan ambas con la difusora y trampa de aire líquido hasta constancia de elongación (12 - 16 horas). Previamente se llena la celda (b) con la solución ternaria equilibrante, ésta desgaseada con aire líquido en otra difusora, según técnica usual. Se abre lentamente la llave 1, con 2 cerrada y 2' abierta, se deja equilibrar hasta constancia de elongación. Con agitación magnética en (b) y con pequeñas fugas periódicas por 2 (al vacío) se asegura la homogeneidad en la fase vapor del sistema sobretodo en (a) Los tiempos de llegada al equilibrio se dan en la tabla V ', en general son de 24 - 48 horas.

Alcanzado el equilibrio se cierra 1 y 2'. Se evacua la rama en U y el dedo frío de la inyección gaseosa (figura 10). Se cierra la llave principal de vacío y se coloca un termo con aire líquido en la rama en U. Se abren 2, 5, y 6 y se procede a la desorción de lo sorbido por la resina en la celda (a), tirando con la difusora. Se continúa la desorción luego sin la difusora, cerrando 6, pero con el aire líquido durante 20 - 24 horas. Ensayos previos hechos demostraron que ese tiempo es conveniente, además en resinas semejantes, Herlihy (33) encontró que una noche destilando con aire

líquido era suficiente para lograr la desorción. Finalizado este proceso se cierra 5, se retira el aire líquido y se deja licuefocar el condensado. Se evacua bien la parte del sistema de vacío comprendida entre 5 y la llave principal, se cierra ésta, se coloca un termómetro con aire líquido en el dedo frío y se abre 5 (con la llave principal cerrada). Se calienta con un isopo empapado en alcohol la rama en U y se deja destilar el condensado al dedo frío. (20 minutos) Se retira el dedo frío cargado, se diluye con 1-1,5 ml de dioxano y se tapa, procediéndose inmediatamente al análisis cromatográfico de la muestra (ver apéndice B).

II.2.3. UNIDAD DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR PARA EL SISTEMA GLICERINA - AGUA - METANOL

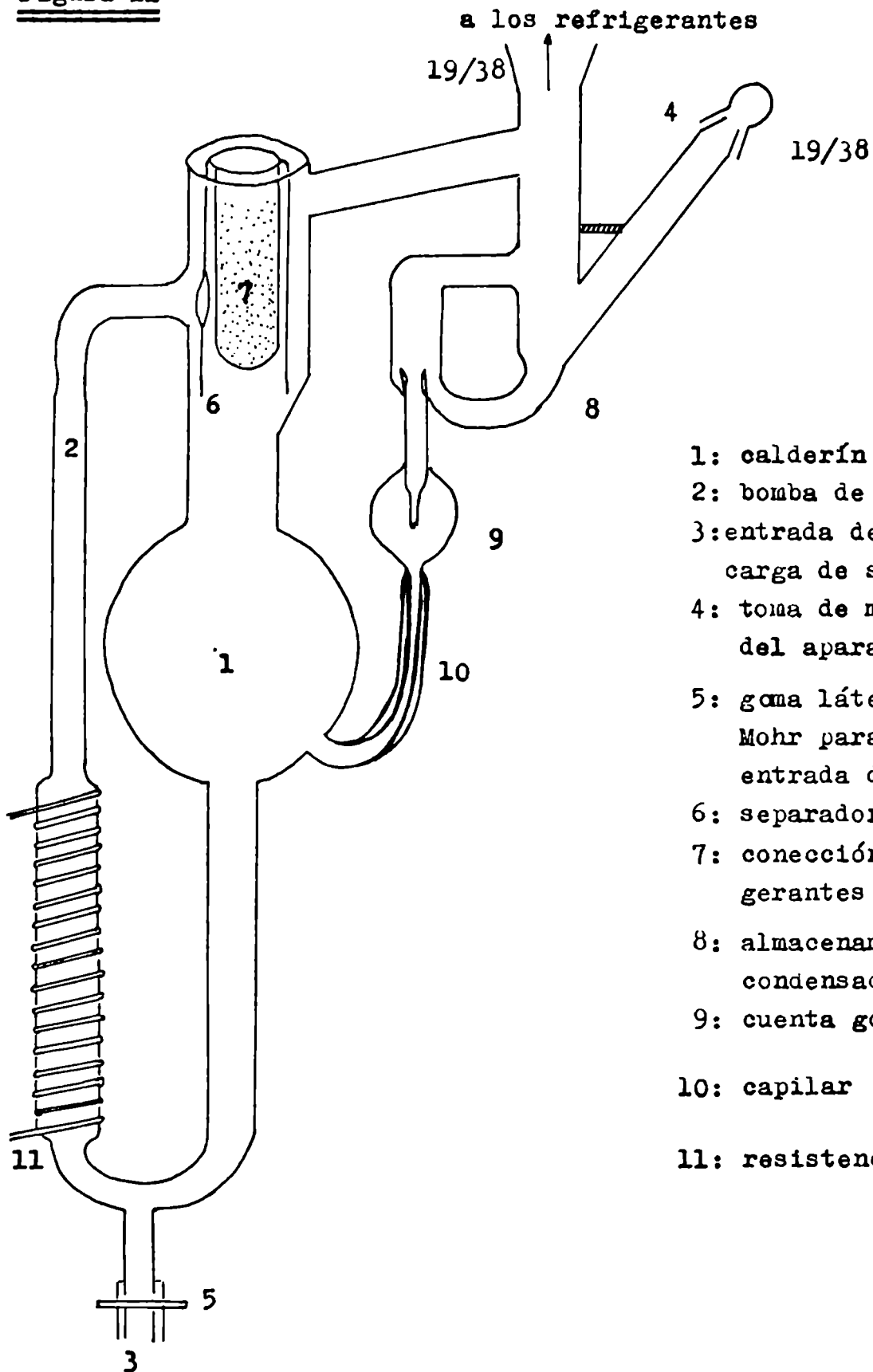
Constituyen esta unidad un ebulómetro de Świetoslawski (66,), modificado según diseño propio, una línea de vacío de bomba mecánica al torr. y accesorios pertinentes. Los esquemas correspondientes se encuentran en la figura 11 y 12 respectivamente.

Para comprobar la bondad del método se mide en este aparato la presión de vapor del agua a 25°C ($\pm 0,05$). Se obtiene, por promedio de 5 determinaciones, 23,4 torr $\pm 0,2$. Este valor difiere del de (6, 7) en un 1,5 % menos. Se considera el resultado satisfactorio .

Se logra el efecto de descenso de presión de vapor de las soluciones de metanol - agua ya mencionado con glicerina (Baker Analysed Reagent 96,6 %; Baker Analysed Reagent 95,0 % y Carlo Erba, p.a., 98,0 %).

Descripción de la técnica operativa : se preparan por pesada aprox 1,0 - 1,5 l de cada solución a investigar por pesada en una balanza Mettler granataria (precisión 0,01 g). Para los cálculos de la composición de las soluciones resultantes se considera que la diferencia a 100 % de pureza en la glicerina es agua. Esta suposición está avalada por la técnica usual de obtención de la glicerina y su caracter higroscópico. (De todas formas, como se analiza la composición en

Figura 11



- 1: calderín
- 2: bomba de Cottrell
- 3: entrada de aire y descarga de solución
- 4: toma de muestra y carga del aparato
- 5: goma látex y pinza de Mohr para regular la entrada de aire
- 6: separador de fases
- 7: conexión a los refrigerantes
- 8: almacenamiento de vapor condensado
- 9: cuenta gotas
- 10: capilar
- 11: resistencia calefactora

el vapor, para la sorción ternaria, esta suposición no pesa). Se colocan aprox. 250 ml de solución de composición conocida en el calderín 1, figura 11, se lleva el sistema a su presión de ebullición a 25°C (se desprecia la variación de las propiedades de la solución por el aire presente, ecuación de Poynting), con la línea de vacío figura 12. Para lograr un buen flujo dinámico de líquido en equilibrio con su vapor se permite una pequeña entrada de aire por 3, figura 11. La presión se mantiene constante manualmente con la llave 5 figura 12, de forma tal que la temperatura del separador de fases, 6 figura 11, permanezca entre 24,95 y 25,05 °C. Las lecturas de la temperatura de ebullición se realizan en un termómetro patrón con certificado de calibración (precisión $\pm 0,05$) colocado en 7, figura 11. Las mediciones de presión se realizan en un manómetro de mercurio de rama cerrada, provisto de una escala de papel milimetrado. El error de lectura es de $\pm 0,2$ torr.

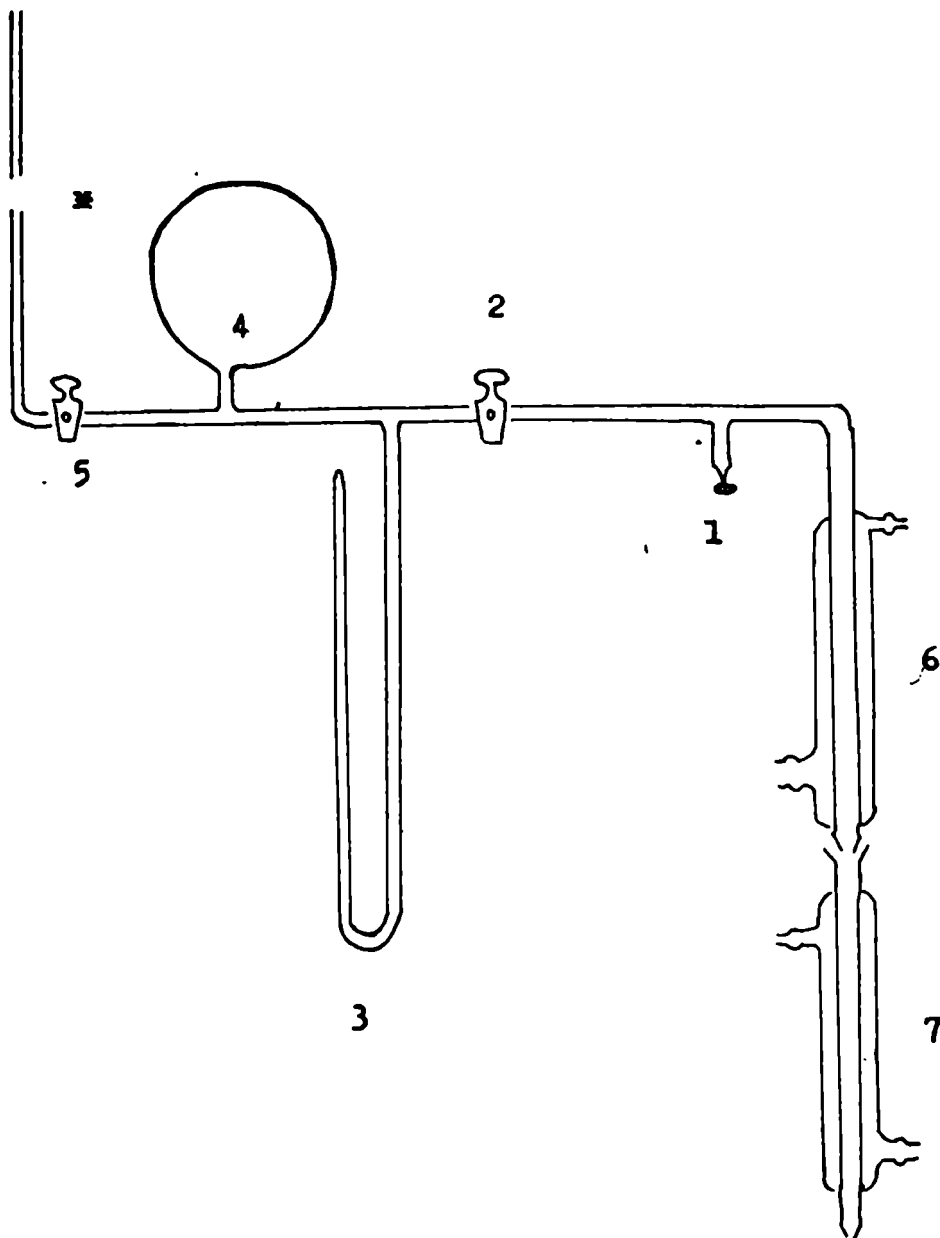
Debido a la relación de tamaño entre el calderín y la toma de muestra 1 y 8 figura 11, es lícito suponer que no hay variación de composición de la mezcla líquida en el calderín ni por la ebullición en el estado estacionario ni por la toma de muestra (se saca aprox. 1/4 de ml) de condensado de la fase vapor. La ebullición se controla por la constancia de la temperatura y por el goteo de condensado en 9, figura 11. Este se regula entre 40 - 60 gotas por minuto. Cada punto se mantiene en condiciones estacionarias de ebullición 50 minutos. El calentamiento se realiza eléctricamente por una resistencia enrollada en 11, figura 11. Transcurrido ese tiempo, se cierra la llave 2, figura 12, se abre la válvula aguja 1, figura 12, y se toma muestra de condensado por 4, figura 11. La muestra así obtenida se mantiene en hielo seco-acetona hasta su análisis cromatográfico. Se renueva parcialmente el líquido del calderín con solución nueva, de igual composición, y se repite el proceso de medida por 2-3 veces para cada composición. Luego se escurre el calderín por 3, figura 11, se enjuaga con agua destilada, se hace hervir ésta ^{y así} hasta que no quede glicerina ni metanol. Se repite. Se seca al vacío. Se introduce solución nueva por 4, figura 11, y se repite el proceso.

Respecto del análisis cromatográfico, ver apéndice B.

Evidentemente, por la forma de obtener los datos, se está suponiendo que la glicerina no se encuentra en los vapores. Esta hipótesis de trabajo se ve avalada por su despreciable presión de vapor (1). Además, por esto mismo, se descarta el eventual arrastre de ésta por otros constituyentes del sistema.

Figura 12

a la bomba mecánica



■ trampa con hielo
seco-acetona

1: llave aguja

3: manómetro Hg,
80 cm, rama ce-
rrada

4: pulmón de 5l.

5: permanece cerra-
da durante la o-
peración

6: refrigerante
a -38°C (Lauda
Ultra Kriomat TK
30)

7: refrigerante a
 $+4^{\circ}\text{C}$ (helada-
ra portátil con
bomba impulsora)

III. RESULTADOS

En esta sección se presentan tabulados los datos obtenidos experimentalmente.

Cada tabla va precedida de una aclaración del encolumnado y un ejemplo de cálculo.

III.1. SISTEMAS BINARIOS

La longitud del resorte y la presión de equilibrio, ambas medidas directas, la masa sorbida por gramo de resina seca y la actividad de solvente (f / f^*) correspondientes al sistema Amberlite IR-120 (Na^+), tipo gel, - agua se encuentran en la tabla I; los del sistema Amberlite 200 (Na^+), tipo macroporosa, - agua en la tabla II, los del sistema Amberlite 200 (Na^+), tipo macroporosa, - metanol en la tabla III y los del sistema Amberlite IR-120 (Na^+), gel, - metanol y Amberlite IR-120 (96% H^+ , 4% Na^+), gel, - metanol en la tabla IV.

En las figuras 13, 14, 15, 16. y 17 se presentan los resultados en forma gráfica como isotermas de absorción.

ACLARACION DEL ORDENAMIENTO UTILIZADO EN LAS TABLAS I,II,III,IV

COLUMNA 1: N^o : número de experiencia en el orden cronológicamente realizado. Ejemplo: 2 A segunda medida realizada con la muestra de resina que tiene el peso seco m_{RNA}^A .

COLUMNA 2: l : longitud, en cm, entre marcas del resorte estirado.

COLUMNA 3: P : presión del vapor del sorbato en torr. Medida según se detalla en la parte experimental. Si el número tiene una llamada α , esa presión fue medida con silicona, densidad = 0,956 g/cm³

COLUMNA 4: m' = masa de sorbato sorbida por gramo de resina seca.

COLUMNA 5: a : actividad a = P/P^o para agua (ver Apéndice C) y a = f/f^o para metanol (ver Apéndice C)

Si aparece una llamada α , indica que en ese punto se observaron en la superficie de contacto bolsa - resina leves gotas de condensado.

EJEMPLO DE CALCULO : (TABLAS I,II,III,IV)

La

Masa de sorbato sorbida : m_s (en g) se calcula a partir de

$$m_s = (l - l_0) k_l - m_1 - m_{RNA}$$

$$m' = m_s / m_{RNA}$$

Tomemos la experiencia 3A, TABLA I :

$$m_s = (37,382 - 10,771) 0,00857 - 0,08678 - 0,1240 = 0,0173 \text{ g.}$$

$$m' = 0,0173 / 0,1240 = 0,1397$$

$$a = P/P^o = 6,33 / 23,77 = 0,266$$

Para el metanol, a = f/f^o, ver cálculo correspondiente página

Apéndice C.

T A B L A IIR-120 - agua

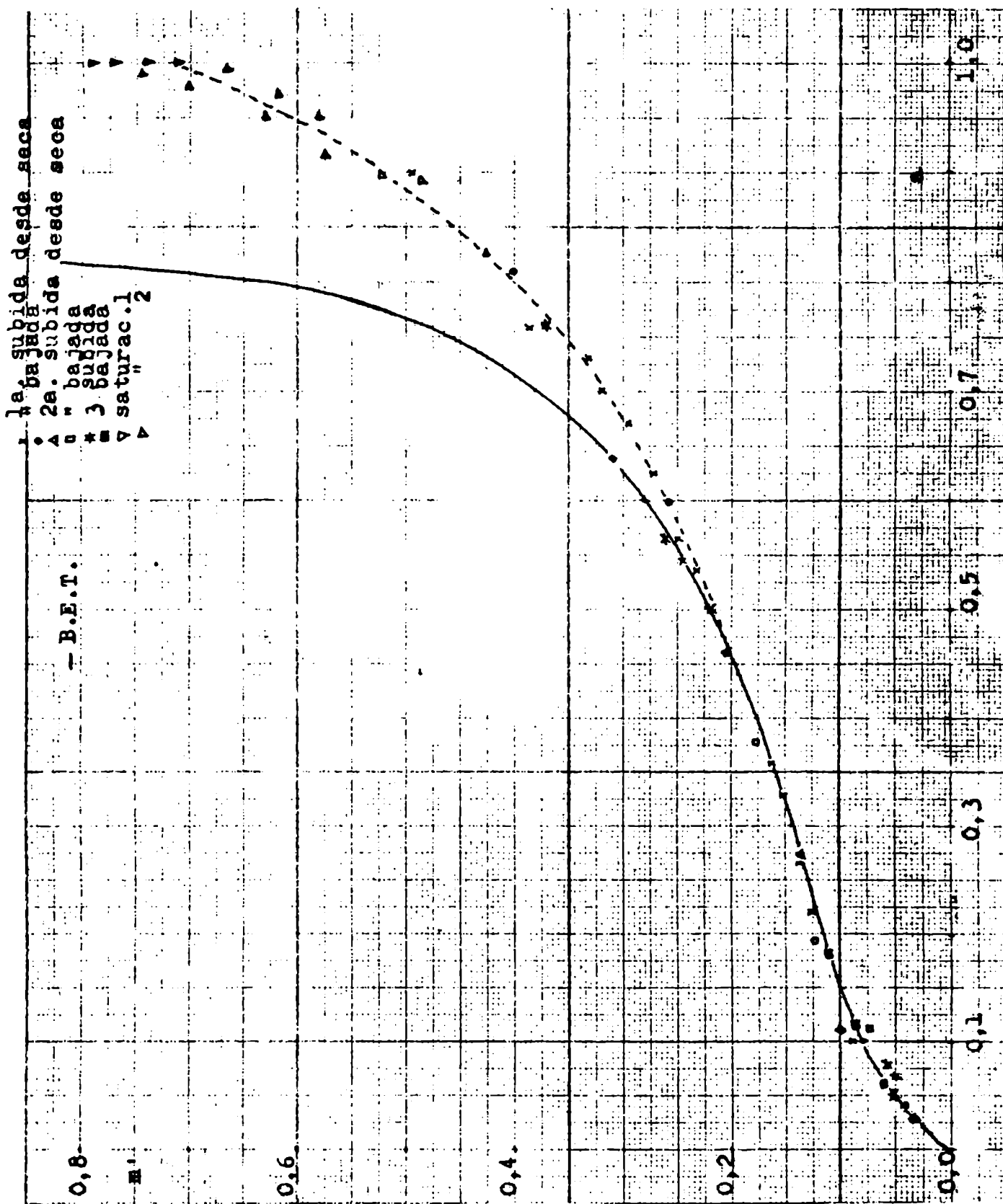
<u>I</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Nº</u>	<u>1/cm</u>	<u>P</u> <u>Torr</u>	<u>m'</u>	<u>a</u>
$m_1 = 0,086780g.$				
$l_1 = 10,771$ cm				
$m_{RNA}^A = 0,1240g$				
$k_1 = 0,00857 g/cm$				
1 A	36,693	2,42	0,0921	0,102
2 "	37,194	5,22	0,1267	0,212
3 "	37,382	6,33	0,1397	0,266
4 "	37,550	7,80	0,1513	0,328
5 "	37,761	8,49	0,1659	0,357
6 "	38,551	11,96	0,2205	0,503
7 "	38,742	12,72	0,2338	0,535
8 "	38,905	12,96	0,2450	0,545
9 "	38,969	13,46	0,2494	0,566
10 "	39,388	14,87	0,2784	0,625
11 "	39,620	15,93	0,2945	0,670
12 "	40,002	16,65	0,3209	0,700
13 "	40,179	17,41	0,3331	0,732
14 "	40,963	18,01	0,3873	0,758
15 "	42,537	21,43	0,4961	0,901
16 "	41,198	19,33	0,4036	0,813
17 "	39,862	15,18	0,3112	0,639
18 "	39,103	14,09	0,2587	0,593
19 "	37,979	8,98	0,1810	0,378
20 "	37,183	4,61	0,1260	0,194
21 "	36,831	2,63	0,1016	0,111
22 "	37,371	6,45	0,1390	0,271
23 "	36,413	2,56	0,0727	0,112
24 "	35,361	0,00	0,0000	0,000
25 "	36,313	4,54	0,0658	0,192

1	2	3	4	5
Nº	l/cm	$\frac{P}{k_{corr}}$	m'	a
$l_1^0 = 10,451$ cm	$k_1 = 0,00857$ g/cm		$m_1 = 0,086780$ g	$m_{RNA}^A = 0,1241$ g
26 A	35,870	1,998	0,0560	0,0840
27 "	35,846	1,894	0,0543	0,0797
28 "	35,797	1,597	0,0510	0,0672
29 "	39,328	15,969	0,2948	0,6718
30 "	40,464	18,195	0,3732	0,7655
31 "	38,913	13,447	0,2661	0,5657
32 "	38,058	11,037	0,2071	0,4643
33 "	36,660	4,331	0,1106	0,1822
34 "	36,327	2,883	0,0876	0,1213
35 "	35,912	1,406	0,0589	0,0592
36 "	35,808	1,166	0,0512	0,0491
37 "	35,676	0,897	0,0426	0,0377
38 "	35,569	0,634	0,0352	0,0261
39 "	35,060	0,000	0,0000	
	Método 1			
$l_1^0 = 10,709$	$k_3 = 0,03187$ g/cm		$m_1 = 0,095200$ g	$m_{RNA}^E = 0,1394$ g
1 E	18,069	0,00	0,0000	
2 "	21,555	23,77	0,7972	
4 "	21,437	23,77	0,7702	
6 "	21,311	23,77	0,7414	
8 "	21,184	23,77	0,7123	
	Método 2			
$l_2^0 = 10,5185$	$k_2 = 0,02110$ g/m	$m_1 = 0,084065$ g		$m_{RNA}^F = 0,2198$ g
1 F	29,362	19,60	0,4268	0,824
2 "	30,006	21,18	0,4886	0,891
3 "	30,413	21,35	0,5277	0,898
4 "	31,006	22,63	0,5846	0,952
5 "	31,355	22,90	0,6181	0,963
6 "	31,869	23,58	0,6675	0,992
7 "	-	-	-	-

1	2	3	4	5	-
<u>№</u>	<u>1/cm</u>	<u>P</u> <u>torr</u>	<u>λ</u> <u>μ</u>	<u>a</u>	
8 F	30,894	21,87	0,5739	0,920	
9 "	31,534	22,68	0,6353	0,954	
10 "	32,260	23,50	0,7050	0,988	
11 "	32,610	23,63	0,7386	0,994	
12 "	24,917	00,00	0,0000	0,000	

Figura 13

: Isoterma sistema IR-120 - agua



T A B L A II

Amb. 200-agua

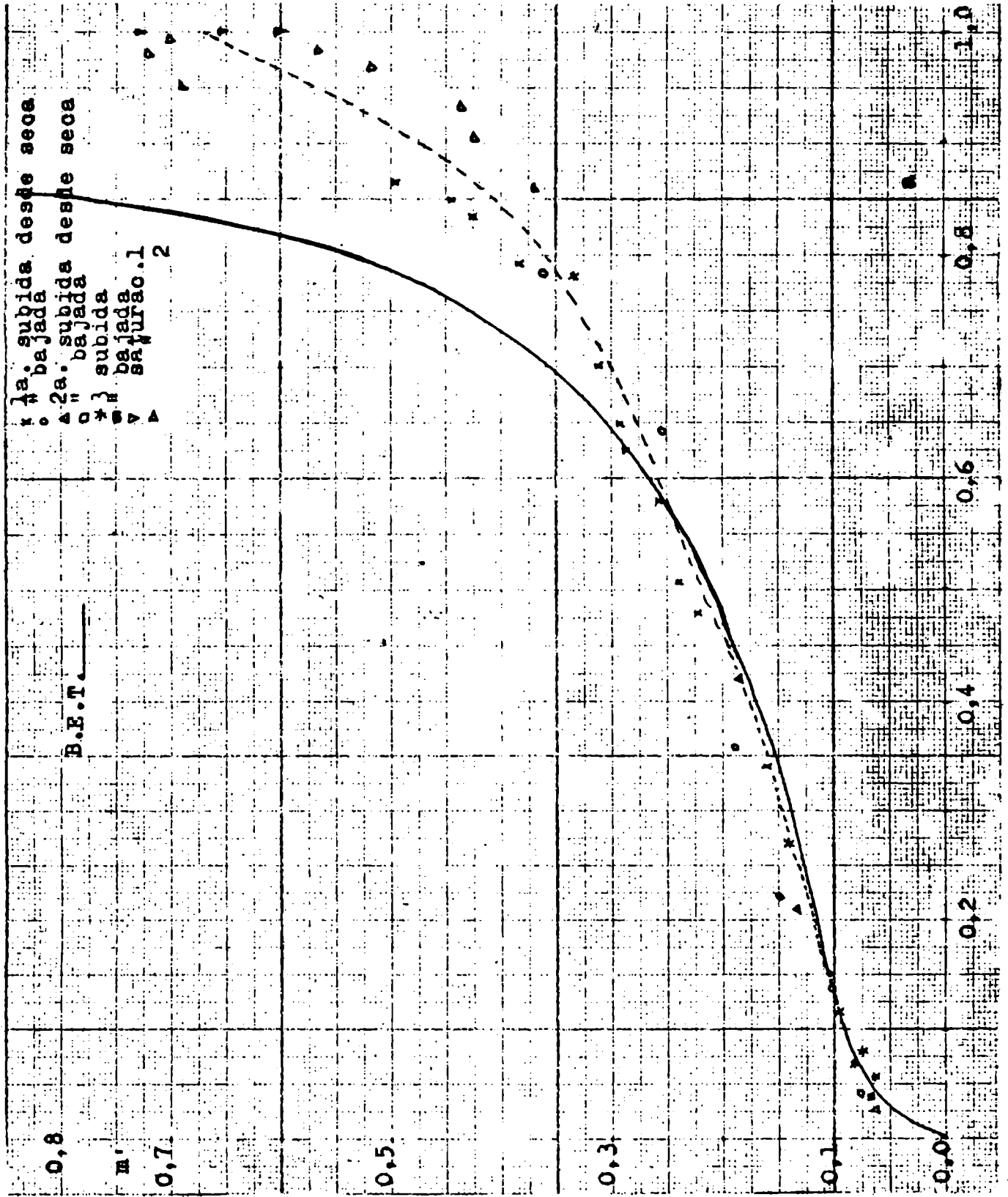
1	2	3	4	5
Nº	l/cm	$\frac{P}{\mu_{\text{corr}}}$	m'	a
$l_2^B = 10,882$ cm		$k_2 = 0,02110$ gr/cm	$m_1 = 0,070210$ g	$\mu_{\text{RNA}}^B = 0,0755$ g
1 B	18,372	8,13	0,1632	0,342
2 "	18,592	11,39	0,2247	0,479
3 "	18,647	12,07	0,2400	0,508
4 "	18,709	13,96	0,2574	0,587
5 "	18,821	14,86	0,2887	0,625
6 "	18,840	15,44	0,2940	0,650
7 "	18,910	16,68	0,3135	0,702
8 "	19,153	18,55	0,3814	0,780
9 "	19,310	19,88	0,4353	0,836
10 "	19,179	18,81	0,3887	0,791
11 "	19,388	20,36	0,4471	0,856
12 "	19,565	20,56	0,4966	0,865
13 "	19,077	18,61	0,3602	0,783
14 "	18,693	15,29	0,2529	0,643
15 "	18,472	8,52	0,1911	0,358
16 "	18,336	5,26	0,1531	0,221
17 "	18,178	3,26	0,1090	0,137
18 "	18,118	1,10	0,0922	0,046
19 "	18,282	4,98	0,1380	0,209
20 "	18,458	9,92	0,1872	0,417
21 "	18,097	0,59	0,0863	0,025
22 "	17,788	0,00	0,0000	0,000
23 "	18,105	2,13	0,0886	0,090

1	2	3	4	5
Nº	l/cm	$\frac{P}{\text{torr}}$	m'	a
12	= 10,518	$k_2 = 0,02110 \frac{\text{gr}}{\text{cm}}$	$m_1 = 0,070210 \text{ g}$	$m_{\text{Na}}^B = 0,0768 \text{ g}$
24	B 17,727	≈ 1,324	0,0659	0,0557
25	" 17,766	≈ 1,962	0,0766	0,0825
26	" 17,750	≈ 1,904	0,0722	0,0801
27	" 18,009	≈ 6,367	0,1433	0,2679
28	" 17,740	≈ 0,982	0,0695	0,0413
29	" 17,779	≈ 1,707	0,0802	0,0718
30	" 17,845	≈ 2,723	0,0983	0,1145
31	" 17,738	≈ 1,114	0,0689	0,0469
32	" 17,692	≈ 0,664	0,0563	0,0279
33	" 17,646	≈ 0,164	0,0437	0,0069
34	" 17,487	0,000	0,0000	0,0000
35	" 18,705	18,60	0,3345	0,782
36	" 18,834	20,45	0,3699	0,860
37	" 19,032	21,53	0,4243	0,906
38	" 19,074	22,17	0,4358	0,933
39	" 19,372	23,01	0,5176	0,968
40	" 19,547	23,36	0,5657	0,983
41	" 20,049	23,57	0,7035	0,992
42	" -	-	-	-
43	" 20,009	22,65	0,6926	0,953
44	" 20,124	23,53	0,7241	0,990
45	" 21,030	23,61	0,0000	1

Método 1

12	= 10,518 cm	$m_1 = 0,07021 \text{ g}$	$m_{\text{Na}}^B = 0,0776 \text{ g}$	$k_2 = 0,02110 \frac{\text{gr}}{\text{cm}}$
46	B 20,650	00,00	0,849	1
47	" 20,350	00,00	0,768	1
48	" 19,660	00,00	0,580	1
49	" 20,815	00,00	0,894	1

Figura 14 : Isoterma sistema Amb. 200 - agua



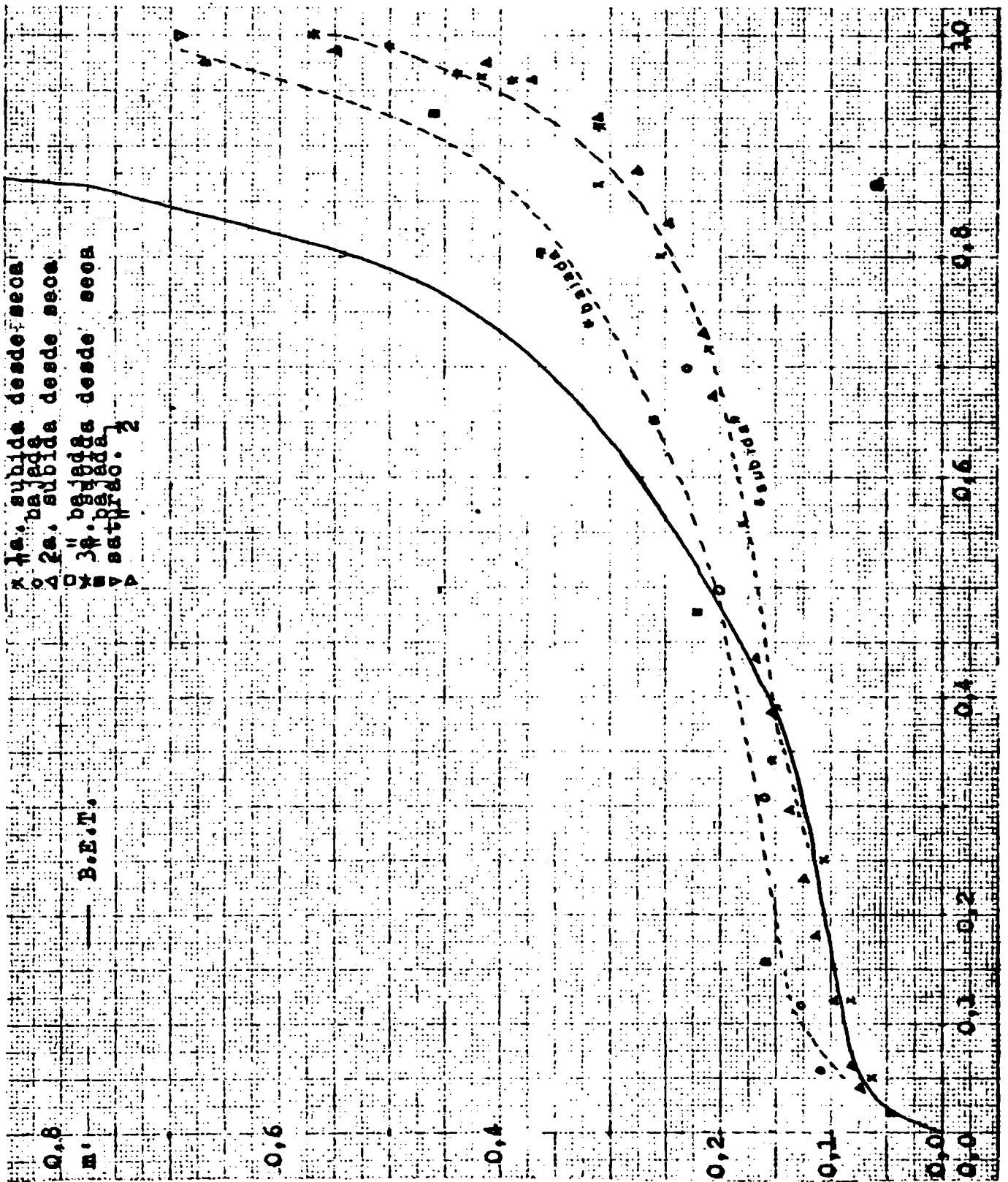
T A B L A III

Amb. 200-metanol

1	2	3	4	5
N ^o	l/cm	$\frac{P}{\text{torr}}$	m'	a
$l_2^0 = 10,518\text{cm}$	$k_2 = 0,02110\text{gr/cm}$		$m_1 = 0,070210\text{g}$	$\frac{B}{m_{\text{RNA}}} = 0,0774\text{g}$
1'B	17,512	0,000	0,0000	0,00000
2'B	17,690	≈ 2,381	0,0485	0,01912
3'B	17,712	≈ 3,551 "	0,0545	0,02851
4'B	17,755	≈ 6,639 "	0,0662	0,053291
5'B	17,809	≈ 16,540 "	0,0810	0,13265
6'B	17,897	32,06	0,1050	0,256728
7'B	18,066	49,28 "	0,1511	0,39396
8'B	18,170	70,44 "	0,1795	0,56198
9'B	18,284	90,25 "	0,2105	0,71863
10'B	18,452	100,91 "	0,2564	0,80267
11'B	18,657	109,07 "	0,3123	0,86693
12'B	19,049	121,94 "	0,4192	0,96801
13'B	18,357	87,90 "	0,2305	0,70009
14'B	18,252	62,63 "	0,2018	0,50004
15'B	18,104	38,81 "	0,1615	0,31059
16'B	17,981	≈ 14,819	0,1279	0,11886
17'B	17,925	≈ 7,089 "	0,1126	0,056913
18'B	17,525	0,000	0,0000	0,00000
$l_2^0 = 10,518\text{cm}$	$k_2 = 0,02110\text{gr/cm}$		$m_1 = 0,070210\text{g}$	$\frac{B}{m_{\text{RNA}}} = 0,0776\text{g}$
19'B	17,791	≈ 4,992	0,0723	0,04007
20'B	17,830	≈ 7,822	0,0829	0,06278
21'B	17,886	≈ 15,144	0,0981	0,12141
22'B	17,952	22,43	0,1160	0,17979
23'B	17,995	29,44	0,1277	0,23599
24'B	18,035	37,66	0,1386	0,30141
25'B	18,100	48,41	0,1563	0,38699
26'B	18,117	54,89	0,1609	0,43888
27'B	18,172	63,98	0,1758	0,51075

1	2	3	4	5
N ^o	l/cm	$\frac{P}{\text{torr}}$	m'	a
1 ^o	=10,518cm	$k_2=0,02110\text{gr/cm}$	$m_1=0,070210\text{g}$	$\frac{B}{m_{\text{RNA}}}=0,0776\text{ g}$
28'B	18,234	73,86	0,1927	0,58909
29'B	18,286	84,91	0,2068	0,67647
30'B	18,315	92,34	0,2147	0,73512
31'B	18,420	104,77	0,2472	0,83310
32'B	18,551	110,68	0,2788	0,87959
33'B	18,670	116,73	0,3112	0,92711
34'B	18,896	121,09	0,3726	0,96126
35'B	19,225	123,13	0,4620	0,97736
36'B	19,549	124,51	0,5501	0,98817
1 ^o	=10,518cm	$k_2=0,02110\text{gr/cm}$	$m_1=0,070210\text{g}$	$\frac{B}{m_{\text{RNA}}}=0,077490\text{ g}$
37'B	17,518	000,00	0,0000	0,0000
38'B	18,092	42,92	0,1563	0,34333
39'B	18,659	116,12 "	0,3107	0,93029
40'B	18,935	120,97	0,3858	0,96041
41'B	19,134	121,67	0,4400	0,96587
42'B	19,389	124,96	0,5095	0,99169
43'B	19,647	126,10	0,5797	1,00060
44'B	17,478	000,00	0,0000	0,00000

Isoterma sistema Amberlita 200 - metanol



Sistema Amberlite IR-120 (Na⁺) -metanol

La sorción de metanol por la resna gel Amberlite IR-120 (forma sódica) presenta características muy diferentes a los casos anteriores. El tiempo de llegada al equilibrio es notoriamente mayor y esto complica el estudio experimental de manera substancial. Mantener por muchos días el vacío o una presión de vapor constante en la línea de medición es difícil pues muy pequeñas pérdidas, que a tiempos cortos (1-2 días) no pesan o son improbables, pueden llegar a invalidar los resultados. Impiden además series de gran número de determinaciones consecutivas, ya que se debe manipular en la línea repetidamente y eso conspira contra la estabilidad del vacío.

Los altos tiempos de llegada al equilibrio, de origen evidentemente cinético, se encuentran tanto en la resina de marca Mallinckrod como en la resina marca B.D.H., ambas en la forma sódica, lo cual permite descartar la posibilidad que la anomalía se deba a defectos de fabricación.

Trabajando en el mismo orden de tiempos de observación (4-6 horas) que en las isothermas anteriores, se observa que las masas sorbidas son muy pequeñas e irreproducibles. Los datos de desorción son siempre mayores que los de sorción, dependiendo de las veces, ciclos , que se secó y se saturó la muestra bajo vapor de metanol y del tiempo que la muestra permaneció a altas presiones relativas. Con tiempos medios de equilibración de 5 a 10 horas se obtienen datos reproducibles y coincidentes recién en al cuarto ciclo de sorción y desorción. Esto indica que el proceso de sorción es muy lento, pero que se acelera si se acondiciona la resina a altas presiones relativas. Ensayos efectuados dejando proseguir el proceso de sorción durante aprox. 20 días en actividades menores y durante aprox. 10 días en actividades mayores también llevan a resultados reproducibles.

En la figura 16 y en la tabla IV se dan la isoterma de sorción de este sistema y los datos de la misma respectivamente. En el apéndice E (tabla IV'), se dan los datos de tiempo de equilibración.

En la tabla IV las muestras C y F son de resina Mallinckrod y las K y L son de resina B.D.H. Las H son de resina B.D.H. (96% H⁺, 4% Na⁺) todas las otras corresponden a la forma sódica.

Para ilustrar el efecto descripto se grafica en la figura 18 a) y b) datos de sorción y de desorción para una misma muestra (resina Mallinckrodt) a diferentes ciclos indicándose los tiempos medios de observación de cada punto. Se indica además la isoterma de equilibrio como referencia.

Se intentó acondicionar la resina dejándola durante 3 a 5 días en metanol líquido a 25°C con agitación para luego efectuar inmediatamente el estudio de sorción. No se observa cambios en los tiempos de llegada al equilibrio.

Utilizando la resina en forma hidrógeno (B.D.H.) , 96% H⁺, 4% Na⁺; se observa que el tiempo de llegada al equilibrio es nuevamente de 2-4 horas. Esto permite concluir que la anomalía se debe a la presencia del contraión sodio. Los datos correspondientes a este caso se encuentran en la tabla IV, la isoterma en la figura 17 y los tiempos de equilibrio en el apéndice E (tabla IV')

TABLA IV

Amb.200 - metanol.

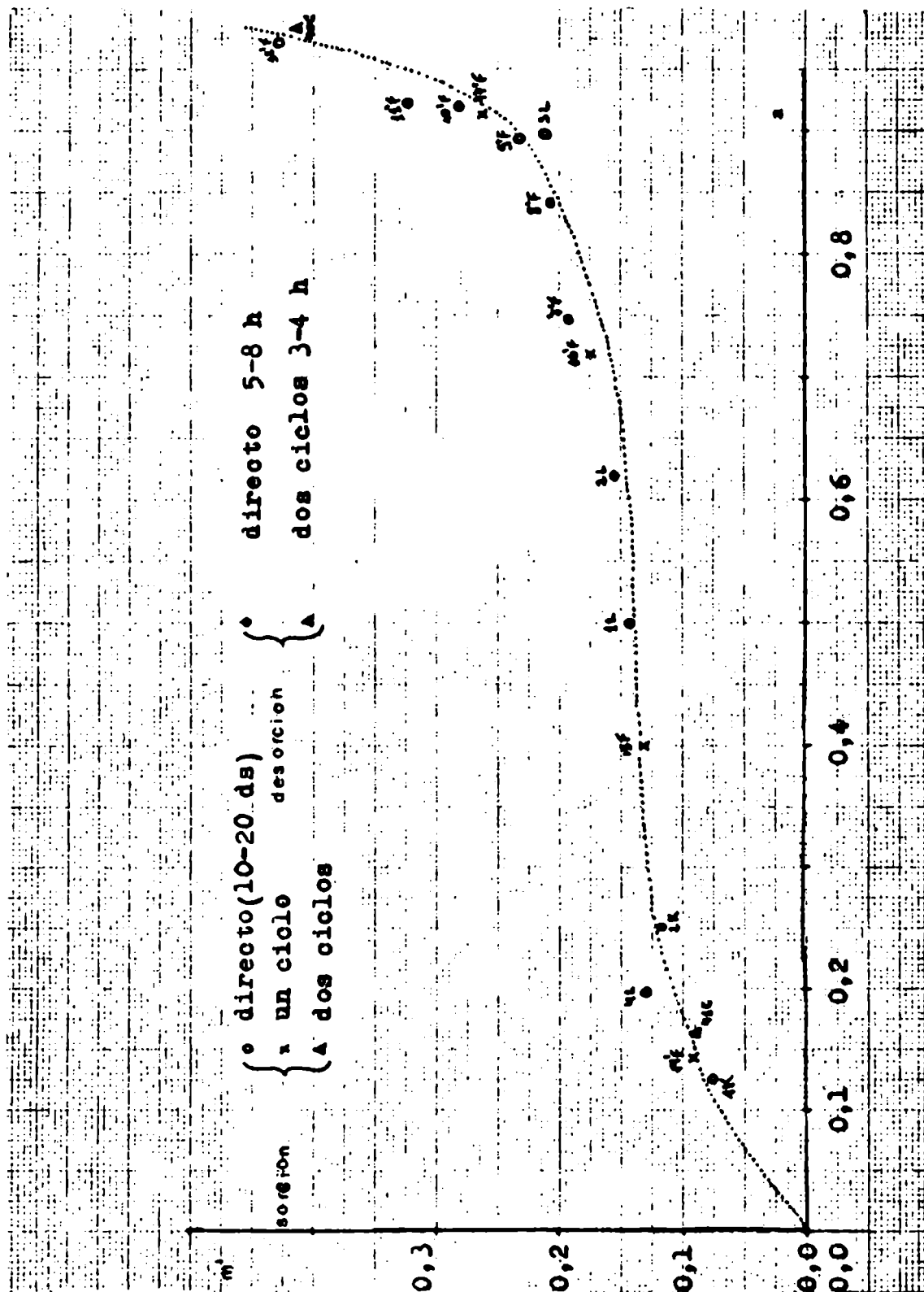
1	2	3	4	5
Nº	l/cm	$\frac{P}{\text{torr}}$	m'	a
$l_1^0 = 10,451 \text{ cm}$ $k_1 = 0,00857 \text{ g/cm}$ $m_{\text{RNA}}^{\text{C}} = 0,1472 \text{ g}$ $m_1 = 0,091319$				
40 C	46,381	124,80	0,4710	0,9903
41 C	40,447	21,67	0,1257	0,1720
$l_2^0 = 10,518 \text{ cm}$ $k_2 = 0,02110 \text{ g/cm}$ $m_i = 0,084065$ $m_{\text{RNA}}^{\text{F}} = 0,2197$				
7' F	27,480	93,65	0,2464	0,7431
8' F	27,646	105,37	0,2623	0,8361
9' F	27,894	112,26	0,2861	0,8908
10' F	28,465	115,84	0,3409	0,9192
11' F	29,226	118,68	0,4140	0,9418
12' F	30,100	121,85	0,4825	0,9669
13' F	24,915	0,0	0,0	0,0
14' F	26,161	18,00	0,1197	0,1428
15' F	26,800	50,39	0,1810	0,3999
16' F	27,333	90,67	0,2322	0,7195
17' F	28,319	115,12	0,3269	0,9135
$l_1^0 = 10,258 \text{ cm}$ $k_1 = 0,008579/\text{cm}$ $m_1 = 0,04264 \text{ g}$ $m_{\text{RNA}}^{\text{K}} = 0,1458 \text{ g}$				
K	32,241	0,0	0,0	0,0
1 K	33,549	15,84	0,0769	0,1257
2 K	34,594	32,00	0,1384	0,2539
$l_2^0 = 10,518 \text{ cm}$ $m_1 = 0,03755 \text{ g}$ $m_{\text{RNA}}^{\text{L}} = 0,2025 \text{ g}$ $k_2 = 0,02110 \text{ g/cm}$				
L	21,896	0,0	0,0	0,0
1 L	23,734	63,44	0,1915	0,5034
2 L	23,861	78,38	0,2047	0,6220
3 L	24,367	112,92	0,2574	0,8961
4 L	23,413	24,03	0,1580	0,1907

Amb. IR - 120 (96 / H⁺ ; 4 % Na⁺) - metanol.

$$l_1^0 = 10,258 \text{ cm} \quad k_1 = 0,008579 / \text{cm} \quad m_1 = 0,03970 \text{ g} \quad m_{\text{RNa}}^{\text{H}} = 0,1446 \text{ g}$$

1	2	3	4	5
1 H	31,762	0,0	0,0	0,0
2 H	34,446	16,46	0,1591	0,1306
3 H	35,381	29,59	0,2145	0,2348
4 H	36,169	41,00	0,2612	0,3253
5 H	36,932	51,80	0,3064	0,4110
6 H	37,594	60,06	0,3457	0,4766
7 H	39,320	76,90	0,4480	0,6102
8 H	41,594	94,80	0,5828	0,7523
9 H	42,487	101,41	0,6360	0,8047
10 H	43,994	109,97	0,7250	0,8726
11 H	41,131	91,15	0,5553	0,7233
12 H	36,021	34,30	0,2524	0,2722
13 H	35,170	21,64	0,2020	0,1717
13 H	35,170	22,113	0,2020	0,1754

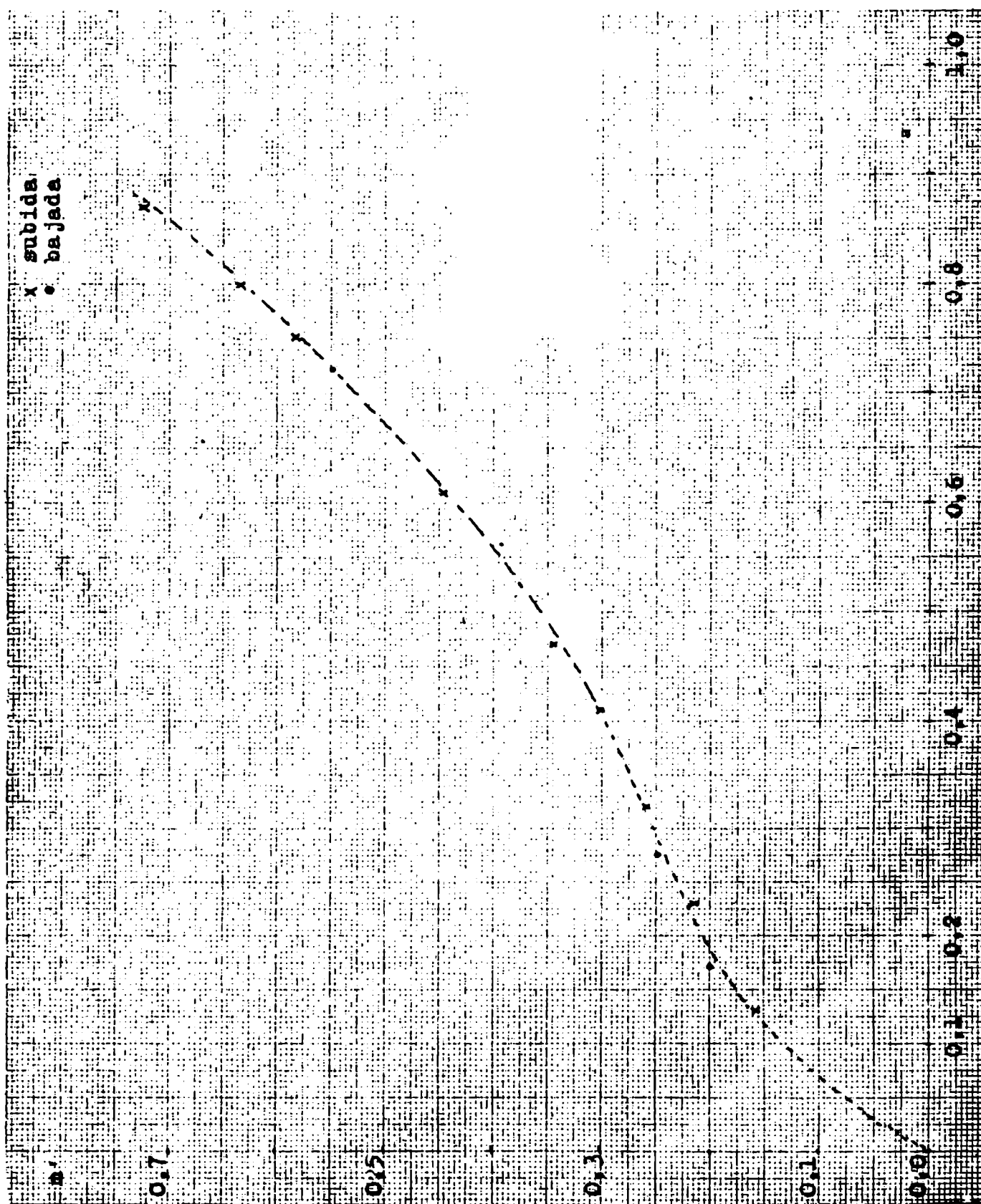
Isoterma Amberlite IR-120 (Na) - metanol



Se dan los tiempos de equilibrio

Figura 17

Isoterma de sorción sistema Amb.IR-120 (H⁺ 96%, Na⁺ 4%)



III. 2. SISTEMAS TERNARIOS

III. 2. 1. Agua-metanol-glicerina

A continuación se dan en la tabla XIII los resultados correspondientes al equilibrio líquido vapor del sistema agua-metanol - glicerina. x_i ($i: 1, 2, G$) es la fracción molar del componente i en la fase líquida, $1: \text{agua}, 2: \text{metanol}, G: \text{glicerina}$. Z_1 ($= x_1 / x_1 + x_2$) es la fracción relativa de agua respecto de los dos componentes volátiles del sistema, y la fracción molar de agua en el vapor determinada cromatográficamente (Apéndice B, tabla XII), P la presión total de vapor de la mezcla.

Los dos primeros datos corresponden al sistema binario agua-metanol, como caso límite del sistema ternario. Fueron determinados para comprobar el correcto funcionamiento del equipo experimental.

Estos datos se comparan con los de Butler et al. (72) y la concordancia es satisfactoria.

En la figura 22 se da en la forma usual el diagrama de equilibrio líquido-vapor, manteniendo la fracción molar de glicerina constante. En el caso de $x_{G.} : 0$ se han tenido en cuenta para el trazado de las curvas los datos de Butler et al. (72). Para agua-glicerina se usaron los datos de (74) y para metanol-glicerina (73).

Se nota claramente el efecto depresivo sobre la presión de vapor que posee la glicerina y el enriquecimiento del vapor en metanol, a otros parámetros constantes.

Figura 22

Diagrama de equilibrio líquido-vapor, sistema agua-metanol-glicerina

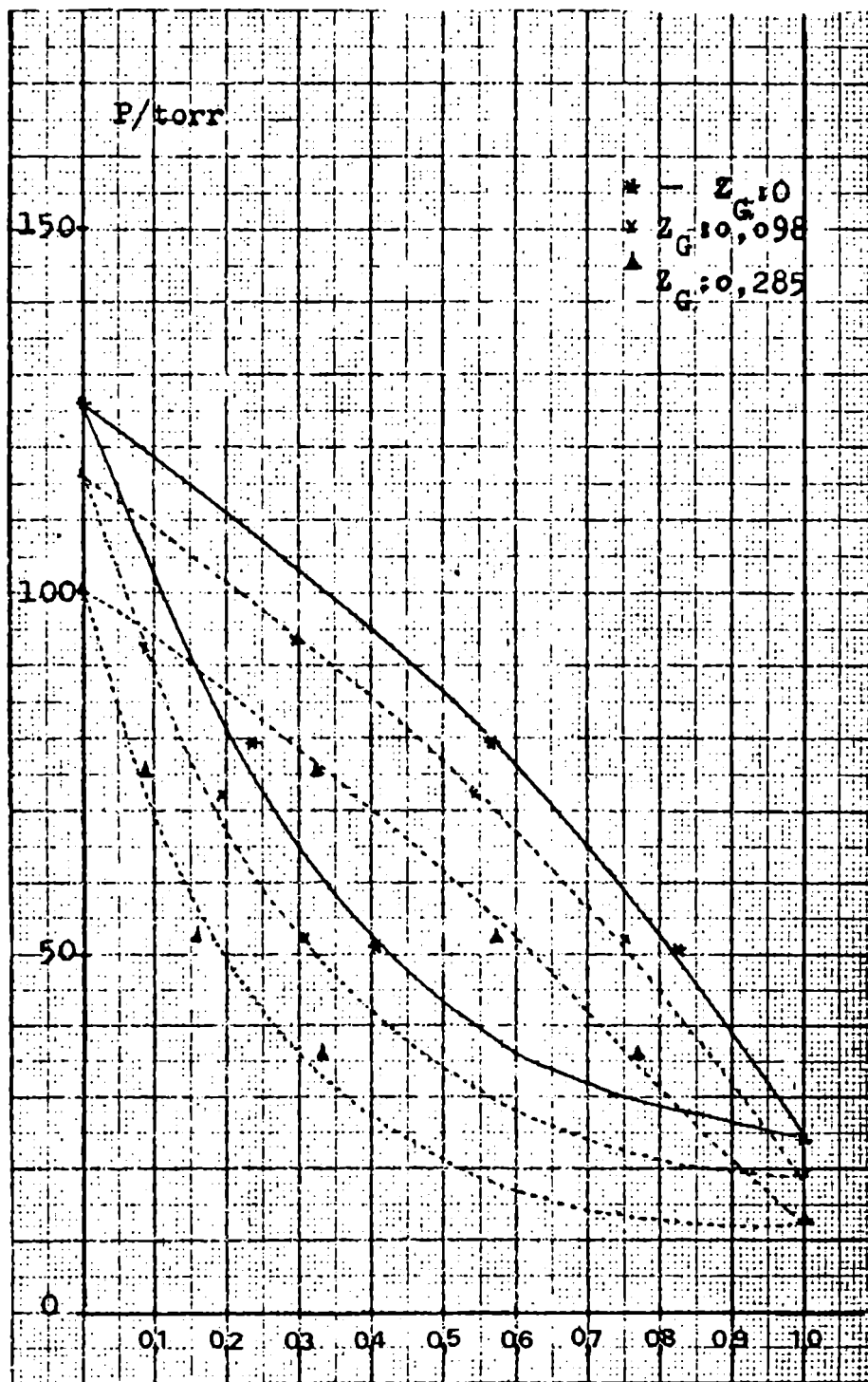


TABLA XIII

Agua - metanol - glicerina

Nº	x ₁	x ₂	x _G	z ₁	y ₁	\bar{y}_1	P/torr
7	0,8263	0,1737	0	0,8263	0,391	0,405	50 ⁺ _{0,5}
7'	"	"	0	0,8263	0,420		
8	0,5686	0,4314	0	0,5686	0,243	0,234	79,5 ⁺ _{0,5}
8'	"	"	0	0,5686	0,226		
1	0,6779	0,2242	0,0979	0,7514	0,288	0,304	52,0 ⁺ _{0,1}
1'	"	"	"	"	0,317		
1''	"	"	"	"	0,277		
2	0,5505	0,1672	0,2823	0,7670	0,303	0,303	36,2 ⁺ _{0,1}
2'	"	"	"	"	0,298		
2''	"	"	0,2823	"	0,308		
3	0,4883	0,4136	0,0981	0,5414	0,186	0,197	72,0 ⁺ _{0,1}
3'	"	"	"	"	0,191		
3''	"	"	"	"	0,198		
4	0,4097	0,3076	0,2827	0,5711	0,155	0,155	52,0 ⁺ _{0,1}
4'	"	"	"	"	0,155		
4''	"	"	"	"	0,155		
5	0,2670	0,6348	0,0982	0,2950	0,082	0,082	93,3 ⁺ _{0,3}
5'	"	"	"	"	0,083		

Nº	x ₁	x ₂	x _G	z ₁	y ₁	\bar{y}_1	P/torr
6	0,2218	0,4874	0,2908	0,3127	0,090	0,090	75,0 [±] 0,1
6'	"	"	"	"	0,091		
6''	"	"	"	"	0,091		
(73)	0	0,902	0,098	0	0	0	116,5
"	0	0,718	0,282	0	0	0	100,1
"	0	0,709	0,291	0	0	0	100,0
(74)	0,902	0	0,098	1	1	1	19,8
"	0,718	0	0,282	1	1	1	13,1
"	0,709	0	0,291	1	1	1	13,0

III. 2.2. Agua-metanol-resina

En la tabla XIV se dan los resultados de la sorción de vapor mixto agua metanol por la resina macroporosa Amberlite 200 en forma sódica (Rohm y Haas). La primera columna da el número de la solución equilibradora agua-metanol-glicerina utilizada (ver tabla XIII) y la segunda la composición del vapor equilibrador, l es la extensión del resorte de cuarzo en el equilibrio, m' la masa absorbida por unidad de masa de resina, x_1' es la fracción molar de agua del condensado de lo sorbido por la resina, determinado cromatográficamente, x_i ($i: 1,2,3$) las fracciones molares de agua, metanol y resina respectivamente en la fase resina. l_3^0 , k_3 , m_i y m_{RNa} tienen el mismo significado que en las tablas I-IV.

Ejemplo de cálculo:

$$m' : ((l - l_3^0) k_3 - m_i - m_{RNa}) / m_{RNa}$$

Por ejemplo para S1 :

$$m' : ((19,174 - 10,709) 0,03187 - 0,04245 - 0,1708) / 0,1708 :$$

$$: 0,0508$$

Si llamamos n_i ($i: 1,2,3$) al número de moles de agua, metanol y resina respectivamente,

$$x_1 : n_1 / n_1 + n_2 + n_3 \quad x_2 : n_2 / n_1 + n_2 + n_3$$

Definiendo masa molar de la mezcla, M , como $M: x_1' M_1 + x_2' M_2$ donde M_1 : masa molar de agua, M_2 : masa molar de metanol, resulta

$$n_1 : m' x_1' / M \quad n_2 : m' x_2' / M \quad n_3 : 1 / M_3 \quad x_2' : 1 - x_1'$$

Luego

$$x_1 : (m' x_1' / M) \cdot 1 / m' x_1 / M + m' x_2' / M + 1 / M_3$$

$$x_2 : (m' x_2' / M) \cdot 1 / m' x_1' / M + m' x_2' / M + 1 / M_3$$

$$x_3 : 1 - x_2 - x_1$$

$$M_3 : 348,43 : 1/C$$

Por ejemplo para S2:

$$M : 0,519 \cdot 18,02 + 0,481 \cdot 32,04 : 24,76$$

$$x_1 : 0,0427 \cdot 0,519 / 0,0427 \cdot 0,519 + 0,0427 \cdot 0,481 + 24,76 / 348,43 =$$

$$: 0,404$$

$$x_2 : 0,0427 \cdot 0,481 / 0,0427 \cdot 0,519 + 0,0427 \cdot 0,481 + 24,76 / 348,43 :$$

$$: 0,375$$

$$x_3 : 1 - 0,375 - 0,404 : 0,221$$

En las experiencias en las cuales se equilibraba con la solución binaria agua-metanol ($x_G : 0$), se encuentran problemas del mismo tipo que en los casos de saturación en la absorción de vapor puro. (muestras S1, S1' y S equilibradas las dos primeras con una solución de composición $x_G : 0$, $x_1 : 0,833$, $x_2 : 0,167$ y la otra con $x_G : 0$, $x_1 : 0,549$, $x_2 : 0,451$) Se nota una no estabilización de la masa sorbida al cabo de tiempos de observación del orden de 130 horas. Los detalles se dan en el apéndice E. Lamentablemente de estas experiencias no se obtiene ningún dato cuantitativo fidedigno. Estos casos se discuten más detalladamente en la sección IV.

Ensayos cualitativos de sorción binaria con la resina gel IR-120

en forma sódica, indican que el problema cinético de la sorción de metanol influye también en este caso. La cantidad de metanol sorbida varía con la historia previa (acondicionamiento de la resina) de la muestra de resina utilizada. y la velocidad de sorción es muy muy lenta lo que dificulta la determinación de la terminación del proceso de sorción. Ante estos resultados no se investiga este sistema aunque desde el punto de vista teórico (fase resina homogénea) es uno de los más interesantes.

TABLA XIV

Amb.200 - agua - metanol

Subíndice 1:agua,2:metanol,3:resina

$$l_3^0 = 10,709 \text{ cm} \quad m_1 = 0,04245\text{g} \quad k_3 = 0,03187\text{g/cm} \quad m_{\text{RNA}} = 0,1708$$

Nº	y_1	l/cm	m'	\bar{x}'_1	x_1	x_2	x_3
S1	0,304	19,174	0,0508	0,623	0,509	0,308	0,183
S1'	"	19,250	0,0539	0,628	0,518	0,307	0,175
S2	0,303	18,881	0,0427	0,519	0,404	0,375	0,221
S3	0,197	19,695	0,0573	0,527	0,435	0,391	0,174
S4	0,155	18,950	0,0375	0,350	0,258	0,480	0,262
S5	0,082	19,239	0,0542	0,268	0,213	0,583	0,204
S6	0,090	19,027	0,0372	0,226	0,187	0,544	0,269
S ^I	"	19945	0,0786	0,727	0,640	0,240	0,120
S	0,235	22,552	0,1502	0,632	0,588	0,342	0,070
S*	-	20,450	0,0925	0,839	0,758	0,145	0,097

IV.- DISCUSION Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS

IV.1. SISTEMAS BINARIOS

El análisis de las isothermas se puede efectuar de dos formas, como ya se dijo en la sección I. Por una parte, lo usual es tratar de obtener la ecuación de la isoterma y ver a qué tipo de modelo corresponde, siendo estos modelos en general de sorción física. Por otro lado está el análisis termodinámico, poco frecuentado, que supone fases homogéneas y no efectos de superficie.

Como se vió en la sección III, las isothermas de sorción de agua por la resina gel IR-120 (Na^+) y por la resina macroporosa 200 (Na^+) están bien definidas y no presentan efectos de histéresis. En cambio la sorción de metanol por la resina macroporosa presenta un definido efecto de histéresis. En la resina gel (forma sódica) -metanol se encuentra un marcado efecto cinético para llegar al equilibrio, que no permite dar conclusiones definitivas acerca de la existencia de histéresis y obliga a analizar con reservas la "isoterma" final obtenida. Este caso se discute por separado de los restantes.

Tratamiento de las isothermas por ecuaciones conocidas:

Es usual efectuar el estudio de las isothermas de resinas con las ecuaciones de Brunauer, Emmett y Teller (67), ya que son del tipo II en la clasificación de Brunauer (67). La ecuación para un número infinito de capas sorbidas es la siguiente:

$$N / N_m : c.a / (1-a) (1+(c - 1) a') \quad (\text{IV.1})$$

donde N es el número de moles de sorbato por gramo de sorbente sorbido a la actividad de equilibrio a ($: f / f^* \sim P / P^*$), ver sección I y apéndice C, N_m el número de moles de sorbato en la monocapa y c la constante energética de BET. N_m y c son los parámetros característicos de la ecuación. Para obtener estos últimos y verificar el cumplimiento de (III.1) se recurre a su linealización según:

$$a / N (1 - a) : \frac{1}{N_m c} + \frac{(c - 1) a}{N_m c} \quad (IV.2)$$

Representando $a / N (1 - a)$ vs. a gráficamente se obtienen N_m y c . Esto se representa en la figuras 19, 20 y 21 para las tres isothermas estudiadas. En los gráficos se utilizan directamente las magnitudes experimentales m' ($: N \cdot M_1 \cdot C$, siendo M_1 la masa molar del sorbato y C la capacidad de la resina) y P ($: a \cdot P^*$, siendo P la presión de equilibrio del sorbato y P^* su presión de saturación). En las figuras se ve que la ecuación de BET sólo se cumple en las regiones de actividades bajas, como ya lo encontraron otros antes (30, 27, 28,) De la región lineal por cuadrados mínimos, se obtienen las constantes de cada caso, que se resumen en la tabla VIII.

El rango de cumplimiento de la ecuación de BET es distinto para el sorbato agua que para metanol. En las isothermas de agua se cumple entre $0 \leq a \leq 0,5$, mientras que en la isoterma de metanol el rango es solo de $0 \leq a \leq 0,3$. A actividades mayores la ecuación de BET predice una sorción mayor que la experimental como se ve nítidamente en las figuras 13, 14, 15 de la sección III. El no cumplimiento de la ecuación de BET en todo el rango se debe a que las resinas no permiten la sorción de infinitas capas y presentan una sorción finita en $a : 1$. El uso de la ecuación modificada de BET para finitas capas (67) no mejora en mayor grado la región li-

RECTIFICACION DE LAS ISOTERMAS SEGUN B.E.T. INFINITO

I. R. 120 - agua

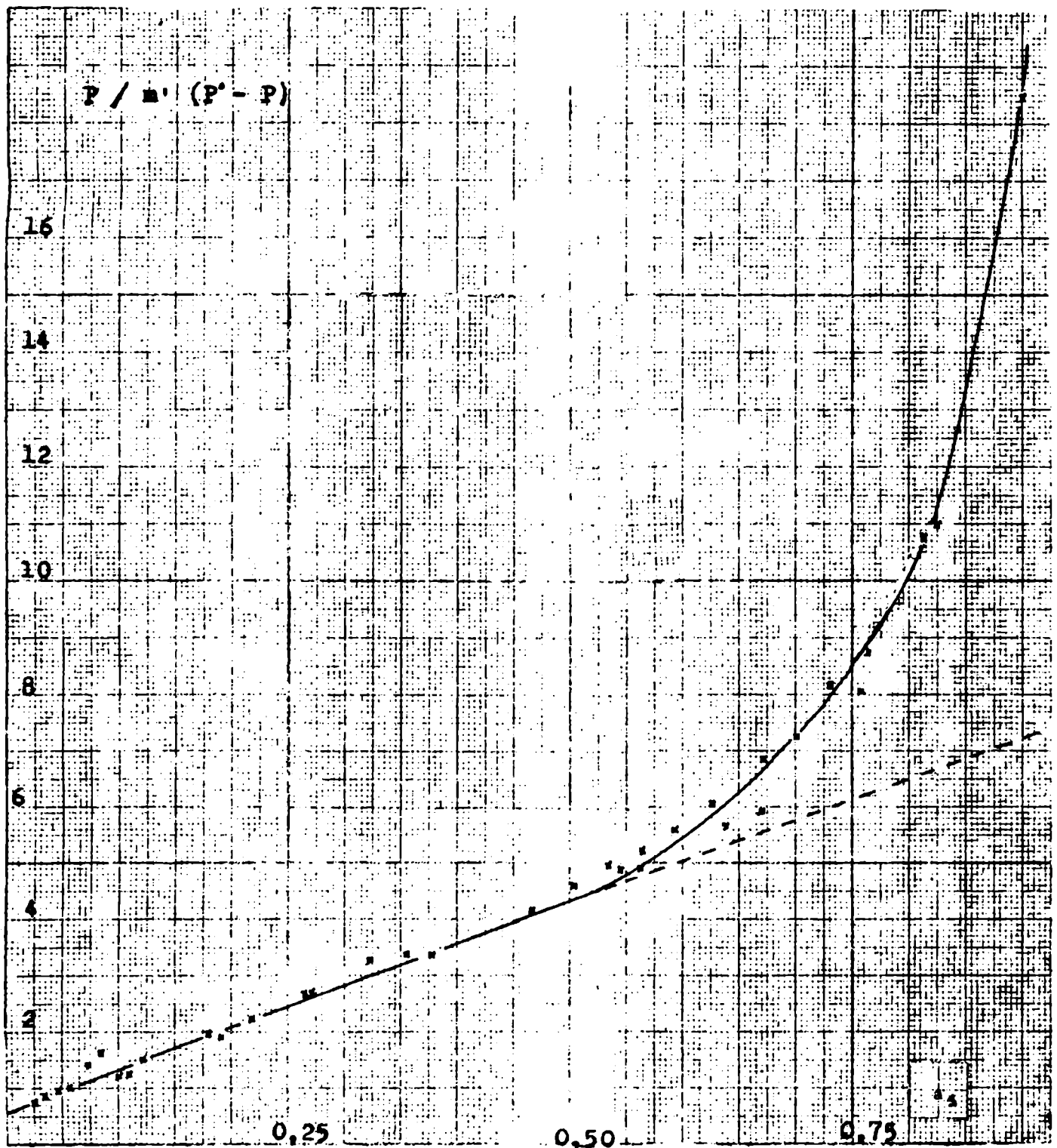


Figura 19

RECTIFICACION DE LAS ISOTERMAS SEGUN B.E.T. INFINITO

Amberlita 200 - agua

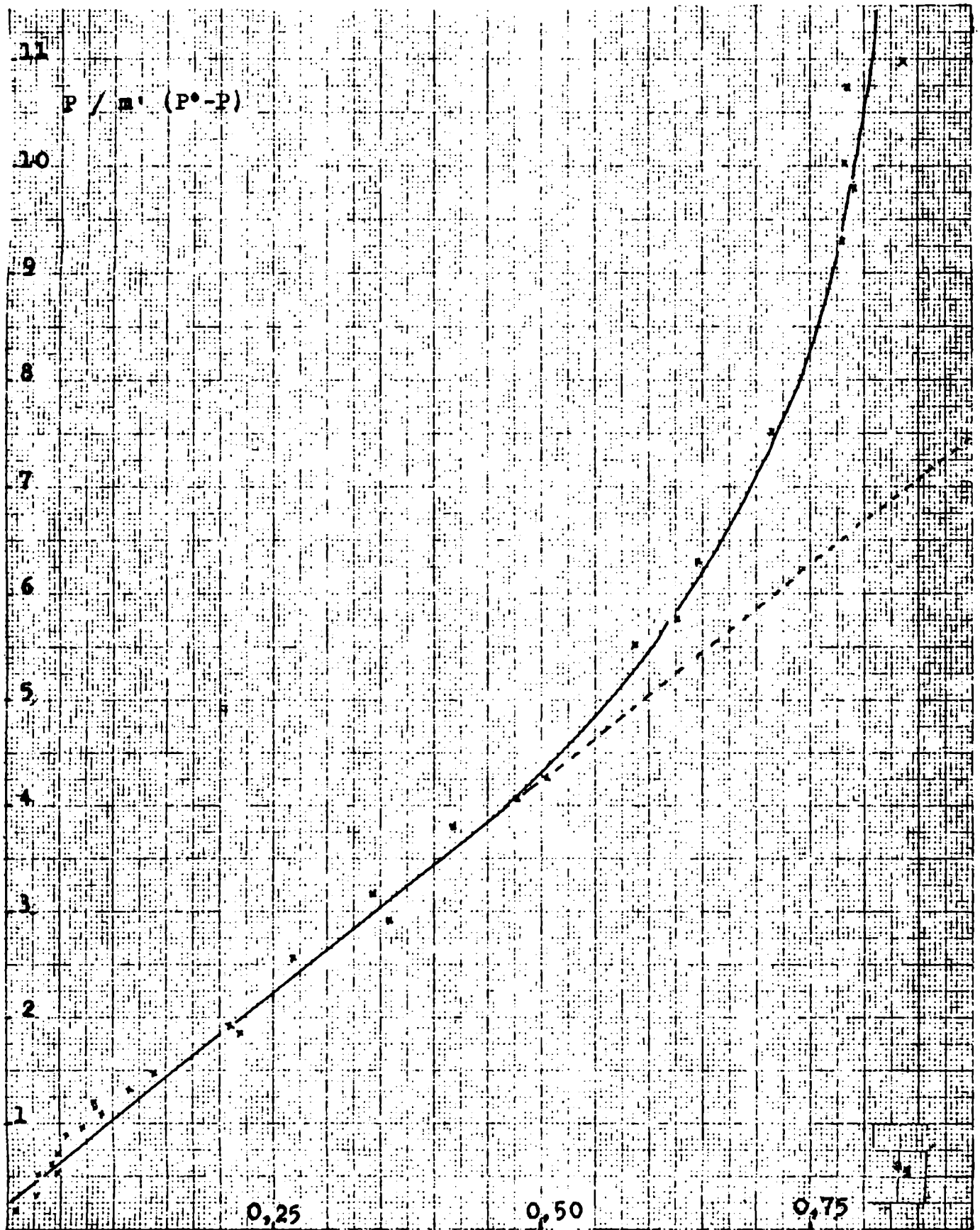


Figura 20

RECTIFICACION DE LAS ISOTERMAS SEGUN B.E.T. INFINITO

Amberlita 200 - metanol

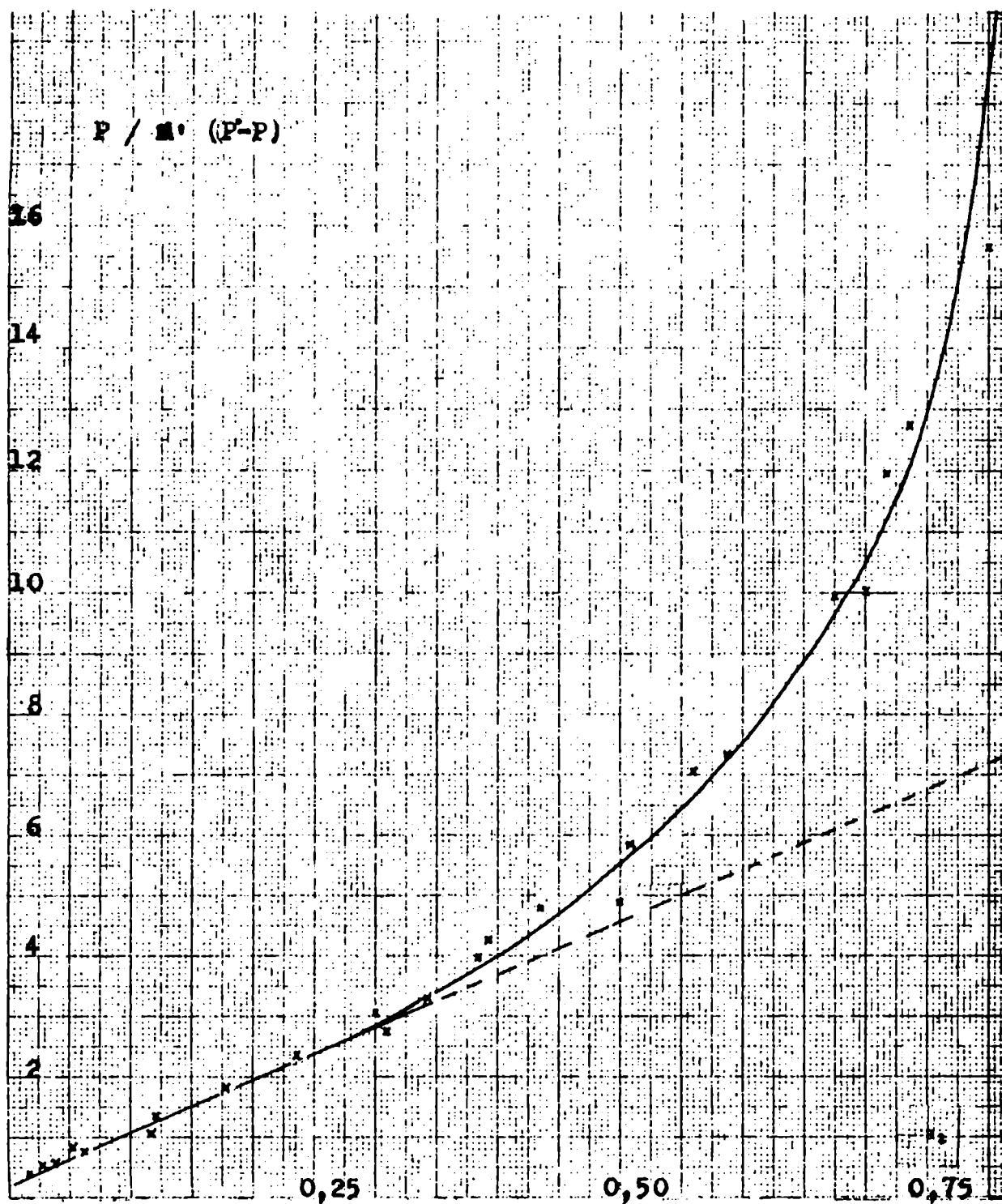


Figura 21

neal, la extiende hasta $0 \leq a \leq 0,75$, pero predice en la región $0,8 \leq a \leq 1,0$ una sorción menor que la experimental (31). Además el nuevo parámetro que se introduce, número de capas sorbidas, no es fácilmente relacionable con las características del par resina - sorbato (31). Por otra parte, su aplicabilidad a las isothermas de resina gel es discutible, por carecer éstas de poros (60). Esto pone también en duda su aplicación a las de la resina macroporosa, pues tampoco las explica en todo el rango.

Hay características de los sistemas en estudio que no están comprendidas entre las suposiciones inherentes a la ecuación de BET. En realidad, una comparación entre las hipótesis de trabajo de éstos y las propiedades típicas de las resinas lleva a que es lícito esperar un no cumplimiento de BET sobre todo en actividades mayores.

En efecto, se supone que a) la adsorción se produce en capas superpuestas, pero una resina incorpora solvente en todo su volumen. b) la superficie es homogénea y no ocurre adsorción preferencial en ningún punto, pero en una resina de intercambio iónico existen partes netamente diferenciadas (matriz hidrofóbica, grupos iónicos fijos y los contraiones, hidrofílicos) con distintas afinidades por el sorbato c) las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí. Partiendo de un componente cuyas moléculas ya interactúan entre sí en la fase gaseosa (vapores) (ver apéndice C), es muy difícil suponer que sobre el sorbente no lo hagan. d) el calor desarrollado en la adsorción de moléculas en la primera capa es distinto del correspondiente a las siguientes y desde la segunda capa en adelante son iguales entre sí e iguales al calor de condensación. Experiencias calorimétricas efectuadas en sorción de resinas no han permitido verificar esto. (26, 27, 28).

Las diferencias en los puntos b) y c) no son de fondo, pero en los puntos a) y d) sí. La sorción de un solvente por la resina está acompañada por una variación de volumen ("swelling"), que impli-

TABLA VIII

CONSTANTES DE B.E.T. INFINITO

S I S T E M A	$\bar{\sigma}$	m'_m	q_m	x_{mi}	$k_{i,3} /$ torr
agua (1) - Amb. I.R. 120 (3)	13,6	0,118	1,89	0,654	0,92
agua (1) - Amb. 200 (3)	26,0	0,121	2,33	0,700	0,39
metanol (2) - Amb. 200 (3) (1 = 1,2)	42,4	0,109	1,19	0,544	2,50

o sea una dilatación del sistema para lo cual es necesario energía adicional a la energía de sorción propiamente dicha. Esta energía adicional no está contemplada en el tratamiento de BET y hasta hoy día no se ha propuesto una modificación al respecto. El "swelling" se manifiesta recién marcadamente luego que han sido sorbidas de una a dos moléculas por equivalente de resina y hasta ese momento el volumen de la resina permanece relativamente constante (22, 30, 75 y 76). Por lo tanto, se puede esperar que a bajas actividades haya un cumplimiento parcial de la ecuación de BET. A altas actividades, en cambio, es razonable que no se cumpla, a esto contribuye además el efecto de entrecruzamiento (% DVB), que imposibilita una sorción infinita a saturación.

Inspeccionando los valores de la tabla VIII se ve que el número de moles de sorbato por monocapa y equivalente, es casi el mismo para agua en la resina gel y en la resina macroporosa ($q_m = x_{im} / (1-x_{im})$) aprox. 2 mol/mol, mientras que para metanol en la resina macroporosa entra aprox. 1 mol por equivalente en la resina en la monocapa. Como las resinas están en la forma sódica, se puede concluir de aquí, suponiendo que el sorbato se localiza alrededor del grupo fijo SO_3^- y el contraión Na^+ , que la solvatación (primera capa) es casi el doble en agua que en alcohol metílico.

La constante c , según la ecuación de BET, se interpreta usualmente como:

$$c \sim \exp.(E_1 - E_v) / RT \quad (IV.3)$$

siendo E_1 el calor de desorción del sorbato en la primera capa de sorción y E_v el calor de vaporización del solvente líquido. Al ser $c > 1$ se concluye que $E_1 > E_v$, o sea, que el sorbato está en una situación energética más estable en la resina que en su propia fase pura líquida. Las diferencias ($E_1 - E_v$) para la

la gel-agua, macro-agua y macro-gel son de 1,70; 1,95 y 2,25 Kcal/mol respectivamente. Recordando que E_v para agua y metanol son aprox. 10 y 8,5 Kcal/mol a temperatura ambiente (77), se puede estimar E_1 en 11,7; 11,9 y 10,7 respectivamente. Los dos primeros valores corresponden a agua en las dos resinas distintas, lo cual indica que poseen para la sorción características casi similares a pesar de la diferencia de estructura física y de entrecruzamiento. Esto evidencia que la presencia de poros no afecta mayormente las propiedades de la fase resina agua . Se observa además que E_1 para el metanol es un poco menor que para el agua.

Para el sistema Amb. IR-120 (sódica)-metanol se encuentra el comportamiento cinético ya mencionado. Si se comparan a igual actividad de metanol las isothermas Amb. IR-120 (sódica) y la Amb. IR-120 (96% hidrógeno, 4% sódica) se observa que no sólo éste sorbe casi el doble si no que la llegada al equilibrio es rápida. Entonces, se concluye que el cambio de contraíón condiciona no sólo una mayor afinidad por el sorbente sino que acelera la llegada al equilibrio. El primer efecto se explica por las características diferenciadas propias del protón en sus relaciones con solventes próticos, como agua y metanol, respecto del ión sodio, pero es muy difícil de explicar el segundo efecto. De qué depende una velocidad de sorción? De la estructura del sorbente, del área superficial y de la naturaleza química de éste. Los datos conocidos hasta el momento permiten suponer que no existe un cambio apreciable de las dos primeras al cambiar al contraíón. No puede, en cambio, decirse lo mismo de la tercera, y se puede inferir que el aumento de la velocidad de sorción se debe a que en el caso del H^+ se requiere una menor energía de activación en algún paso del mecanismo de sorción. Mucho más difícil aún es explicar la aceleración en el tiempo de llegada al equilibrio en función del número de ciclos realizados que se encuen-

tra en la Amb. IR-120 (sódica). Si descartamos formación de impurezas por descomposición y variación de área superficial (rotura o desintegración por sucesivos secados), el fenómeno queda inexplicable. Mas aún, si se tiene en cuenta que por el tratamiento previo de las resinas (sección II punto 2), y además por que se encontró que una muestra lavada con metanol y dejada en metanol líquido varios días y luego metanolizada y así siguiendo por dos veces más reproduce el mismo efecto.

Se descarta para ella el análisis según la ecuación de BET, pues no se dispone de datos a actividades suficientemente bajas (que no se pueden obtener por demandar experimentos de muy larga duración con los inconvenientes ya discutidos en la sección III) y porque es dudosa la realidad física de la isoterma finalmente obtenida. Por iguales razones no se hace tampoco el análisis termodinámico correspondiente.

Tratamiento termodinámico

Considerando, como ya se ha dicho en la sección I, que la fase resina es una fase homogénea binaria se efectúa a continuación la descripción termodinámica de nuestros sistemas.

La situación del sorbato, por el equilibrio vapor-sorbato en la resina, está caracterizado directamente por las ecuaciones I-1,2,4 y 5 de la sección I. Si la fase resina fuese ideal (coeficiente de actividad $\gamma_1 : 1$), la actividad a_1 es directamente igual a la fracción molar x_1 . En las figuras 23, 24 y 25 se ha representado x_1 vs. a_1 , donde a_1 es la variable experimental directa dada por el cociente de fugacidades f_1 / f_1^* . (La corrección por la no idealidad de los vapores (coeficientes de fugacidad) se describe en el apéndice C. Esta corrección es sólo necesaria para el metanol). Las figuras muestran que el sorbato en la resina se aparta bastan -

te de la idealidad, presentando a bajas actividades una marcada desviación negativa para pasar luego a partir de $x_1 : 0,9$ en el caso de agua y de $x_1 : 0,7$ en el caso del metanol a mostrar desviaciones positivas hasta la saturación. El cambio de signo es más marcado en el caso del metanol.

Los datos de las figuras 23, 24 y 25 se dan en las tablas V, VI y VII. A partir de los datos de las tablas de la sección III se calcula primeramente la variable q_1 , que da los moles de sorbato por equivalente de resina, según

$$q_1 : m' / M_1 \cdot C : N / C \quad (IV.4)$$

siendo m' la masa absorbida por gramo de resina, M_1 la masa molar del sorbato y C la capacidad de la resina. La fracción molar x_1 está directamente ligada a q_1 según

$$x_1 : q_1 / q_1 + 1 \quad (IV.5)$$

γ_1 se calcula según la ecuación I.5.

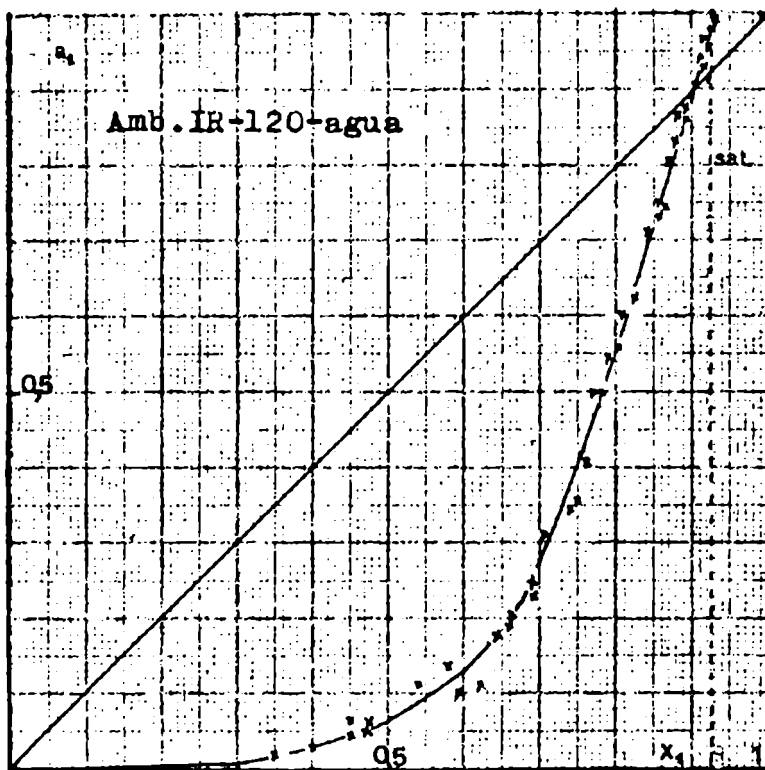


Figura 23

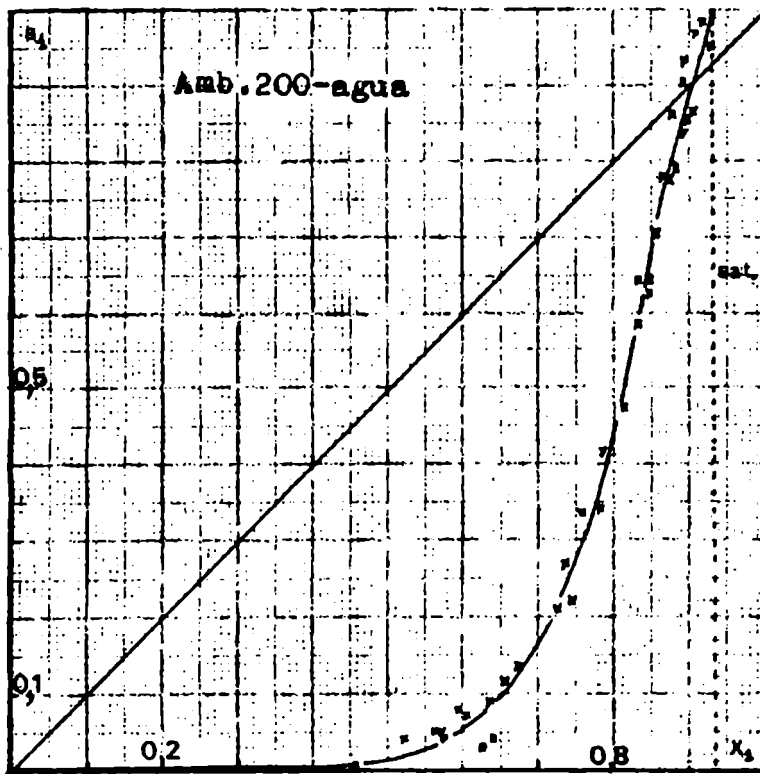


Figura 24

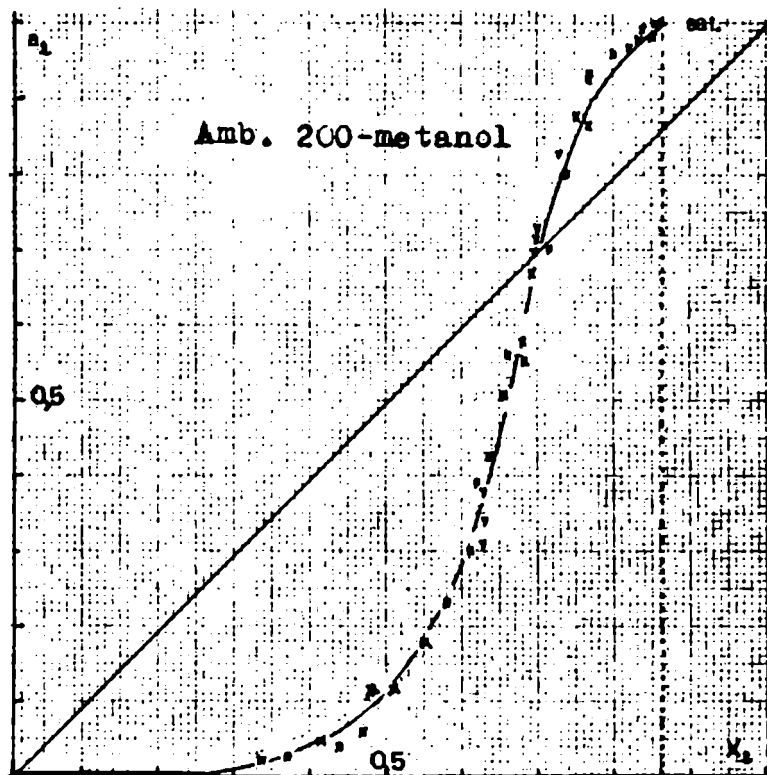


Figura 25

El coeficiente de actividad γ_i del sorbato i ($i: 1,2$; $1: \text{agua}$, $2: \text{metanol}$) referido al estado tipo de Raoult (sorbato líquido puro) se da en las tablas V-VII y está representado en cada caso en las figuras 26, 27 y 28. El comportamiento es semejante en los tres casos. Se ve que $\log \gamma_i$ cambia de signo, siendo negativo a bajas fracciones molares y luego positivo. El cambio de signo exige que en las regiones de altas fracciones molares de sorbato $\log \gamma_i$ presente un máximo, pues debe cerrar a cero en $x_i: 1$. La saturación de las resinas impide ver este máximo en los casos de agua, cuya ubicación dentro de la zona de saturación se indica en forma tentativa continuando la función $\log \gamma_i$ en las figuras mediante líneas de puntos. En cambio en el caso de metanol el máximo se ve claramente antes de llegar a la saturación.

El coeficiente de actividad γ_3 de la componente resina se obtiene mediante la integración de la ecuación de Gibbs-Duhem (I.7), a partir de los datos experimentales de γ_1 . La integral de I.8 se debe efectuar en forma gráfica y se necesita conocer el valor límite de $\log \gamma_1$ cuando $x_1 \rightarrow 0$. Esta extrapolación es relativamente insegura a partir de los datos experimentales y se ha optado por determinarlo mediante la ecuación de BET, que, como se ha visto, se cumple en esta zona. De IV.5 surge que $q_1: x_1/x_3$ (x_3 : fracción molar de la resina) y por lo tanto vale

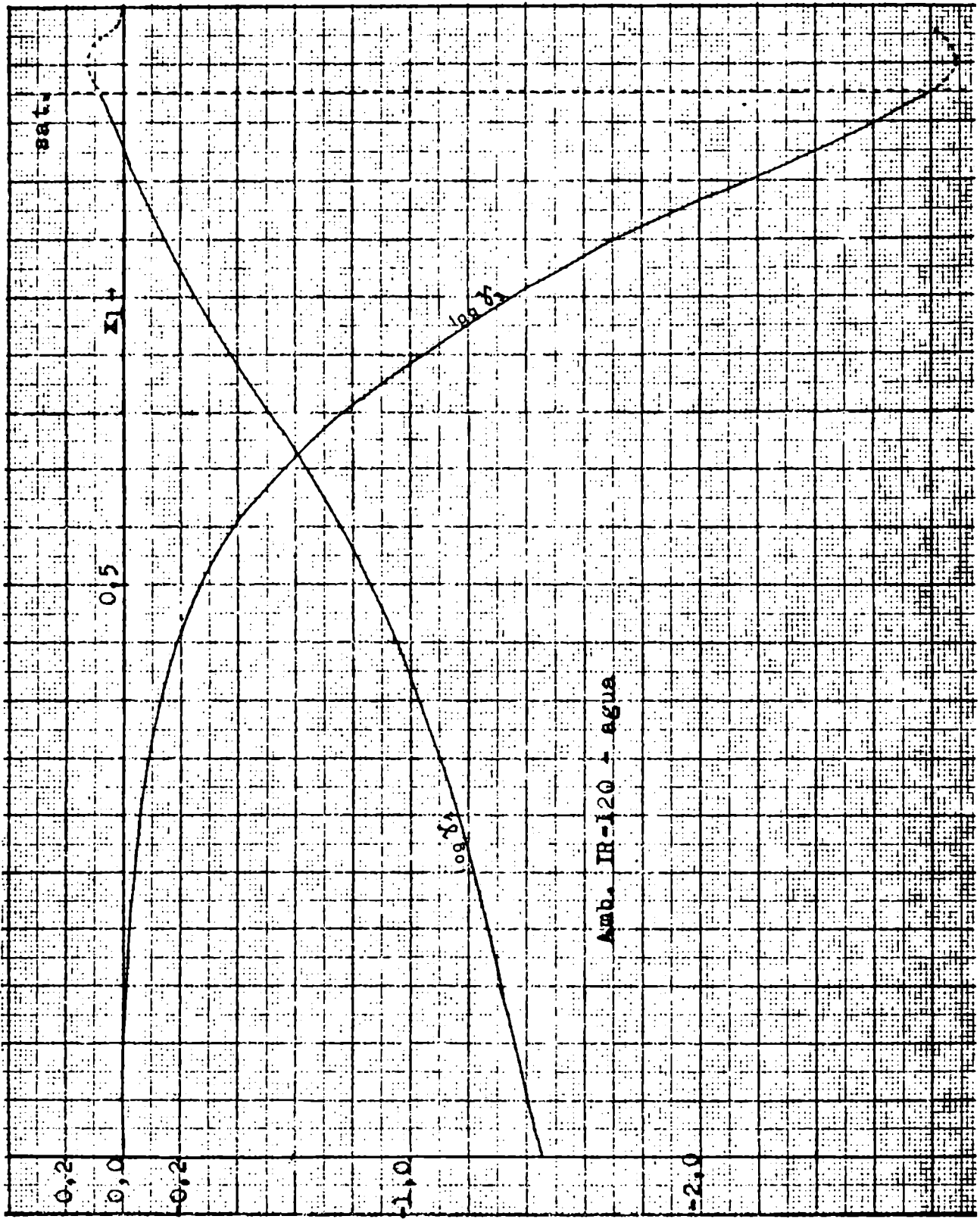
$$\gamma_1: a_1/x_1: a_1/q_1 \cdot x_3: a_1/q_1 (1-x_1) \quad (\text{IV.6})$$

El cociente a_1/q_1 se obtiene de la ecuación de BET (IV.1) y con IV.4:

$$(q_1/a_1)^{-1}: \left[1 / c \cdot N_m \cdot M_3 \right] \cdot \left[(1-a_1) \cdot (1 + (c-1) \cdot a_1) \right]$$

donde para mayor claridad se ha escrito $C: 1/M_3$, siendo C la capacidad de la resina y M_3 la masa equivalente de la misma. Introduciendo este resultado en IV.6 se obtiene la expresión de γ_1 según

Figura 26



Amb. IR-120 - agua

Figura 27

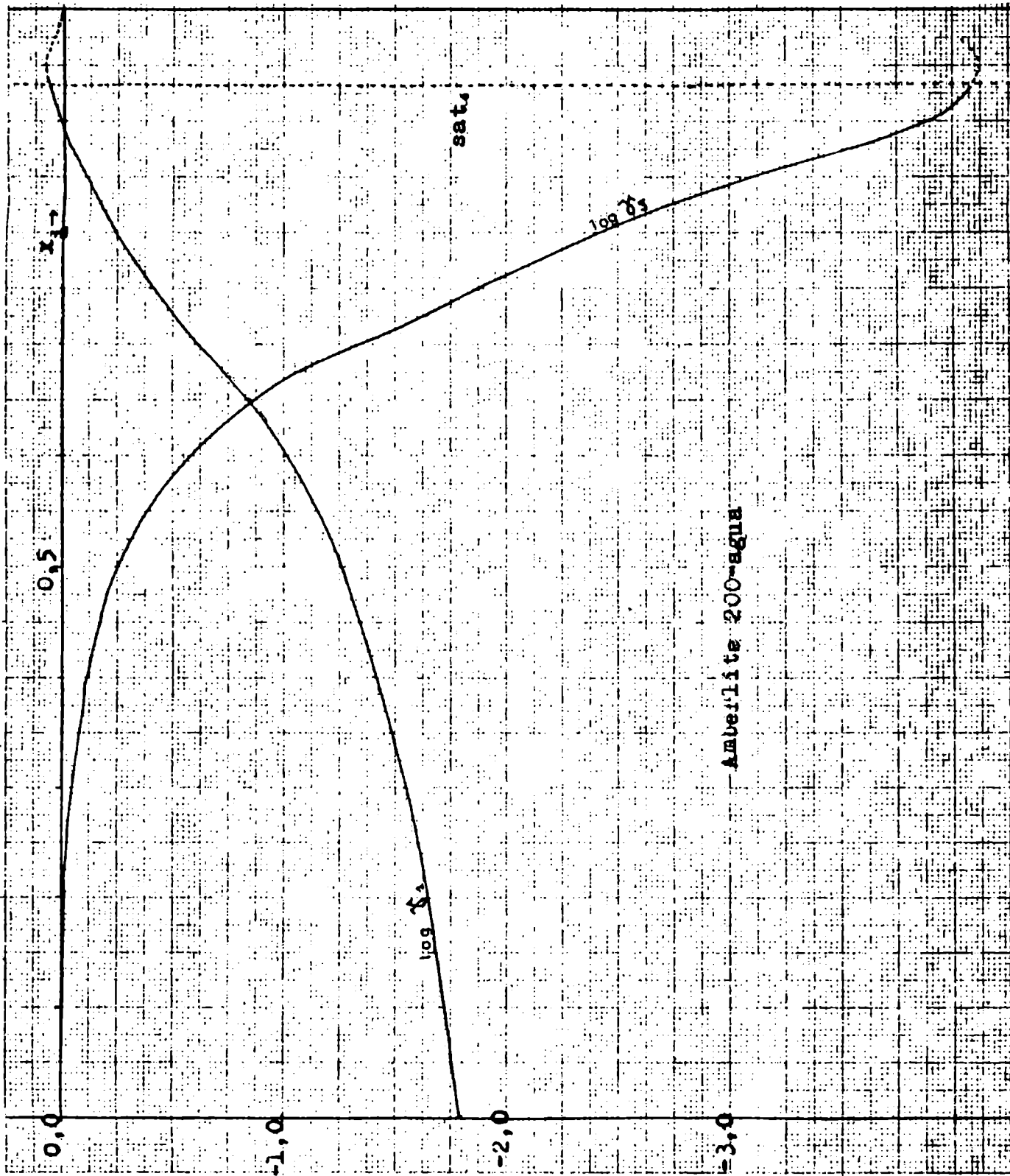
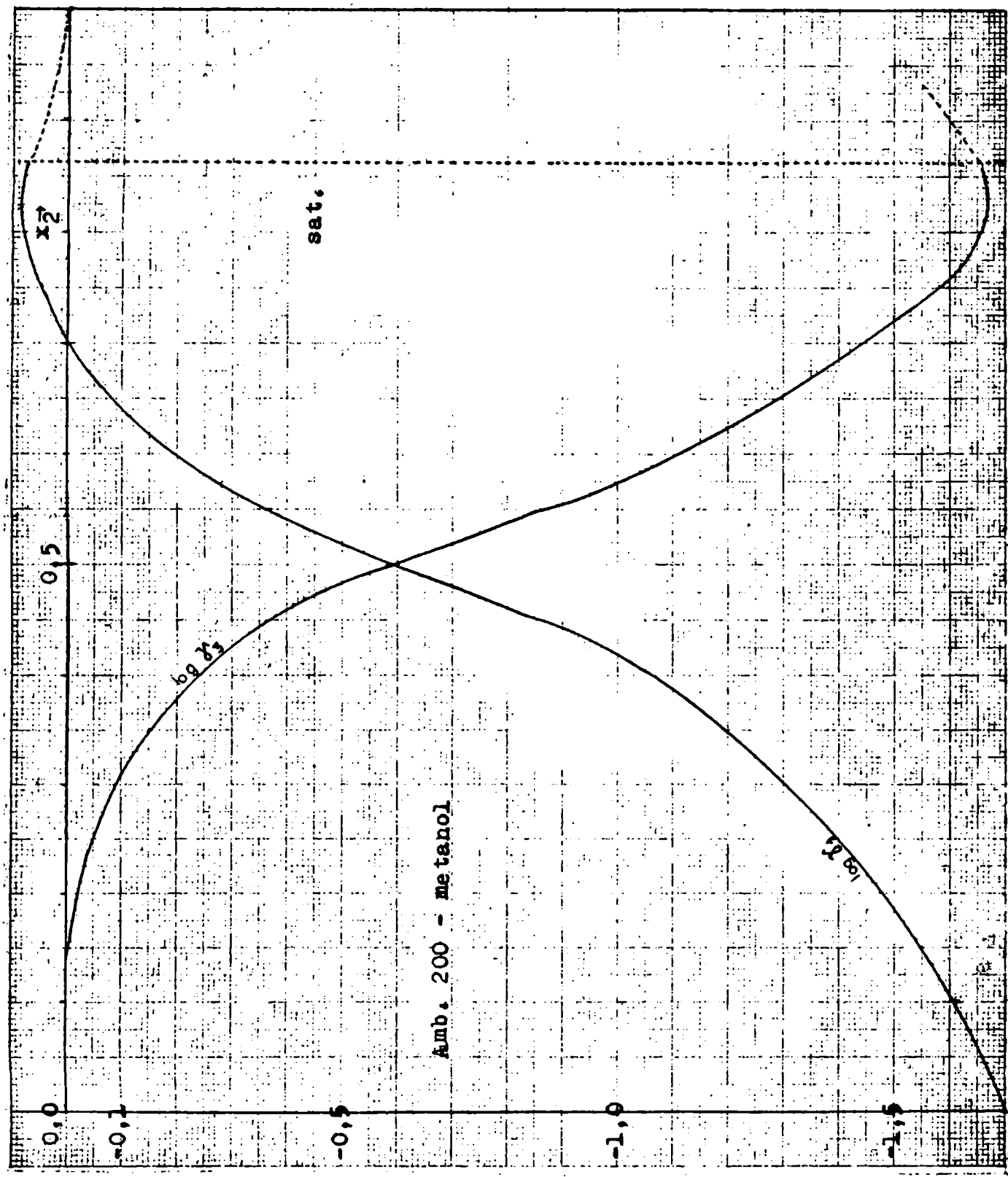


Figura 28



BET.

$$\gamma_1 = \left[1 / c \cdot N_m \cdot M_3 \right] \cdot \left[(1 - a_1) (1 + (c-1) a_1) \right] \cdot 1 / (1 - x_1) \quad (IV.7)$$

En el límite $x_1 \rightarrow 0$ ($a_1 \rightarrow 0$) se tiene

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = 1 / c \cdot N_m \cdot M_3 \quad (IV.8)$$

lo cual indica que este valor límite está determinado directamente por las constantes de BET y M_3 . El límite de γ_1 está directamente relacionado con la constante de Henry, expresada como

$$P_i = k_i \cdot q_i \quad (IV.9)$$

En el límite $q_1 \rightarrow 0$ la ecuación de BET, IV.1, toma la forma simple:

$$q_1 = (c \cdot N_m \cdot M_3) a_1 \quad (IV.10)$$

Teniendo en cuenta que $a_1 = P_i / P_i^*$, se tiene combinando IV.9 y IV.10:

$$k_i = P_i^* / c \cdot N_m \cdot M_3 = P_i^* \cdot \gamma_1 (x_1 = 0) \quad (IV.11)$$

Los valores de k_i para los tres casos están dados en la tabla VIII. La función para la integración gráfica de I.8 se da en las figuras 29, 30 y 31, donde en línea llena se indica la función a integrar y en línea de puntos la calculada según IV.7, que en la región de bajas actividades de sorbato coincide bien con la curva experimental y fija perfectamente el límite de integración. La integración gráfica propiamente dicha se efectúa en gráficos de escalas diez veces mayores con un planímetro compensador marca TAKEDA, modelo N° 1602 y los resultados se dan en las tablas IX, X y XI y están representados en función de la concentración en las figuras 26, 27 y 28.

Figura 29

Amberlite IR-120 (sódica) - agua

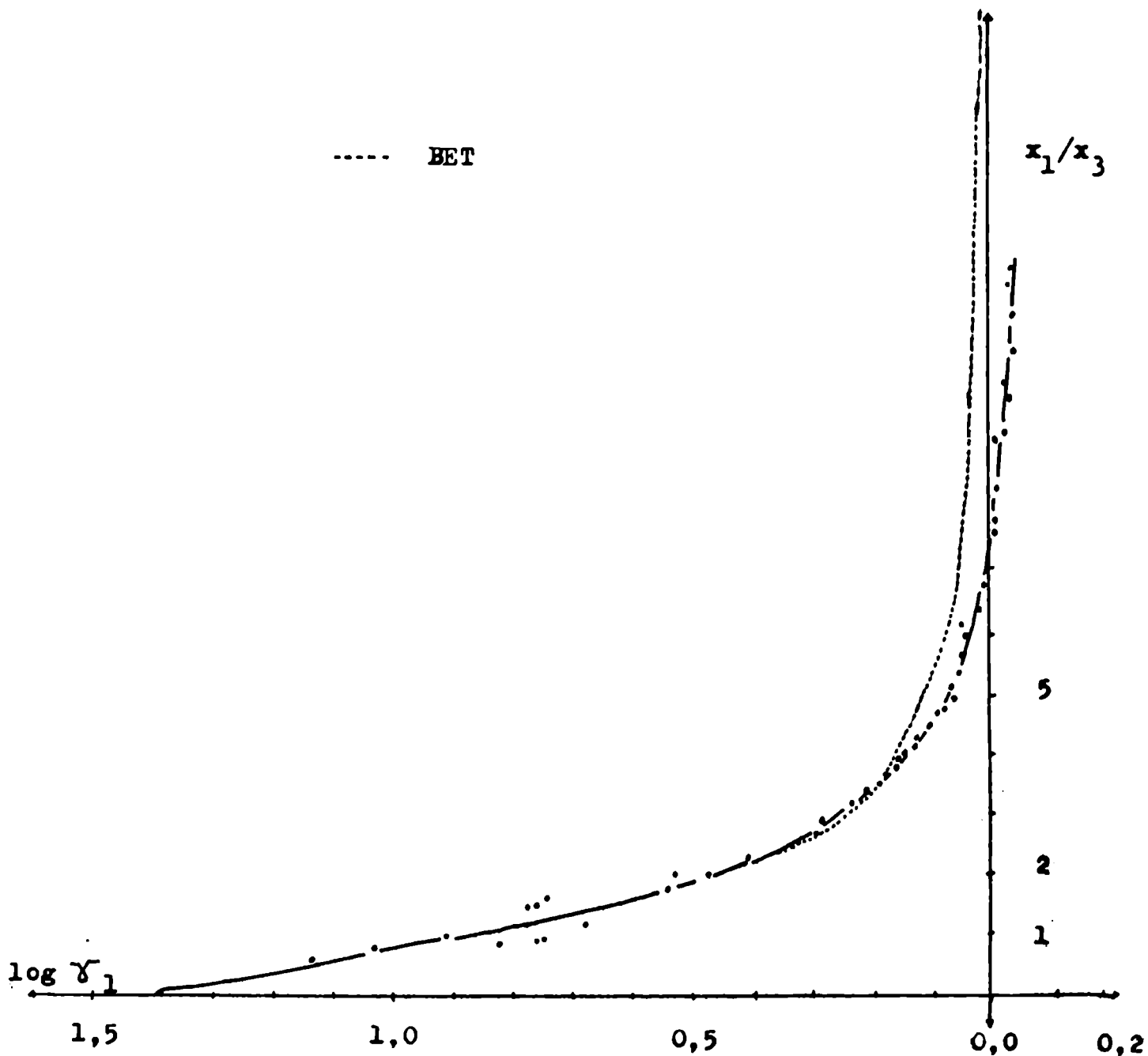


Figura 30

Sistema Amberlite 200 (sódica) - agua

..... BET

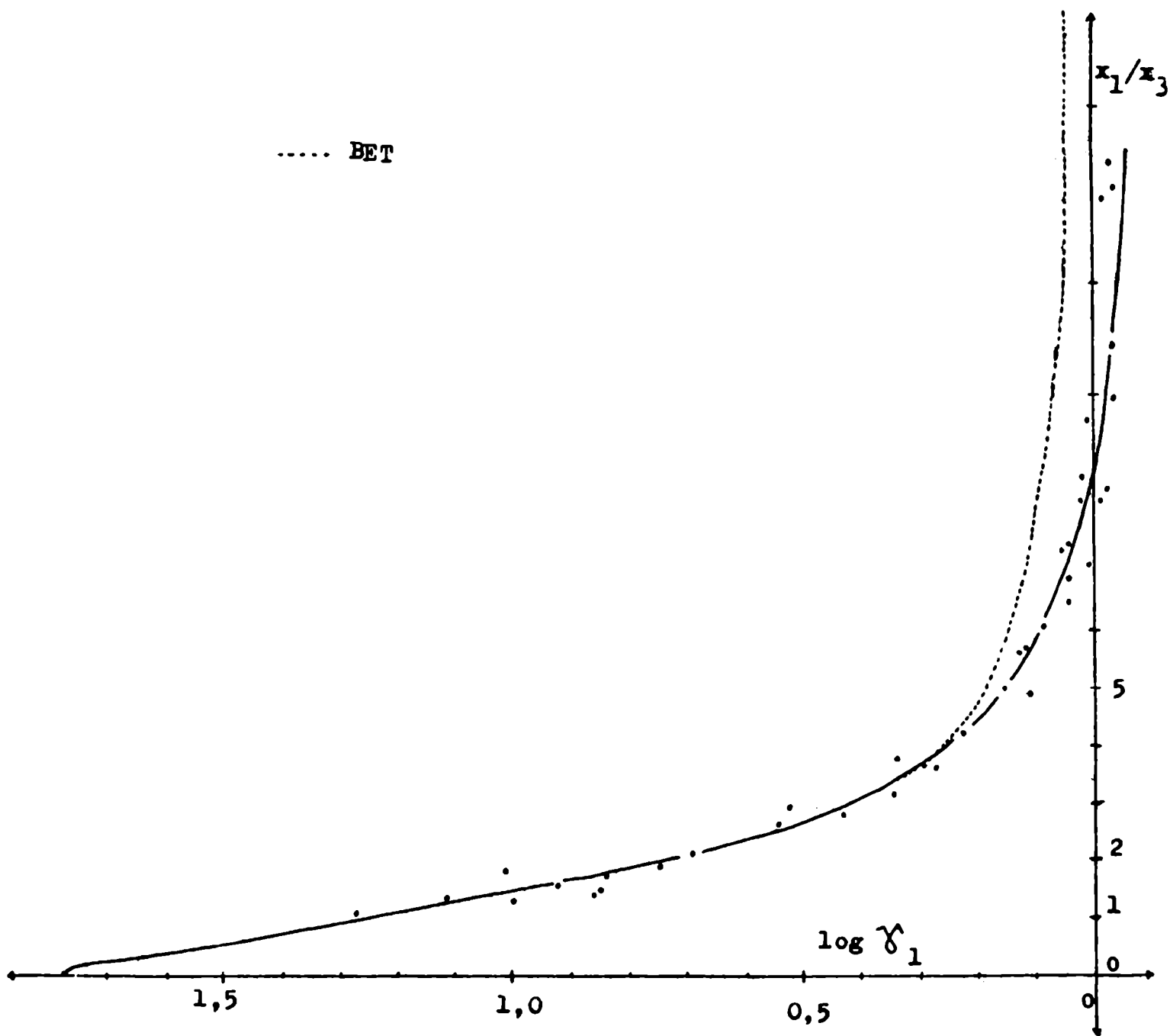
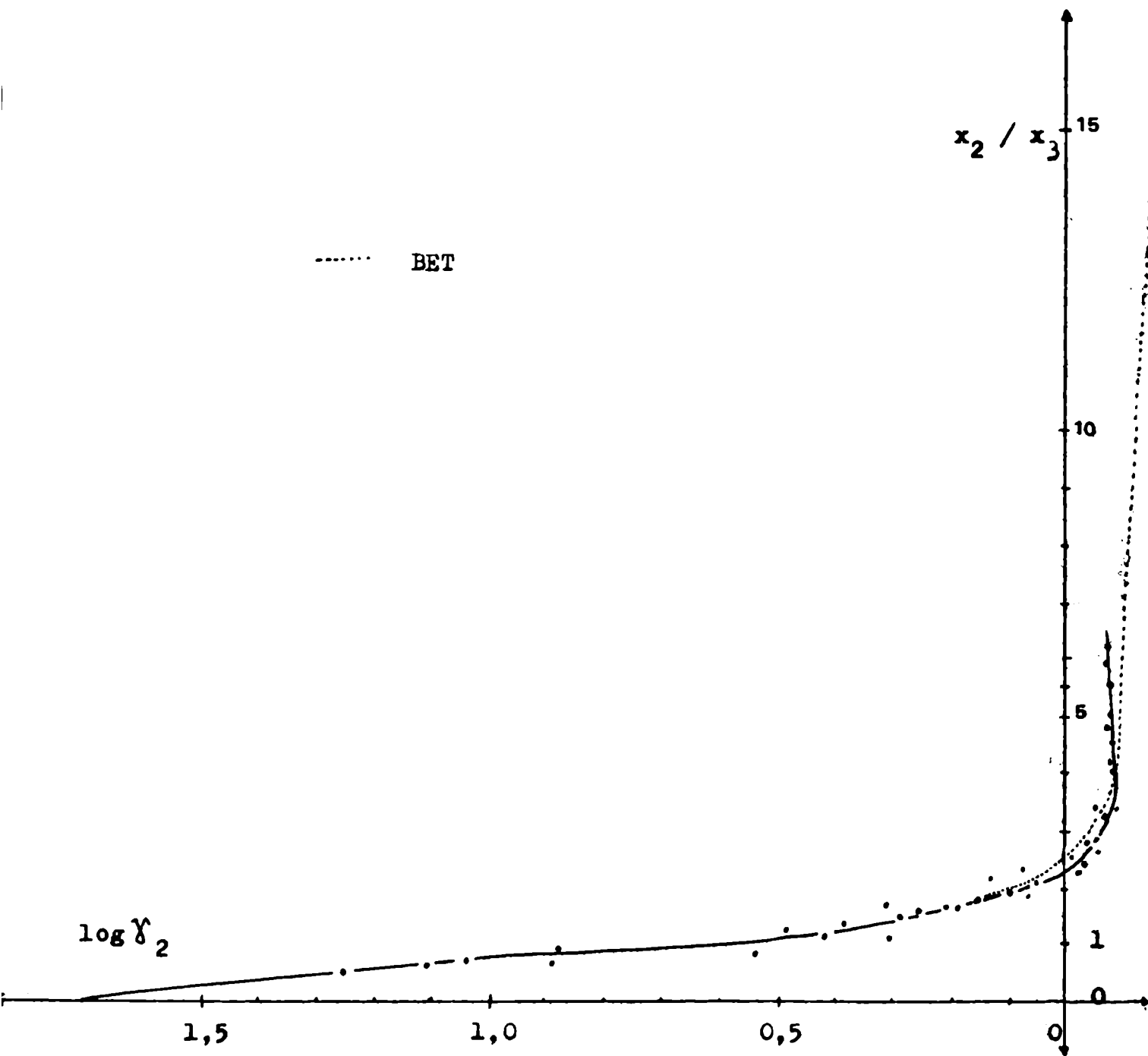


Figura 31

Sistema

Amberlite 200 (sódica) - metanol



γ_3 en los tres casos es siempre menor que la unidad, presentando un mínimo allí donde γ_i ($i : 1,2$) presenta el máximo.

γ_3 para la sorción de agua toma valores menores en la resina macroporosa 200 que en la gel 120 y para la sorción de metanol por la resina macroporosa los valores son aprox. dos potencias de 10 mayores que para agua. Estas diferencias no se observan en γ_i .

Conocidos γ_i y γ_3 en cada caso, se puede calcular la variación de entalpía libre molar $\Delta \bar{G}^{id}$ que acompaña al proceso de sorción (mezcla) y también la entalpía libre molar en exceso \bar{G}^E correspondiente. Estas funciones están definidas de la siguiente manera:

$$\Delta \bar{G}^M = RT. (x_1 \ln x_1 \gamma_1 + x_3 \ln x_3 \gamma_3) \quad (IV.12)$$

$$\bar{G}^E = \Delta \bar{G}^M - \Delta \bar{G}_{id}^M : RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_3 \ln \gamma_3) \quad (IV.13)$$

Con $\Delta \bar{G}_{id}^M = RT (x_1 \ln x_1 + x_3 \ln x_3)$
($i : 1,2$)

Las tablas IX-XI dan sus valores para las distintas fracciones molares y se han representado en las figuras 32, 33 y 34.

Como es típico para la función G estas curvas son de tipo parabólico suave, en contraposición a la entalpía H y la entropía S, que suelen dar curvas de formas más complejas. Para los casos de sorción de agua los mínimos están desplazados hacia mayores fracciones molares de sorbato, mientras que en la sorción de metanol se ubica alrededor de $x_2 : 0,5$ sin llegar a dar una curva simétrica alrededor de este mínimo. $\Delta \bar{G}^M$ presenta menores valores para la sorción de agua por la resina 200 que por la resina 120 y que para la sorción de metanol por la resina 200. De esta comparación se puede concluir que el sistema binario agua-resina macroporosa 200 es el más estable termodinámicamente hablando.

Figura 32

Sistema Amberlite IR-120 -agua

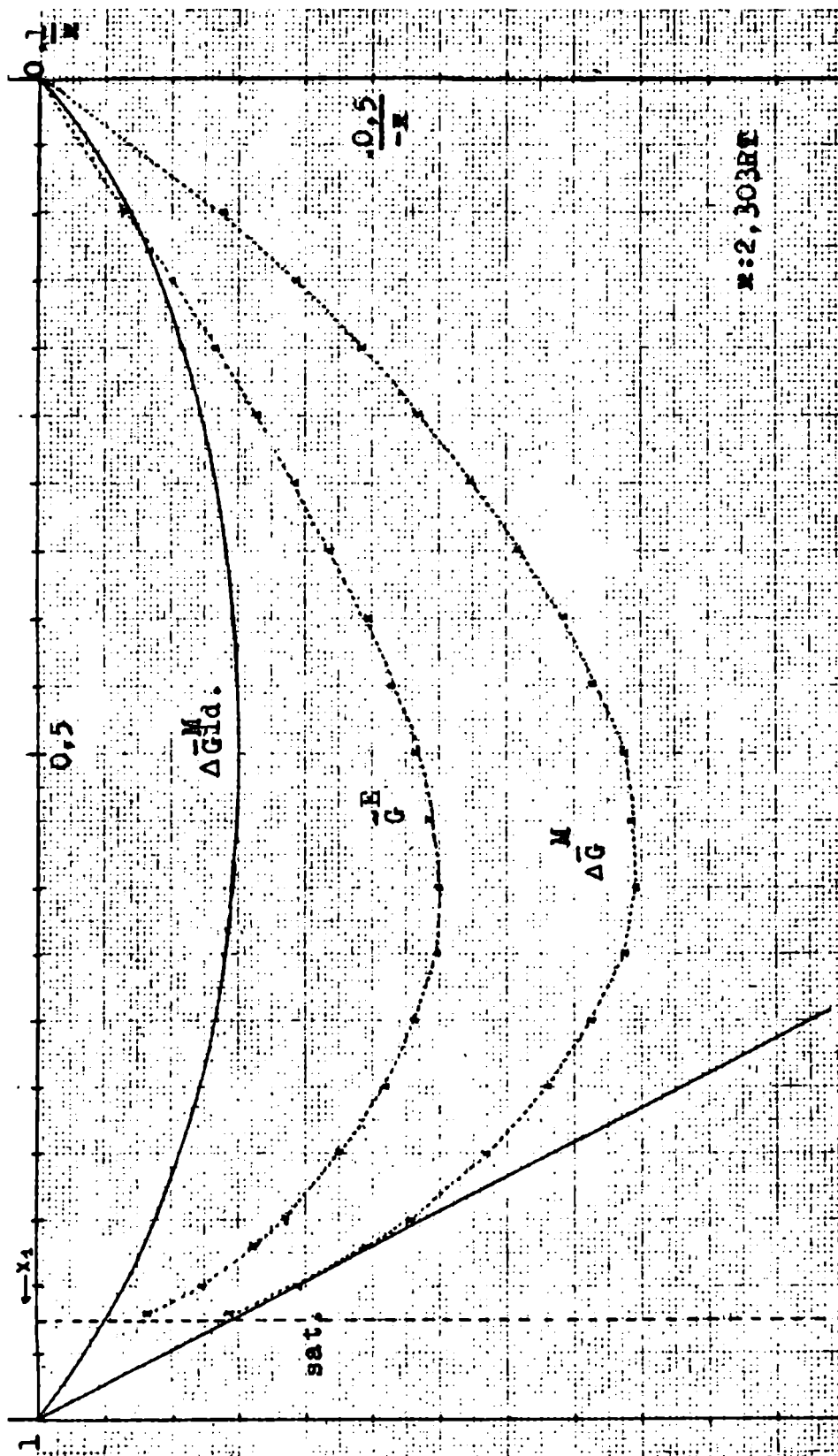


Figura 33

Sistema Amberlite 200-agua

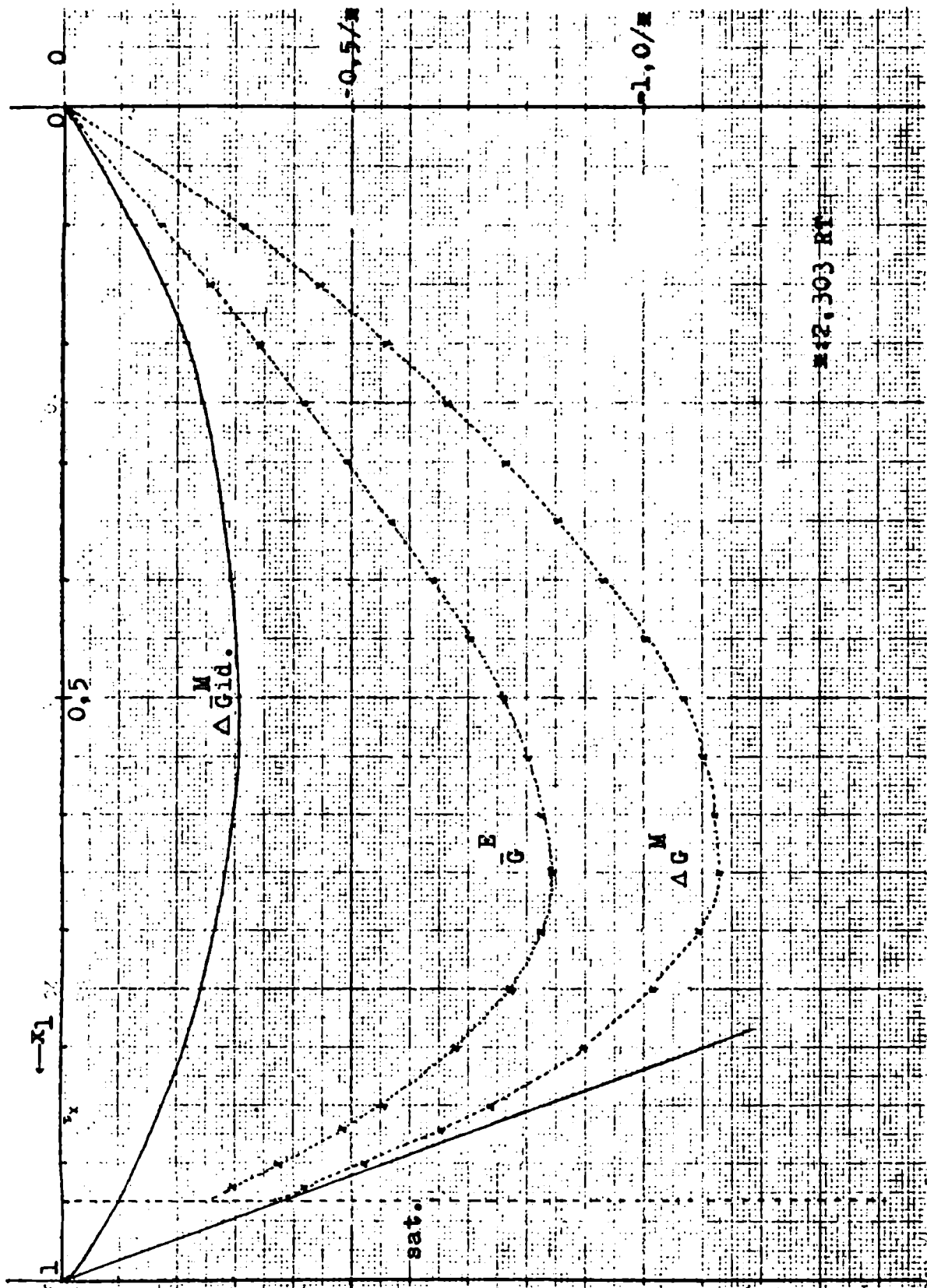
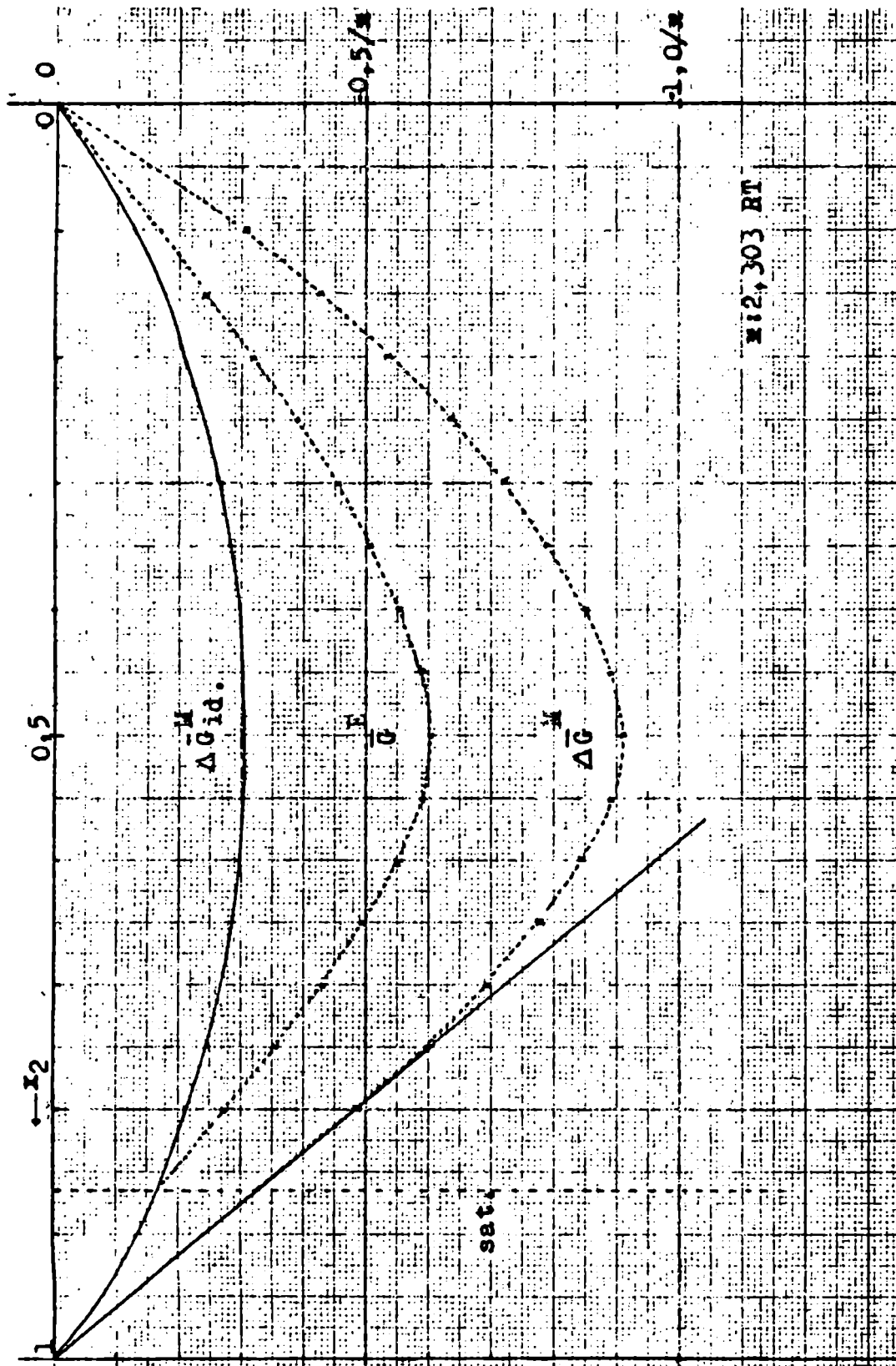


Figura 34

Sistema Amberlite 200 -metanol



Todas las curvas terminan en el punto de saturación, donde coexisten vapor puro saturado del sorbato y la resina con máximo contenido de aquél. Estos contenidos se han determinado, por el problema ya discutido en la sección I, considerando las figuras 13, 14 y 15 y los mejores valores para los tres casos son: agua-resina 120 x_1 sat.: 0,925; agua-resina 200 x_1 sat. : 0,933, metanol-resina 200 x_2 sat : 0,863. En estos puntos se produce una situación especial desde el punto de vista termodinámico. Por el equilibrio de fases y por tener allí resina saturada de vapor, que a su vez está en equilibrio con la fase pura líquida del sorbato, con I.1 y I.4 se tiene

$$\Delta \mu_i : \mu_i (\text{resina}) - \mu_i^\circ : 0 \quad (i : 1, 2) \quad (IV.14)$$

$\Delta \bar{G}^M$ se puede escribir también como

$$\Delta \bar{G}^M : x_1 \Delta \mu_1 + x_3 \Delta \mu_3 \quad (IV.15)$$

según I.4, I.6 y IV.12. Derivando y teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Duhem (I.7), se obtiene

$$\left(\frac{\partial \bar{G}^M}{\partial x_1} \right)_{P,T} : = \Delta \mu_1 - \Delta \mu_3 \quad (IV.16)$$

Combinando IV.15 y IV.16 resulta:

$$\Delta \mu_1 : \Delta \bar{G}^M + x_3 \cdot \left(\frac{\partial \bar{G}^M}{\partial x_1} \right)_{P,T} \quad (IV.17)$$

De estas tres ecuaciones se deduce para el punto de saturación ($\Delta \mu_1 : 0$)

$$\Delta \mu_3^{\text{sat}} : \frac{\Delta \bar{G}^{\text{M sat.}}}{x_3} : - \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,\text{sat.}} \quad (IV.18)$$

Esto significa que la tangente a $\Delta \bar{G}^M$ en $x_1 : x_1 \text{ sat.}$ debe pasar por el punto $x_3 : 0, \Delta \bar{G}^M : 0$. Estas tangentes se han trazado en las tres figuras 32, 33 y 34. Este caso corresponde a una situación particular del método termodinámico clásico de obtención de propiedades parciales molares mediante el uso de tangentes.

Según IV.18 se puede calcular directamente $\Delta \mu_3 \text{ sat.}$ y para los casos considerados se tiene : - 5,17 , -7,41 y -3,26 Kcal/mol para los sistemas agua-resina 120, agua-resina 200 y metanol resina 200 respectivamente. Nuevamente se concluye que en estas condiciones el sistema agua-resina 200 es el más estable termodinámicamente.

Pruebas hechas para obtener la dependencia funcional de los coeficientes de actividad en función de la fracción molar o alguna otra variable de composición dan los siguientes resultados. A bajas actividades, por un lado, los coeficientes de actividad γ_1 de sorbato responden a la expresión IV.7 derivada de la ecuación de BET hasta $x_1 \sim 0,6$. Se ha analizado también la aplicabilidad de ecuaciones clásicas de soluciones de no-electrolitos, como ser las ecuaciones de Van Laar de tercer orden (71)

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 & : A / (1 + x_1 A / x_3 B)^2 \\ \log \gamma_3 & : B / (1 + x_3 B / x_1 A)^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.19})$$

y las de Margules de tercer orden (71)

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 & : x_3^2 (A' + 2x_1 (B' - A')) \\ \log \gamma_3 & : x_1^2 (B' + 2x_3 (A' - B')) \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

donde A, ..., son las constantes características de cada caso. Invertiendo estas relaciones se obtienen las constantes según:

$$A : \log \hat{\gamma}_1 \left(1 + x_3 \log \hat{\gamma}_3 / x_1 \log \hat{\gamma}_1 \right)^2 \quad (IV.21)$$

$$B : \log \hat{\gamma}_3 \left(1 + x_1 \log \hat{\gamma}_1 / x_3 \log \hat{\gamma}_3 \right)^2$$

(Van Laar), y

$$A' : (x_3 - x_1) \cdot \log \hat{\gamma}_1 \cdot \frac{1}{x_3^2} + 2 \log \hat{\gamma}_3 / x_1 \quad (IV.22)$$

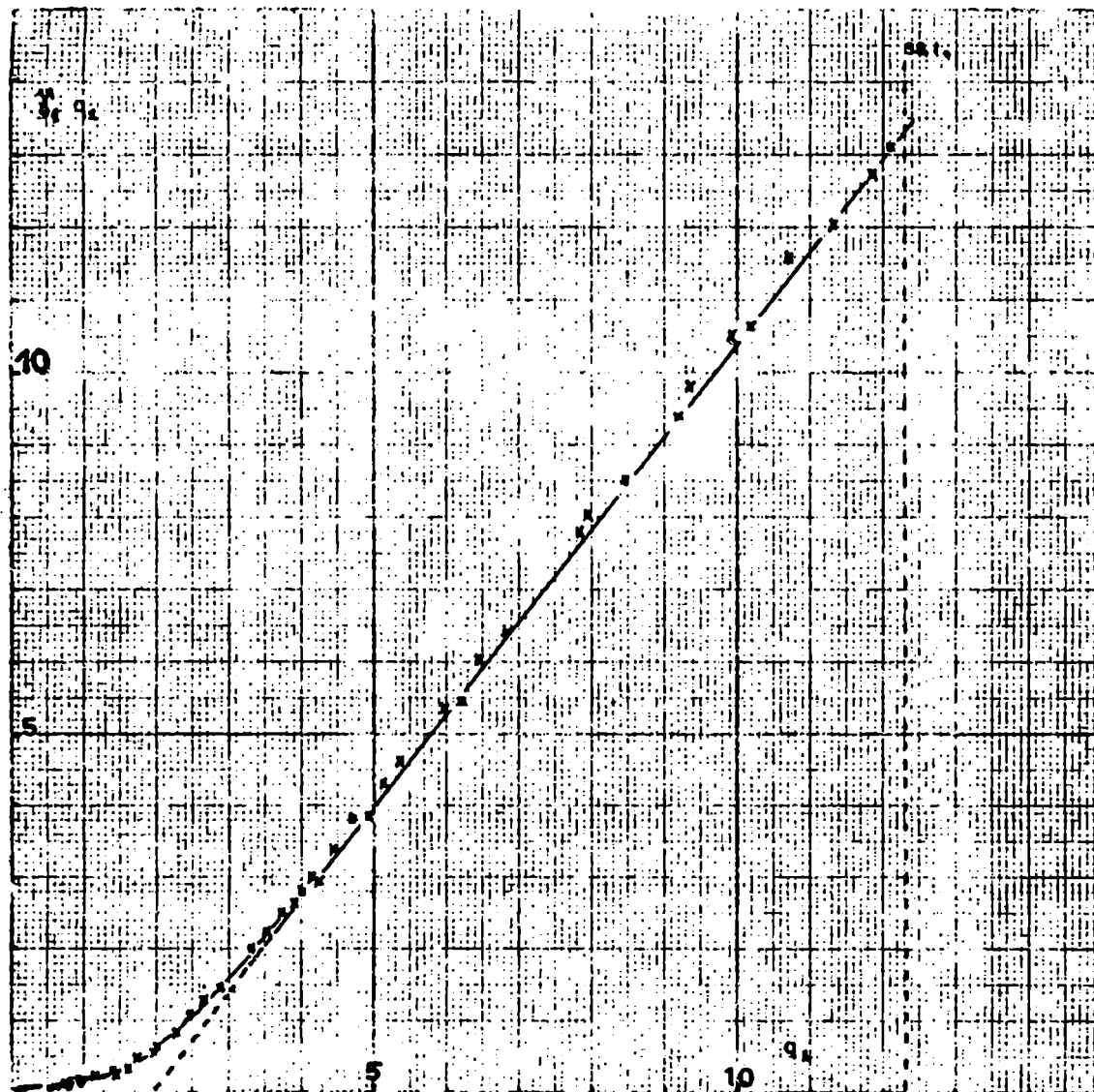
$$B' : (x_1 - x_3) \cdot \log \hat{\gamma}_3 \cdot \frac{1}{x_1^2} + 2 \log \hat{\gamma}_1 / x_3$$

(Margules)

Los pares de valores de estas constantes para las distintas fracciones molares se dan en las tablas IX-XI. Se observa que en los tres sistemas estudiados estos valores son aceptablemente constantes hasta $x_1 \sim 0,5 - 0,60$ o sea, hasta que aprox. se llene la monocapa. Se ve también que se obtiene una constancia mejor para los valores del sorbato que de la resina. Resulta así que estos modelos son más aplicables que lo que podría suponerse a priori. Ahora bien, estos modelos no pueden predecir el fenómeno de saturación (o insolubilidad) y esto sugiere la utilización de ecuaciones más evolucionadas como las de Wilson (78), de Renon y Praunitz (79) y de Tassios (80), especialmente las primeras, que pueden predecir insolubilidad. En ambos casos se trabaja con tres constantes, que evidentemente permiten mayor adaptabilidad a los datos experimentales. Sin embargo los cálculos son bastante más complejos y los correspondientes programas publicados no se adaptan directamente a nuestros sistemas, requiriendo modificaciones. Por esto no se presenta su estudio aquí, ya que por el momento, no se cuenta con los elementos de computación necesarios para llevarlos a cabo. Las ecuaciones más simples de Tassios no se pueden aplicar, pues se necesita información sobre la situación de dilución infinita de ambos componentes.

Figura 35

Sistema Amberlite IR-120 - agua



Resina en forma sódica

Figura 36

Sistema Amberlite 200 (sódica) - agua

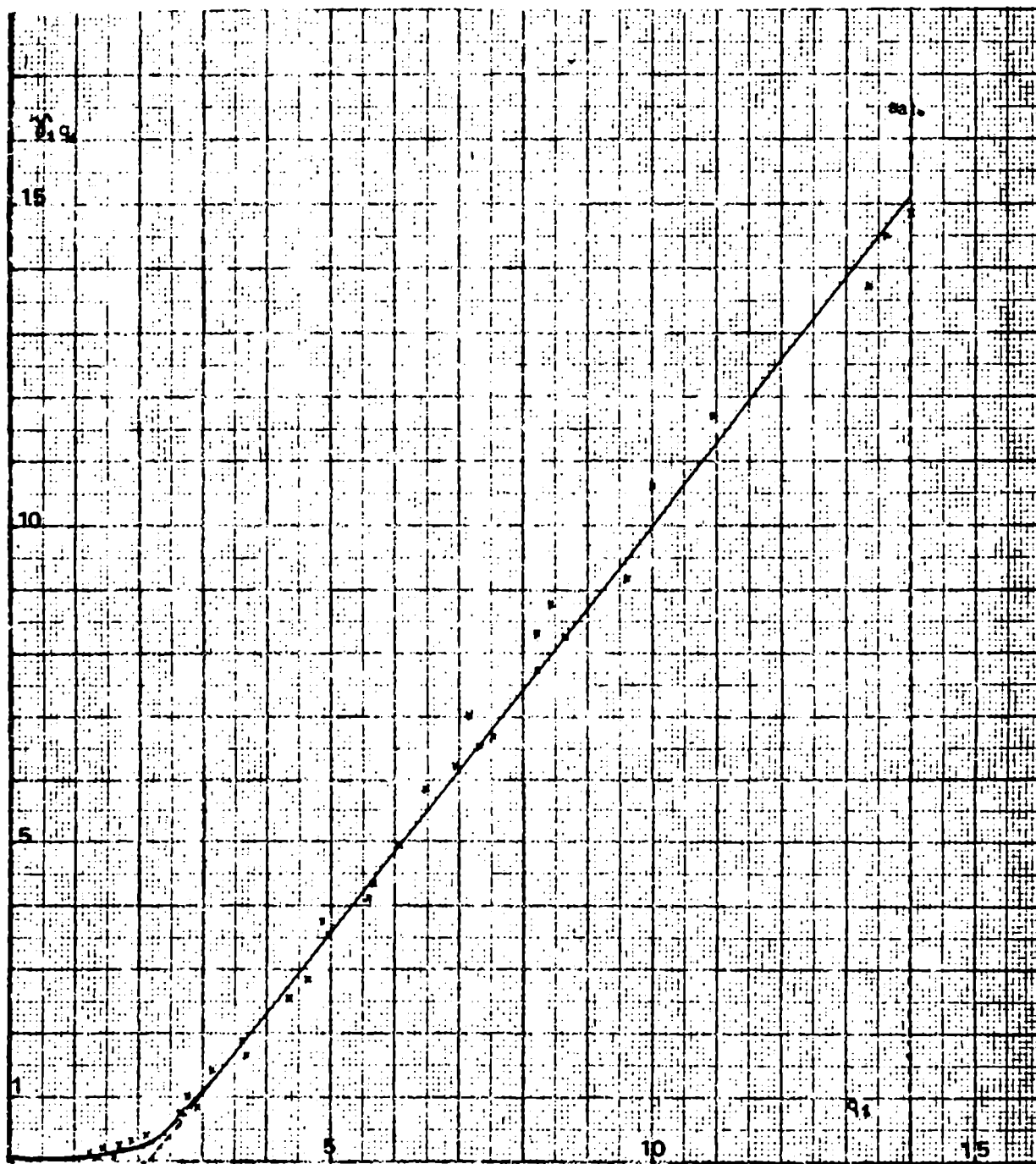
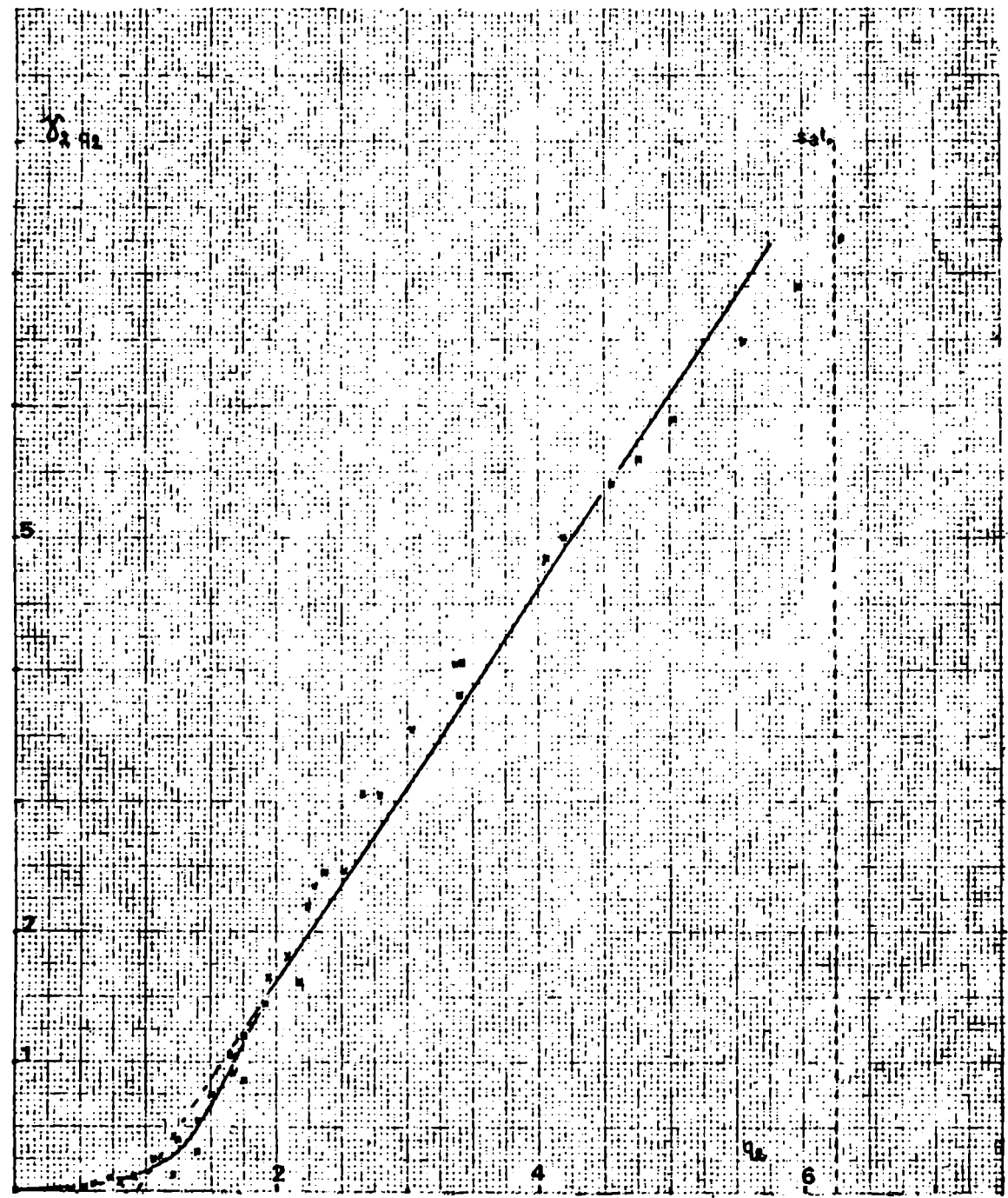


Figura 37

Sistema Amberlite 200 (sódica) - metanol



Para la región de fracciones molares mayores se han probado varias funciones matemáticas para reproducir los resultados experimentales. Uno de ellos se da en las figuras 35, 36 y 37. Efectivamente, se encuentra que γ_i responde en un rango de concentraciones a

$$\gamma_i : a + b/q_i \quad \text{ó} \quad \gamma_i q_i : b + a q_i \quad (\text{IV.23})$$

Estas ecuaciones representan γ_i en el caso sorbato agua muy bien, no siendo tan satisfactorio para metanol. La variable q_i ($= x_i/x_3$) es en este caso más apropiada que x_i . Para esta última el rango de aplicabilidad es de $x_i \geq 0,7$ aprox. Estas ecuaciones son convenientes mientras no se presente nítidamente el máximo de γ_i , lo cual ocurre justamente en el caso del metanol.

Las constantes a y b se han determinado por cuadrados mínimos y tienen los siguientes valores:

	a	-b
Amb. IR-120 (N_a^+) - agua	1,26	2,13
Amb. 200 (Na^+) - agua	1,27	2,68
" " " -metanol	1,50	1,39

En las figuras 38 a 43 se representan los distintos modelos aplicados para γ_3 y γ_1 . En estas figuras se ilustra perfectamente el rango de aplicabilidad de cada modelo. Es de lamentar que no se haya encontrado un modelo simple que tenga un mayor rango de aplicabilidad.

ACLARACION TABLA V, VI, VII

COLUMNA 1 : M_2 = idem que tabla I, II, III, IV

COLUMNA 2 : q_1 = cociente de fracciones molares ($i = 1, 2$)

COLUMNA 3 : x_1 = fracción molar de 1 ($i = 1, 2$)

COLUMNA 4 : γ_1 = coeficiente de actividad de 1, en estado tipo Raoult ($i = 1, 2$)

COLUMNA 5 : $\log \gamma_1$ = logaritmo decimal del coeficiente de actividad del solvente

COLUMNA 6 : $\gamma_1 \cdot q_1$ = producto del coeficiente de actividad y el cociente de fracciones molares ($i = 1, 2$)

EJEMPLO DE CÁLCULO

COLUMNA 2 :

$$q_1 = m' \cdot M_3 / M_1$$

$$q_2 = m' \cdot M_3 / M_2$$

Tomemos por ejemplo el punto experimental 3A, de la Tabla I,

$$m' = 0,1397$$

(para las tablas II, III y VI, VII, $M_3 = 348,4$)

$$q_1 = 0,1397 \cdot 289,02 / 18,016 = 2,242$$

COLUMNA 3 :

$$x_1 = q_1 / 1 + q_1$$

Para el mismo punto, 3A,

$$x_1 = 2,242 / 3,242 = 0,6915$$

COLUMNA 4 :

$$\gamma_1 = P_1 / P_1^0 \cdot x_1 = a / x_1$$

Por ejemplo, para el punto 6A de la Tabla I,

$$a = 0,503, \text{ de la Tabla V } x_1 = 0,7796$$

$$\gamma_1 = 0,503 / 0,7796 = 0,646$$

1+2 : metanol

1 : 1 : agua

TABLA V

 $M_1 / \text{g mol} = 18,016$ $1 / C = M_3 / \text{g mol} = 289,02$

1	2	3	4	5	6
Nº	q_1	x_1	γ_1	$-\log \gamma_1$	$\gamma_1 q_1$
1 A	1,477	0,5964	0,171	0,7678	0,252
2 A	2,033	0,6703	0,328	0,4847	0,666
3 A	2,242	0,6915	0,385	0,4144	0,863
4 A	2,428	0,7083	0,463	0,3343	1,125
5 A	2,662	0,7269	0,491	0,3086	1,308
6 A	3,538	0,7796	0,646	0,1901	2,284
7 A	3,750	0,7895	0,678	0,1689	2,542
8 A	3,931	0,7972	0,684	0,1650	2,688
9 A	4,000	0,8000	0,708	0,1500	2,832
10 A	4,466	0,8171	0,766	0,1160	3,420
11 A	4,724	0,8253	0,812	0,0944	3,836
12 A	5,147	0,8373	0,837	0,0775	4,306
13 A	5,344	0,8424	0,869	0,0608	4,646
14 A	6,213	0,8614	0,880	0,0557	5,465
15 A	7,959	0,8884	1,015	-0,0063	8,076
16 A	6,474	0,8662	0,939	0,0274	6,078
17 A	4,992	0,8331	0,767	0,1155	3,826
18 A	4,150	0,8058	0,736	0,1333	3,053
19 A	2,904	0,7438	0,508	0,2934	1,475
20 A	2,021	0,6690	0,290	0,5378	0,586
21 A	1,630	0,6199	0,178	0,7486	0,291
22 A	2,229	0,6903	0,393	0,4056	0,876
23 A	1,167	0,5385	0,208	0,6823	0,242
24 A	0,0	0,0	-	-	-
26 A	0,898	0,4732	0,178	0,7506	0,159
27 A	0,872	0,4657	0,171	0,7667	0,143
28 A	0,817	0,4498	0,149	0,8259	0,122
29 A	4,729	0,8254	0,814	0,0894	3,849

1	2	3	4	5	6
Nº	q ₁	x ₁	χ_1	$-\log \chi_1$	$\chi_1 q_1$
30 A	5,987	0,8569	0,893	0,0490	5,348
31 A	4,269	0,8102	0,698	0,1569	2,981
32 A	3,322	0,7686	0,604	0,2189	2,007
33 A	1,774	0,6394	0,285	0,5452	0,505
34 A	1,405	0,5841	0,208	0,6828	0,292
35 A	0,945	0,4858	0,122	0,9143	0,115
36 A	0,822	0,4511	0,109	0,9638	0,089
37 A	0,683	0,4060	0,093	1,0320	0,063
38 A	0,565	0,3610	0,074	1,1314	0,042
39 A	0,0	0,0	-	-	-
\bar{E}	12,096	0,9236	1,083	-0,0345	13,096
1 F	6,847	0,8726	0,945	0,0246	6,469
2 F	7,839	0,8869	1,005	-0,0020	7,875
3 F	8,465	0,8944	1,004	-0,0018	8,501
4 F	9,379	0,9037	1,053	-0,0226	9,881
5 F	9,917	0,9084	1,061	-0,0257	10,521
6 F	10,708	0,9146	1,085	-0,0353	11,614
8 F	9,206	0,9020	1,020	-0,0086	9,391
9 F	10,192	0,9107	1,048	-0,0202	10,677
10 F	11,310	0,9188	1,076	-0,0318	12,170
11 F	11,850	0,9222	1,078	-0,0326	12,774
12 F	0,0	0,0	-	-	-

\bar{E} = valor medio para la muestra de resina E, correspondiente a las corridas 1E, 2E, 3E, 8E.

TABLA VI

$$M_1 / \text{g mol} = 18,016$$

$$l / c = M_3 / \text{g mol} = 348,43$$

1	2	3	4	5	6
Nº	q_1	x_1	γ_1	$-\log \gamma_1$	$\gamma_1 q_1$
1 B	3,156	0,7594	0,450	0,3464	1,421
2 B	4,345	0,8129	0,589	0,2295	2,561
3 B	4,642	0,8228	0,617	0,2096	2,865
4 B	4,977	0,8327	0,705	0,1516	3,511
5 B	5,583	0,8481	0,737	0,1324	4,115
6 B	5,685	0,8504	0,764	0,1170	4,343
7 B	6,064	0,8584	0,817	0,0876	4,957
8 B	7,377	0,8806	0,886	0,0525	6,538
9 B	8,225	0,8916	0,938	0,0278	7,715
10 B	7,518	0,8826	0,897	0,0474	6,740
11 B	8,647	0,8963	0,956	0,0195	8,263
12 B	9,603	0,9057	0,955	0,0199	9,172
13 B	6,966	0,8745	0,895	0,0481	6,237
14 B	4,891	0,8302	0,775	0,1109	3,789
15 B	3,696	0,7871	0,455	0,3417	1,683
16 B	2,962	0,7476	0,296	0,5287	0,877
17 B	2,108	0,6782	0,203	0,6914	0,429
18 B	1,783	0,6407	0,072	1,1409	0,129
19 B	2,670	0,7275	0,288	0,5406	0,769
20 B	3,621	0,7836	0,533	0,2737	1,928
21 B	1,670	0,6255	0,040	1,4023	0,066
22 B	0,0	0,0	-	-	0,0
23 B	1,713	0,6314	0,142	0,8480	0,243
24 B	1,275	0,5604	0,099	1,0026	0,127
25 B	1,482	0,5971	0,138	0,8595	0,205
26 B	1,397	0,5828	0,137	0,8620	0,192
27 B	2,772	0,7349	0,364	0,4383	1,010
28 B	1,344	0,5733	0,072	1,1427	0,097
29 B	1,551	0,6080	0,118	0,9277	0,183

1	2	3	4	5	6
N_0	q_1	x_1	γ_1	$-\log \gamma_1$	$\gamma_1 q_1$
30 B	1,901	0,6553	0,175	0,7575	0,332
31 B	1,333	0,5714	0,082	1,0857	0,109
32 B	1,089	0,5212	0,053	1,2716	0,058
33 B	0,844	0,4578	0,015	1,8210	0,013
34 B	0,0	0,0	-	-	0,0
35 B	6,469	0,8661	0,903	0,0441	5,844
36 B	7,154	0,8774	0,980	0,0085	7,014
37 B	8,205	0,8914	1,016	-0,0070	8,337
38 B	8,428	0,8939	1,043	-0,0184	8,794
39 B	10,011	0,9092	1,065	-0,0272	10,659
40 B	10,941	0,9163	1,072	-0,0304	11,734
41 B	13,607	0,9315	1,064	-0,0271	14,484
42 B	0,0	0,0	-	-	0,0
43 B	13,394	0,9305	1,024	-0,0103	13,716
44 B	14,005	0,9333	1,061	-0,0255	14,854
45 B	□	□	-	-	□

TABLA VII

$$M_2 / \text{g mol} = 32,04$$

$$l / c = M_3 / \text{g mol} = 348,43$$

1	2	3	4	5	6
Nº	q_2	x_2	γ_2	$\log \gamma_2$	$\gamma_2 q_2$
1' B	0,0	0,0	-	-	0,0
2' B	0,528	0,3455	0,0553	-1,25704	0,0292
3' B	0,593	0,3723	0,0766	-1,11583	0,0454
4' B	0,720	0,4189	0,1272	-0,89551	0,0917
5' B	0,881	0,4683	0,2832	-0,54786	0,2495
6' B	1,142	0,5331	0,4816	-0,31731	0,5499
7' B	1,643	0,6217	0,6337	-0,19812	1,0413
8' B	1,951	0,6612	0,8499	-0,07063	1,6587
9' B	2,290	0,6960	1,0325	0,01389	2,3642
10' B	2,788	0,7360	1,0906	0,03766	3,0407
11' B	3,396	0,7725	1,1222	0,05007	3,8113
12' B	4,559	0,8201	1,1803	0,071992	5,3811
13' B	2,506	0,7148	0,9794	-0,00904	2,4548
14' B	2,195	0,6870	0,7278	-0,13796	1,5976
15' B	1,756	0,6371	0,4875	-0,31203	0,8560
16' B	1,391	0,5818	0,2043	-0,68973	0,2842
17' B	1,225	0,5506	0,1034	-0,98563	0,12663
18' B	0,0	0,0	-	-	0,0
19' B	0,786	0,4401	0,0910	-1,04072	0,0716
20' B	0,901	0,4740	0,1325	-0,87797	0,1194
21' B	1,067	0,5162	0,2352	-0,62856	0,2509
22' B	1,262	0,5579	0,3222	-0,49174	0,4067
23' B	1,389	0,5814	0,4059	-0,39158	0,5638
24' B	1,507	0,6012	0,5013	-0,29986	0,7557
25' B	1,699	0,6295	0,6148	-0,21130	1,0447
26' B	1,750	0,6363	0,6897	-0,16131	1,2068
27' B	1,9121	0,6566	0,7779	-0,10916	1,4874
28' B	2,095	0,6769	0,8703	-0,06411	1,8235

1	2	3	4	5	6
N ^o	q ₂	x ₂	γ ₂	log γ ₂	γ ₂ q ₂
29' B	2,249	0,6922	0,9773	-0,00999	2,1980
30' B	2,335	0,7001	1,0500	0,02119	2,4516
31' B	2,689	0,7289	1,1430	0,05843	3,0731
32' B	3,032	0,7520	1,1697	0,06805	3,5467
33' B	3,384	0,7719	1,2011	0,07984	4,0644
34' B	4,052	0,8021	1,1984	0,07862	4,8559
35' B	5,024	0,8340	1,1719	0,06893	5,8881
36' B	5,982	0,8568	1,1533	0,06183	6,8991
37' B	0,0	0,0	-	-	0,0
38' B	1,700	0,6296	0,5453	-0,26334	0,9268
39' B	3,379	0,7716	1,2057	0,08117	4,0736
40' B	4,196	0,8075	1,1894	0,07524	4,9905
41' B	4,785	0,8271	1,1678	0,06735	5,5880
42' B	5,540	0,8471	1,1707	0,06843	6,4860
43' B	6,304	0,8631	1,1656	0,06653	7,3481
44' B	0,0	0,0	-	-	0,0

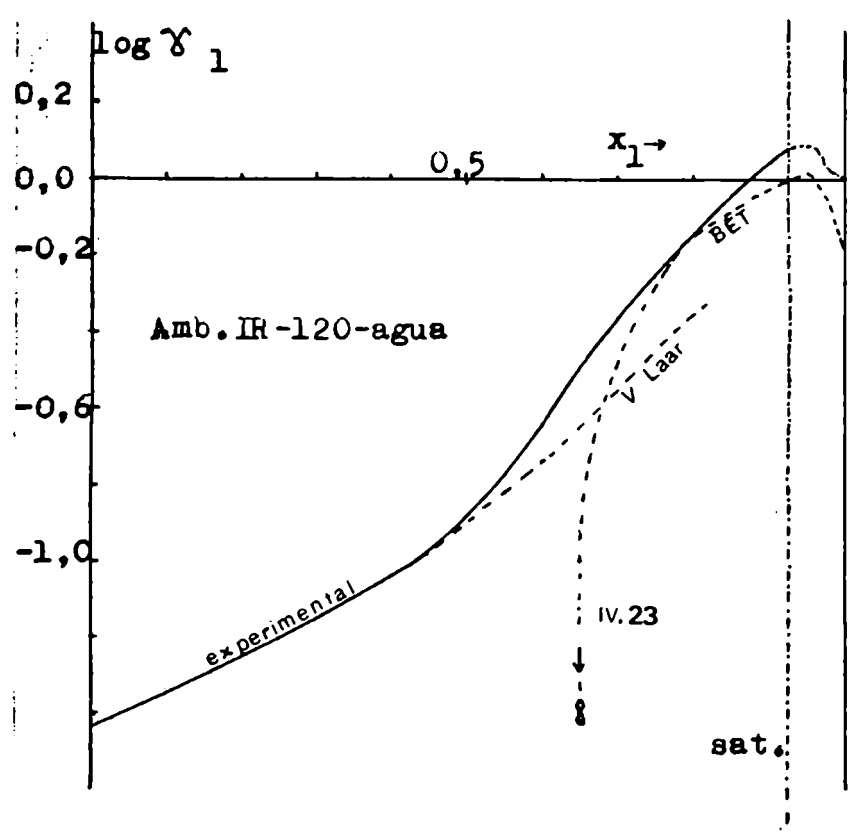


Figura 38

Figura 39

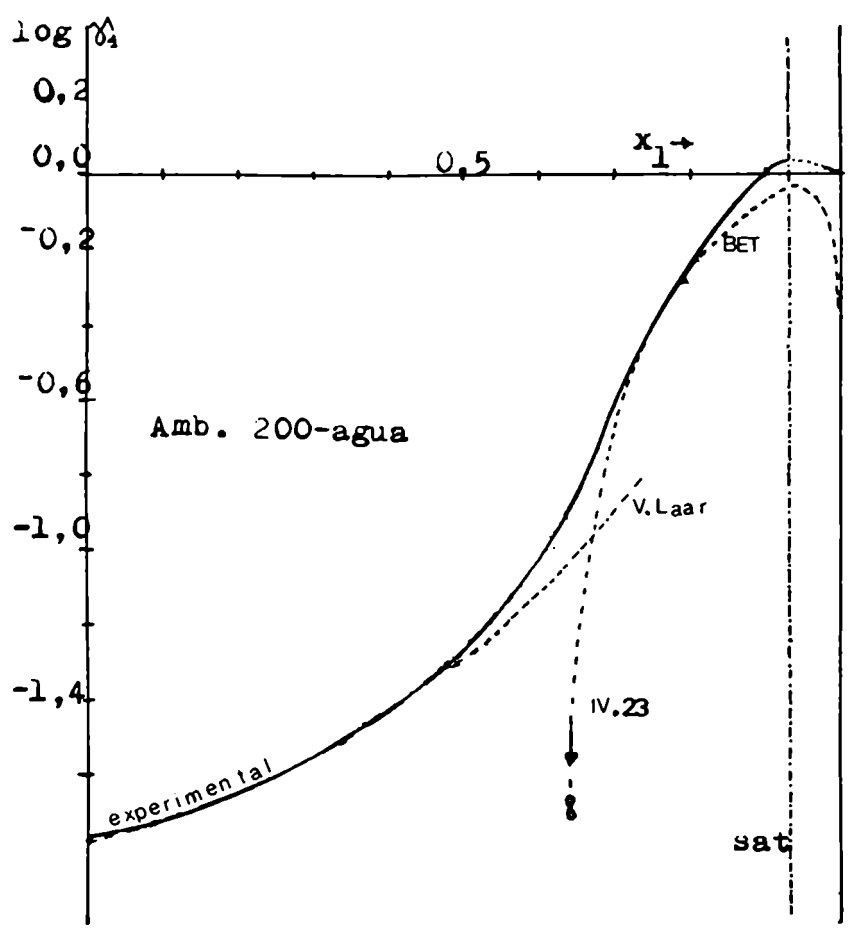


Figura 40

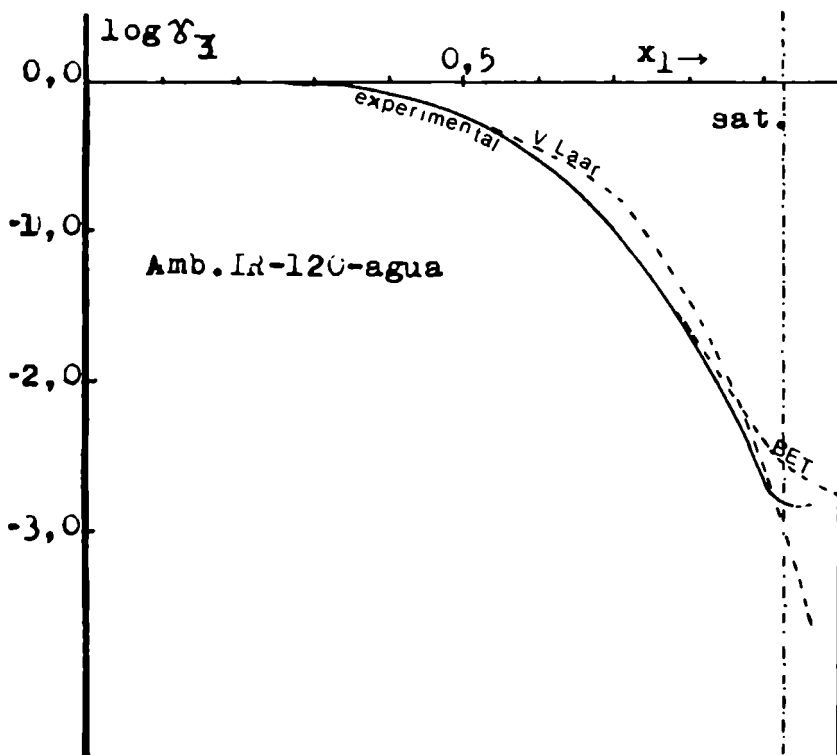
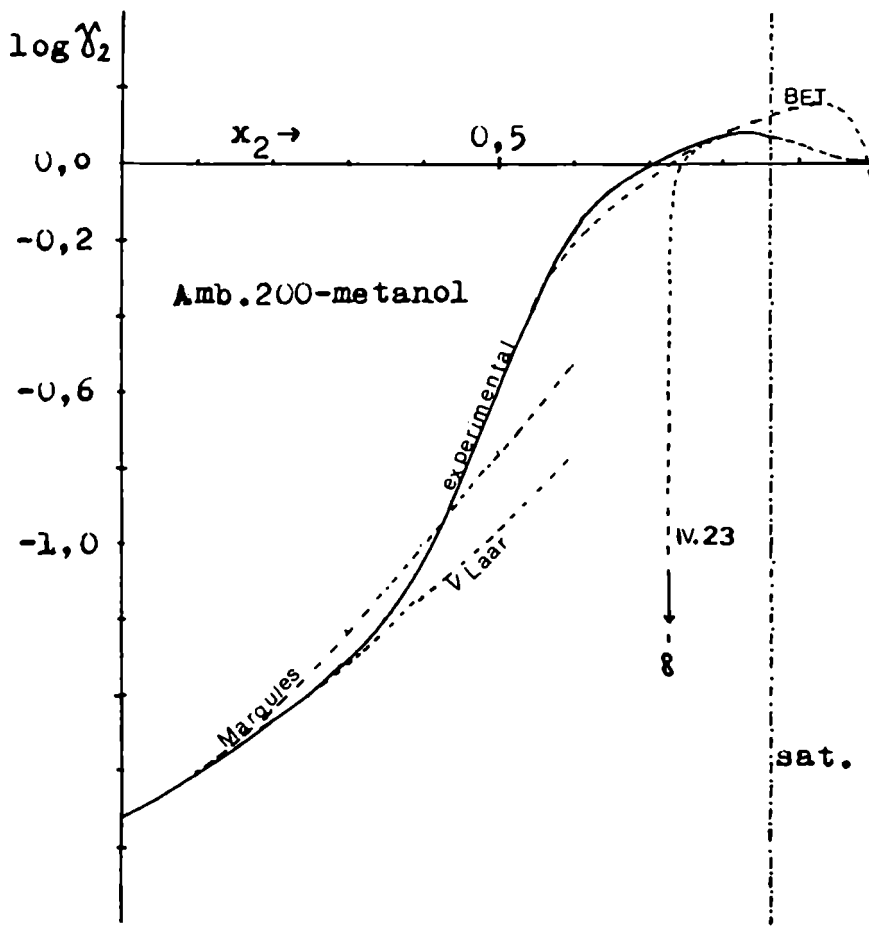


Figura 41

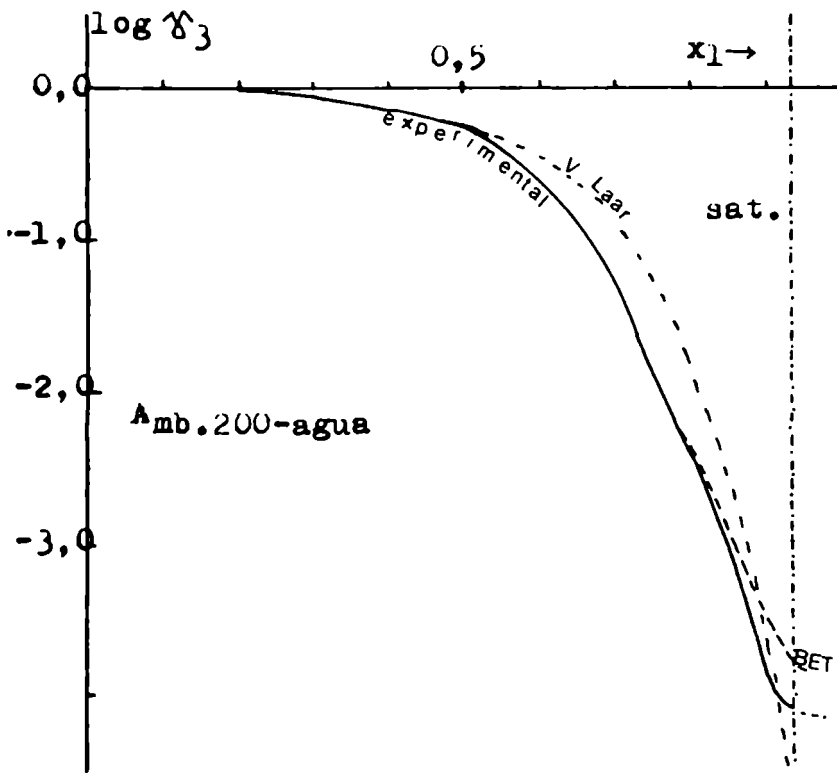
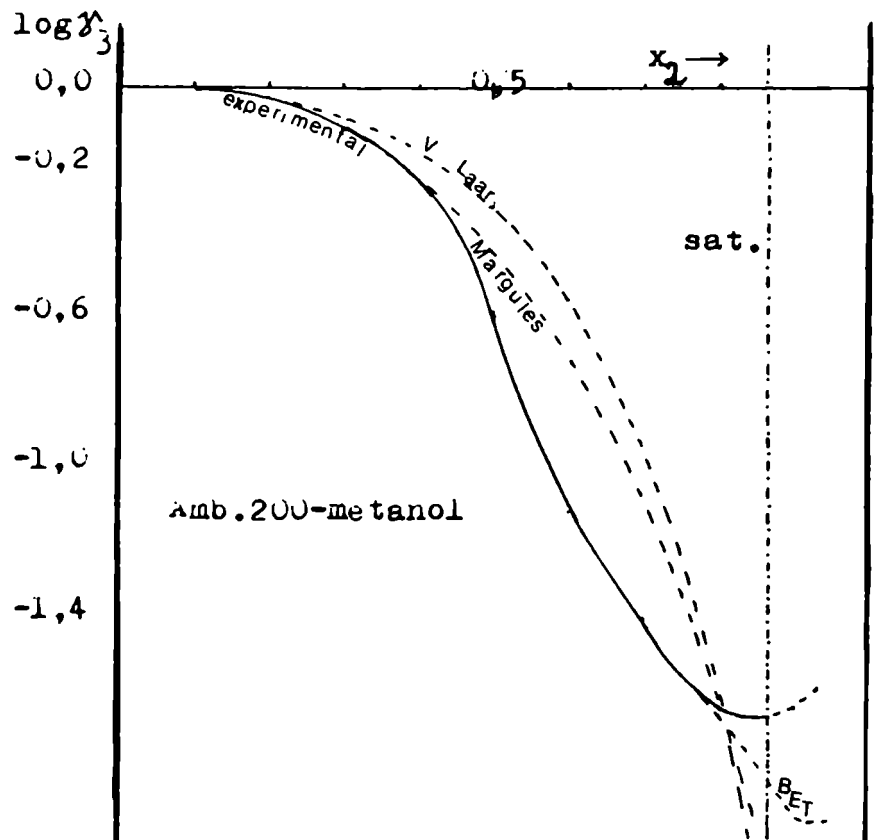


Figura 42

Figura 43



Los valores límites del coeficiente de actividad del sorbato cuando $q_i \rightarrow 0$ ($x_i \rightarrow 0$) se obtienen de la ecuación IV.8 (BET) y se dan en la tabla XV. Los logaritmos de estos valores determinan las constantes A de las ecuaciones de VanLaar y Margules, según se comprueba llevando al límite las primeras ecuaciones IV.19 y IV.20. Estos valores de A también están registrados en la tabla XV. Para obtener las constantes B se debería utilizar el límite opuesto ($\lim_{x_3 \rightarrow 0} \log \gamma_3 = B$) pero esta situación no es experimentalmente accesible. Se optó por tomar el valor medio de B en el rango en que A se mantiene aprox. constante según las tablas IX-XI. Los valores utilizados para el cálculo también están en la tabla XV. En los tres sistemas estudiados para el sorbato (fig. 38-40) las ecuaciones de Van Laar son de mayor rango de aplicabilidad ($x_i \sim 0,5$, $q_i \sim 1$; $x_i \sim 0,35$, $q_i \sim 0,55$), que es relativamente amplio en fracciones molares, pero pobre en q_i (moles sorbidos por equivalente de resina). Las ecuaciones de Margules son tan aceptables como las de Van Laar para el caso del metanol-resina 200. Para la resina (fig. 41-43) las ecuaciones de VanLaar reproducen aceptablemente todo el rango, en los sistemas acuosos, mientras que en el sistema con metanol la coincidencia es más pobre.

Un rango más amplio cubren los γ_i según BET (IV.7), hasta $x_i \geq 0,75-0,8$ en los sistemas acuosos y hasta $x_i \geq 0,55-0,60$ en el sistema restante. Un aspecto interesante merece destacarse en este caso. La ecuación IV.7 da cualitativamente el comportamiento de γ_i en todo el rango de fracciones molares, como indican las figuras 38-40, ya que reproduce el máximo en γ_i . Empero esta ecuación es termodinámicamente inconsistente cuando $x_i \rightarrow 1$, pues da como límite de γ_i valores distintos de la unidad. Según IV.7 este límite es:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^{\text{BET}} = 1 / N_m \cdot M_j \quad (\text{IV.24})$$

y sus valores están dados en la tabla XV.

El cálculo de γ_3 introduciendo la expresión IV.7 en la ecuación de Gibbs-Duhem, no es analíticamente realizable en forma directa simple, ya que se requiere a_1 (función de x_1) de la ecuación de BET (IV.1), donde para obtenerla debe resolverse una ecuación cuadrática. Se optó pues por determinarlo gráficamente mediante los gráficos 29, 30, 31. Nuevamente, según se ve de las figuras 41-43 se reproduce γ_3 en todo el rango aceptablemente.

Por otra parte, γ_3 se puede calcular analíticamente mediante la ecuación empírica IV.23. Introduciéndola en la ecuación de Gibbs-Duhem se obtiene:

$$\log \gamma_3(x_1) : a \int_0^{x_1} dx_1 / a + (b-2a)x_1 + (a-b)x_1^2$$

donde a y b son las constantes de IV.23.

La solución de esta integral depende del signo del discriminante de la ecuación cuadrática del denominador. En nuestro caso, es siempre negativo ($-b^2$), y así hay dos soluciones posibles, una logarítmica y la otra arco tangente hiperbólico. De ambas sólo la segunda es aplicable a nuestro caso, pues la primera tiene su argumento definido para coeficientes de actividad γ_1 negativos, lo cual es física y termodinámicamente imposible. La solución es entonces:

$$\ln \gamma_3(x_1) / \gamma_3(x_0) : -2a/b \left[\operatorname{arc} \tanh \frac{(a-b)x_1 + b - 2a}{b} \right]_{x_0}^{x_1} \quad (IV.25)$$

donde hay que acotar razonablemente x_0 ($> a / a-b$ para que sea un valor positivo de γ_1 según IV.23) y además un valor lo más cercano posible al rango de validez de la misma. También debe pertenecer al conjunto de los x_1 argumento de IV.25)

Como IV.25 sólo proporciona incrementos de $\gamma_3(x_1)$, no es práctica para nuestros fines.

TABLA IX

SISTEMA Amb. I R -120-agua

1	2	3	4	5	6		7	
x_1	$-\log Y_1$	$-\log Y_3$	$-\bar{G} E/\bar{x}$	$-\Delta \bar{G} N/\bar{x}$	Van Laar		Margules 3 ^o	
					-A	-B	-A'	-B'
0,100	1,340	0,004	0,138	0,279	1,42	5,34	1,41	2,63
0,150	1,300	0,010	0,204	0,388	1,42	5,75	1,39	2,47
0,200	1,260	0,019	0,267	0,484	1,46	5,92	1,40	2,61
0,250	1,213	0,032	0,327	0,571	1,41	5,95	1,33	2,98
0,300	1,162	0,051	0,384	0,650	1,41	5,95	1,29	3,09
0,350	1,105	0,078	0,437	0,719	1,41	5,81	1,23	3,21
0,400	1,063	0,118	0,496	0,789	1,45	5,77	1,18	3,39
0,450	0,955	0,178	0,528	0,827	1,44	5,17	1,11	3,41
0,500	0,862	0,264	0,563	0,874	1,47	4,80	1,06	3,44
0,550	0,760	0,376	0,587	0,886	1,50	4,53	0,99	3,50
0,600	0,638	0,542	0,600	0,892	1,57	4,15	1,01	3,49
0,650	0,493	0,790	0,597	0,879	1,71	3,68	1,22	3,38
0,700	0,365	1,024	0,563	0,829	1,77	3,44	1,30	3,27
0,750	0,245	1,340	0,519	0,763	1,95	3,21	1,61	3,15
0,800	0,140	1,708	0,454	0,671	2,30	3,01	2,17	3,00
0,850	0,055	2,179	0,374	0,557	3,50	2,84	3,42	2,84
0,870	0,020	2,342	0,323	0,490	-	-	-	-
0,900	-0,020	2,669	0,249	0,390	-2,70	1,92	7,53	2,23
0,920	-0,060	2,776	0,167	0,289	-	-	-3,34	1,25

 $\bar{x} = 2,303 \text{ R T}$

TABLA X.

SISTEMA Amb. 200 - agua

1	2	3	4	5	6		7	
x_1	$-\log \gamma_1$	$-\log \gamma_3$	\bar{G}^E / RT	$\Delta \bar{G}^M / RT$	Van Laar		Margules 3 ^o	
					-A	-B	-A'	-B'
0,100	1,713	0,004	0,175	0,316	1,78	9,44	1,77	3,49
0,150	1,678	0,009	0,259	0,443	1,78	10,21	1,75	3,67
0,200	1,642	0,017	0,342	0,559	1,78	10,75	1,71	3,85
0,250	1,600	0,029	0,422	0,666	1,78	10,86	1,65	4,03
0,300	1,550	0,048	0,499	0,764	1,78	10,60	1,58	4,21
0,350	1,495	0,075	0,572	0,854	1,79	10,60	1,49	4,42
0,400	1,427	0,116	0,640	0,933	1,80	9,82	1,37	4,61
0,450	1,352	0,172	0,702	1,002	1,80	9,50	1,21	4,83
0,500	1,270	0,247	0,758	1,069	1,81	9,32	0,99	5,08
0,550	1,155	0,375	0,804	1,103	1,85	8,50	1,10	5,25
0,600	1,012	0,552	0,828	1,121	1,88	7,76	0,58	5,36
0,650	0,850	0,846	0,849	1,131	2,00	6,95	0,52	5,46
0,700	0,607	1,346	0,829	1,094	2,31	5,67	1,15	5,14
0,750	0,400	1,897	0,774	1,018	2,66	5,06	2,06	4,88
0,800	0,250	2,410	0,682	0,899	2,90	4,82	2,27	4,76
0,850	0,117	3,043	0,556	0,740	3,65	4,51	3,52	4,51
0,870	0,050	3,413	0,487	0,656	-	-	-	-
0,900	-0,010	3,887	0,380	0,521	-0,10	3,71	9,44	3,64
0,920	-0,025	4,032	0,300	0,421	-4,24	3,48	12,05	3,38

$n = -2,303 \quad RT$

TABLA XI.

SISTEMA Amb.200 - metanol

1	2	3	4	5	6		7	
x_2	$-\log \gamma_2$	$-\log \gamma_3$	$-\bar{G}^E/\#$	$-\bar{G}^M/\#$	Van Laar		Margules 3 ϕ	
					- A	- B	- A'	- B'
0,100	1,615	0,006	0,171	0,312	1,73	5,74	1,72	3,11
0,150	1,550	0,016	0,246	0,430	1,74	5,26	1,72	3,15
0,200	1,477	0,031	0,320	0,538	1,74	5,17	1,70	3,23
0,250	1,400	0,053	0,390	0,634	1,74	5,08	1,67	3,31
0,300	1,260	0,110	0,455	0,721	1,82	3,84	1,76	3,11
0,350	1,200	0,141	0,511	0,793	1,78	4,39	1,66	3,35
0,400	1,067	0,219	0,558	0,851	1,83	3,95	1,69	3,28
0,450	0,845	0,384	0,591	0,891	2,04	3,01	1,99	2,88
0,500	0,605	0,600	0,602	0,913	2,40	2,42	2,40	2,42
0,55	0,370	0,861	0,591	0,890	3,12	2,00	2,44	1,93
0,600	0,165	1,135	0,553	0,845	5,14	1,68	3,58	1,45
0,650	0,075	1,285	0,499	0,780	7,83	1,58	3,77	1,39
0,700	0,013	1,417	0,434	0,700	29,57	1,47	3,99	1,24
0,750	-0,055	1,596	0,358	0,602	- 4,13	1,28	4,70	0,98
0,800	-0,075	1,661	0,277	0,490	- 1,54	1,11	5,28	0,81
0,850	-0,075	1,661	0,1854	0,369	- 0,63	0,92	6,24	0,61
0,900	-0,075	1,661	0,099	0,240	- 0,16	0,58	9,69	0,14
0,920	-0,075	1,661	0,064	0,186	- 0,06	0,38	13,45	0,23

x : + 2,303 R T

Tabla IV

Sistema	γ_i $x_i \rightarrow 0$	A $x_i \rightarrow 0$	δ_i^{BET} $x_i \rightarrow 1$
Amb. IR-120 (Na ⁺)-agua	0,39	-1,41	0,529
Amb. 200 (Na ⁺)-agua	0,016	-1,78	0,429
Amb. 200 (Na ⁺)-metanol	0,020	-1,70	0,840

Constantes utilizadas en el cálculo de los coeficientes de actividad según IV.19y IV.20

Sistema	A	B	A'	B'
Amb. IR-120(Na ⁺)-agua	-1,42	-5,7	---	---
Amb. 200 (Na ⁺)-agua	-1,80	-10,0	---	---
Amb. 200, Na ⁺ , -metanol	-1,71	-5,20	-1,71	-3,10

Tratamiento empírico a altas presiones relativas:

En la primera discusión y análisis de esta parte (pág.65), se ha encontrado que la ecuación de BET reproduce la isoterma experimental en la zona de bajas actividades de sorbato , hasta $a_i \sim 0,5$ como máximo. Para actividades altas, en cambio, no se tiene un modelo adecuado.

Empero es posible tratar de encontrar la dependencia funcional empírica de las isotermas en dicha zona. Una propuesta que reproduce aceptablemente los datos experimentales en esta región se debe a Timmermann (30). Este autor ha encontrado que en polielectrolitos lineales PSS (0% DVB), así como en resinas PSS comerciales tipo gel con distintos contraiones para la sorción de agua se cumple que:

$$q_i : K \exp n \cdot a_i / 1 - K \exp n \cdot a_i \quad (IV.26)$$

donde K y n son dos constantes características. La expresión linealizada de esta isoterma es:

$$\ln x_i : \ln(q_i / q_i + 1) : m + n a_i \quad (IV.27)$$

donde $m : \ln K$.

En algunos casos (resinas de menor % DVB o PSS lineal) se encuentra que la ecuación (IV.27) no vale hasta saturación sino hasta actividades del orden de 0,9-0,95. Hemos ensayado la forma linealizada de la isoterma IV.26 para nuestros casos y los resultados se dan en la figura 44. También se analizaron los datos de Friedlander (31) para la sorción de vapores de distintos alcoholes sobre resina macroporosa en forma ácida Amb.200. Se encuentra que también éstos responden a esta ecuación y algunos casos se presentan en la figura 45. Las constantes características de cada sistema se dan a continuación en la tabla XVI

Tabla XVI

Sistema	m	n	fuentes
Amb IR-120(Na ⁺)-agua 25°C	-0,187	0,152	este trabajo
Amb.200(Na ⁺),-agua 25°C	-0,155	0,126	"
Amb.200(Na ⁺)-metanol 25°C	-0,256	0,144	"
Amb.200 (H ⁺)-agua 50°C	-0,208	0,112	(31)
Amb.200(H ⁺)-metanol 30°C	-0,284	0,124	"
Amb. 200(H ⁺)-etanol 40°C	-0,319	0,142	"

No es posible incluir en un análisis cualitativo de la dependencia de las constantes características con la naturaleza de las distintas resinas y con el tipo del sorbato los datos de (31) debido a que éstos corresponden a distintas temperaturas y naturalmente las constantes IV.26 deben ser función de ella.

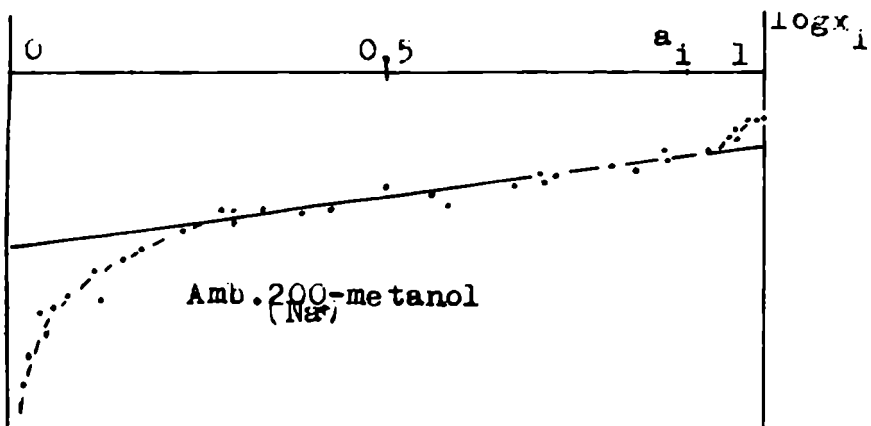
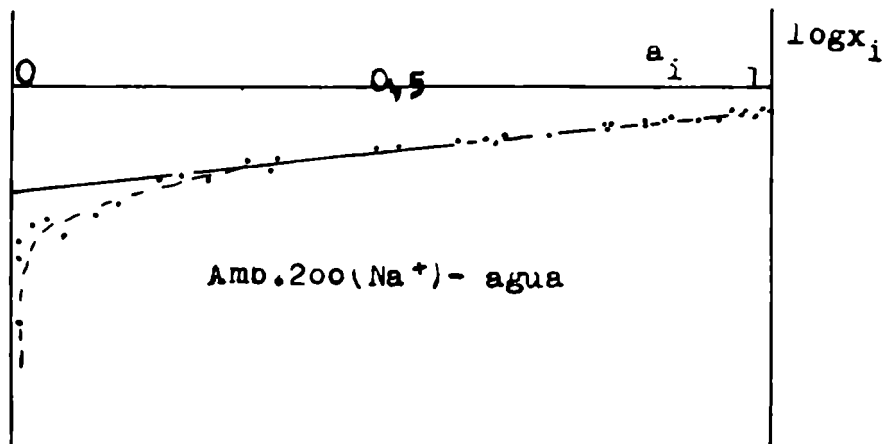
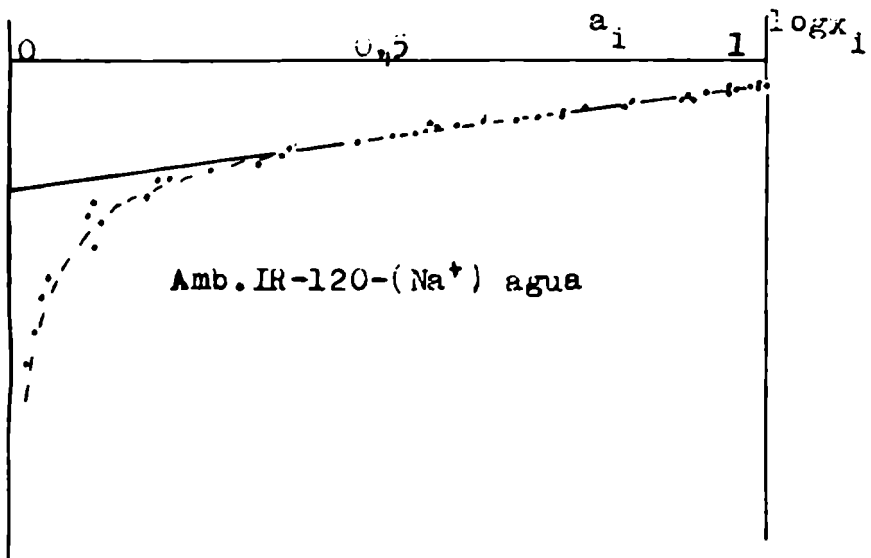
Comparando los datos a 25°C entre sí se observa que la ordenada al origen de IV.27 aumenta en valor absoluto con el carácter orgánico del sorbato en la misma resina, mientras que el cambio en la pendiente es menos notorio. Para un mismo sorbato en ambas resinas hay una pequeña diferencia entre las constantes características consistente con lo que era de esperarse de la mayor sorción de agua que presenta la resina macroporosa.

Comparando la sorción de agua y de metanol en la resina Amb.200 (Na según la figura 44, se nota que la ecuación IV.27 en el caso de metanol se deja de cumplir a partir de $a_2 \sim 0,92$, encontrándose luego valores mayores de x_2 de lo que predice la ecuación IV.27. Timmermann (30) diferencia tres zonas de distinto comportamiento para el sorbato en la resina: a) la región de bajas actividades donde se llena la primera capa de solvatación de los grupos iónicos ($-SO_3^- Na^+$), descrita por la ecuación de BET, b) una región intermedia donde se completa la solvatación (varias capas), descrita por la ec.IV.27 y finalmente c) la región de muy altas actividades, donde el sorbato es más

"libre" ya que las capas de solvatación están completas. Es evidente que depende de la estructura de la resina (entrecruzamiento y forma iónica sobre todo) si ésta absorbe más o menos y si hasta saturación no se absorbe suficiente sorbato como para completar las capas de hidratación, la región c) no se encuentra. Este es el caso de la resina 200 en agua y la 120 en agua. En cambio con el metanol la sorción es menor, la monocapa o primera capa de hidratación también así como la solvatación en conjunto de los grupos ionogénicos, por lo cual es factible que en este caso se encuentre la región de metanol "libre", como se verifica experimentalmente. Lo mismo se encuentra en el caso del etanol (fig. 45) y en los otros alcoholes estudiados por Friedlander (31), aunque a veces éste no investigó la sorción a a_1 mayores de 0,9. Para concluir digamos que este comportamiento de la resina macroporo evidencia una vez más que los poros de ésta no afectan el comportamiento físico-químico de estos sistemas, ya que salvo una sorción levemente mayor no se diferencia de las resinas gel o los polímeros polielectrolitos lineales.

Finalmente, en la figura 46 se dan las isotermas obtenidas para los sistemas estudiados en moles sorbidos por equivalente de resina (q_1) en función de la actividad de sorbato, para su comparación.

Figura 44



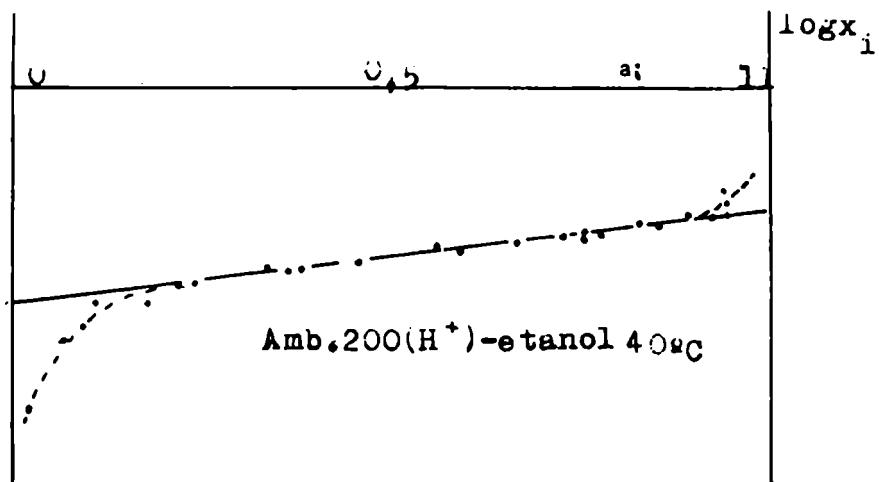
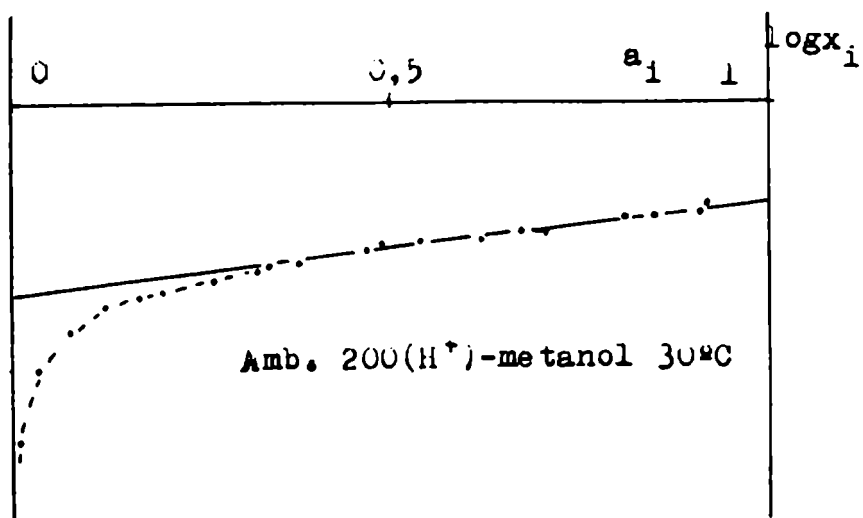
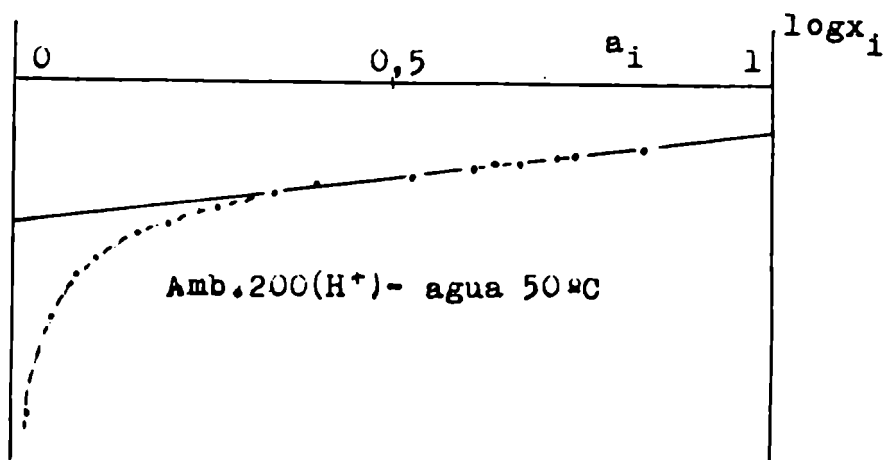
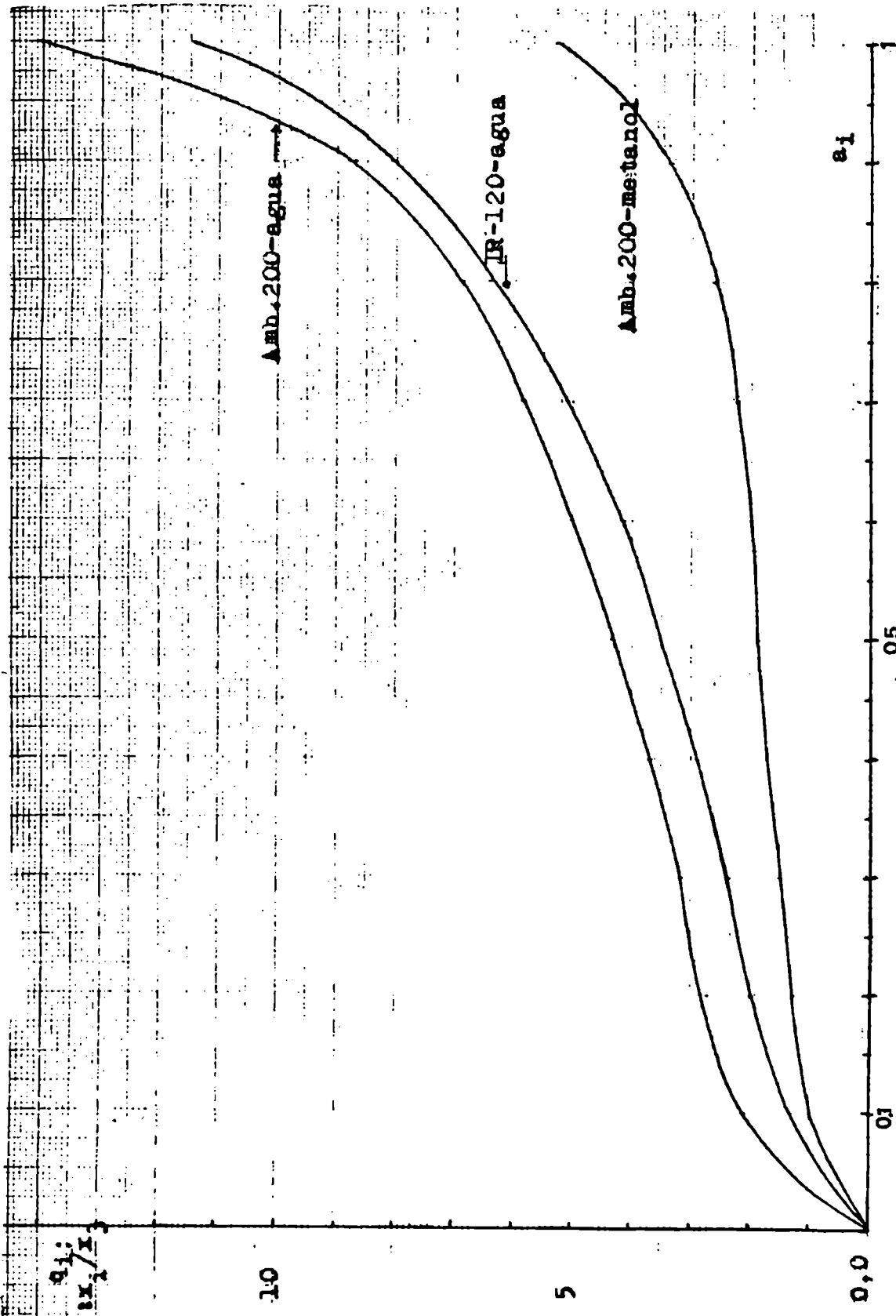


Figura 46



IV.2. SISTEMA TERNARIO

Los datos obtenidos para la sorción de vapores mixtos de agua-metanol por la resina Amberlite 200 (Na^+), figuran en la tabla XIV de la sección III. Con ellos se intenta una descripción del comportamiento de esta resina hinchada en sorbato mixto. Como se mencionó en la introducción (sección I) en estos sistemas ternarios hay dos zonas bien diferenciadas cuyo conocimiento es más importante. Una es la región de bajas presiones de sorbato mezcla, interesante en las reacciones de catálisis, y la otra es la de equilibrio de partición con una fase líquida de solvente mezcla. Con nuestros datos podemos analizar esta última y la zona cercana a ella.

Al tratar de obtener el dato directo de la saturación equilibrando con una solución pura de metanol-agua de composición conocida se encuentran inconvenientes semejantes a los que se mencionó en la zona de saturación de sorbato puro. Aquí la curva de masa sorbida por gramo de resina seca, m' , no sólo no se estabiliza con el tiempo, sino que presenta en cierto momento un cambio de pendiente marcado y reproducible. Este hecho se observa tanto en la resina Amberlite 200 como en la resina IR-120 habiéndose descartado el estudio de esta última por las razones ya mencionadas anteriormente acerca del efecto cinético de sorción de metanol.

En la figura 47 se muestra el caso de las corridas SI y SII (tabla XIV), indicándose en cada caso con una flecha el momento de cierre de la celda auxiliar para obtener la composición de la masa sorbida.

El cambio de pendiente está perfectamente marcado y es reproducible. Como se verá más adelante, el caso SII se acerca más a ser un punto real de equilibrio de sorción, aunque a partir de los datos de la figura 47 no hay forma de fijar exactamente la composición de este punto. La existencia de la discontinuidad indica claramente que

se está en presencia de dos procesos. De ellos el primero se puede interpretar como un proceso de sorción puro mientras que el siguiente (a partir aprox. de II en figura 47) se superpone a la sorción un proceso de sorción capilar (de orden cero en primera aproximación, $m \cdot t$) entre perlas, que lleva a su vez a una selectividad adicional entre los sorbatos debido a la diferencia de tensión superficial entre ellos. En nuestro caso de absorbe preferentemente agua. (Ver figura 52, diagrama ternario)

Para evitar esta condensación capilar se probó la sorción mixta a partir de una solución de agua-metanol que contenía además una masa no exactamente determinada de un soluto no volátil (sacarosa), en cuyo caso debido al descenso en la presión de vapor total no se debía observar la ocurrencia de aquel efecto.

En la figura 48 se dan los resultados de la corrida S^x (tabla XIV) correspondiente a este caso y se ve claramente la ausencia de la discontinuidad. Debido a no conocerse la composición del vapor en equilibrio con esta solución, este dato no se puede utilizar para un análisis posterior.

Con la evidencia que se obtuvo de la experiencia anterior y la necesidad de conocer la composición del vapor en equilibrio con la solución ternaria, se procedió al estudio de este equilibrio para el sistema agua-metanol-glicerina. Sus características se dan en la sección III.2.1. Estas mismas soluciones se utilizan para la sorción mixta, que no presenta anomalías. En la tabla XIV se dan los resultados correspondientes (S1-S6) y los tiempos de llegada al equilibrio están en el apéndice E, tabla V'.

Afortunadamente entre las soluciones equilibradoras existen dos pares que presentan la misma presión de vapor total (1 y 54; 3 y 56, ver sección III. 2.1., tabla XIII). Esto facilita en grado sumo el análisis que se presenta a continuación. En la tabla XVII se dan para las seis soluciones la presión de vapor total P, la composi-

Figura 47

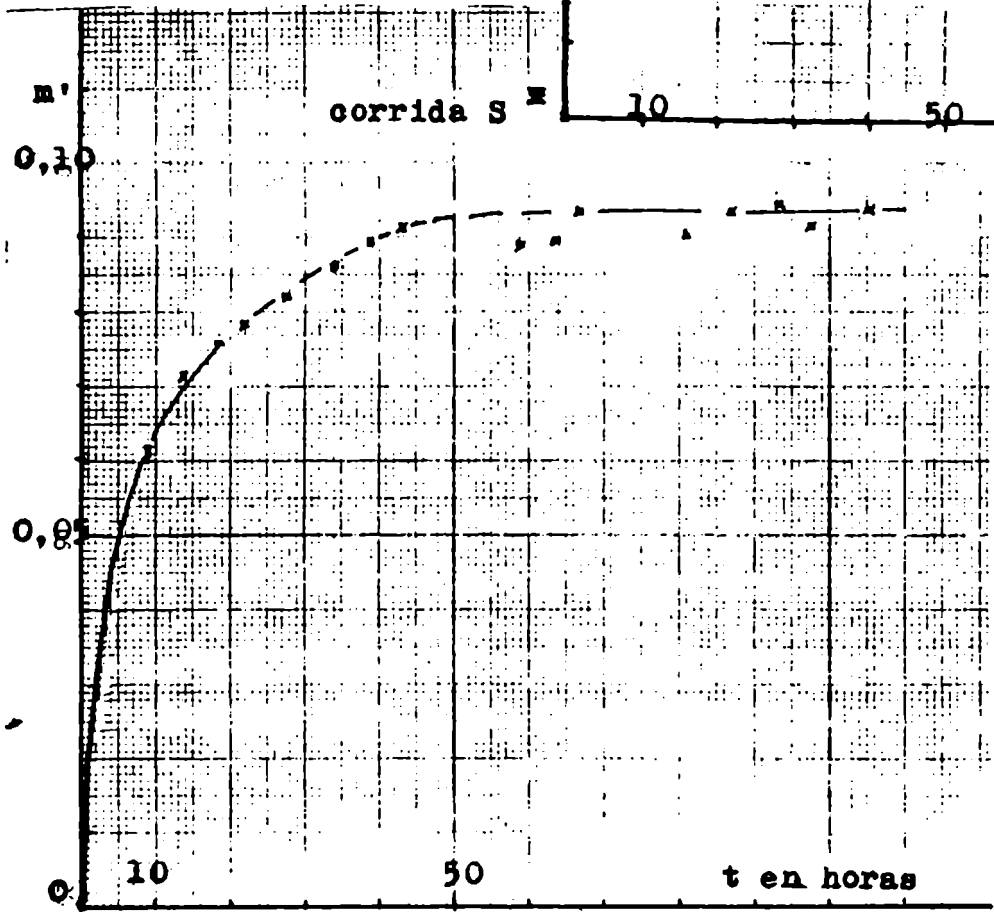
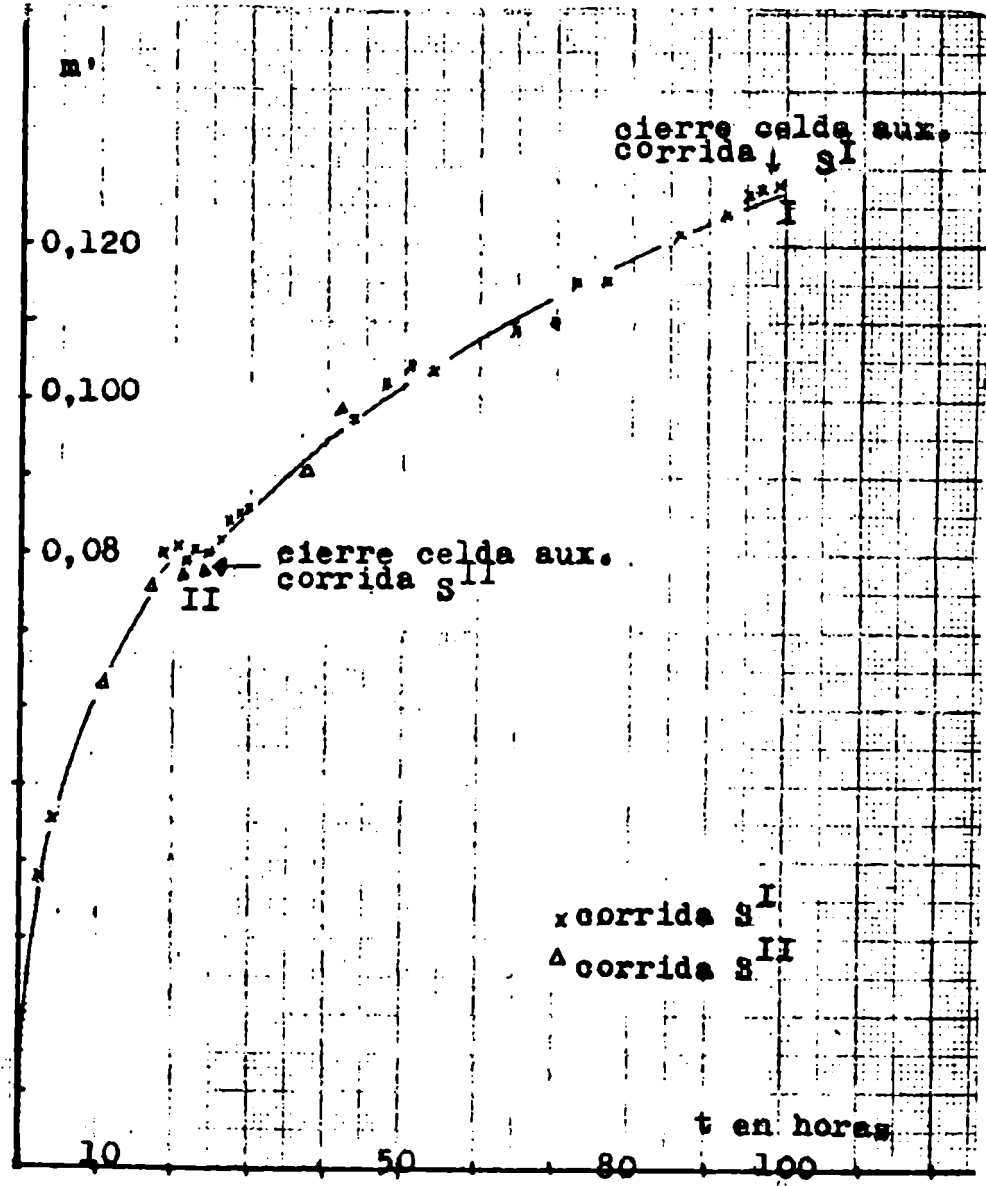


Figura 48

ción del vapor en fracción molar de agua (y_1), el número total de moles q absorbidos por equivalente de la resina, el número de moles q_1 de agua absorbidos por equivalente y z_1 ($= q_1 / q$) la fracción molar interna de agua en la masa sorbida. Para metanol vale $y_2 = 1 - y_1$, $q_2 = q - q_1$, $z_2 = 1 - z_1$, respectivamente. z_1 y z_2 están directamente relacionadas con las fracciones molares de agua, metanol y resina, (x_1, x_2, x_3) dadas en la tabla XIV por: $z_1 = x_1 / (x_1 + x_2)$; $z_2 = x_2 / (1 - x_3)$. Además vale:

$$q = (1 - x_3) / x_3, \quad q_1 = x_1 / x_3, \quad q_2 = x_2 / x_3 \quad (IV.28)$$

Tabla XVII

Nº	P/tor	y_1	q	q_1	z_1
S2	36	0,303	3,519	1,826	0,519
S1	52	0,304	4,447	2,770	0,623
S4	52	0,155	2,818	0,986	0,350
S3	72	0,197	4,740	2,243	0,473
S6	75	0,090	2,718	0,696	0,256
S5	93	0,082	3,909	1,048	0,269

Con estos datos se han construido las figuras 49, 50 y 51, representando respectivamente, q, q_1 y q_2 vs. y_1 . Usando además los datos de sorción de metanol puro a las presiones de vapor indicadas (obtenidos por interpolación en la isoterma de la figura 15), se pueden trazar curvas de presión de vapor constante para 52 y 73 tor. y por analogía de semejanza se trazan las de 36 y 93 tor. Ahora bien, por los datos de equilibrio líquido-vapor de agua-metanol de la

Figura 49

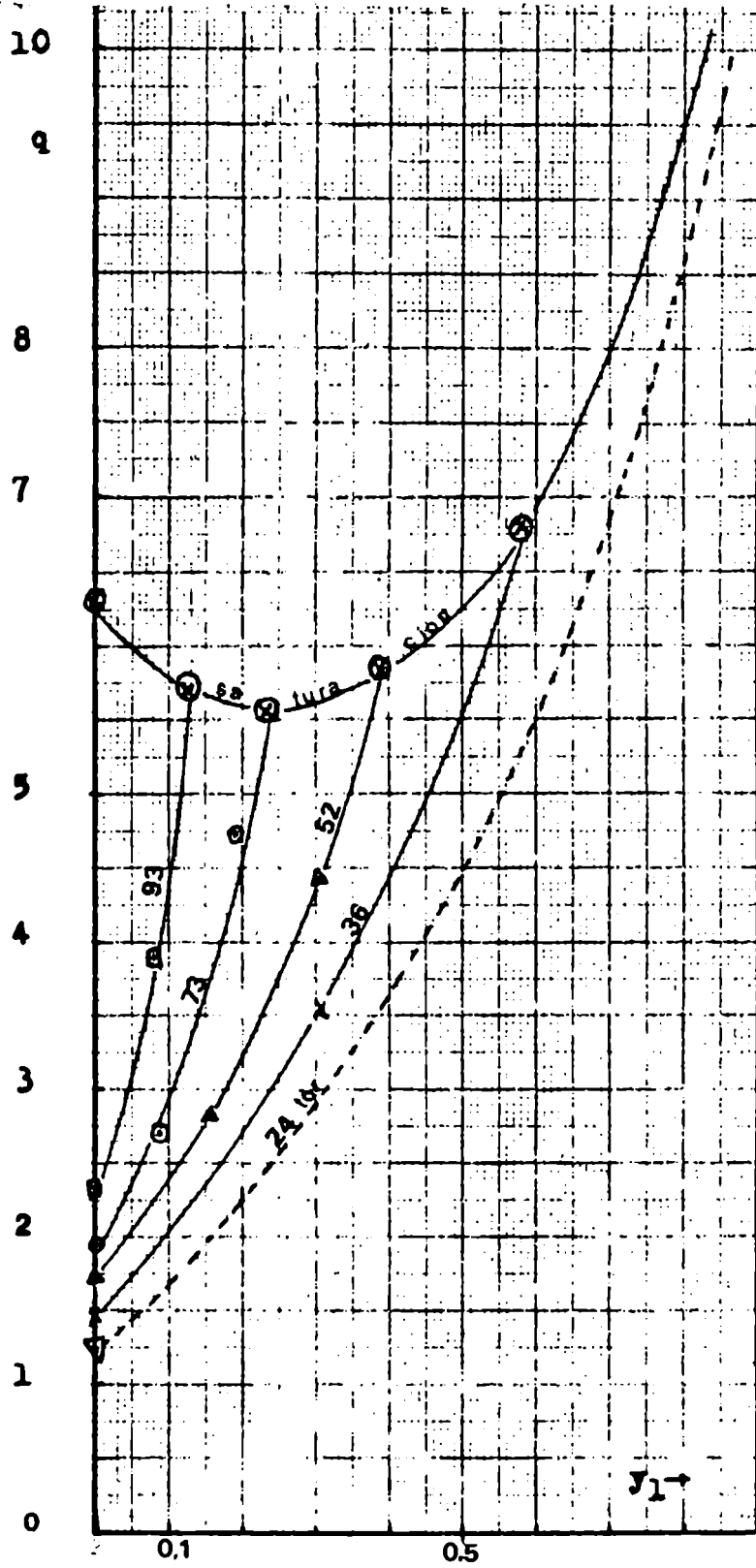


Figura 51

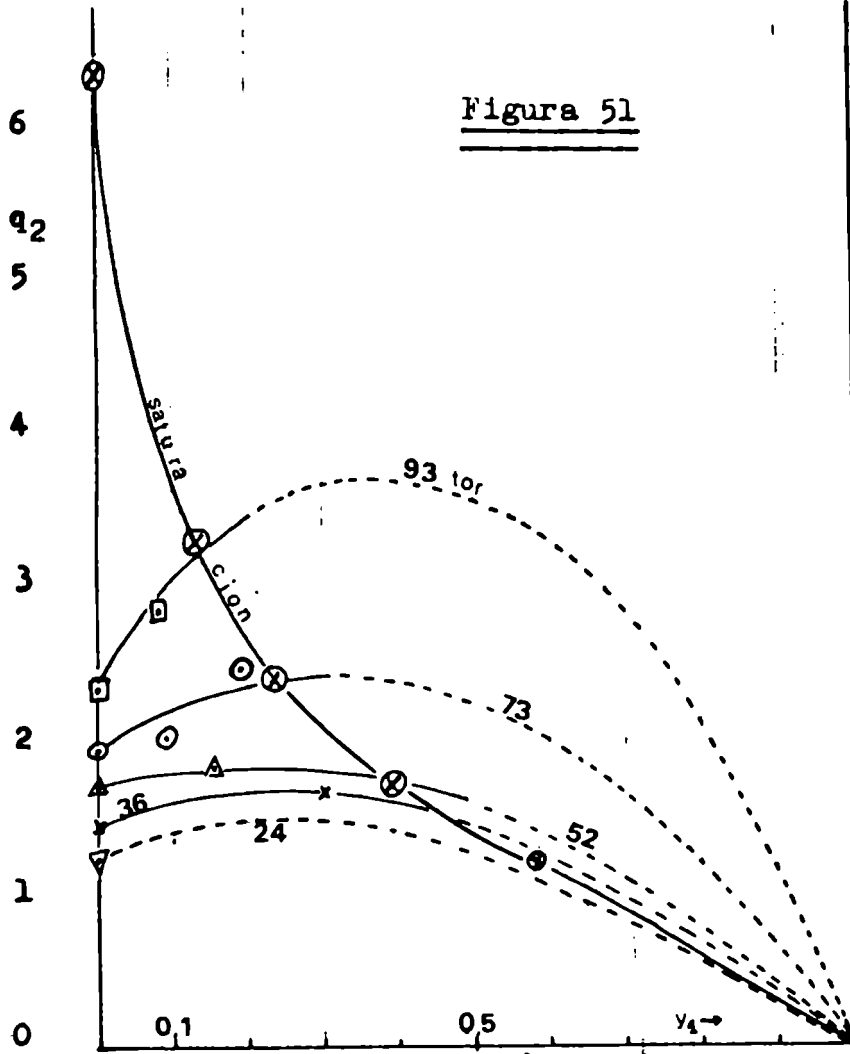


Figura 50

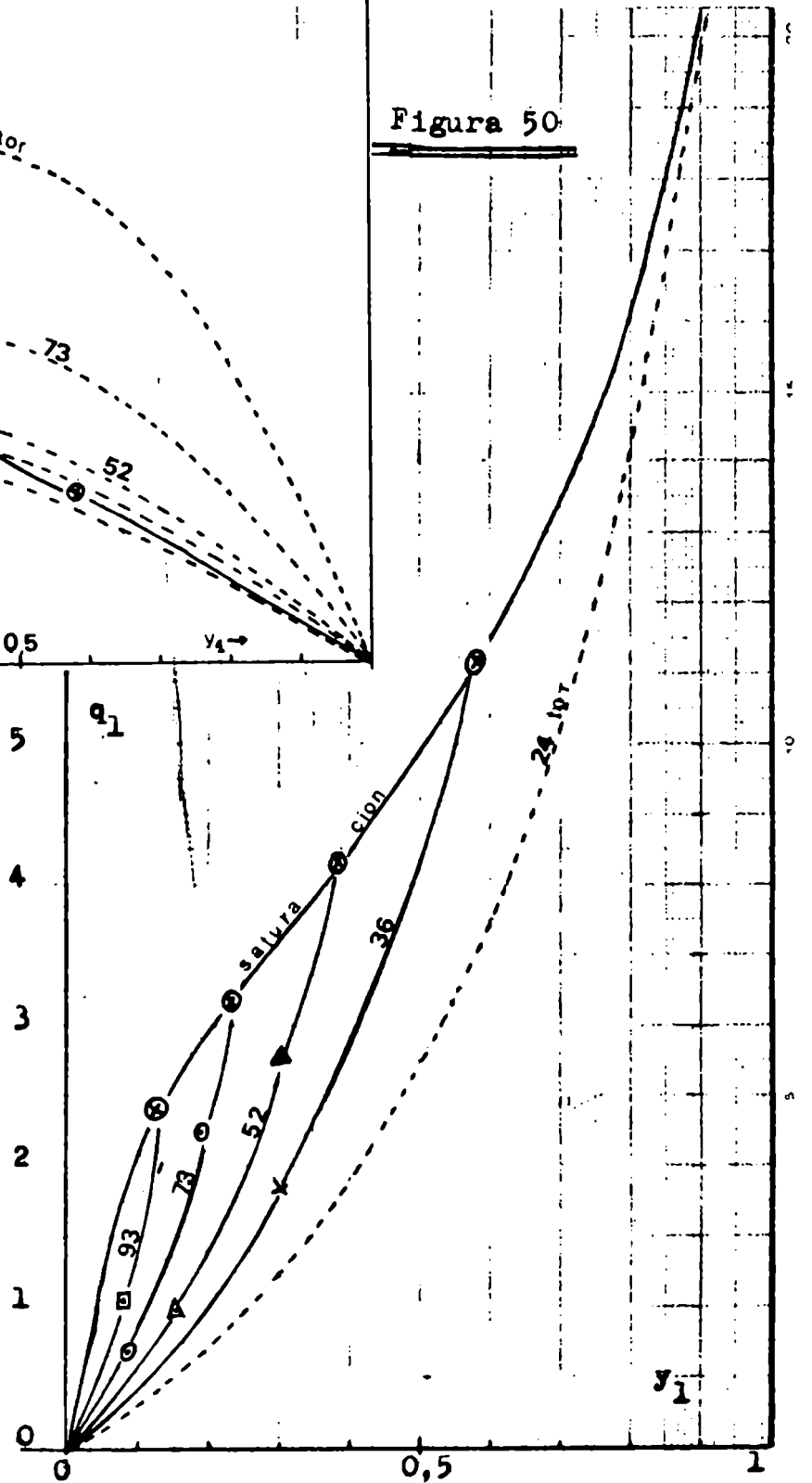


figura 22 se pueda obtener la composición del vapor a estas presiones totales que corresponde al equilibrio de saturación de la resina con dicha solución. Entrando con estos valores de y_1^{sat} a las figuras 49, 50 y 51, en las intersecciones con las curvas de presión constante correspondiente se obtienen los valores de saturación q^{sat} , q_1^{sat} y q_2^{sat} . Uniendo estas intersecciones se obtiene la curva de saturación total y las de saturación de cada componente. Estos resultados se dan en la tabla XVIII.

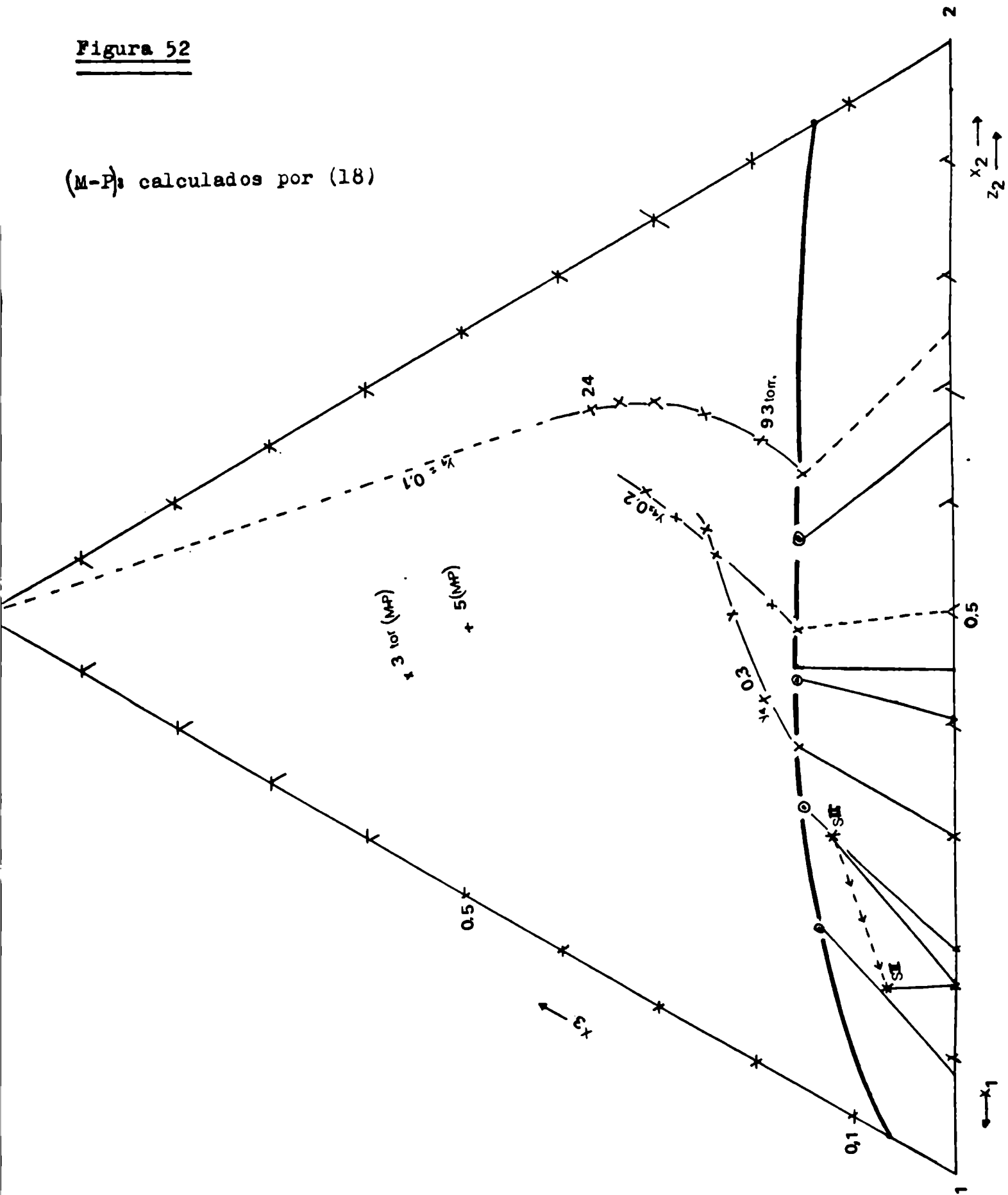
Tabla XVIII

P/tor	y_1^{sat}	q^{sat}	q_1^{sat}	x_1^{sat}	x_2^{sat}	x_3^{sat}	z_1^{sat}	x_1''
126	0,000	6,35	0,00	0,000	0,864	0,136	0,000	0,000
93	0,130	5,70	2,4	0,358	0,492	0,150	0,421	0,330
73	0,235	5,55	3,15	0,481	0,366	0,153	0,568	0,595
52	0,390	5,85	4,15	0,606	0,248	0,146	0,710	0,805
36	0,585	6,80	5,60	0,718	0,154	0,128	0,823	0,915
24	1,000	13,90	13,90	0,933	0,000	0,067	0,823	1,000

En esta tabla se da además x_1'' , la fracción molar de agua en la solución equilibradora de saturación del sistema binario agua-metanol. En la figura 49 llama la atención el mínimo que presenta q^{sat} vs. y_1 y las formas sigmoideas de las curvas q_1^{sat} y q_2^{sat} vs. y_1 . Para evidenciar mejor la situación en la saturación se ha construido el diagrama ternario clásico (en triángulo equilátero), que se da en la figura 52. En él se señalan las líneas de unión entre las fases en equilibrio, usándose para ello los datos de la última columna de la tabla XVIII. El cambio de inclinación de estas líneas de unión señala un cambio de selectividad de la resina a medida que cambia la

Figura 52

(M-P) calculados por (18)



composición de la fase líquida en equilibrio con ella, prefiriendo siempre el componente más pobre. Esto se puede expresar todavía mejor analizando z_1^{sat} vs. x_1'' (figura 53). El cambio de selectividad queda nítidamente expresado por el corte diagonal de la figura con la curva experimental.

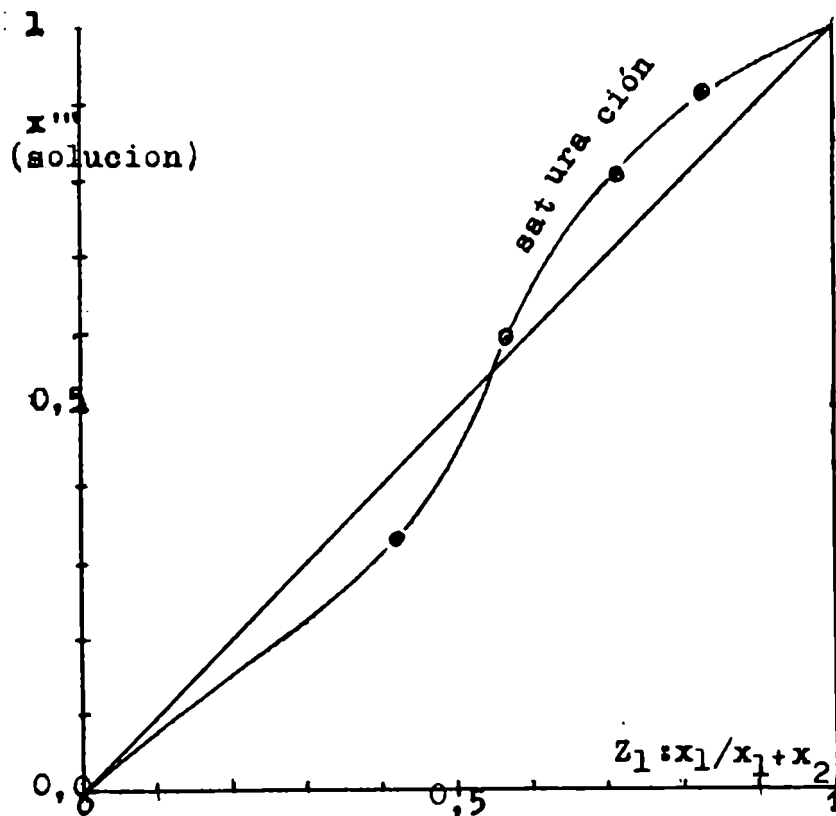


Figura 53

En la figura 52 se han representado también los datos SI y SII de la experiencia directa de sorción a saturación descripta anteriormente (figura 47). Se puede concluir que SII representa mejor el equilibrio de sorción que SI. La no-coincidencia de SII con la curva de saturación extrapolada se puede adjudicar a la inexactitud propia de SII y además al método con el que se obtuvo la curva mencionada.

Para analizar la selectividad fuera de la saturación se han construido las figuras 54 y 55 que representan y_1 vs. x_1 , (1:1,2), sien-

do x_1 la fracción molar del sorbato i en la resina a distintas presiones de vapor constantes. Se observa que la sorción de agua por la resina es preferencial ocurriendo lo contrario para el metanol.

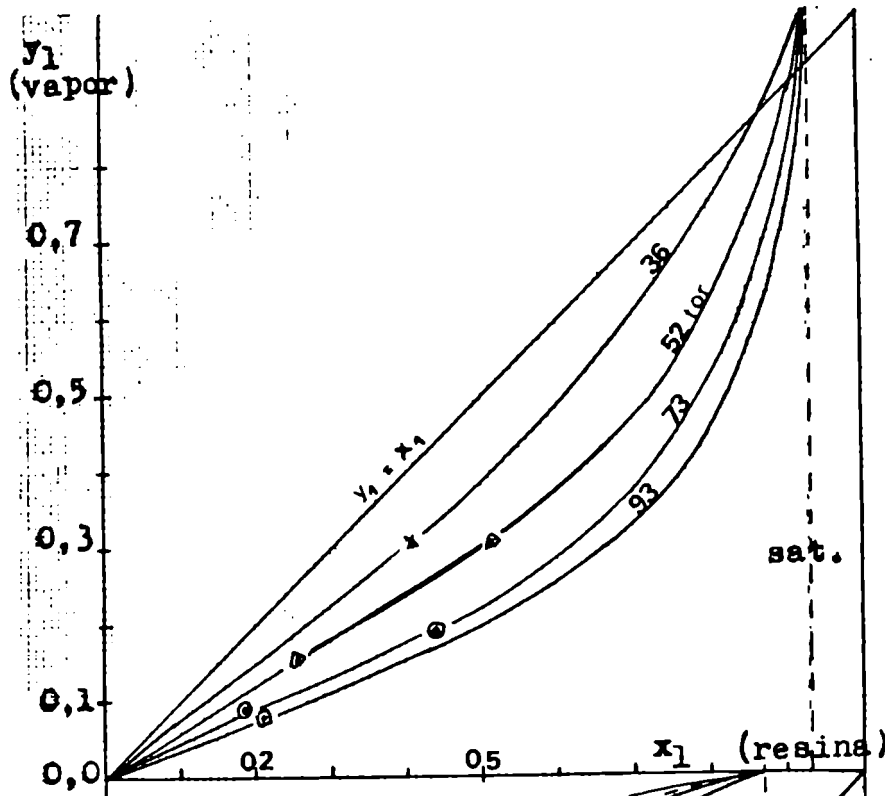


Figura 54

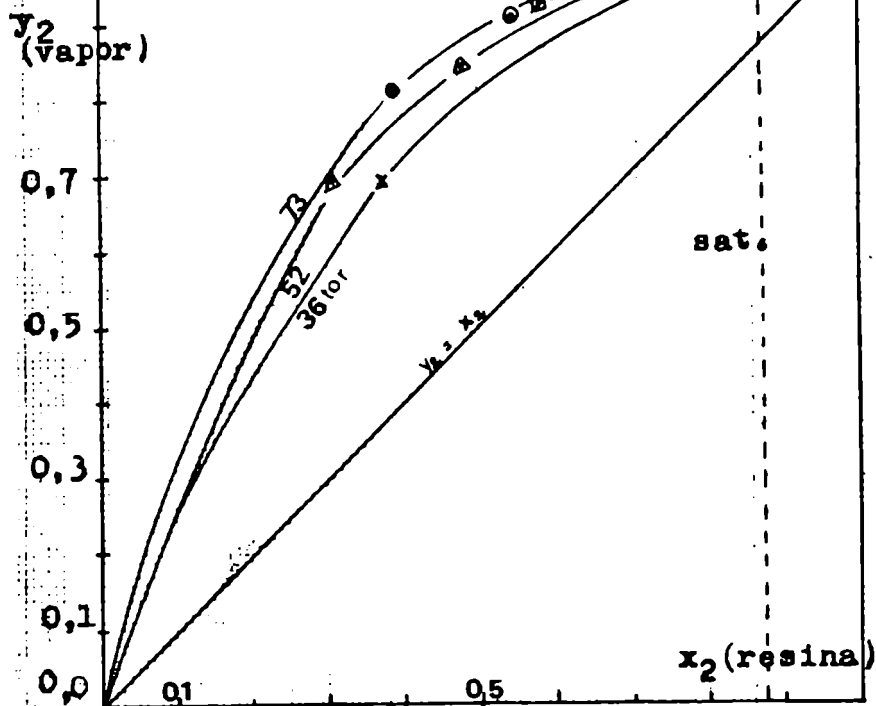


Figura 55

Para estudiar la sorción a composición de vapor constante se interpola en las figuras 49-51 para y_1 : 0,1; 0,2; 0,3 y los datos correspondientes a las distintas presiones se dan en la tabla XIX.

Tabla XIX

y_1 : 0,10

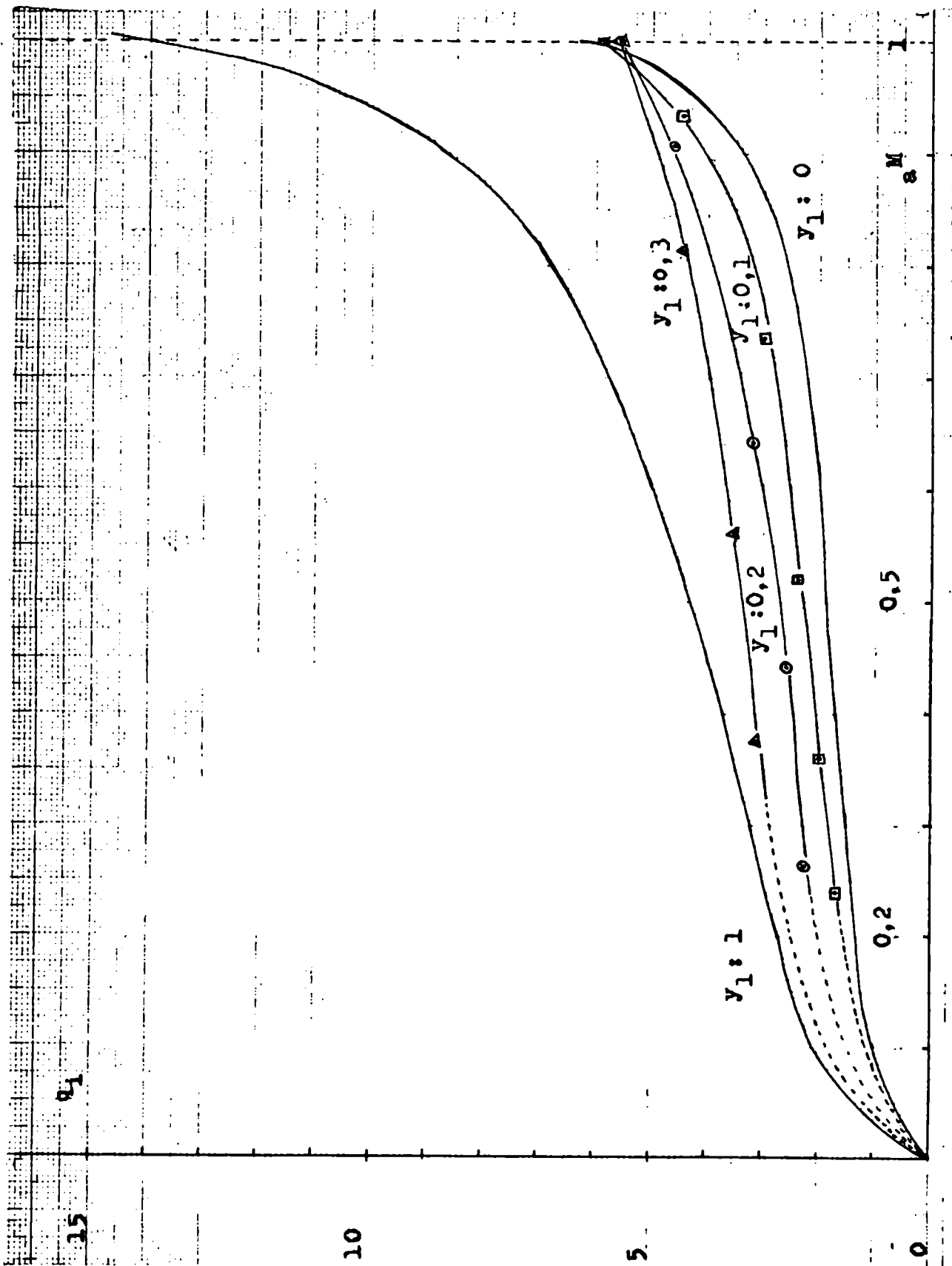
P/tor	q	q ₁	x ₁	x ₂	x ₃	a ^M
100 ^(sat)	5,80	2,10	0,309	0,544	0,147	1,00
93	4,40	1,35	0,250	0,565	0,185	0,933
73,5	3,00	0,80	0,200	0,550	0,250	0,735
52	2,40	0,55	0,162	0,544	0,294	0,520
36	2,00	0,40	0,133	0,534	0,333	0,360
24	1,70	0,35	0,129	0,501	0,370	0,240

y_1 : 0,20

81 ^(sat)	5,60	2,95	0,447	0,401	0,152	1,00
73,5	4,60	2,25	0,401	0,420	0,179	0,907
52	3,20	1,40	0,333	0,429	0,238	0,642
36	2,65	1,00	0,274	0,452	0,274	0,444
24	2,25	0,75	0,231	0,461	0,308	0,262

y_1 : 0,30

64 ^(sat)	5,60	3,60	0,543	0,316	0,151	1,000
52	4,45	2,65	0,481	0,333	0,185	0,812
36	3,50	1,75	0,389	0,389	0,222	0,562
24	3,15	1,25	0,301	0,458	0,241	0,375

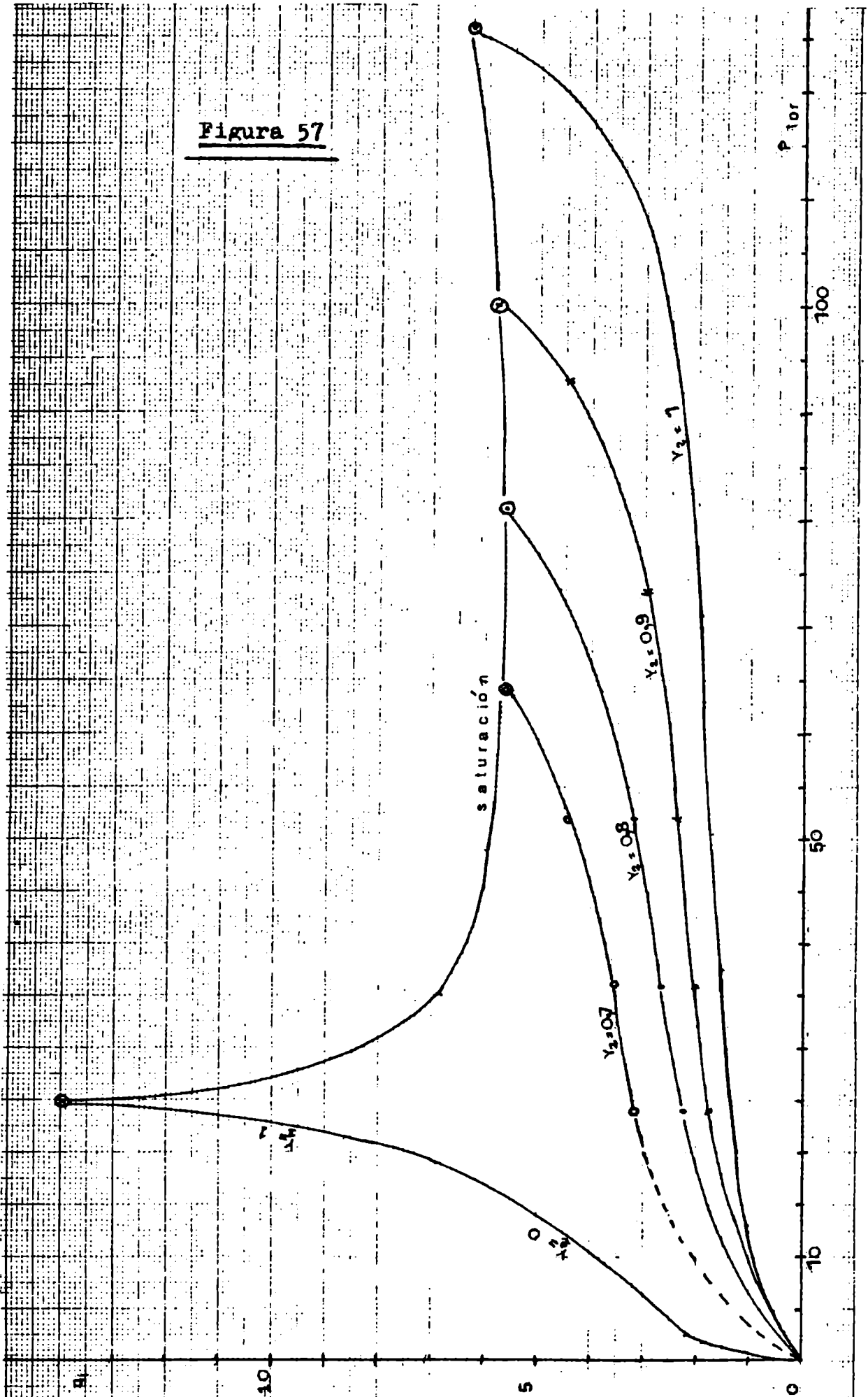


Estos datos se representan también en la figura 52. En los tres casos se nota que a medida que desciende la presión total a y_1 constante, la resina pierde marcadamente agua, desplazando las curvas hacia el vértice 2 (metanol). Esto último es más marcado para el caso $y_1: 0,30$, El otro caso $y_1: 0,1$ señala perfectamente la tendencia final que deben presentar estas curvas, ya que todas terminan en el vértice 3. (resina seca)

En la figura 56 se estudian estos casos de sorción de vapores mixtos según la representación clásica de una isoterma de sorción. Para ello se ha definido una pseudo actividad a^M , como el cociente P/P^{sat} , donde P es la presión de sorción total a y_1 constante y P^{sat} la presión de vapor total correspondiente a un sistema compuesto por una solución binaria de agua-metanol en equilibrio con un vapor de la composición señalada. Esta magnitud a^M , que está dada en la última columna de la tabla XIX, permite tratar todas las isotermas con la misma variable independiente normalizada. Las isotermas mixtas se encuentran enmarcadas por las dos isotermas correspondientes a los sorbatos puros. Las mismas se separan bastante de la isoterma de metanol puro, aunque la fracción molar de éste en el vapor sólo llega a reducirse hasta 0,70. Esto no debe llevar a conclusiones apresuradas, pues el origen de este efecto está en la normalización especial efectuada sobre la presión total de sorción (introducción de a^M como variable). La situación se ilustra mejor en la figura 57 en la que se han representado los mismos datos, pero utilizando como abscisa directamente la presión total de sorción. Aquí se nota bien que nuestras isotermas mixtas de vapor más rico en metanol son más parecidas a la de metanol puro, como era de esperarse. Recién a partir de una presión de saturación de 55 torr., que corresponde a y_1 aprox. 0,60, se establece un franco aumento de q^{sat} y las isotermas se aproximarán a la de sorción de vapor de agua puro.

Desde el punto de vista termodinámico no se puede hacer un análisis

Figura 57



sis completo pues no se disponen de suficientes datos. Sin embar - go un análisis parcial sobre los sorbatos es factible. Recordando la definición general de actividad y coeficiente de actividad de componentes volátiles (I.5, I.6) tenemos, en primera aproximación, despreciando coeficientes de fugacidad en el vapor,

$$a_1 : P_1 / P_1^s : \gamma_1 x_1 \quad (i : 1,2) \quad (IV.29)$$

$$y \quad \gamma_1 : y_1 P / x_1 P_1^s \quad (IV.30)$$

donde y_1 , x_1 y P ya se han definido en esta parte y P_1 es la presión parcial de sorbato, P_1^s la presión de saturación del sorbato puro, γ_1 el coeficiente de actividad del sorbato i ahora en la mezcla ternaria e idénticamente a_1 la actividad de i en esta mezcla. a_1 y γ_1 para los sorbatos se pueden calcular directamente de los datos experimentales y se grafican en las figuras 58-61, en familias de curvas a y y_1 constante. Comparando las figuras 58 y 59 para el componente agua con las 60 y 61 para el componente metanol, se nota claramente la influencia de la composición del vapor. Este es siempre rico en metanol y las curvas en el caso de este componente, fig. 60 y 61 se correlacionan bien con las obtenidas para el componente puro. A medida que baja y_2 se acentúa la desviación negativa que presenta el metanol y las curvas se hacen más peculiares, al extremo que en $y_2 : 0,7$ tanto a_2 como $\log \gamma_2$ deben presentar en algún momento un punto de divergencia (o sea con $da_2 / dx_2 : +\infty : d \log \gamma_2 / dx_2 : -\infty$) ya que $\log \gamma_2$ debe anularse para $x_2 \rightarrow 0$ y $\log \gamma_2$ debe tender a un valor finito en el mismo límite, distinto de cero. Al parecer este límite, $\log \gamma_2$ para $x_2 \rightarrow 0$, tendrá un valor semejante para los tres casos estudiados, a juzgar por la figura 61. La presencia de los puntos de divergencia se debe a que cuando se trabaja a composición de vapor constante y se disminuye la presión total, la resina absorbe preferentemente metanol en las regiones de altas presiones (ver fi-

Figura 58

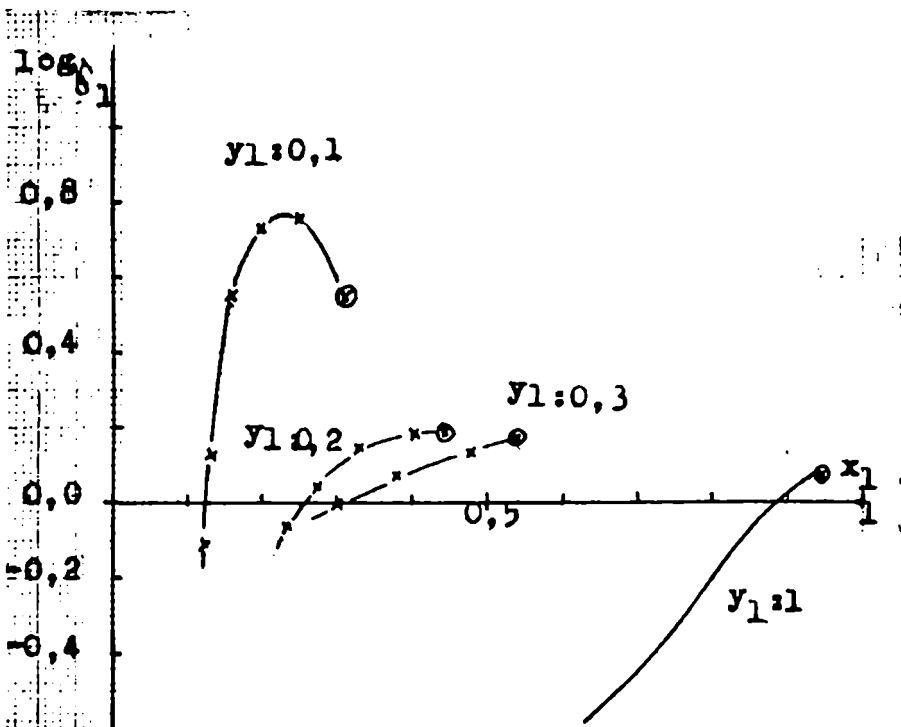
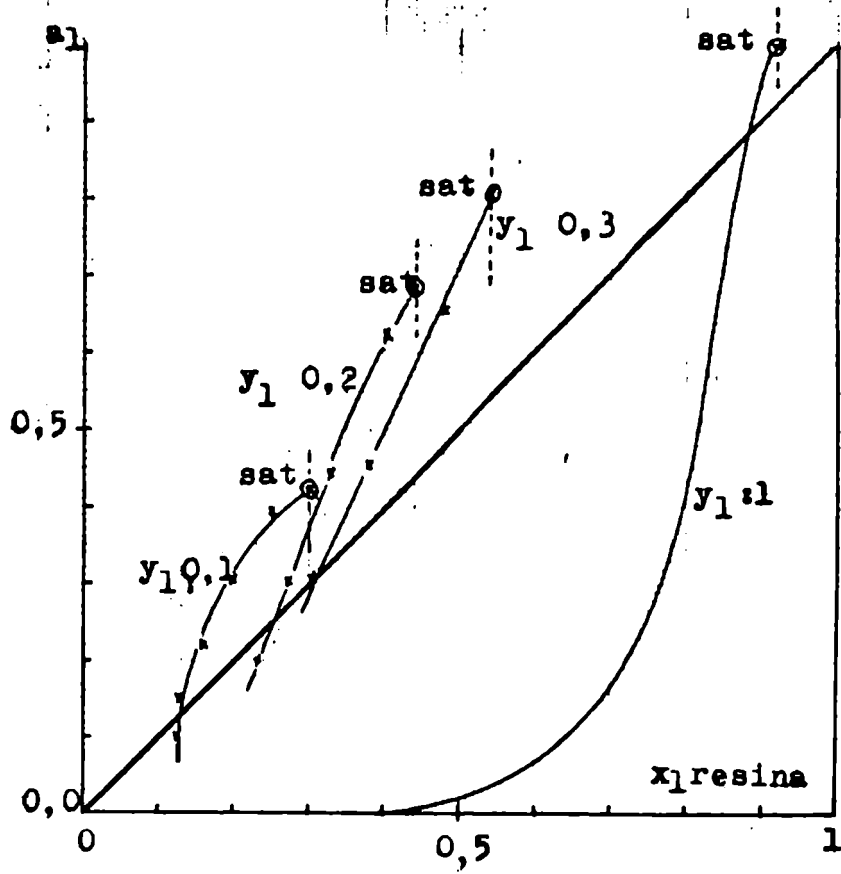


Figura 59

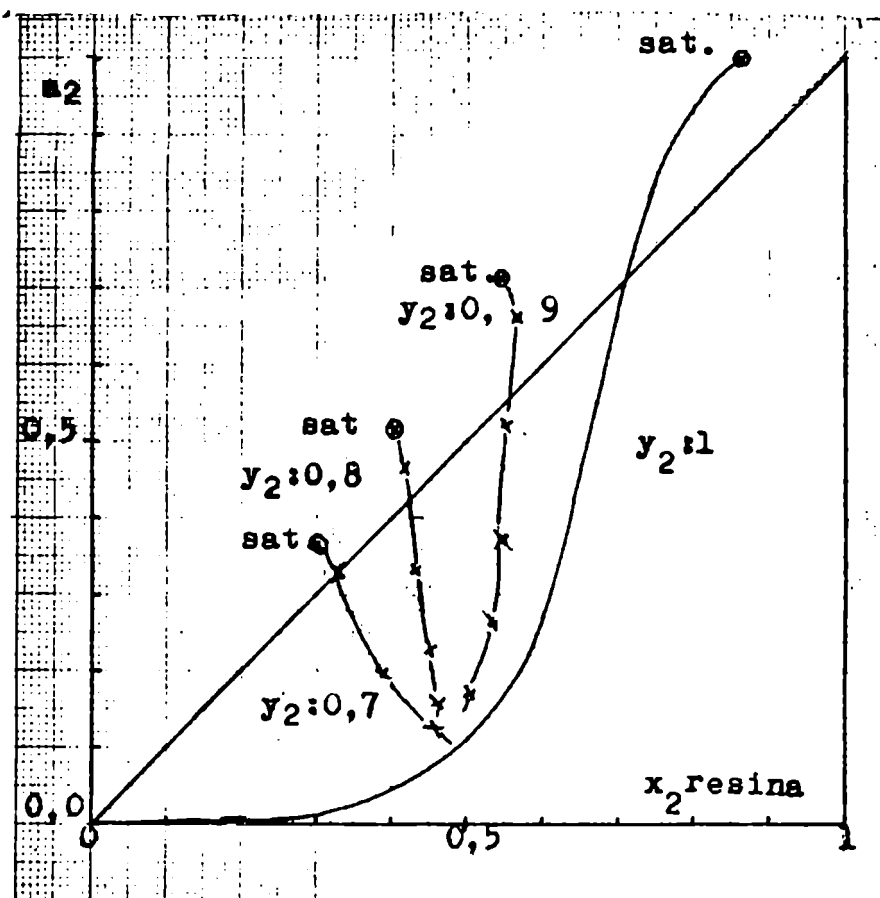
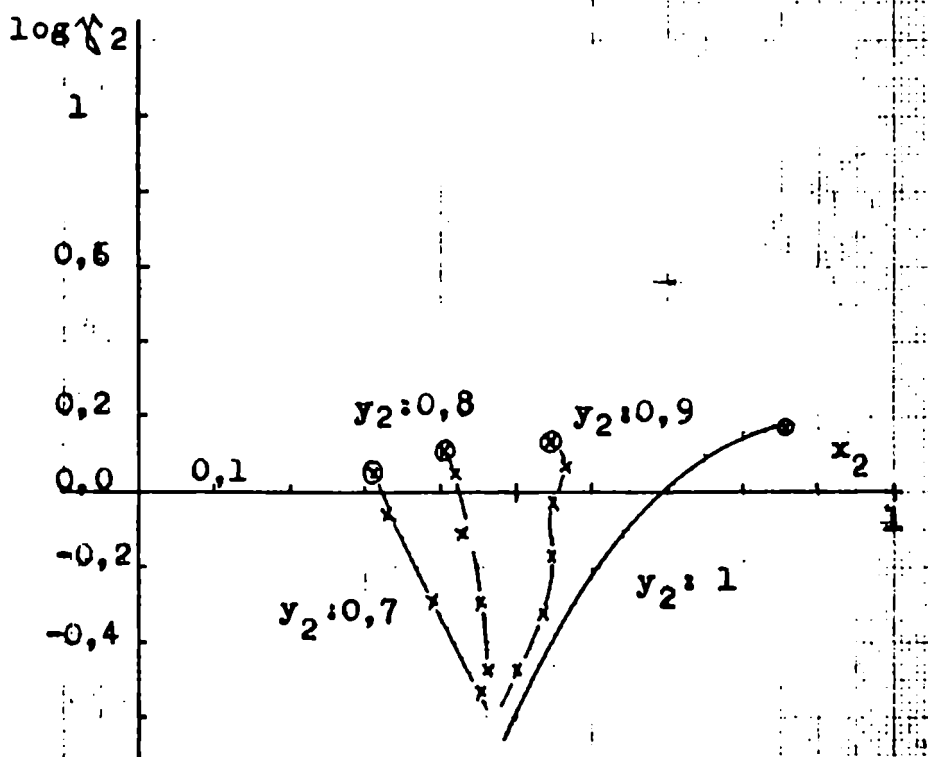


Figura 60

Figura 61



gura 52).

Para el caso agua las curvas corresponden a vapores pobres en este componente y, por lo tanto, se encuentran bastante alejadas de la de agua pura, es decir, nuestras curvas corresponden más a la región cercana a la de dilución infinita y presentan lógicamente un comportamiento bastante distinto de la del sorbato puro. A y_1 bajos se acentúa la desviación positiva para el agua (figura 58) y en $\log \chi_1$ (figura 59) se obtiene claramente el máximo para $y_1: 0,1$, que en los otros casos y en el sorbato puro sólo se insinúa ^{que se} encuentra en la región de sobresaturación.

Lamentablemente nada puede decirse sobre las características termodinámicas de la componente resina en estos casos. Para obtenerlas se debería integrar la ecuación de Gibbs-Duhem y para ello no se dispone de suficientes datos. Con todo, se llevó a cabo un intento de obtener χ_3 a partir de las ecuaciones de Van Laar para sistemas ternarios (71) utilizando las constantes correspondientes a los tres pares binarios. No se logró ningún resultado aceptable, como era de esperarse, pues este modelo representa los sistemas de sorción binarios sólo en zonas de muy baja concentración de sorbato, y estas zonas no se alcanzan con nuestros datos en el caso ternario.

Aplicación del modelo de Myers-Praunitz

Estos autores (18), proponen considerar en un sistema en el que ocurre adsorción mixta al sorbente como termodinámicamente inerte, de área superficial invariante con la temperatura y la naturaleza del sorbato y de comportamiento gibbsiano (capa de adsorción bidimensional localizada) y permiten, en cambio, interacción entre los sorbatos.

Con este esquema físico del problema se plantean la variación de entalpía libre, a dos variables intensivas constantes, correspondiente a un proceso de "mezclar" sorbatos puros adsorbidos en el sorbente

para formar un sistema en el que ahora el sorbente tiene a ambos sorbatos sorbidos. Si esta variación es la ideal de una mezcla sin interacciones, se define a la sorción mixta como ideal, y si no lo es, definen un coeficiente de actividad del sorbato en la mezcla referido a un estado tipo de sorbato puro absorbido. El caso de variación de entalpía libre de exceso nula, puede interpretarse como de ausencia de interacción entre los sorbatos y corresponde al de sorción de vapores mixtos que forman una mezcla ideal de sorbatos sobre el sorbente.

Las variables intensivas que utilizan para la descripción del sistema son la temperatura, T , la composición, x_1 (fracciones molares) ó N_1 (moles totales de sorbatoⁱ sorbido por gramo de resina seca) y la presión de "spreading" Π (Notar que Π es el coeficiente de trabajo correspondiente a un fluido bidimensional).

La definición del coeficiente de actividad δ_1 se da según la relación

$$\mu_1 (T, \Pi, x_1) : \mu_1^u (T, \Pi) + RT \ln \delta_1 x_1 \quad (T, \Pi \text{ constantes })$$

(IV.31)

donde μ_1 es el potencial químico del sorbato i en la mezcla sorbida a Π , T y x_1 dadas, μ_1^u es el potencial químico del sorbato i puro cuando está sorbido en ausencia de otros componentes a la misma T y Π . x_1 composición de la mezcla sorbida, R constante de los gases, T temperatura termodinámica.

Además como

$$\mu_1 (T, \Pi) : \mu_1^g (T) + RT \ln P_1^g (\Pi) \quad (T, \text{ ctes. })$$

(IV.32)

donde $\mu_1^g (T)$ es el potencial químico standart del componente i considerado como gas ideal a la presión unitaria a la temperatura de trabajo, resulta combinando (31) y (32)

$$\mu_1 (T, \Pi, x_1) : \mu_1^g (T) + RT \ln P_1^g (\Pi) \cdot \delta_1 \cdot x_1 \quad (T, \text{ ctes })$$

(IV.33)

donde $P_1^{\circ}(\pi)$ es la presión de sorbato puro que produce en el modelo de Gibbs de sorción la presión de "spreading" π . Como la solución mixta sorbida está en equilibrio con la fase vapor, se cumple que:

$$\mu_1(T, \pi, x_1) = \mu_1^{\circ}(P_1, T) \quad (IV.34)$$

donde $\mu_1^{\circ}(P, T)$ es el potencial químico de i en la fase vapor dado por la relación siguiente:

$$\mu_1^{\circ}(P, T) = \mu_1^{\circ}(T) + RT \ln P_1 \quad (IV.35)$$

Luego con (33) y (35), se deduce que:

$$P_1(\pi, T, x_1) = P_1^{\circ}(\pi) \cdot \delta_1 \cdot x_1 \quad (IV.36)$$

que es la ecuación propuesta por Myers-Praunitz.

Este modelo ha sido simplificado en el cálculo por Myers-Kidnay (81), discutido y ampliado a más componentes por Van Ness (82) y enfocado desde otro ángulo teórico por Schay (83).

Si se considera el caso particular de $\delta_1 = 1$ para todo valor de temperatura, presión de "spreading" π y composición, resulta:

$$P_1(\pi, T, x_1) = P_1^{\circ}(\pi) \cdot x_1 \quad (IV.37)$$

Todo intento de cálculo de δ_1 a partir de (IV.36) requiere el conocimiento de la presión de "spreading" π y la dependencia funcional de la presión de "spreading" π de los sorbatos puros con la presión de vapor. Para obtener la π de la mezcla es necesario realizar la integral gráfica de la ecuación de la isoterma de Gibbs:

$$A \, d\pi = \sum_i N_i \, dx_i \quad (\text{Total}) \quad (IV.38)$$

donde A es el área superficial específica y N_i el número de moles de i por gramo de resina seca. Con IV.33, IV.36 y IV.38, resulta, para un sistema binario de sorbato mixto:

$$A \, d\pi / RT = N_1 \, d \ln P_{y1} + N_2 \, d \ln P_{y2} \quad (\text{Total}) \quad (IV.39)$$

y si además la presión P es constante, se tiene

$$\Delta d\pi : N_1 d\ln y_1 + N_2 d\ln y_2 \quad (T, P \text{ const.}) \quad (IV.40)$$

Para efectuar esta integración es necesario disponer de datos a T y P constantes para todo el rango de composiciones de vapor, que en general no se tiene.

Si el sistema es binario (sorbato i y sorbente) la ecuación IV.40 se reduce a la forma simple:

$$\Delta d\pi : N_1 d\ln P_1 \quad (T \text{ cte.}) \quad (IV.41)$$

o sea

$$\pi_1 (P_1^s) : RT / A_1 \int_0^{P_1^s} N_1 d\ln P_1 \quad (T \text{ cte.}) \quad (IV.42)$$

Esto significa que es posible encontrar el valor de π a una dada presión de sorbato puro conociendo la isoterma de sorción pura.

Se realizó esto para nuestros sistemas y los resultados se dan como $\pi; A_1 / RT M_3$, M_3 masa molar de la resina, vs P_1^s en la figura 62. Es de notar nuevamente la gran diferencia de rango de presión en que cada sistema binario está definido.

Disponiendo de esta información y suponiendo $\delta_1 = 1$ (solución ideal) es posible calcular las isotermas mixtas correspondientes a este modelo. Para ello hay que resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \pi_1^s &: \psi_1 (P_1^s) \\ \pi_2^s &: \psi_2 (P_2^s) \end{aligned}$$

$$P y_1 : P_1^s (\pi_1^s) x_1$$

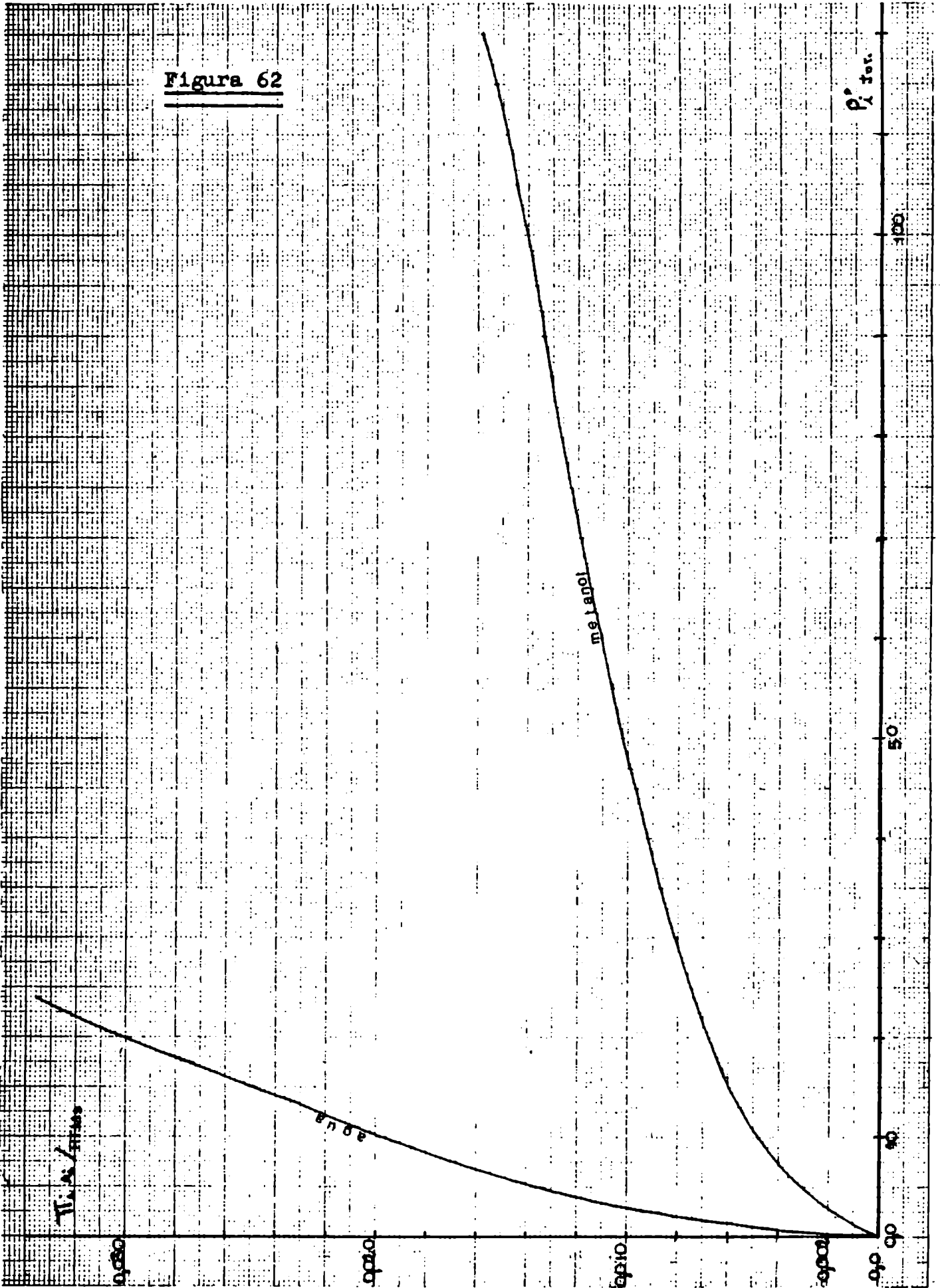
$$P y_2 : P_2^s (\pi_2^s) x_2$$

$$\pi_1^s : \pi_2^s$$

$$x_1 + x_2 : 1$$

$$y_1 + y_2 : 1$$

Figura 62



Las nuevas magnitudes son π_i^* (i:1,2), la presión de spreading de i puro a P_i^* dado y γ_i (i:1,2) la forma funcional de variación de $\pi(P_i)$. Nuestros datos son P, y_1, y_2 y nuestras incógnitas independientes x_1 y P_i^* (π). Para resolver este sistema de ecuaciones se propone un método gráfico.

De IV.37 y el sistema de ecuaciones dado resulta:

$$\begin{aligned} P y_1 &: P_1^* (\pi) x_1 \\ P y_2 &: P_2^* (\pi) (1-x_1) \end{aligned} \tag{IV.43}$$

donde se usó $\pi : \pi_1^* : \pi_2^*$

La variancia del sistema a temperatura constante es dos. Por lo tanto fijando dos variables independientes el sistema queda perfectamente determinado. Dando y_1 y P (o sea P_1 y P_2), se genera con distintos valores de x_1 las funciones $P_1^* (\pi)$ y $P_2^* (\pi)$ correspondientes según IV.43 y con ellos se sacan de la figura 62 ($\pi: A_1/RTM_3$ vs. P_i^* los valores de π_1 y π_2 correspondientes para cada x_1 . Se grafican éstos en función de x_1 y en la intersección de ellos ($\pi_1 : \pi_2$), se obtiene la composición x_1 de la fase sorbida a la presión parcial considerada.

Este método es correcto para presiones totales a las que la presión de spreading π del sorbato puro está definida (o sea P totales por lo menos menores que la P de saturación del sorbato menos volátil). En realidad, cuanto más parecidas sean entre sí éstas para los sorbatos considerados, más ideal puede esperarse que sea la solución que forman los sorbatos sobre el sorbente y por lo tanto, mayor el rango en que la sorción puede considerarse ideal. Como se ve de nuestros datos, tabla XIV sección III, se está muy lejos de la zona a priori correcta.

Sin embargo hay un punto, S2, para el cual el cálculo es razonable, ya que a la π de la mezcla solución ambas $P_i^* (\pi)$ se pueden

obtener. Los resultados de graficar π_1 vs. x_2 y π_2 vs. x_1 para él se dan en la figura 63 y la masa y la composición sorbidas calculadas y experimentales correspondientes son:

	por Myers-Praunitz	experimentales
x_1'	0,757	0,519
x_2'	0,243	0,481
N	0,007 mol/g	0,010 mol/g.

Como se ve, la coincidencia es pobre, sobre todo en la composición.

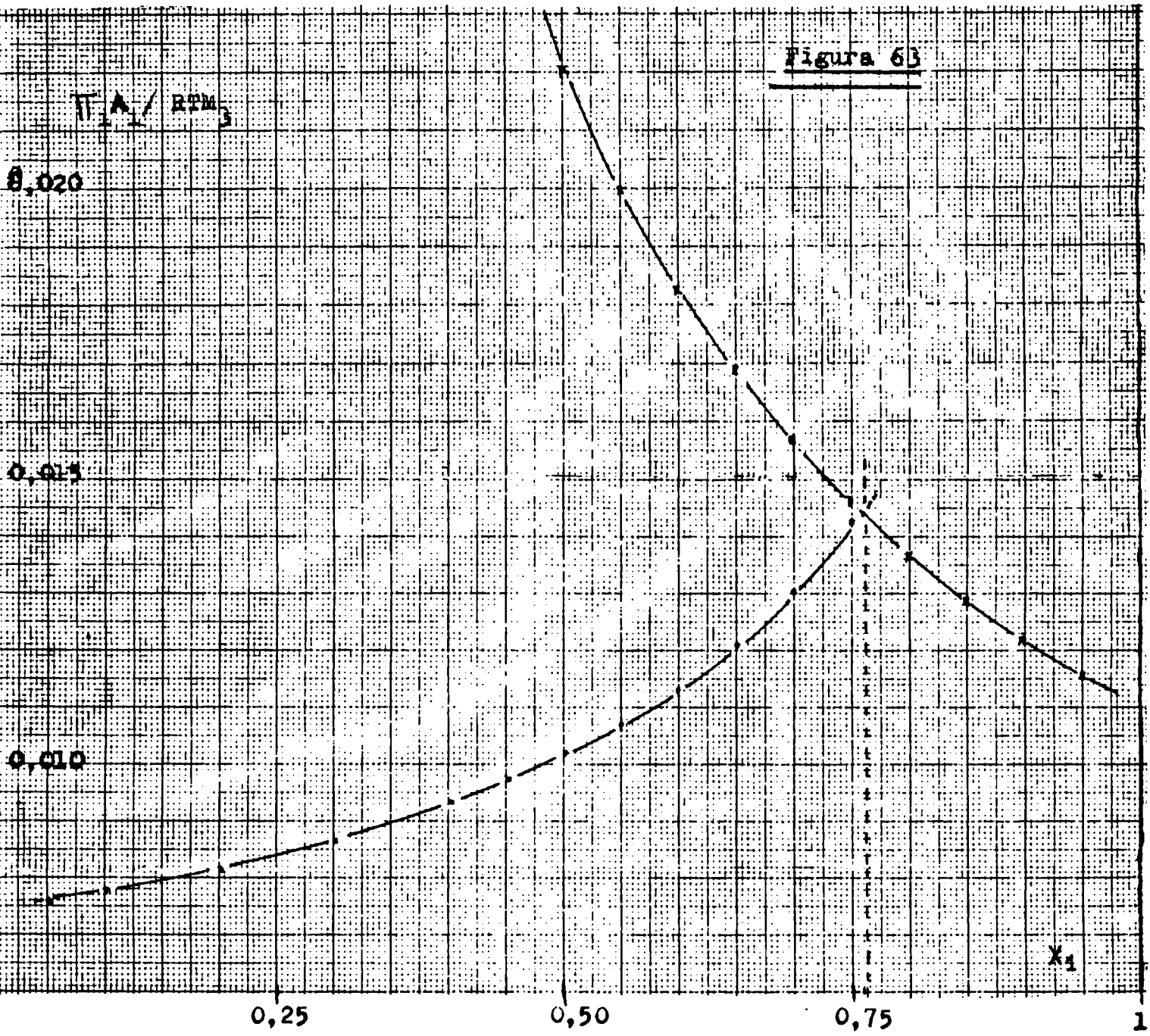
La zona de presión total mayor que la presión de vapor del sorbato menos volátil no es accesible por este modelo (O sea la zona de presiones π de la mezcla mayores que la π_i de saturación del más volátil.

Otros autores, Herlihy (33) y Zukal-Kadlec (84) han intentado comparar resultados experimentales de sorción mixta obtenidos por ellos en resinas de intercambio-solvente mixto con los calculados por este modelo. El primero de ellos, observa una muy buena concordancia a su temperatura de trabajo (100 °C). Hay que hacer notar que sus valores de P de trabajo son menores que los de cualquiera de las presiones de vapor de los puros. Los segundos, en cambio, no obtienen resultados tan satisfactorios a pesar de estar todavía dentro de la zona de presiones donde cabe esperar que el modelo ideal de Myers-Praunitz sea válido.

Vista la poca concordancia en el caso del punto experimental que es factible comparar con la teoría ideal de Myers-Praunitz , se intenta qué predice en la región de muy bajas actividades ($a_1 \ll 0,05$), o sea, de muy bajas presiones totales ($P \leq 5$ tor). Los cálculos demuestran que esta teoría lleva a una selectividad por vapor opuesta a la observada experimentalmente, cuando la composición de vapor constante, se disminuye la presión total. En la figura 52 se ve

que en el caso de $y_1 = 0,1$ que hay una selectividad marcada hacia metanol a medida que se disminuye la presión total. En la misma figura están representados dos puntos calculados por la teoría ideal de Myers-Praunitz (18) para presiones totales de 5 y 3 tor a y_1 cte : 0,1. La selectividad predicha es la opuesta a la experimental. Cabe esperar que esta teoría ideal de sorción mixta se cumpla por lo menos a presiones mucho más bajas todavía, pero en esta región no podemos efectuar un buen cálculo con nuestros datos y menos todavía realizar medidas experimentales con nuestro equipo.

Figura 6B



V. CONCLUSIONES

V.1. SORCION EN SISTEMAS BINARIOS (VAPORES PUROS)

Se han estudiado la sorción de agua y de metanol por una resina gel y por una resina macroporosa, ambas en forma sódica. En el caso de la sorción de agua, en ambas resinas no se observa histéresis y las isothermas crecientes y decrecientes coinciden en todo el rango de actividades. En cambio la sorción de metanol presenta características distintas en cada resina. En la resina macroporosa se encuentra un "loop" de histéresis reproducible, para las isothermas crecientes y decrecientes. En cambio en la resina gel se observa un comportamiento cinético anómalo, resultando distinto el tiempo de llegada al equilibrio en función del número de ciclos realizados a iguales tiempos de observación, aunque a tiempos de observación suficientemente grandes se logra cierta reproducibilidad en los puntos finales de equilibrio. Este caso se desecha para análisis posteriores, que sólo se efectúan sobre los otros tres casos.

El análisis de las isothermas se efectúa mediante ecuaciones conocidas y mediante tratamiento termodinámico. Se concluye que la ecuación de B.E.T. es satisfactoria en los tres casos estudiados en el rango de actividades de 0-0,5 para agua y de 0-0,3 para metanol. Para el mismo sorbato (agua) la monocapa se llena aprox. con dos moléculas por sitio activo (grupo ionógeno) de la resina, pero la constante energética depende de la estructura física de la resina, siendo mayor para la resina macroporosa. Esta diferencia no da valores muy diferentes para E_1 , la energía de sorción de la primera capa de hidratación de los grupos ionogénicos, pero condiciona los moles sorbidos por equivalente de resina. A actividad de sorbato constante, la resina macroporosa sorbe siempre algo más de agua que la resina gel. En cambio, considerando la misma resina (macroporosa) y variando el sorbato, se observa que el metanol da una monocapa con una molécula por

pitio activo a diferencia del agua que necesita dos.

Comparando las tres isotermas a actividad de sorbato constante, los moles sorbidos, q , por equivalente están en la siguiente relación:

$$q(\text{resina macroporosa-})_{\text{agua}} > q(\text{resina gel-})_{\text{agua}} > q(\text{resina macro-})_{\text{metanol}}$$

En el rango de altas actividades se prueba la ecuación empírica propuesta por Timmermann y se encuentra que representa razonablemente los datos experimentales aquí obtenidos, así como los de otros sorbatos orgánicos informados por Friedlander. Esta ecuación predice para el caso agua que no se llegan a llenar completamente las capas de hidratación de los grupos ionogénicos de las resinas estudiadas y en cambio para los sorbatos orgánicos hay siempre solvatación completa.

Considerando desde el punto de vista termodinámico a estos sistemas como una fase homogénea, se obtienen los coeficientes de actividad del sorbato en la resina de los datos experimentales directamente y los de la resina y los de la resina por aplicación de Gibbs-Duhem. Con ellos es posible el cálculo de las funciones termodinámicas de entalpía libre. El sistema más estable en todo el rango de composición es el de la resina Amberlite 200-agua siguiéndole en orden decreciente de estabilidad el sistema Amb. IR-120-agua y finalmente el de la resina Amb. 200-metanol. Las diferencias de entalpía libre entre la resina seca y la saturada guardan el mismo orden (-7,41, -5,17 y -3,26 Kcal/mol respectivamente).

Se intenta reproducir la dependencia de los coeficientes de actividad del sorbato y el sorbente hallados por a) aplicación de modelos clásicos de soluciones de no electrolitos b) por medio de la dependencia funcional entre la actividad y la concentración que surge de la ecuación de BET. c) por una ecuación empírica propuesta en este trabajo.

Los mejores resultados se obtienen con la ecuación de BET tanto en amplitud de zona de composición donde ésta reproduce los resulta-

dos , así como por reproducir cualitativamente la tendencia de presentar máximos y mínimos de los coeficientes de actividad . Entre la ecuación de BET y la ecuación empírica hallada (IV.23) se logra cubrir la dependencia funcional con la concentración de los coeficientes en todo el rango de concentraciones. Se observa que las concordancias obtenidas son siempre mejores para agua que para metanol.

El coeficiente de actividad de los sorbatos es menor que la unidad en todo el rango de composición a excepción de las cercanías a la saturación. Allí el coeficiente de actividad del metanol presenta un máximo con valores mayores que la unidad y éste se insinúa para el agua en la misma zona. Esto indica que llegando a la saturación hay una desviación positiva a la ley de Raoult para el sorbato. Físicamente este hecho se puede interpretar como que las moléculas volátiles sorbidas están menos asociadas entre sí en la resina casi completamente hinchada que en el sorbato líquido y que por algún mecanismo la resina es la responsable de esta ⁱdecreⁱminución de interacción. La zona de desviación negativa, $\gamma_1 < 1$, puede interpretarse en cambio como que el sorbato está más fijo (es menos volátil) en la resina que en el líquido puro.

El coeficiente de actividad de la componente resina en estos sistemas es siempre menor que la unidad en todo el rango de composición, o sea, hay para esta componente siempre una entalpía libre de estabilización en exceso ($RT \ln \gamma_2 < 0$) respecto de la resina idealmente hinchada.

De los resultados obtenidos mediante modelos clásicos (ec. Van Laar y de Margules) de soluciones de no electrolitos para representar los coeficientes de actividad se concluye que estos son solamente aplicables a actividades muy bajas, (hasta concentraciones del orden de la monocapa). En principio esto no debe sorprender pues las ecuaciones de estos modelos de por sí no son capaces de predecir insolubilidad, fenómeno que presentan nuestros sistemas. Como las funcio-

nes termodinámicas halladas no difieren fundamentalmente de las que se encuentran usualmente en soluciones de no electrolitos, es razonable suponer que modelos más evolucionados, por ejemplo las ec. de Wilson y/o las de Renon-Fraunitz, deberían responder mejor a los datos hallados. Por carecer por el momento de los elementos de cálculo apropiados no es posible probar su aplicabilidad en esta ocasión.

V.2.SISTEMAS TERNARIOS (VAPORES MIXTOS)

Se mide la sorción de vapores mixtos de metanol y agua por la resina macroporosa Amberlite 200 a distintas presiones y composiciones de vapor constantes, a 25°C. Aún con los pocos datos obtenidos debido a dificultades experimentales intrínsecas, se logra una muy buena descripción del comportamiento del sistema ternario resina-agua-metanol, sobre todo en la zona cercana a la saturación.

Con los datos a presión constante se puede construir la curva de saturación correspondiente al equilibrio resina- solución líquida de agua-metanol. Se construye el diagrama ternario y las líneas de unión correspondientes. De ellas se concluye que existe un cambio en la selectividad de la resina, que prefiere siempre el componente presente en menor proporción en la fase líquida. A lo largo de la curva de saturación se observa que la sorción total de moles de sorbato mixto por equivalente de resina pasa por un mínimo a medida que aumenta la proporción de agua en el vapor.

Del análisis de la variación de la composición del sistema por disminución de la presión total de sorción a composición de vapor constante, resulta que en la zona analizada, de vapores ricos en metanol, el sistema resina se enriquece en metanol.

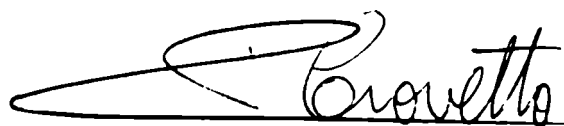
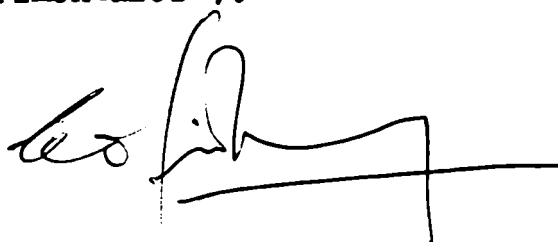
El estudio de los coeficientes de actividad de los sorbatos. Los únicos accesibles, a distintas actividades de sorción

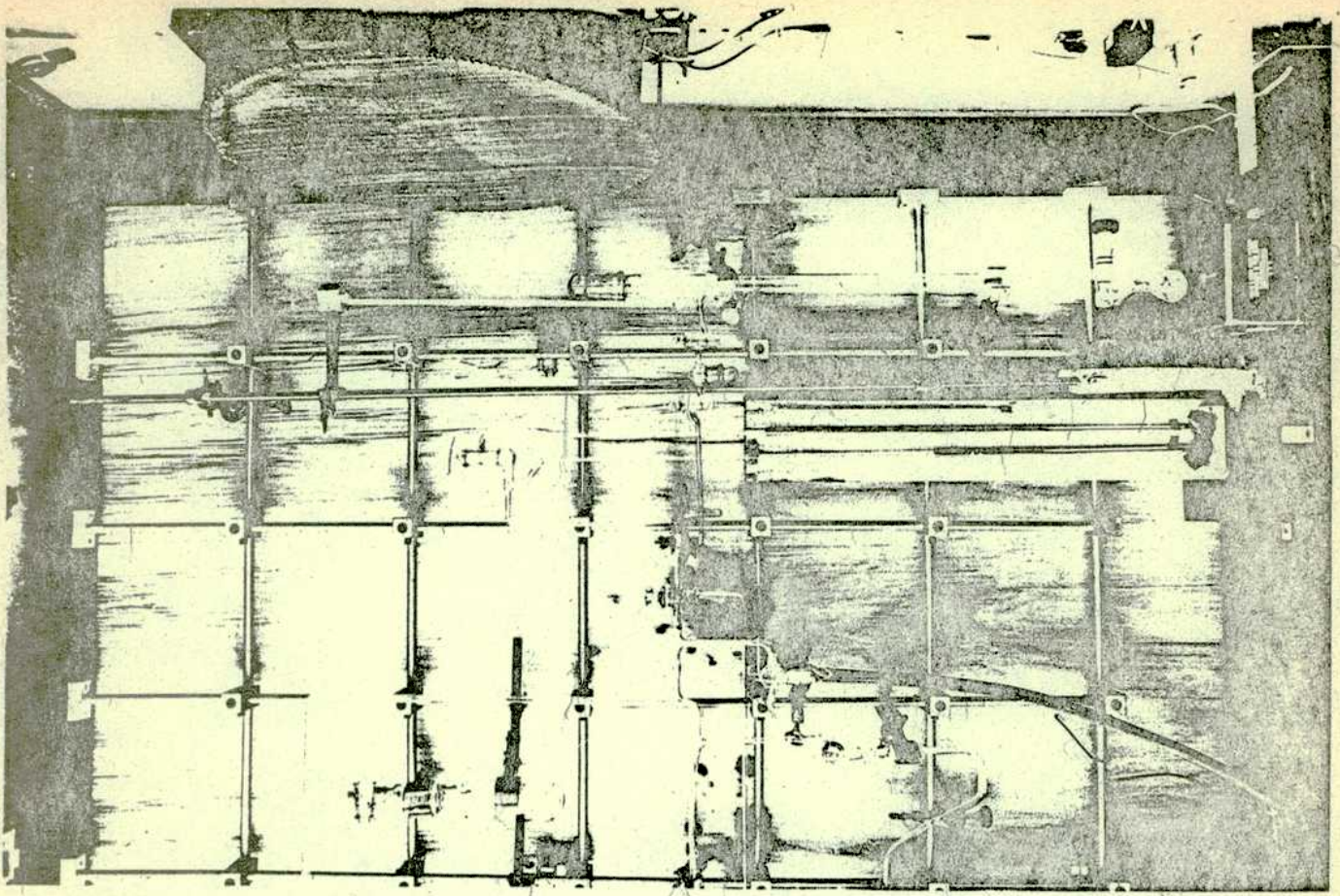
indica la existencia de desviaciones positivas de la ley de Raoult para ambos en la zona de saturación y las cercanías de ella, en tanto que luego la desviación se hace negativa siendo este efecto más marcado para el agua. Nuevamente esto puede interpretarse como que la interacción de la resina con el sorbato, en las cercanías de la saturación, disminuye la energía de unión entre las moléculas de éste, sumándose en este caso el hecho de que de por sí, las moléculas de metanol-agua ya interactúan menos que las agua-agua ó metanol-metanol, ya que el sistema binario agua-metanol presenta desviaciones positivas en todo el rango.

No se logra reproducir los coeficientes de actividad de los sorbatos observados por ningún modelo simple. Tampoco se puede acceder al coeficiente de actividad de la resina por no disponer de suficientes datos para la aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem.

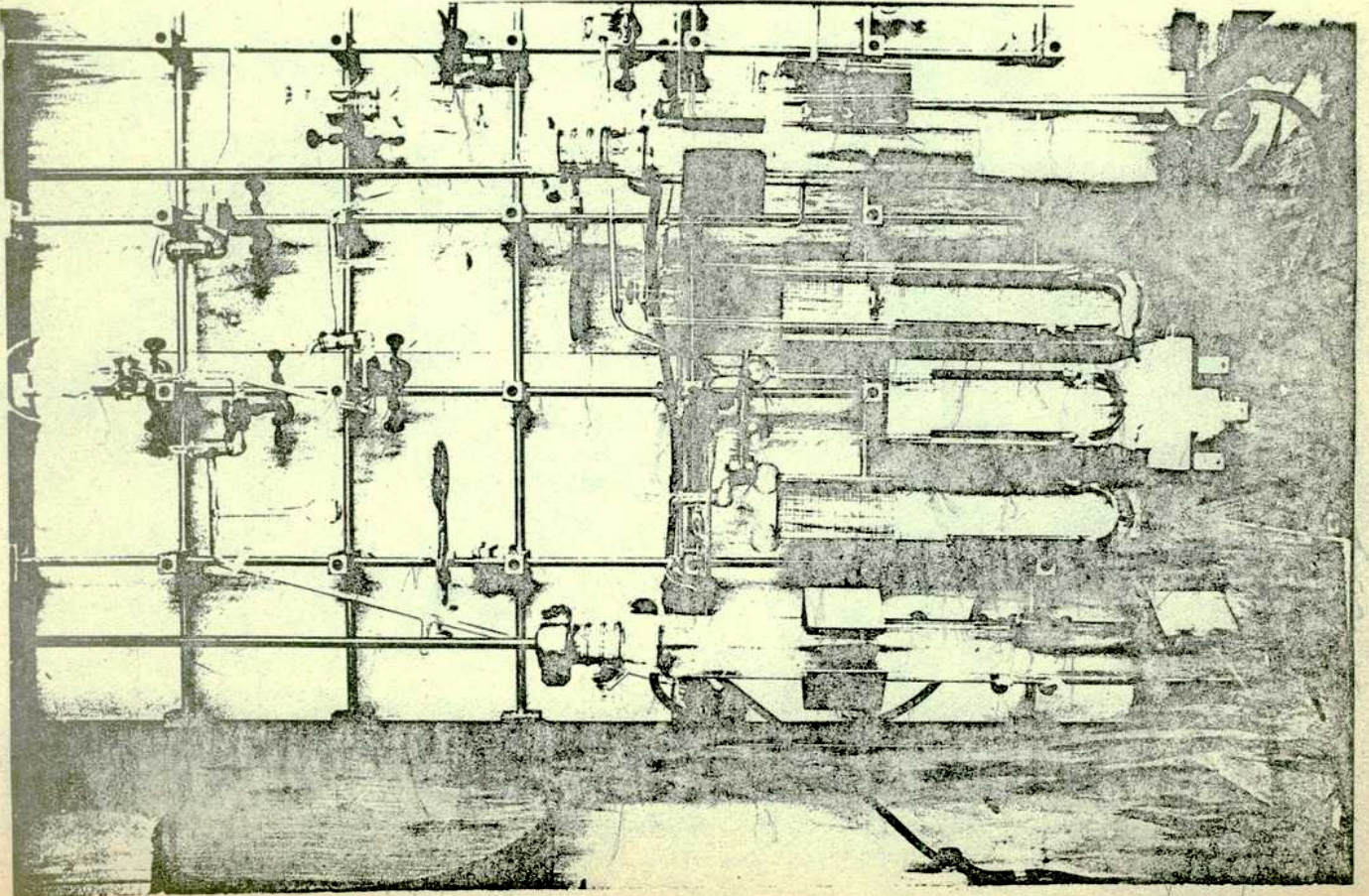
Se prueba la aplicabilidad al sistema del modelo termodinámico de Myers-Praunitz para la interpretación de la sorción mixta. Se encuentra que se carece de datos para aplicar los conceptos de sorción mezcla y si se quiere considerar el caso como de sorción ideal, el rango de presiones de trabajo no permite el cálculo.

Se prueba la aplicabilidad de la teoría ideal termodinámica de sorción mixta de Myers-Praunitz y se encuentra, por un lado que los datos experimentales están fuera de la región de aplicación de esta teoría, (salvo un punto, donde la coincidencia es muy pobre), y por otro que en la región de bajas presiones predice una selectividad por vapor, a composición de éste constante, opuesta a la observada experimentalmente (por extrapolación de la tendencia de los datos experimentales).-

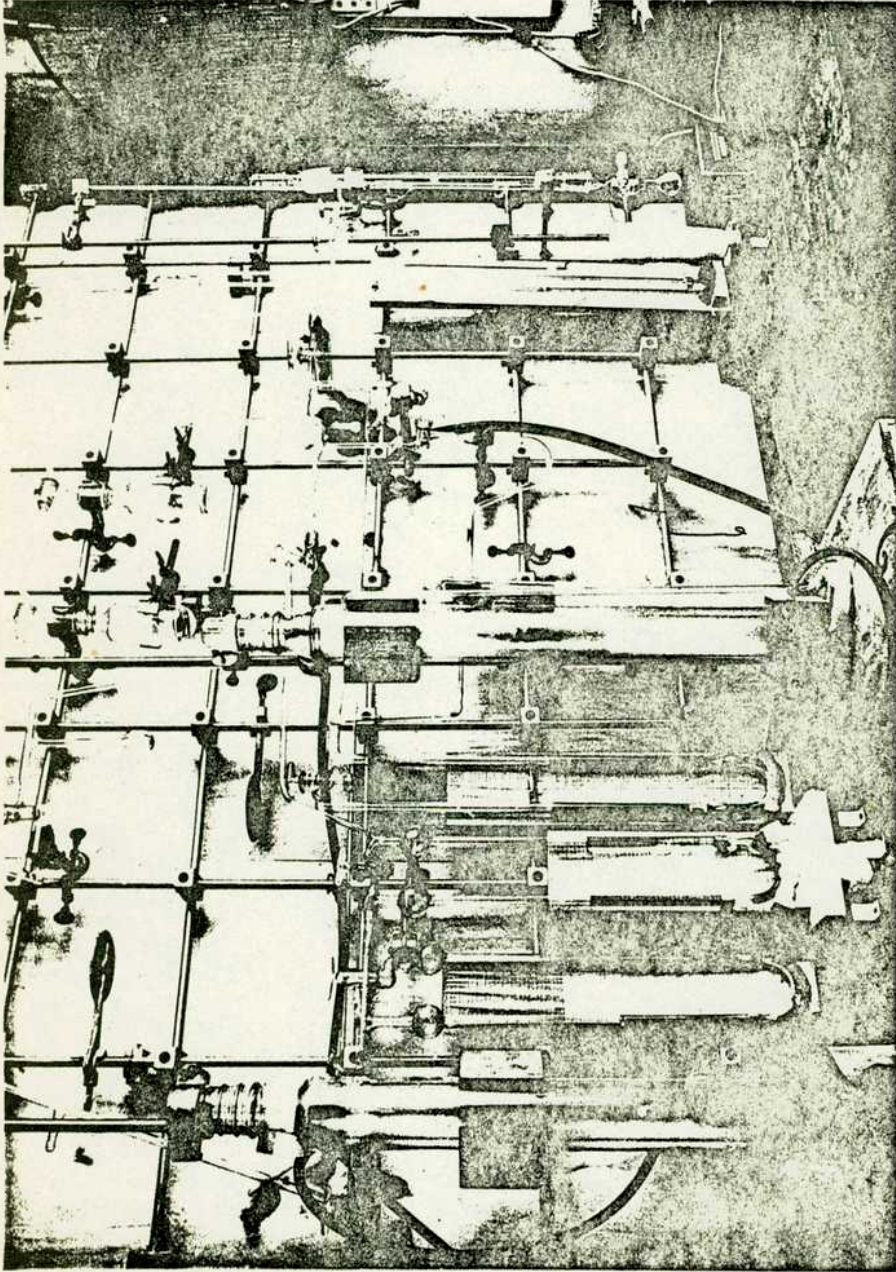




Vista del sistema de medición ternario



Vista del sistema de medición binario



Vista de conjunto del arreglo experimental

TABLA XX

PROPIEDADES DE LOS SOLVENTES PUROS

	agua (H ₂ O)	Metanol(CH ₃ OH)
Masa molar : M/g mol ⁻¹	18,02 (3) (1)	32,04 (1)(2)(4)
Temperatura crítica:T _c /K	647,4 (4) 647 (3) 647,3 (12)	513,2 (4) (3) 512,58 (12)
Presión crítica : P _c /atm	218,3 (4)(3)	78,5 (4) (3)
Volumen molar crítico : \bar{V}_c /cm ³ mol ⁻¹	55,2 (4) 56 (3)	117,7 (4) 118 (3)
Coefficiente decompresibilidad crítica : Z _c	0,230 (3)	0,222 (3)
Factor acéntrico : ω	0,344 (4) 0,348 (3)	0,557 (4) 0,556 (3)
Factor acéntrico homomorfo : ω ^H	0,010 (4)	0,105 (4)
momento dipolar : μ /Debie	1,85 (3)(15) 1,83 (4)	1,66 (4) 1,70 (15)(3)

	agua (H ₂ O)	Metanol(CH ₃ OH)
Constante de asociación de la ecuación de O'Connell : η	0 (4)	1,21 (4)
Presión de vapor a 25 ^a C : P ° / torr	23,61 (5) 23,76 (7) 23,78 (6) 23,83 (4)	126,02 (4) (5)
Diámetro molecular = $\sigma / \text{Å}$	2,52 (3) 2,65 (10) 2,68-3,0(11)	3,69 (3) 2,39 (15)
Energía intermolecular = E^0 / k	775 (3) 170 (10) <300 (11)	417 (3) 381 (16)
Temperatura de ebullición normal : T _b / K	373,2 (3)	337,8 (3)
Parámetro de Stockmayer: b ⁰ g mol/cm ³	20,2 (3)	63,4 (3) 17,2 (16)
Parámetro de Stockmayer : t ^z	0,7 (3) 0,71 (15)	0,35 (3) 1,4 (16)

(Entre paréntesis : cita bibliográfica origen del dato correspondiente)

BIBLIOGRAFIA

- (1) John H. Perry, Chemical Engineers' Handbook. Mc Graw Hill, fourth Edition. (1963)
- (2) Handbook of Chemistry and Physics, 41st. Edition (1956-1960) Charles Hodgman.
- (3) Reid-Sherwood. Propiedades de los gases y líquidos, su estimación y correlación. Unión Tipográfica. Editorial Hispano Americana (1968)
- (4) H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen, C. Raimbault. Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide - liquide. Editions Technip (1971)
- (5) Hala et al., Vapour-liquid equilibrium data at normal pressures Pergamon Press (1968)
- (6) D. Ambrose, J. Lawrenson, J. Chem. Thermodynamics, 4, 755, (1972)
- (7) S. Gal, Helvética Chimica Acta, 55 (5), 1752, (1972)
- (8) G. Scatchard, W. Wilson, J.A.C.S., 86, 133, (1964)
- (9) L.B. Smith, F. Keyes, T. Gerry, Proc. Am. Acad. Arts Science, 70, 319, (1966)
- (10) M. Rigby, O'Connell, J. Praunitz, I and E. C. Fundamentals 8 (3), 460, (1969)
- (11) O'Connell, J. Praunitz, I and E. C. Fundamentals, 8 (3), 453, (1969)
- (12) A. Kreglewski, J. Phys. Chem., 73, (3), 608, (1969)
- (13) Lewis-Randall, Thermodynamics, Second Edition, Mc Graw Hill Series in advanced chemistry, (1961)
- (14) Rowlinson, Transc. Far. Soc., 45, 974, (1949)
- (15) Hirschfelder, Curtis, Bird. Molecular Theory of gases and liquids. Ed. J. Wiley 1954, corregida en 1963.
- (16) Kell, Mc Laurin, J. Chem. Phys. 51, 4345, (1969)
- (17) A. Bottomley, H. Sperling, Australian Journal Chem., 20, 1789, (1967)

- (18) A. Myers, J. Praunitz, A.I. Ch. E. Journal, 11(1), 121, (1965)
- (19) R. Simpson. Third Simposium of the Institute of advanced sanitation research, International, April 1972
- (20) K.W. Pepper, J. Appl. Chem., 1, 124, (1951)
- (21) H.P. Gregor, K Held y M Bellin, J. Anal. Chem. 23, 620, (1951)
- (22) H.P. Gregor, B Sundheim, K. Held, M Waxman, J. Colloid Science, 7, 511, (1952)
- (23) B. Sundheim, M Waxman, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 57, 974, (1953)
- (24) M. Waxman, R Sundheim, H.P. Gregor, J. Phys. Chem, 57, 969, (1953)
- (25) E. Glueckauf, G. Kitt, Nature (London) 171, 1010, (1953)
- (26) E. Glueckauf, G. Kitt, Proc. Royal Soc. (London) A228, 322, (1955)
- (27) G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas, J. Hartman, Z. für Phys. Chem., Neue Folge, Bd 20, 121, (1959)
- (28) G. Dickel, J. Hartman, Z. Phys. Chem., Neue Folge, Bd. 23, 1, (1960)
- (29) D. Young, A. Crowell, Physical Adsorption of gases, Butterworths, London, England, (1962)
- (30) E.O. Timmermann, Tesis, Fac. Cs. Exactas y Nat., U.B.A. (1968)
- (31) A. Friedlander, Tesis, " " " " , " (1972)
- (32) A. Herrman, Ph.D. Thesis, Univ. Wash., Seattle, Washington, (1955)
- (33) J. Herlihy, Ph. D. Thesis, Univ. Wash, Seattle (1968)
- (34) R. Kabel, L. Johanson, A. I. Ch. E. Journal, 8, 621, (1962)
- (35) Le Nhu Thanh, K Setínek, L. Beránek, Collec. Czechoslov. Chem. Commun., 37, 3878, (1972)
- (36) R. Anderson, Chem. Eng. Data, 8(1), 32, (1963)
- (37) L. Layton, G. Youngquist, I and E. C. Process Design and Development, 8, 317. (1969)
- (38) G. Youngquist, S. Garg, I. and E. C. Process Design and Development, 11, 259, (1972)
- (39) F. Helfferich, Ion Exchange, Mc Graw-Hill, New York (1962)

- (40) E. Ekedahl, Acta Polytechnica Scandinavica, Ch 106, (1971)
- (41) S. Gupta, R. Bhatia, Indian Journal of Chemistry, 7, 1231, (1969)
- (42) K. Kraus, G. Moore, J.A.C.S., 75, 1457, (1953)
- (43) H. Gregor, D. Nöbel, M. Gottlieb, J. Phys. Chem., 59, 11, (1955)
- (45) C. Davies, R. Owen, J. Chem. Soc., London, 2, 1676, (1956)
- (44) W. Gable, H. Strobel, J. Phys. Chem., 60(5), 513, (1956)
- (46) C. Davies, V. Patel, J. Chem. Soc., London, 1, 881, (1962)
- (47) C. Davies, A. Narebska, J. Chem. Soc., London, 4169, (1964)
- (48) L. Starobinets, V. Novitskaya, Colloid Zhurnal, 25, 578, (1963)
- (49) L. Starobinets, V. Novitskaya, Colloid Zhurnal, 26, 86, (1964)
- (50) J. Davynck, B. Trémillon, Bull. Soc. Chimique France, 685, (1967)
- (51) J. Moody, R. Thomas, The Analyst, 93, (1110), 558, (1968)
- (52) R. Skorokhod, N. Kuzhelevich, Russian J. of Phys. Chem, 43(11), 1627, (1969)
- (53) D. Pietrzyk, Talanta, 16, 169, (1969)
- (54) M. Simek, Collec. of Czechoslovak. Chem., 35, 2275, (1970)
- (55) D. Nandan, R. Gupta, J. Shankar, Indian Journal of Chem, 10, 83, (1972)
- (56) D. Nandan, R. Gupta, J. Sahnkar, Indian Journal of Chem, 10, 285, (1972)
- (57) V. Marcus, J. Naveh, J. Phys. Chem, 73(3), 591, (1969)
- (58) R. Kunin, Amber-hi-lites, N° 127 y 128 (1972), publicada por Rohm y Haas C°.
- (59) E. Meitzner, J. Oline, Union of Africa Pat. Appl. 59/2393
- (60) K. Kunin, R. Kun, J. Polim. Science, Part C, 16, 1457, (1967)
- (61) G. Scatchard, N. Anderson, J. Phys. Chem, 65(2), 1536, (1962)
- (62) K. Pepper, D. Reichenberg, K. Hale, J. Chem. Soc., 8, 3129, (1952)
- (63) K. Kraus, J.A.C.S., 75, 1457, (1953)
- (64) S. Glasstone, Termodinámica para químicos. Editorial Aguilar, 5a. edición, 1966.

- (65) W. H. Vernon, Trans. Faraday Soc., 27, 241, (1931)
- (66) W. Świetoslawski, Roczn. Chem., 9, 608, (1929)
- (67) Brunauer, The adsorption of gases and vapours, Clarendon Press, (1945)
- (68) H. Gregor, M. Held, J. Bellin, Anal. Chem., 23, 620, (1951)
- (69) H. Gregor, B. Sundheim, K. Held, M. Waxman, J. Colloid Sci., 7, 511, (1952)
- (70) S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J.A.C.S., 60, 309, (1938)
- (71) E. H'ala, J. Pick, V. Fried, O. Vilim, Vapour-liquid equilibrium, Pergamon Press. (1958)
- (72) J. Butler, D. Thomson, W. MacLennan, J. Chem. Soc, 674, (1933)
- (73) J. Timmermans, Physi. Chem. constants of binary systems, vol 2, 1104, Interscience Public, Inc. (1959)
- (74) Landolt Börnstein, Band II, Teil 2a, Springer Verlag (1960)
- (75) E. Timmermann, Zeitschrift f. Phys. Chem. Neue Folge, 72, 140, (1970)
- (76) H. Gregor, F. Guttoff, J. Bregman, J. Colloid Sci., 6, 245, 6, (1951)
- (77) J. D'Ans, E. Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Verlag (1949)
- (78) G. Wilson, J.A.C.S., 86, 127, (1964)
- (80) D. Tassios, A. I. Ch. E. Journal, 17, (6), -1367, (1971)
- (79) H. Renon, J. Praunitz, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. Quaterly, 70, 210, (1968)
- (81) A. Kidnay, J. Myers, A. I. Ch. E. Journal, 12, 981, (1966)
- (82) C. Van Ness, I and E.C. Fundamentals, 8 (3), 464, (1969)
- (83) G. Schay, Journal of Colloid and Interface Science, 35(2), 254, (1971)
- (84) A. Zukal, O. Kadlec, Czechoslovak Academy of Sciences, 37, 1952, (1972)

Apéndice A

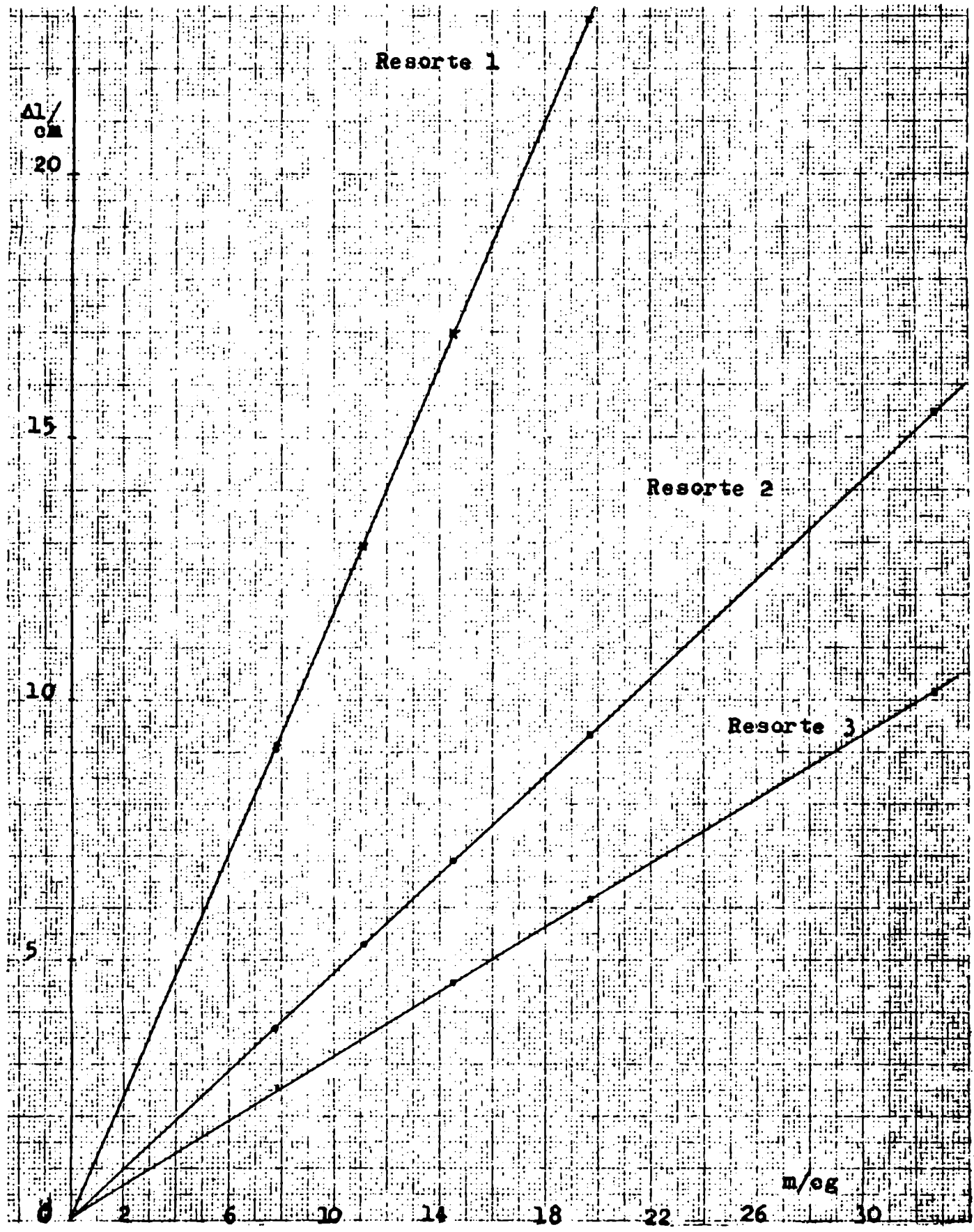
Calibración de las espirales de cuarzo

Se emplean en las balanzas tipo McBain para nuestros estudios de absorción resortes de fibra de cuarzo ($\phi \sim 1\text{mm}$). Estos fueron cedidos gentilmente por Yacimientos Petrolíferos Fiscales y fueron confeccionados por el Ing. Fernando Vila, según técnica propia desarrollada en ese ente estatal. Se caracterizan por tener un mediano coeficiente de temperatura, una gran sensibilidad a los esfuerzos de tracción (estiramiento por una masa colgada de un extremo) y responder a la ley de Hooke. Poseen ganchos en ambos extremos: con el superior se fijan al recipiente se fijan al recipiente y del inferior se cuelga la bolsa con el sorbato en estudio. Para la calibración de las espirales se efectúa en cada extremo (gancho) una marca con pintura indeleble y se han preparado una serie de masas patrones de alambre de acero, cuyas masas se conocen con una exactitud de 0,04 mg. Se coloca la espiral en la balanza y se determinan las cotas de las marcas superior e inferior de la espiral sin carga con un catetómetro (precisión 0,01 mm.). Luego se cargan las distintas masas patrones y se determinan en cada caso nuevamente las cotas de las dos marcas. Las lecturas en el catetómetro se hacen por sextuplicado. La diferencia entre la diferencia de cotas de la espiral sin carga y la diferencia de cotas de la espiral con carga da el estiramiento del resorte y éste es proporcional a la masa de la carga colocada, según la ley de Hooke. En la figura 1_A se ha representado el estiramiento Δl en función de la masa m para los tres resortes empleados y se ve que la ley de Hooke se cumple perfectamente en el rango de carga utilizado.

De la pendiente de las rectas de las figura 1_A se obtiene la constante característica k de cada resorte por cuadrados mínimos. La tabla siguiente da estas constantes a 25°C y además la longitud l_0 sin

Figura 1_A

$\Delta l / \text{cm}$ vs. m / cg



carga de cada resorte.

TABLA I

CONSTANTES DE LAS ESPIRALES DE CUARZO A 25°C

	$k / g \text{ cm}^{-1}$	l_0 / cm
Resorte 1	0,00857 \pm 0,00003	10,851
Resorte 2	0,02110 \pm 0,00005	10,882
Resorte 3	0,03187 \pm 0,00007	10,709

Ensayos a distintas presiones (760 , 350 y 20 torr) demuestran que es lícito despreciar la corrección por empuje del gas contenido en el recipiente, ya que dentro del error, el estiramiento del resorte es el mismo en los tres casos.

APENDICE B

ANALISIS DE LA COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES DE METANOL - AGUA

CROMATOLOGRAFIA GASEOSA

Las mezclas metanol - agua se dosan usualmente por piconometría. Se descarta esta técnica por su poca practicidad y por la cantidad de muestra que se necesita (por lo menos, 5 ml). El índice de refracción tampoco es una magnitud apropiada, pues por un lado, en ensayos previos, se encuentra que presenta un máximo en función de la composición y por otro, los índices de refracción de los dos líquidos puros son muy cercanos (2), lo cual exige una precisión mayor que la que dan los aparatos disponibles en nuestro laboratorio.

Se elige finalmente para el análisis de la composición de los solventes mixtos la cromatografía gaseosa. Para ello se hizo funcionar y se puso a punto un cromatógrafo F. y M. 810. La columna utilizada se preparó con un relleno de Porapak Q, mesh 150 - 200, es de caño de cobre, tiene una longitud de 1,40 m y un diámetro de $\frac{1}{4}$ de pulgada. Como gas portador se usa hidrógeno a un flujo de 30 ml/minuto (medido mediante flujímetro de pompa de jabón) y a una presión de entrada de 40 psig. Condiciones de corrida: Horno 135°C, Inyector 250°C, Detector 70°C y Auxiliar 70°C. El detector es de conductividad térmica y la corriente de puente es de 100 m.A. Los tiempos de retención reducidos (respecto de aire) son los siguientes: agua 1,65 cm ; metanol 3,45 cm, cuando la velocidad de corrida del papel es de 1,30 cm/minuto,

Para la calibración se preparan muestras en frascos de penicilina tarados a la décima de mg, limpios, secos y sellados mecánicamente, introduciendo los solventes en ellos mediante una jeringa. Por diferencia de pesada se conoce la composición en cada caso. La inyección al cromatógrafo se hace con una jeringa Hamilton de 10 μ l graduada al 0,2 μ l. Se inyecta aprox. 1 μ l.

Para el "levantamiento" de los cromatogramas se eligen como variables la fracción en altura y en área de los picos, ya que son más

reproducibles que los cocientes respectivos y además no divergen en los extremos del rango de composición. Esto se ilustra en la tabla I_B. Como se ve del gráfico de la figura 1_B, donde se representan las fracciones en altura, H₁, y en área, A₁, vs la fracción molar de agua (x₁), hay una relación lineal entre H₁ y x₁ para todo 0 ≤ x₁ ≤ 0,7 y entre A₁ y x₁ entre 0,8 ≤ x₁ ≤ 1,0. Se calculan por cuadrados mínimos los parámetros de estas rectas. Para los casos 0,7 ≤ x₁ ≤ 0,8 se interpola en el gráfico.

$$\forall \quad \left. \begin{array}{l} 0 \leq x_1 \leq 0,7 \\ 0 \leq H_1 \leq 0,58 \end{array} \right\} \quad \text{vale} \quad H_1 = k^1 x_1$$

$$k^1 = 0,902$$

$$\forall \quad \left. \begin{array}{l} 0,8 \leq x_1 \leq 1 \\ 0,74 \leq A_1 \leq 1 \end{array} \right\} \quad \text{vale} \quad A_1 = k x_1 + 1-k$$

$$k = 1,429$$

TABLA I_B

CALIBRACION CROMATOGRAFICA

i = 1, agua i = 2, metanol

a₁ = área del pico del componente i, en cuentas del integrador

h₁ = altura del pico del componente i, cm

A₁ = a₁ / a_s + a₂ = fracción en área

H₁ = h₁ / h₁ + h₂ = fracción en altura

1	2	3	4	5	6	7	8	9
x_1	h_1/cm	h_2/cm	h_1/h_2	H_1	a_1	a_2	a_1/a_2	Λ_1
0,80631	21,12x16	14,40x8	2,933	0,746	1778x16	1360x8	2,615	0,7233
	23,22 "	15,82 "	2,936	0,746	1954 "	1516 "	2,578	0,7205
	18,78 "	12,60 "	2,981	0,749	1545 "	1167 "	2,649	0,7259
0,41723	17,42x 8	14,70x	0,592	0,372	1304x 8	1561x	0,418	0,2946
	18,26 "	14,62 "	0,624	0,384	1360 "	1625 "	0,418	0,2950
	15,64 "	13,12 "	0,592	0,372	-	-	-	-
	17,80 "	14,52 "	0,613	0,380	1335 "	1495 "	0,446	0,3087
0,19043	12,40x 4	16,58x	0,187	0,157	955x 4	1810x	0,132	0,1165
	11,76 "	15,20 "	0,193	0,162	920 "	1774 "	0,130	0,1148
	13,84 "	16,74 "	0,207	0,171	1030 "	1837 "	0,140	0,1229
0,96872	11,35x32	8,78x2	20683	0,954	1025x32	730x2	28708	0,9573
	21,16x16	15,32x1	22099	0,957	1824x16	1270x1	22705	0,9580
	12,68x32	9,78x2	20744	0,954	1180x32	815x2	11945	0,9591
	13,12x32	20,78x1	20204	0,953	1240x32	1720x1	23070	0,9582
0,64391	15,80x16	22,44x8	1,408	0,5847	1270x16	2170x8	1,170	0,5393
	15,96 "	23,32 "	1,430	0,5884	1210 "	2145 "	1,142	0,5301
	15,86 "	22,38 "	1,417	0,5863	1204 "	2138 "	1,126	0,5297
0,50013	20,18x 8	12,30x16	0,820	0,451	1504x 8	1250x	0,601	0,3756
	19,08 "	11,68 "	0,816	0,450	1415 "	1185 "	0,597	0,3738
	21,38 "	12,50 "	0,855	0,461	1532 "	1268 "	0,604	0,3766
0,40322	15,50x 8	14,42x16	0,537	0,350	978x 8	1248x16	0,395	0,2834
	17,10 "	15,05 "	0,568	0,362	1035 "	1284 "	0,403	0,2873
	17,20 "	14,88 "	0,578	0,366	1045 "	1275 "	0,410	0,2907
	17,32 "	14,90 "	0,581	0,368	1032 "	1268 "	0,407	0,2892

- 4 -

CROMATOGRAFIA

Curva de calibración

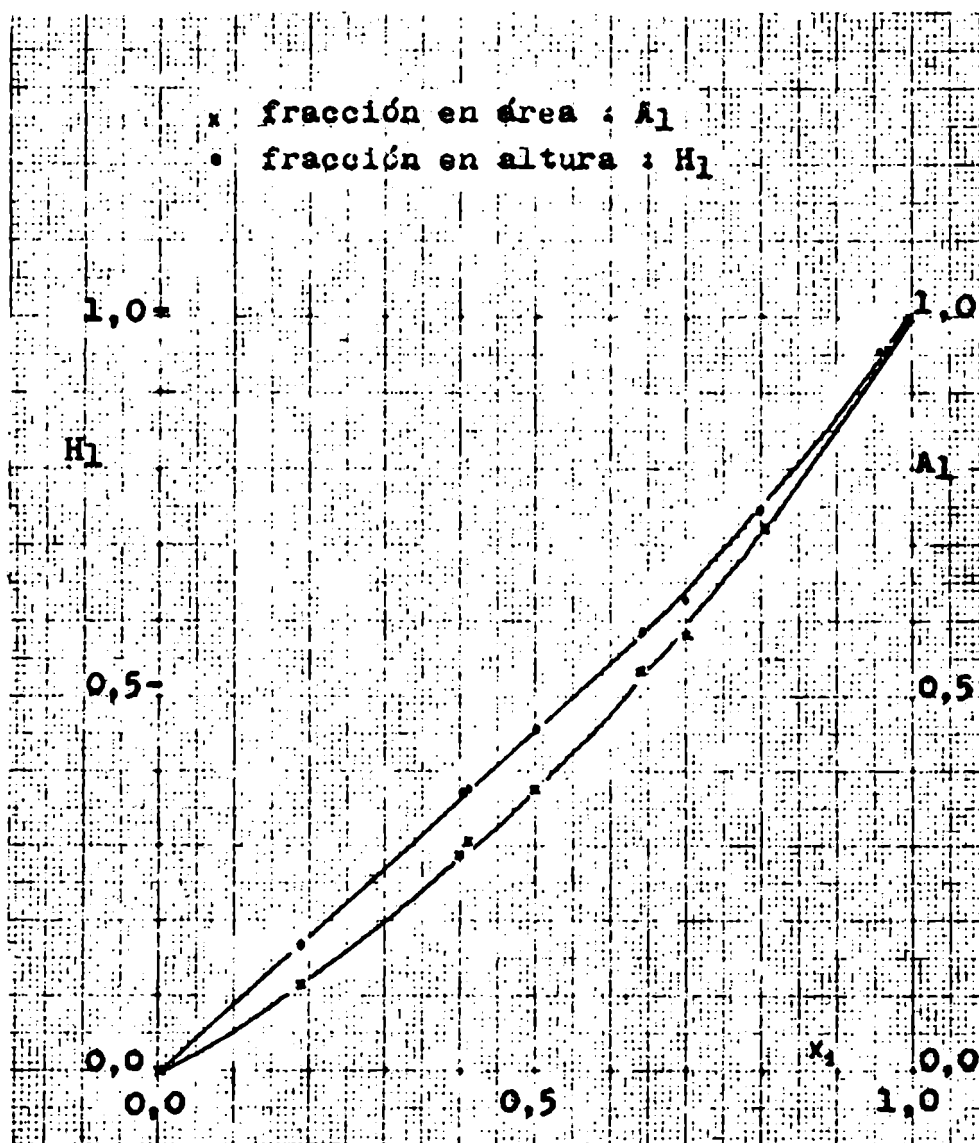


Figura 1_B

1	2	3	4	5	6	7	8	9
x_1	h_1/cm	h_2/cm	h_1/h_2	H_1	a_1	a_2	a_1/a_2	A_1
	17,96x16	21,52x8	1,669	0,625	1206x16	1862x8	1,291	0,5635
	17,78 "	20,70 "	1,718	0,632	1180 "	1645 "	1,435	0,5893
	16,80 "	19,45 "	1,728	0,633	1115 "	1475 "	1,512	0,6018
0,70040	18,14 "	21,28 "	1,705	0,630	1197 "	1787 "	1,340	0,5726

Al introducirse una muestra de composición conocida en el aparato y medir las alturas y/o las áreas de pico obtenidas para con ellas calcular o interpolar, según corresponda, la composición por este método y poder tener idea del orden de error que se comete, se observa una desviación de $\pm 0,002$ en la fracción molar, siendo en algunos casos el error todavía menor.

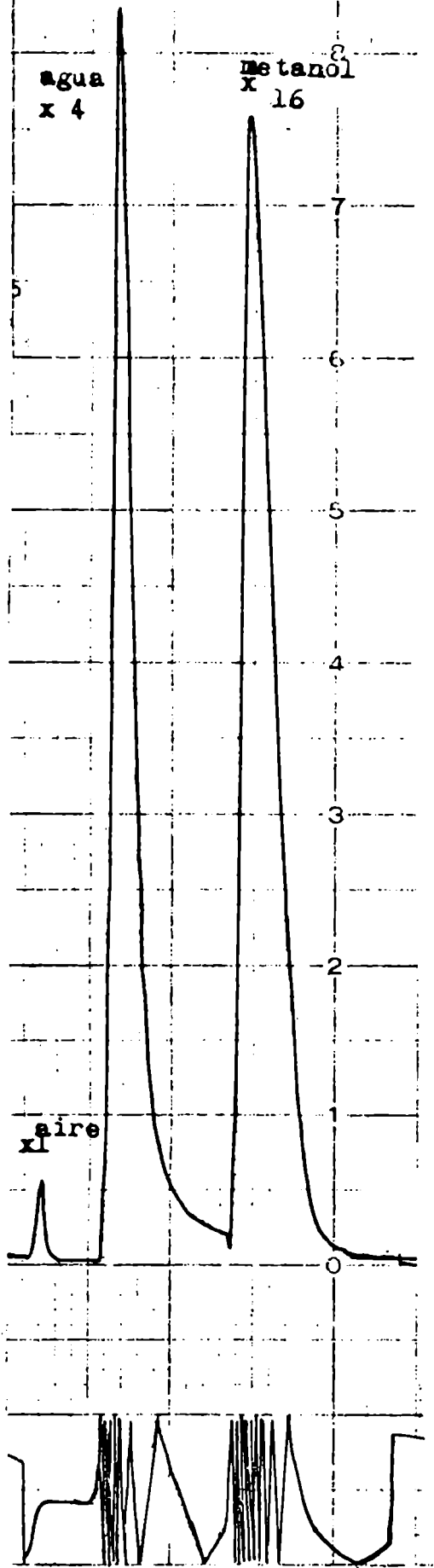
Si bien la separación de los picos de agua y metanol en muestras condiciones de corrida no es completa, debido a la "cola" del agua, el análisis es reproducible y los resultados cuantitativos son adecuados a muestras necesidades. Ver figura 2_B, donde se reproducen cromatogramas obtenidos.

Se construyó, preparó y probó una inyección gaseosa, ver figura 10. Se obtiene con ella una inyección bastante buena, aunque deben alterarse las condiciones de corrida, menor temperatura de horno, 110°C, y por precaución menor caudal, 16 ml/min. de gas portador. La separación de picos es razonable, aunque más pobre y los tiempos de retención aumentan en un factor de 4 - 10.

Cuando se toma muestra del sistema ternario, análisis de la composición en la resina, como la cantidad de solvente mixto que se obtiene es muy reducida ($\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{5}$ ml) se opta por agregarle 1 - 1,5 ml de dioxano, p.a., (tiempo de retención infinito a 135°C) que disuelve a ambos sorbatos. En ensayos previos, se comprobó que, diluyendo con dioxano en esa relación una muestra de composición conocida y luego recalculando esta por el método ya descrito, el agregado no afectaba el valor de la composición obtenido dentro

Atenuación:

-6-
B



CROMATOGRAMAS

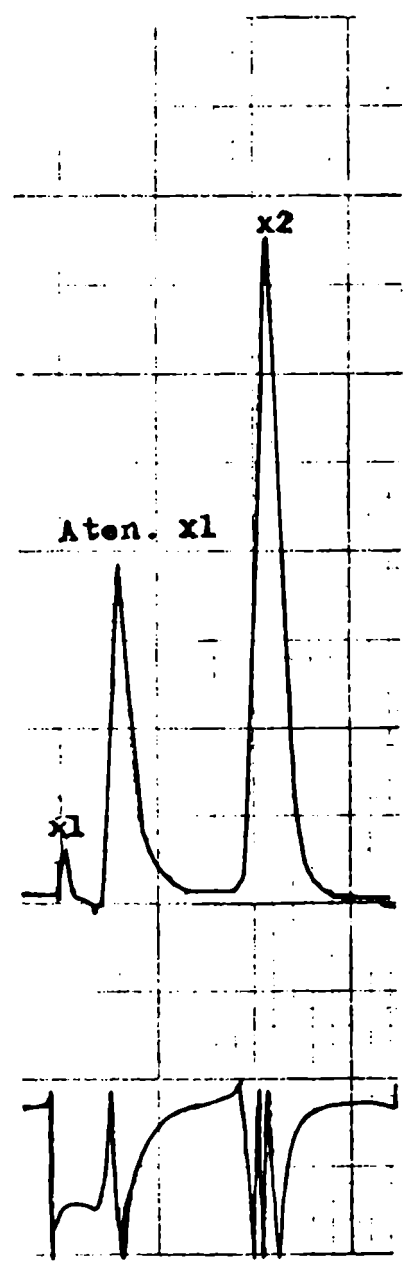


Figura 2
B

del orden de error del método. El dioxano retenido en la columna se eluye elevando la temperatura del horno a 220°C (tiempo de retención reducido : 12 minutos).

EJEMPLO DE CALCULO DE UNA CONCENTRACION

Tomemos por ejemplo el análisis de los vapores de una solución glicerina - agua - metanol, l Tabla XII. Con h_1 y h_2 se calcula H_1 mediante $H_1 = h_1 / (h_1 + h_2)$. Con el valor medio de este se determina si se calcula o no el área o si se interpola.

h_1 /cm	h_2 /cm	
12,07 x 8	17,48 x 16	$\bar{H}_1 = 0,260$
12,52 "	18,07 "	
14,60 "	20,30 "	$\bar{H}_1 = 0,260$
12,53 "	17,93 "	
13,25 "	18,62 "	

Como este valor es < 0,580, se calcula :

$$\bar{x}_1 \text{ de } H_1 = 0,902 \quad \bar{x}_1 = \bar{H}_1 / 0,902$$

En este caso : $\bar{x}_1 = 0,288$

TABLA XII

DATOS DE LOS ANALISIS CROMATOGRAFICOS.

Sistema metanol-agua-glicerina

fase gaseosa	h1/cm	h2/cm	H ₁	\bar{x}_1
1	12,07 x 8	17,48 x 16	0,257	0,288
	12,52 "	18,07 "	0,257	
	14,60 "	20,30 "	0,264	
	12,53 "	17,93 "	0,260	
	13,25 "	18,62 "	0,264	
1'	17,10 "	20,88 "	0,290	0,317
	16,28 "	19,90 "	0,279	
	12,90 "	16,68 "	0,279	
	14,95 "	18,80 "	0,284	
1''	14,40 "	19,10 "	0,274	0,277
	16,28 "	19,90 "	0,276	
	14,89 "	19,50 "	0,276	
	15,75 "	20,20 "	0,280	
2	13,65 "	18,02 "	0,275	0,303
	12,55 "	16,88 "	0,271	
	13,50 "	17,67 "	0,276	
	12,55 "	16,70 "	0,273	
2'	9,92 "	14,22 "	0,259	0,298
	13,73 "	17,88 "	0,277	
	9,98 "	14,16 "	0,261	
	13,68 "	17,78 "	0,279	
2''	13,98 "	18,0 "	0,280	0,308
	13,42 "	17,78 "	0,274	
	14,94 "	19,10 "	0,281	

fase gaseosa	h_1/cm	h_2/cm	H_1	\bar{x}_1
3	15,15 x 4	18,70 x 16	0,168	0,186
	14,36 "	18,05 "	0,166	
	15,1 "	18,73 "	0,168	
	15,68 "	19,18 "	0,170	
3'	15,68 "	18,90 "	0,172	0,191
	16,67 "	19,80 "	0,174	
	15,83 "	19,10 "	0,172	
3''	16,85 "	19,12 "	0,180	0,198
	16,47 "	19,0 "	0,178	
	16,55 "	19,22 "	0,177	
4	10,48 "	15,85 "	0,142	0,155
	11,30 "	16,40 "	0,147	
	9,25 "	14,56 "	0,137	
	8,42 "	13,76 "	0,133	
4'	10,70 "	16,52 "	0,139	0,155
	2,52 x 16	15,5 "	0,140	
	11,75 x 4	17,40 "	0,144	
	9,02 "	14,22 "	0,137	
4''	11,65 "	17,43 "	0,136	0,155
	11,88 "	17,50 "	0,141	
	10,40 "	16,0 "	0,140	
5	11,1 x 2	17,60 "	0,073	0,082
	10,35 "	16,85 "	0,071	
	11,80 "	18,18 "	0,075	
	12,40 "	18,70 "	0,076	
5'	11,34 "	17,90 "	0,073	0,083
	11,0 "	17,30 "	0,074	
	12,4 "	18,80 "	0,076	
	12,4 "	18,72 "	0,076	

fase gaseosa	h_1/cm	h_2/cm	H_1	\bar{x}_1
6	15,75 x 2	22,66 x 16	0,080	0,090
	14,42 "	20,73 "	0,080	
	15,40 "	21,55 "	0,082	
6'	16,18 "	22,65 "	0,082	0,091
	15,38 ""	21,70 "	0,081	
	15,47 "	21,73 "	0,082	
6''	15,40 "	21,51 "	0,082	0,091
	11,68 "	16,46 "	0,082	
	15,05 "	20,85 "	0,083	
7	15,91 x 8	14,9 x 16	0,348	0,391
	16,95 "	15,37 "	0,355	
	16,43 "	14,90 "	0,355	
7'	15,52 "	13,16 "	0,372	0,420
	18,82 "	15,15 "	0,383	
	19,02 "	15,30 "	0,383	
8	20,00 x 4	17,70 "	0,220	
	19,75 "	17,70 "	0,218	
8'	19,60 "	19,60 "	0,200	0,226
	21,8 "	20,7 "	0,208	
	20,4 "	19,7 "	0,206	
	20,1 "	19,6 "	0,204	

Sistema metanol-agua-resina

fase resina	h_1/cm	h_2/cm	H_1	\bar{x}_1
S 1	16,45 x 4	13,08 x 4	0,557	0,623
	12,26 "	9,82 "	0,555	
	15,42 "	11,86 "	0,565	
	16,36 "	12,38 "	0,569	
S 1'	11,52 "	17,80 "	0,564	0,628
	13,68 "	10,42 "	0,568	
	12,90 "	9,84 "	0,567	
	12,94 "	9,80 "	0,569	
S 2	15,80 "	9,18 x 8	0,464	0,519
	14,46 "	17,08 x 4	0,458	
	15,38 "	17,66 "	0,466	
	16,02 "	18,20 "	0,468	
	15,68 "	17,78 "	0,469	
	19,02 "	20,96 "	0,477	
S 3	17,02 x 8	19,08 x 8	0,472	0,527
	19,17 "	21,22 "	0,475	
	18,18 "	19,87 "	0,478	
	19,93 "	21,62 "	0,480	
S 4	16,58 x 1	20,02 x 2	0,293	0,350
	13,15 x 2	14,67 x 4	0,309	
	14,17 "	15,25 "	0,317	
	13,90 "	14,86 "	0,319	
	15,65 "	15,90 "	0,330	
S 5	17,75 x 2	14,48 x 8	0,235	0,268
	16,90 "	13,60 "	0,237	
	18,50 "	14,48 "	0,242	
	21,30 "	16,0 "	0,249	
S 6	20,28 x 1	19,78 x 4	0,204	0,226
	17,40 "	17,28 "	0,201	
	16,90 "	16,52 "	0,204	

fase resina	h_1/cm	h_2/cm	H_1	\bar{x}_1
S I	16,2 x 8	18,3 x 2	0,780	0,868
	16,4 "	18,5 "	0,780	
	16,5 "	18,0 "	0,786	
S II	10,46 "	21,4 "	0,662	0,727
	9,55 "	21,5 "	0,651	
	11,6 "	11,78 "	0,663	
S	12,09 x 8	18,4 x 4	0,568	0,632
	11,5 "	17,3 "	0,570	
	12,4 "	18,58 "	0,572	
	12,08 "	18,05 "	0,572	
S III	9,4 "	12,35 x 2	0,753	0,840
	8,85 "	11,15 "	0,760	
	20,45 x 4	12,65 "	0,764	

APENDICE CCORRECCION POR LA NO IDEALIDAD DE LOS VAPORES

La noidealidad de los vapores del sorbato cambia su comportamiento termodinámico y puede afectar su isoterma de absorción. Termodinámicamente la desviación de la idealidad se expresa mediante el coeficiente de fugacidad γ , que está dado por la fórmula siguiente (64)

$$\ln \gamma = (1/RT) \int (\bar{V} - RT/P).dP$$

donde \bar{V} es el volumen molar del vapor, P su presión, T la temperatura termodinámica y R la constante de los gases. Conocido \bar{V} como $\bar{V}(P)$, se puede calcular para cualquier valor de P. A bajas presiones los vapores ^{responden} en general bien a la sig. expresión del virial: $P\bar{V} = RT + B.P$, siendo B el 2do. coeficiente del virial, que es sólo función de T. Introduciendo esta relación en la fórmula de más arriba nos queda:

$$\ln \gamma = B P/RT$$

En primera instancia el valor de B está determinado por la interacción de a pares de las moléculas de vapor.

Una primera corrección termodinámica puede efectuarse entonces si se conoce B. A parte de la determinación experimental, existen diversos modelos para su cálculo, ya sea teóricos en base a las características moleculares (15), ya semiempíricos (3)(4).

El 2do. coeficiente del virial del vapor de agua a 25°C es conocido. Por un lado lo determinaron experimentalmente Scatchard y Wilson (8) a 25°C y por otro Smith y Keyes (9) dan también su dependencia con la temperatura. El valor de B según ambas fuentes coincide bien:

$$B_{H_2O} : - 1.257 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (9) , } - 1.260 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (8).}$$

En cambio no hemos encontrado en la literatura valores de B a 25°C para el vapor de metanol y es necesario estimar su valor. Para ello hemos utilizado dos caminos descartando un tercero. Por un lado se utilizan las fórmulas semiempíricas por Smith y Keyes (9) y por Renon (4) y por otro hemos extrapolado desde valores de B conocidos a temperaturas mayores (14)(16)(17). Se ha descartado en cambio el método teórico mediante el potencial de Stockmayer (3,15), pues no es apropiado para metanol y conduce a resultados erróneos (16). En la figura 1_C, se muestra la extrapolación a partir de datos de tres fuentes distintas. Esto da como resultado : $B_{MeOH} : -1,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ (16), } -1,6 \text{ l mol}^{-1} \text{ (17), } -1,91 \text{ l mol}^{-1} \text{ (14)}$. Por su parte el cálculo mediante la fórmula de Smith y Keyes (9) da $-1,7 \text{ l mol}^{-1}$ y mediante la fórmula de Renon (4) se obtiene $-1,9 \text{ l mol}^{-1}$. En estos casos se han utilizado los datos de metanol tabulados en la tabla de constantes de los solventes puros. Considerando estos resultados hemos tomado como una buena estimación del valor de B_{MeOH} a 25°C el siguiente : $-1,8 \text{ l mol}^{-1}$.

Ahora bien, en nuestro trabajo no interesa directamente la fugacidad o el coeficiente de fugacidad del vapor, sino su actividad a, es decir, el cociente entre la fugacidad a la presión dada y la fugacidad a la presión de saturación a la temperatura de trabajo. Esto significa que para obtener a se debe multiplicar la presión de vapor relativa p/p^* por el cociente ψ/ψ^* , dado por los coeficientes de fugacidad en los estados dados. Recordando la fórmula dada más arriba, este cociente vale

$$\psi/\psi^* : \exp B \cdot (p-p^*) / RT$$

La corrección será tanto más importante cuanto mayor sea la presión de vapor de saturación. Se puede concluir por lo tanto que la corrección es innecesaria para el vapor de agua ($p^* : 23,77 \text{ torr.}$), pero es necesaria para el caso del metanol ($p^* : 126,02 \text{ torr.}$) (4), (5).

2do. Coeficiente de Virial del metanol

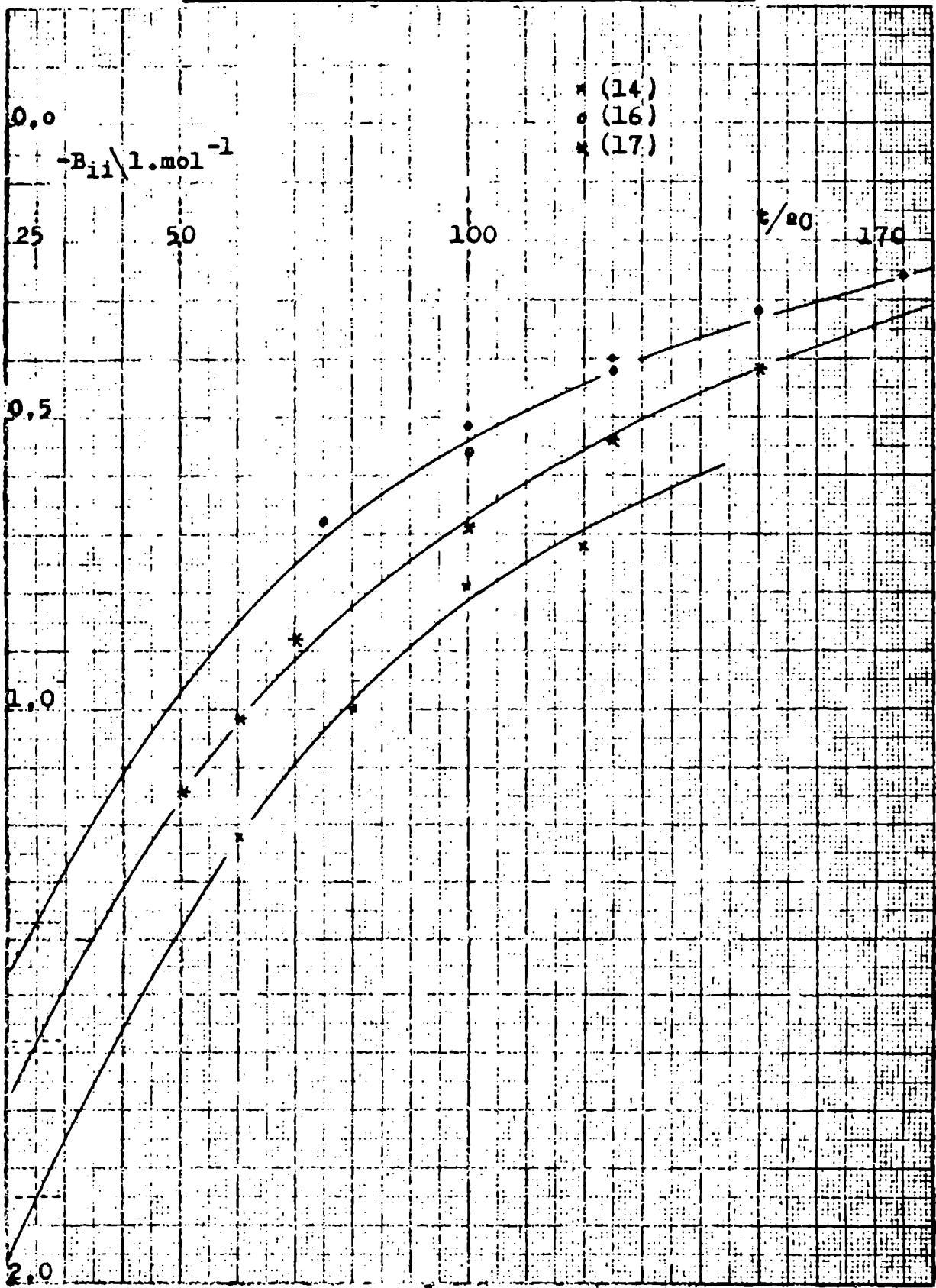


Figura 1_C

Para agua ya Gal (7) demuestra que la corrección no es necesaria a las presiones de trabajo. Para el metanol en cambio la corrección es del mismo orden que el error experimental y debe ser tomada en cuenta. En la tabla III se da el valor corregido de la presión relativa de vapor de metanol utilizada en estos estudios de sorción.

Para ejemplificar el orden de magnitud de la corrección se dan a continuación algunos valores:

Sistema Amberlite 200, N_a⁺, - metanol . Tabla III

W	p/p°	γ/p°	a
2' B	0,0189	1,012	0,0191
8' B	0,5590	1,0054	0,5620
12' B	0,9676	1,0004	0,9680

APENDICE D

EFFECTO DE EVAPORACION DE SOLVENTE EN LA CALIBRACION

DEL PICNOMETRO

t = tiempo en minutos de retirado del baño termostático.

P = peso en g del picnómetro lleno.

t / '	P / g	t / '	P / g
8	37,818715	5	37,820000
9	37,818520	6	37,819925
10	37,818375	7	37,819800
11	37,818220	8	37,819690
12	37,818085	9	37,819545
13	37,817970	10	37,819420
14	37,817865	11	37,819290
15	37,817740	12	37,819160
16	37,817640	13	37,819045
17	37,817525	14	37,819065
18	37,817385	15	37,818870
19	37,817265	16	37,818760
Peso extrapolado : (t = 0)		Peso extrapolado (t = 0)	
37,819865		37,819905	

APENDICE E

TIEMPOS DE LLEGADA AL EQUILIBRIO PARA LOS SISTEMAS MEDIDOS

En este apéndice se dan, para todos los sistemas medidos, los tiempos de observación y las medidas de la longitud elongada (longitud entre marcas de referencia para el resorte estirado menos la longitud entre marcas de éste sin carga), Δl , o bien la masa sorbida por gramo de resina seca, m' .

En el caso de los sistemas binarios, Amberlite 200 agua, Amberlite 200-metanol, Amberlite IR-120 agua, Amberlite IR-120 metanol (todas en forma sódica) y Amberlite IR-120 metanol en forma hidrógeno, se da también la presión medida a cada tiempo de observación.

La discusión pertinente se encuentra incluida en el texto, pudiéndose decir en resumen, que los sistemas Amb.200 - agua, Amb IR-120 agua y Amb.200 metanol, se equilibran en 3-6 horas siendo este tiempo del orden de los mayores para la desorción. Lo mismo ocurre para la resina Amb. IR-120 -metanol en forma hidrógeno.

En cambio para la resina Amb. IR-120-metanol en forma sódica, los tiempos de equilibración oscilan entre ocho-veinte y un días.

ACLARACION AL ORDENAMIENTO UTILIZADO EN LAS TABLAS I', II', III', IV'

COLUMNA 1: N°: idem TABLA I, II, III

COLUMNA 2: Δt = lapso de tiempo transcurrido entre medidas, h = en horas, ' = en minutos.

COLUMNA 3: Δl = longitud en cm, entre marcas del resorte estirado

COLUMNA 4: P = presión en torr si el número va solo, en cm de silicón si va acompañado de S.

x = con bomba de vacío funcionando

+ = con bomba de vacío funcionando, difusora y trampa de aire líquido.

□ = idem TABLA I, II, III, IV

ATENCIÓN

Δl es en realidad la misma magnitud que l de las Tablas I, II, III y IV.

T A B L A I'

1	2	3	4
Nº	Δt	$\Delta 1/cm$	P
1 A	20 °	36,466	4,81
"	80 °	36,644	3,12
"	175 °	36,696	2,46
"	90 °	36,688	2,38
" tt=18h	12 h	36,693	2,38
2 A	10 °	36,979	6,00
"	30 °	37,154	5,86
"	60 °	37,167	5,19
"	150 °	37,200	4,89
" tt= 6h	110 °	37,188	5,22
3 A	5 °	37,393	6,66
"	160 °	37,390	6,29
"	361 °	37,382	6,33
	tt=39h		
4 A	5 °	37,477	8,65
"	60 °	37,535	7,98
"	100 °	37,542	7,98
" tt=3h45'	60 °	37,550	7,80
5 A	10 °	37,677	8,66
"	180 °	37,723	8,48
" tt=5h10'	120 °	37,761	8,49
6 A	10 °	38,362	13,62
"	120 °	38,550	12,02
" tt=14h10'	12 h	38,551	11,96

1	2	3	4
№	Δt	$\Delta l/cm$	P
7 A	35 °	38,738	12,80
"	105 °	38,744	12,75
" tt=3h	45 °	38,742	12,72
8 A	40 °	38,890	13,13
"	135 °	38,907	13,05
" tt=4h35'	100 °	38,907	12,96
9 A	15 °	38,964	13,73
"	40 °	38,966	13,43
" tt=2h25'	90 °	38,969	13,45
10 A	12 h	39,388	14,87
11 A	60 °	39,626	15,87
" 2h45'	105 °	39,620	15,93
12 A	65 °	40,006	16,65
" 3h	110 °	40,002	16,65
13 A	70 °	40,428	-
" 3h10'	120 °	40,179	17,41
14 A	18 h	40,963	18,01
15 A	4 h	42,537	21,43
16 A	12 h	41,198	19,33
17 A	60 °	39,868	15,90
"	90 °	39,883	14,78
"	60 °	39,862	15,10
" 4h30'	60 °	39,862	15,18
18 A	90 °	39,137	14,12
"	60 °	39,109	14,20
" 3h40'	80 °	39,103	14,08
19 A	12 h	37,979	9,02 8,95

1	2		3	4
№	Δt		Δl_{cm}	P
20 A	2h20'	240'	37,183	4,61
21 A		100'	38,827	2,53
"	2h40'	60'	38,831	2,63
22 A		120'	37,371	6,50
"	3h	60'	37,371	6,46
23 A		48 h	36,413	2,57
			"	2,55
24 A		60' x	35,775	0,00
"		240' x	35,672	0,00
"		180' x	35,505	0,00
"		120' x	35,450	0,00
"		12 h x	35,446	0,00
"		5 h +	35,390	0,00
"		3 h +	35,357	0,00
"	31h	1 h +	35,361	0,00
25 A		13 h	36,313	4,54
26 A		30 h	35,870	2,835 S
"		"	35,869	2,821 S
27 A		2 h	35,864	2,625 S
"	6 h	4 h	35,846	2,68 S
28 A		3,30 h	35,807	2,17 S
"	6,30 h	3 h	35,797	2,26 S
29 A		11 h	39,328	22,5 S
30 A		3 h	40,454	25,957 S
"	4,30 h	1,30 h	40,467	25,72 S
		- h	40,461	25,78
31 A		4 h	38,913	19,03 S

1	2	3	4
Nº	Δ t	Δ l/cm	P
32 A	13,30 h	38,053	15,61 S
"		38,057	15,62 S
"		38,058	
33 A	2,30 h	36,665	6,052 S
" 6 h	3,30 h	36,660	6,13 S
34 A	14 h	36,329	4,10 S
" 14 h	"	36,327	4,08 S
35 A	8 h	35,907	1,926 S
"	18 h	35,913	1,979 S
" 26 h	"	35,912	1,999 S
36 A	5 h	35,805	1,58 S
" 21 h	16 h	35,808	1,65 S
37 A	48 h	35,676	1,27 S
38 A	31 h	35,569	0,908 S
" 31 h	31 h	35,568	0,899 S
39 A	13 h x	35,260	0,00
"	1 h +	35,239	0,00
"	6 h +	35,137	0,00
"	18 h +	35,157	0,00
"	6 h +	35,060	0,00

Punto de agua pura : Método 1 (Equilibrado resorte 3 con H2Oabajo)

1 E	2 h 40'	+	18,150	0,00
"	6 h	+	18,168	0,00
"	2 h	+	18,081	0,00
"	4 h	+	18,090	0,00
"	38 h	+	18,071	0,00
"	2 h	+	18,078	0,00
"	2,30 h	*	18,069	0,00

1	2	3	4
Nº	Δt	Δl_{om}	P
2, E	15 h	20,154	23,77
"	2 h	20,685	"
"	3 h	19,895	"
"	13 h	21,555 □	"
"	3 h	21,608 □	"
3 E	Secado		
4 E	15 h	20,846	23,77
"	8 h	20,833	"
"	17 h	21,429	"
"	6 h	20,866	"
"	17 h	21,437	"
"	48 h	22,086 □	"
"	31 h	22,593 □	"
5 E	Secado		
6 E	8 h	20,647	23,77
"	12 h	20,944	"
"	11 h	21,034	"
"	13 h	21,097 □	"
"	7 h	21,526 □	"
"	7 h	22,526 □	"
7 E	Secado		
8 E	5 h	19,859	23,77
"	3 h	20,368	"
"	2 h	20,300	"
"	10 h	21,056	"
"	1 h	21,174	"
"	30'	21,239	"
"	40 h	21,227	"
"	100 h	21,264	"
"	1 h 30'	21,233 □	"
"	12 h	21,134 □	"

1	2	3	4
Nº	Δt	$\Delta l/cm$	P
<u>Método 2 H₂O pura</u>			
k ₂ = 0,02110 g/cm l ₀ ² = 10,518 5 m ₁ = 0,084065 g			
1 F	13,30 h	29,358	19,60
"	-	29,367	19,60
2 F	3 h	30,007	21,19
"	-	30,005	21,16
3 F	2,30 h	30,414	21,34
"	-	30,412	21,37
4 F	2,30 h	31,008	22,74
"	-	31,004	22,55
5 F	2,30 h	31,356	22,79
"	-	31,354	23,01
6 F	2,30 h	31,871	23,55
"	-	31,868	23,61
7 F	Secado		
8 F	15 h	30,901	21,84
"	-	30,886	21,90
9 F	12 h	31,529	22,76
"	-	31,539	22,61
10 F	4,30 h	32,262	23,49
"	-	32,258	23,51
11 F	16 h	32,611	23,66
"	" h	32,609	23,61
12 F	34 h x	25,083	0,00
"	2 h +	25,030	0,00
"	2 h #	24,996	0,00
"	5 h +	24,952	0,00
"	5 h +	24,965	0,00
"	12 h x	24,977	0,00

1	2	3	4
№	Δt	Δl_{om}	P
12 F	6 h +	24,949	0,00
"	3 h +	24,908	0,00
"	- +	24,920	0,00
"	4 h +	24,915	0,00
"	-	24,920	0,00

T A B L A II'

1	2	3	4
Nº	Δt	$\Delta l / \text{cm}$	P
1 B	40 °	18,378	8,03
"	80 °	18,390	8,25
"	90 °	18,377	8,26
"	120 °	18,368	8,13
" 17h30'	12 h	18,372	8,13
2 B	10 °	18,532	13,55
"	10 °	18,563	12,00
"	40 °	18,599	11,99
"	150 °	18,590	11,32
" 6h	100 °	18,592	11,39
3 B	5 °	18,620	12,11
"	130 °	18,642	12,37
"	5 °	18,650	12,28
" 38h25'	36 h	18,647	12,07
4 B	10 °	18,706	14,34
"	60 °	18,708	14,03
"	110 °	18,711	14,08
" 4h	60 °	18,709	13,96
5 B	15 °	18,817	14,92
"	180 °	18,829	14,90
" 5h15'	120 °	18,821	14,86
6 B	10 °	18,840	15,86
"	120 °	18,848	15,42
" 14h10'	12 h	18,840	15,44
7 B	20 °	18,879	16,94
"	105 °	18,902	-
" 2h50'	45 °	18,910	16,68
8 B	50 °	19,152	18,51
" 3h 5'	135 °	19,153	18,55

1	2	3	4
№	Δt	$\Delta l/cm$	P
9 B	10 °	19,243	21,73
"	100 °	19,295	19,63
"	50 °	19,310	19,78
" 4h	80 °	19,310	19,88
10 B	12 h	19,179	18,81
11 B	60 °	19,383	20,27
" 2h50'	110 °	19,388	20,36
12 B	60 °	19,563	20,60
" 2h45'	105 °	19,565	20,56
13 B	60 °	19,229	18,68
"	120 °	19,158	18,70
" 21h	18 h	19,077	18,61
14 B	4 h	18,663	15,16
" 16h	12 h	18,693	15,29
15 B	60 °	18,460	8,37
"	95 °	18,455	8,59
"	60 °	18,464	-
" 4h35'	60 °	18,472	8,52
16 B	90 °	18,339	5,12
"	65 °	18,335	5,24
" 3h55'	80 °	18,336	5,26
17 B	12 h	18,178	3,26
18 B	120 °	18,118	1,11
" 4h	120 °	18,118	1,10
19 B	125 °	18,287	4,95
" 3h25'	60 °	18,282	4,98
20 B	120 °	18,457	9,87
3h	60 °	18,458	9,92

1	2	3	4
№	Δt	Δl_{cm}	P
21 B	48 h	18,097	0,59
22 B	60 ' x	17,850	0,00
"	240 ' +	17,819	0,00
"	180 ' +	17,808	0,00
"	120 ' +	17,800	0,00
"	12 h x	17,802	0,00
"	5 h +	17,805	0,00
"	3 h +	17,788	0,00
"	1 h +	17,788	0,00
23 B	13 h	18,105	2,13
24 B	30 h	17,731	1,876 S
"	30 h	17,723	1,873
25 B	2 h	17,772	2,824 S
"	4 h	17,755	2,785 S
" 6h	4 h	17,767	2,767 S
26 B	3 h	17,754	2,553 S
"	3 h	17,748	2,740 S
" 6h	3 h	17,753	2,689 S
27 B	12 h	18,006	9,020 S
"	12 h	18,012	9,002 S
28 B	3 h	17,746	1,416 S
"	1 h 30'	17,753	1,390 S
" 8h30'	4 h	17,740	1,390 S
29 B	13 h	17,780	2,387 S
"	2 h	17,798	2,435 S
"	2 h	17,778	2,419 S
"	3 h 30'	17,779	2,406 S
" 18h30'	-	17,779	2,425 S

1	2	3	4
№	Δt	Δl_{cm}	P
30 B	14 h	17,841	3,861 S
"	14 h	17,849	3,847 S
31 B	9 h	17,693	1,475 S
"	15 h	17,740	1,524 S
"	-	17,737	1,544 S
"	16 h	17,737	1,554 S
" 47h	16 h	17,739	1,577 S
		-	1,576 S
32 B	48 h	17,695	0,940 S
"	-	17,689	0,940 S
33 B	31 h	17,643	0,242 S
"	-	17,652	0,222 S
"	-	17,640	-
34 B	- x	17,552	0,00
"	6 h +	17,583	0,00
"	18 h x	17,507	0,00
"	6 h x	17,514	0,00
"	5 h +	17,522	0,00
"	12 h x	17,528	0,00
"	5 h +	17,595	0,00
"	36 h x	17,588	0,00
"	3 h +	17,562	0,00
"	14 h x	17,530	0,00
"	12 h x	17,573	0,00
"	11 h +	17,514	0,00
"	13 h x	17,511	0,00
"	7 h +	17,514	0,00
"	4 h +	17,496	0,00
"	- +	17,478	0,00

1	2	3	4
№	Δ t	Δ 1/cm	P
35 B	18 h	18,700	18,59
"	-	18,713	18,53
"	-	18,697	18,66
36 B	5 h 30'	18,834	20,48
"	-	18,834	20,43
37 B	3 h 45'	19,035	21,46
"	-	19,030	21,59
38 B	2 h	19,103	21,87
"	-	19,098	22,24
"	12 h	19,073	22,19
" 14 h	-	19,070	22,15
"	-	19,079	22,15
39 B	4 h	19,368	23,05
"	4 h	19,377	22,98
40 B	3 h 30'	19,543	23,32
"	3 h 30'	19,551	23,40
41 B	2 h 30'	19,742	23,58
"	-	19,757	23,60
"	-	19,753	-
"	2 h 30'	20,046	23,60
" 5 h	-	20,053	23,55
42 B	2 h +	-	-
43 B	3 h	20,013	22,60
"	-	20,006	22,70
44 B	3 h	20,123	23,56
"	-	20,124	23,50
45 B	14 h	21,030 <input type="checkbox"/>	23,61

T A B L A III'

1	2	3	4
№	Δt	$\Delta l/cm$	P
1' B	24 h x	-	0,00
"	13 h x	17,552	0,00
"	6 h +	17,507	0,00
"	18 h x	17,524	0,00
"	14 h +	17,530	0,00
"	11 h +	17,511	0,00
86 h	7 h +	17,514	0,000
2' B	15 h	17,687	3,456 S
"	7 h	17,695	3,429 S
"	17 h	17,689	3,378 S
" 39 h	-	17,692	3,360 S
3' B	2 h	17,721	5,017 S
"	2 h	17,707	4,922 S
"	2 h 30'	17,705	5,053 S
" - 6h30'	-	17,719	5,000 S
4' B	37 h	17,754	9,420 S
"	-	17,757	9,372 S
5' B	3 h	17,810	23,681 S
"	6 h	17,808	23,392 S
" 9 h	-	17,810	23,425 S
6' B	6 h	17,891	31,96
"	-	17,897	32,14
"	-	-	31,99
7' B	11 h	18,071	49,28
"	-	18,061	49,28
8' B	2 h 30'	18,158	71,29
"	2 h	18,176	70,69
"	-	18,169	-
" 6h30'	2 h	18,170	70,44

1	2	3	4	
№	Δ t	Δ l/cm	P	
9' B	1 h 30'	18,276	89,45	
"	2 h	18,296	89,89	
"	2 h	18,288	90,45	
"	-	18,288	90,20	
" 5h30'	-	18,280	90,29	
10' B	10 h 30'	18,453	100,95	
"	-	18,452	100,88	
11' B	7 h	18,661	108,98	
"	-	18,654	109,16	
12' B	5 h	19,045	121,81	
"	-	19,049	122,07	
"	-	19,052	-	
13' B	13 h	18,360	86,99	
"	-	18,355	87,90	
14' B	4 h	18,256	62,75	
"	1 h	18,273	63,07	
" 7 h	2 h	18,253	62,61	
15' B	4 h	18,145	38,18	
"	-	18,148	38,16	
"	13 h	18,120	38,14	
"	10 h	18,074	39,31	
"	-	18,078	39,22	
"	6 h	18,103	38,70	
" 33 h	-	18,100	38,92	
16' B	41 h	17,994	20,946	S
"	-	17,989	20,999	S
17' B	3 h 30'	17,920	-	
"	7 h 30'	17,924	-	
"	16 h	17,927	10,042	S
" 27 h	-	17,923	10,025	S

1	2	3	4
Nº	$\Delta \frac{1}{\text{cm}}$	$\Delta \frac{1}{\text{cm}}$	P
18' B	24 h x	17,538	0,0
"	8 h +	17,525	0,0
"	3 h +	17,525	0,0
19' B	2 h 30'	17,770	7,267 S
"	4 h	17,787	7,071 S
"	-	17,791	7,065 S
" 6h30'	-	17,794	-
20' B	13 h	17,829	11,076 S
"	-	17,832	11,064 S
21' B	4 h 30'	17,879	21,425 S
"	-	17,886	21,439 S
"	-	17,883	-
22' B	3 h	17,924	22,65
"	4 h 30'	17,951	22,30
"	-	17,952	22,57
23' B	11 h	17,989	29,55
"	-	18,001	29,32
24' B	3 h	18,033	37,86
"	2 h 30'	18,037	37,69
" 5h30'	-	18,034	37,64
25' B	5 h	18,100	48,31
"	-	18,100	48,52
26' B	12 h	18,119	54,99
"	-	18,116	54,80
27' B	3 h	18,173	63,71
"	2 h	18,175	64,11
" 5 h	-	18,170	63,85
28' h	41 h	18,233	73,72
"	-	18,235	74,00

№	2	3	4
№	Δt	Δl_{cm}	P
29' B	10 h	18,286	84,96
"	-	18,287	84,86
30' B	12 h 30'	18,310	92,45
"	-	18,320	92,26
"	-	-	92,43
31' B	2 h	18,410	104,95
"	2 h	18,396	-
"	1 h	18,400	104,93
"	1 h	18,423	104,77
" 6 h	-	18,418	-
32' B	41 h	18,550	110,65
"	-	18,552	110,71
"	-	18,550	-
33' B	2 h 45'	18,670	116,39
"	1 h	18,670	-
"	1 h	18,665	-
"	-	18,663	-
" 7h45'	3	18,670	116,73
34' B	12 h	18,895	121,09
"	-	18,897	121,09
35' B	4 h 15'	19,223	123,09
"	-	19,227	123,17
36' B	2 h	19,448	124,28
"	2 h	19,549	124,43
" 4 h	-	-	124,60
37' B	2 h +	17,585	0,0
"	13 h +	17,652	0,0
"	2h30'x	17,540	0,0
"	1h30'+	17,530	0,0
" 21 h	2 h +	17,518	0,0

1	2	3	4
№	Δt	Δl_{cm}	P
38' B	20'	18,004	44,20
"	45'	18,032	44,22
"	2 h 20'	18,088	43,35
"	34 h	18,093	43,04
" 37h25'	-	18,090	42,80
39' B	3 h 30'	18,660	116,41
"	-	18,658	115,82
40' B	5 h 30'	18,938	121,03
"	-	18,932	120,91
41' B	10'	19,021	121,28
"	1 h 20'	19,100	121,64
" 2h45'	1 h 15'	19,134	121,67
42' B	2 h 30'	19,305	122,72
"	-	19,301	122,56
"	8 h 30'	19,383	124,99
"	11 h	19,396	124,93
43' B	4 h 30'	19,651	126,13
"	-	19,643	126,10
44' B	2 h 30' x	17,655	0,0
"	12 h x	-	0,0
"	3 h x	17,593	0,0
"	5 h x	17,581	0,0
"	3 h x	17,582	0,0
"	10 h x	17,575	0,0
"	2 h 30' +	17,549	0,0
"	4 h +	17,547	0,0
"	1 h +	17,527	0,0
"	1 h +	17,523	0,0
"	4 h +	17,496	0,0
" 48 h	- +	17,478	0,0

1	2	3	4
№	Δt	$\Delta 1/cm$	P
46° B	3 h	20,375	123,56
" 18h20'	15 h 20'	19,978	122,85
47° B	6 h	19,207	117,32
" 24 h	18 h	19,207	117,00
48° B	4 h	18,473	82,14
" 7h15'	3 h 15'	18,473	82,25
49° B	9 h 30'	18,347	60,17
" 11h30'	2 h	18,354	60,08
50° B	3 h 30'	18,155	19,61
"	4 h	18,129	19,93
" 24h30'	17 h	18,135	20,18

T A B L A IV'

1	2	3	4
Nº	Δt	$\Delta 1/\omega_m$	P
40 C	3 ciclos completos y luego:	-	-
"	3 h	46,382	124,70
"	3 h	—	—
"	4 h	46,381	124,80
"	14 h	46,380	124,60
41 C	14 h	40,454	21,14
"	2 h	40,462	21,25
"	5 h	40,467	-
"	12 h	40,449	-
"	39 h	40,447	21,67
1' F			
6' F	43 h	-	-
7' F	2 h	26,115	105,33
"	2 h	26,300	103,49
"	3 h 15'	26,566	101,44
"	- "	26,562	-
"	36 "	27,416	92,03
"	- "	27,417	93,02
"	13 h	27,479	94,48
"	13 "	27,479	93,66
"	112,15	27,480	93,64
8' F	4 h	27,593	106,38
"	2 h 30'	27,629	-
"	2 h	27,646	-
"	15 h	27,648	105,34
"	23,30	27,644	105,39

1	2	3	4
Nº	Δ t	Δ 1/cm	P
9' F	2 h	27,895	-
"	2 h	27,916	-
"	2 h	27,939	-
"	2 h	27,942	-
"	15 h	27,915	112,19
"	4 h	27,893	112,23
" 27 h	-	27,896	112,30
10' F	2 h	28,259	116,56
"	4 " 30'	28,381	115,76
"	11 " 30'	28,455	115,76
"	5 h	28,482	-
"	3 h	28,468	115,76
" 26 h	-	28,462	115,82
11' F	3 h	29,912	120,64
"	14 h	29,302	119,22
"	3 h	29,258	118,89
"	2 h	29,206	118,76
" 22 h	-	29,245	118,60
12' F	2 h	29,343	-
"	4 h 15'	29,785	122,05
"	3 h	30,086	121,75
" 21h15'	12 h	□ 30,283	121,40 □
13' F 14 dias	x , +	24,950	0
14' F	2 h 35'	25,515	24,52
"	4 h	25,666	-
"	2 h 30'	25,750	-
"	13 h	25,984	19,74
"	12 h	26,104	18,75
"	13 h	26,155	18,55
"	6 h	26,164	18,00
" 73h5'	20 h	26,159	18,01

1	2	3	4
N ^o	Δ t	Δ 1/cm	P
15'F	4 h	26,627	-
"	14 h	26,787	50,77
"	7 h 30'	26,798	-
" 65h30'	40 h	26,803	50,39
16'F	5 h 30'	27,310	90,62
"	18 h 30'	27,332	-
" 36 h	12 h	27,334	90,72
17'F	12 h	28,343	114,95
"	7 h	28,312	115,15
"	7 h	28,311	115,15
"	-	28,320	115,10
K	20 h †	32,292	
" 25 h	5 h †	32,241	
1 K	14 h	32,529	21,45
"	8 h	32,601	21,35
"	15 h	32,671	20,69
"	10 h	32,711	20,61
"	14 h	32,826	20,00
"	8 h	32,840	19,88
"	40 h	32,990	19,20
"	23 h	33,059	18,75
"	26,30	33,114	18,33
"	46 h	33,195	16,60
"	84 h	33,327	15,90
"	24 h	33,385	16,20
"	24 h	33,393	15,99
"	48 h	33,452	15,72
"	50 h	33,509	16,12
"	24 h	33,544	-
"	54 h 21 dias=512,30	33,554	15,84

1	2	3	4
№	Δt	$\Delta 1/cm$	P
2 K	20 h	34,020	41,00
"	26 h	34,192	38,89
"	44 h	34,387	37,84
"	24 h	34,420	35,81
"	50 h	34,528	35,24
"	49 h 30'	34,553	33,71
"	218 h	34,594	32,00
18 dias = 431,30 h			
L	20 h +	21,934	0
" 25 h	5 h +	21,896	
1 L	14 h	23,084	70,16
"	7 h 30'	23,324	68,02
"	17 h 30'	23,547	65,90
"	10 h	23,599	65,39
"	14 h	23,681	64,97
"	8 h	23,700	64,63
"	40 h	23,738	63,92
"	22 h	23,731	63,53
"	26 h	23,738	63,34
159 h = 6 dias			
2 L	2 h 20'	23,775	80,82
"	44 h	23,864	79,64
"	84 h	23,857	78,95
"	24 h	23,869	79,90
"	24 h	23,856	78,95
"	48 h	23,866	78,38
226 h = 9 dias			
3 L	4 h	24,045	119,66
"	50 h	24,365	116,66

1	2	3	4
Nº	Δ t	Δ 1/cm	P
3 L	24 h	24,379	-
"	54 h	24,367	112,82
"	132 h = 5,5 dias	-	113,01
4 L	18 h	23,438	23,87
"	26 h	23,412	23,98
"	44 h	23,421	24,35
"	24 h	23,406	24,06
"	112 h 4 ^{1/2} dias		

Amb. I R - 120 (96 % H⁺; 4 % N_a⁺) - metanol

1 H	13 h x	31,945	0,0
"	6 h +	31,909	0,0
"	1 h +	-	0,0
"	2 h +	31,761	0,0
" 32 h	10 h +	31,764	0,0
2 H	13 h 45'	34,445	16,60
"	4 h ^{1/4}	34,448	16,60
"	5 h 35'	34,440	16,45
"	10 h	34,453	16,47
3 H	2 h	35,365	30,00
"	1 h 30'	35,371	30,09
"	2 h 10'	35,376	29,85
"	1 h 50'	35,386	29,63
" 9 h 40'	2 h 10'	35,377	29,55
4 H	1 h	36,160	41,38
" 14 h 30'	13 h 30'	36,169	41,00

1	2	3	4
Nº	t	l/cm	P
5 H	1 h 30'	36,927	52,00
"	- 50'	36,943	51,69
"	2 h 10'	36,918	51,90
" 4,h30'	-	36,945	51,94
6 H	1 h 30'	37,605	60,02
"	2 h	37,588	-
" 5 h30'	2 h	37,600	60,05
7 H	19 h	39,317	76,91
"	-	39,323	76,90
8 H	19 h	41,594	94,71
"	-	41,595	94,90
9 H	2 h 30'	42,496	101,29
"	2 h 30'	42,510	101,64
"	5 h	42,465	101,17
10 H	15 h 30'	43,993	109,91
"	-	43,995	110,04
11 H	2 h	41,358	92,45
"	4 h 30'	41,216	92,12
"	3 h	41,192	91,67
"	16 h	41,132	91,38
" 31 h30'	6 h	41,130	90,92
12 H	3 h 30'	36,028	33,92
"	2 h 45'	36,043	34,29
" 15 h15'	9 h	36,021	34,30
13 H	3 h	35,204	20,94
"	2 h	35,186	21,08
"	4 h	35,170	21,40
" 26 h	17 h	35,169	21,295
			21,60

s

TABLA V'

Sistema Amb.200 - agua - metanol

Nº	m'	Δt	t
secado			
S 1	0,0305	30'	30'
"	0,0456	13 h	13 h 30'
"	0,0487	7 h	20 h 30'
"	0,0510	15 h	35 h 30'
"	0,0510	5 h	40 h 30'
"	0,0514	3 h 30'	44 h
"	0,0519	2 h	46 h
secado			
S 1'	0,0302	30'	30'
"	0,0456	2 h 30'	3 h
"	0,0516	12 h 30'	15 h 30'
"	0,0544	6 h	21 h 30'
"	0,0534	3 h	24 h 30'
"	0,0529	15 h 30'	40 h
"	0,0543	4 h	44 h
"	0,0547	2 h	46 h
secado			
S 2	0,0269	15'	15'
"	0,0328	15'	30'
"	0,0427	11 h 5'	11 h 45''
"	0,0429	3 h 45'	15 h 30'
"	0,0427	4 h 45'	20 h 15'
"	0,0426	3 h	23 h 15'
"	0,0432	39 h	62 h

Nº	m'	Δt	t
secado			
S 3	0,0184	10'	10'
"	0,0443	7 h 20'	7 h 30'
"	0,0464	2 h 30'	10 h
"	0,0528	13 h 40'	23 h 40'
"	0,0545	2 h 20'	26 h
"	0,0553	3 h 30'	29 h 30'
"	0,0564	2 h	31 h 30'
"	0,0561	2 h 30'	34 h
"	0,0571	14 h	48 h
"	0,0572	5 h	53 h
"	0,0572	3 h	56 h
"	0,0573	40 h	96 h
secado			
S 4	0,0200	10'	10'
"	0,0316	1 h 15'	1 h 25'
"	0,0327	1 h 10'	2 h 35'
"	0,0332	1 h	3 h 35'
"	0,0357	5 h 30'	9 h 5'
"	0,0375	2 h 45'	11 h 50'
"	0,0374	10'	12 h
"	0,0375	1 h	13 h
"	0,0375	12 h 30'	25 h 30'
"	0,0379	4 h	29 h 30'
"	0,0373	1 h 30'	31 h
"	0,0375	1 h 30'	32 h 30'
secado			

Nº	m'	Δt	t
S 5	0,0400	40'	40'
"	0,0424	40'	1 h 20'
"	0,0514	16'	17 h 20'
"	0,0529	7 h 30'	24 h 50'
"	0,0545	14 h 30'	39 h 20'
"	0,0538	5 h 30'	44 h 50'
"	0,0543	1 h 30'	46 h 20'
secado			
S 6	0,0162	10'	10'
"	0,0356	30'	50'
"	0,0342	1 h 20'	2 h
"	0,0347	3 h	5 h
"	0,0350	2 h 10'	7 h 10'
"	0,0370	2 h 50'	10 h
"	0,0373	13 h 30'	23 h 30'
secado			
S I	0,0380	2 h	2 h
"	0,0457	2 h	4 h
"	0,0802	14 h 30'	18 h 30'
"	0,0811	2 h	20 h 30'
"	0,0790	1 h	21 h 30'
"	0,0806	1 h	22 h 30'
"	0,0806	1 h	23 h 30'
"	0,0823	1 h	24 h 30'
"	0,0840	2 h	26 h 30'
"	0,0850	1 h	27 h 30'
"	0,0859	1 h	28 h 30'
"	0,0977	14 h	32 h 30'

Nº	m.º	Δ t	t
S I	0,1020	4 h	36 h 30'
"	0,1041	3 h	39 h 30'
"	0,1036	3 h	41 h 30'
"	0,1089	11 h	52 h 30'
"	0,1107	5 h	57 h 30'
"	0,1154	3 h	60 h 30'
"	0,1155	3 h 30'	63 h 30'
"	0,1237	15 h	78 h 30'
"	0,1269	3 h	81 h 30'
" análisis com- posic. }	0,1275	2 h	83 h 30'
"	0,1273	3 h	86 h 30'
"	0,1285	4 h	90 h 30'
"	0,1292	4 h	94 h 30'

segundo

S I ^{II}	0,0635	11 h	11 h
"	0,0757	6 h	17 h
"	0,0770	4 h	21 h
" análisis com- posic. }	0,0786	3 h	24 h
"	0,0908	13 h	37 h
"	0,0990	5 h	42 h

segundo

S ^{III}	0,0612	9 h	9 h
"	0,0702	4 h 30'	13 h 30'
"	0,0771	5 h	18 h 30'
"	0,0784	3 h 30'	22 h
"	0,0861	12 h	34 h
"	0,0890	5 h	39 h
"	0,0913	4 h	43 h