

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



76

DETERMINACION DE ISOTERMAS DE ADSORCION
POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

FRANCISCO ROJO CALLEJAS

MEXICO, D. F.

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE ISOTERMAS DE ADSORCION
POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR.

FRANCISCO ROJO CALLEJAS

INGENIERO QUIMICO

1980

Jurado originalmente asignado:

PRESIDENTE	DR. ARMANDO MANJARREZ MORENO
VOCAL	DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA
SECRETARIO	M. en C. SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO
1er SUPLENTE	DR. JORGE RAMIREZ SOLIS
2do SUPLENTE	DR. FRANCISCO LOZANO GARCIA

Sitio donde se desarrolló el tema:

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DE LA FACULTAD DE QUIMICA

Sustentante:

FRANCISCO ROJO CALLEJAS

Asesor del tema:

M. en C. SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO

INDICE

	INTRODUCCION	ii
I	ANTECEDENTES	1
II	EL MODELO DE CONDER Y PURNELL	40
III	APLICACION A LA CROMATOGRAFIA DE ELUCION	52
IV	EL MONTAJE EXPERIMENTAL	67
V	RESULTADOS Y DISCUSION	70
VI	CONCLUSIONES	85
VII	APENDICES	86
VIII	BIBLIOGRAFIA	104

INTRODUCCION

El análisis de mezclas por cromatografía fué descubierto hace mas de setenta años⁽¹⁾, sin embargo, hubieron de pasar ca si tres lustros para que esta técnica empezara a adquirir importancia en el análisis y separación de compuestos. Durante algunos años la experimentación en esta rama de la Química Analítica se efectuó sin comprender el fenómeno que ocurría.

Poco tiempo después se empezó a plantear la necesidad de un modelo teórico que representase el fenómeno y que permitiera, al menos aproximadamente, hacer predicciones de las separaciones que se efectuaban. Las primeras aproximaciones teóricas^(2,3) fueron, aunque simples, lo suficientemente desarrolladas como para satisfacer las necesidades que en aquel entonces se tenían. Como consecuencia de estos modelos, se observó la posibilidad de utilizar la cromatografía no sólo como una herramienta analítica, sino también para determinar parámetros termodinámicos en el equilibrio y para hacer evaluaciones cuantitativas de la transferencia de materia que ocurre entre las dos fases involucradas. Por la propia naturaleza de estos modelos y de sus modificaciones subsecuentes⁽³⁻⁸⁾, hasta donde se pudo llegar experimentalmente fué a la determinación de la constante de reparto a dilución infinita entre ambas fases.

El surgimiento de la cromatografía en fase vapor planteó un nuevo problema: la adaptación de los modelos a esta nueva técnica. Muchas de las aproximaciones que eran aceptables en la cromatografía líquida en esta aportan errores considerables, por lo que era necesario modificar los modelos. Desde entonces se disponía de la información suficiente como para poder plantear

un modelo mas ajustado a la realidad, sin embargo, no fué sino hasta fines de la década de los sesenta cuando Conder y Purnell plantearon su modelo de la cromatografía en fase vapor a concentraciones finitas⁽¹⁰⁾, el cual es un modelo general que involucra también los otros tipos de cromatografía.

Aunque este modelo no deja de ser aproximado, la aceptación que de el se tuvo fué inmediata, y sigue siendo considerado hasta nuestros días⁽¹⁵⁾ como el modelo mas aceptable para describir el fenómeno cromatográfico.

Una de las aplicaciones inmediatas de este modelo es la obtención de la isoterma del equilibrio de adsorción o de reparto entre la fase móvil y la fase estacionaria en un amplio intervalo de concentraciones, sólo limitado por el sistema de detección. Esto abre amplias perspectivas en el campo de la determinación de propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, en el caso de los catalizadores, el conocimiento de la isoterma de equilibrio permite predecir su funcionamiento de acuerdo a las condiciones de operación, o bien pueden calcularse a partir de ella otras propiedades tales como el calor de adsorción.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un sistema de cálculo para determinar la isoterma de adsorción (o de reparto) haciendo uso del modelo de Conder, y aplicarlo a casos concretos para con ellos demostrar la factibilidad de su uso.

PRIMERA PARTE

ANTECEDENTES

Evolución histórica de los diferentes modelos teóricos de la retención.

LOS PRIMEROS MODELOS

- 1.- Wilson (1940)
- 2.- Martín y Synge (1941)

MODIFICACIONES Y CORRECCIONES POSTERIORES SOBRE EL MODELO DE WILSON

- 3.- Weiss (1943)
- 4.- De Vault (1943)
- 5.- Glueckauf (1945-1947)

LOS PRIMEROS INTENTOS PARA CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

- 6.- James y Phillips (1954)

EL PRIMER TRATAMIENTO TEORICO

J. NORTON WILSON⁽²⁾

[El modelo se basa en el análisis de un sistema que comprende una columna de longitud L , empacada con M gramos del adsorbente (fase estacionaria) por centímetro de longitud. A esta columna le agregamos un volumen v de una mezcla que contiene la sustancia a adsorber en una concentración inicial C_0 y la cual posteriormente se eluye con un volumen V del disolvente (fluido acarreador o fase móvil). Necesitamos evaluar la distribución del material adsorbido al agregar el volumen v de la mezcla y durante el tiempo de elución con el disolvente. Para esto se efectúan dos simplificaciones: que en todo momento existe un equilibrio en tre la fase móvil y la fase estacionaria, y que el espacio vacío entre las partículas de la fase estacionaria ocupa un volumen despreciable (volumen muerto de la columna). Esta aproximación es válida únicamente cuando la retención del soluto en la columna es lo suficientemente grande como para que el volumen de retención sea mucho mayor que el volumen muerto.]

El equilibrio que existe entre las dos fases puede ser representado por una ecuación (isoterma) del tipo $q/m = f(C)$ o bien $Q = M \cdot f(C)$ donde q son las moles del soluto adsorbidas en m gramos de adsorbente en equilibrio con la fase móvil que contiene una concentración C del soluto; Q serán en consecuencia las moles adsorbidas por unidad de longitud de la columna y M los gramos de adsorbente por unidad de longitud.

Analizando el esquema diferencial de la figura 1.1.1, en donde x es la distancia recorrida a lo largo de la columna des-

de su origen, se observa el momento en que un elemento diferencial del volumen agregado dv atraviesa una capa diferencial dx de fase estacionaria situada en el punto x de la columna ya descrito. Si Q son los gramos adsorbidos por unidad de longitud, Qdx serán los gramos totales del soluto que se encontraban adsorbidos en el elemento dx antes de que pasara el disolvente dv . Al pasar dv , la cantidad adsorbida cambiará en

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_x dv$$

esto por dx nos dará las moles totales que se adsorbieron o desorbieron al pasar dv . Por otra parte la concentración en el elemento dv cambiará también al atravesar por dx , este cambio es

$$dc = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_v dx$$

Ahora bien, si C son las moles por unidad de volumen, Cdv serán las moles totales de soluto en el elemento dv y de la misma manera el cambio de concentración por dv nos dará el cambio de moles en la fase móvil, o sea

$$dn_m = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_v dx dv$$

Como las moles que ganó una fase son las que perdió la otra se puede escribir el balance de materia

$$dn_E + dn_m = 0$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_x dv dx + \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_v dx dv = 0$$

sustituyendo $Q = Mf(C)$ se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial v} (Mf(C))_x + \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_v = 0$$

esta es una ecuación diferencial ordinaria, cuya solución general es

$$C = \phi\{v - Mxf'(C)\}$$

para el caso en que se agregó un volumen v de la mezcla (banda inicial), y

$$C = \phi\{v - Mxf'(C)\}$$

para cuando posteriormente se agrega un volumen V del eluyente (desarrollo de la banda). Nótese que el balance de materia es el mismo si pasa un volumen dv o dV .

Para el caso particular en que $x = L$ que es el que tiene interés práctico, $V = V_R$, es decir el volumen de eluyente necesario para lograr que el adsorbato eluya; como la concentración a la salida será C resulta en

$$C = \phi\{V_R - MLf'(C)\}$$

en las tres ecuaciones ϕ es una función arbitraria y $f'(C)$ es la derivada de la isoterma de adsorción $f(C)$. Para conocer la forma de la función necesitamos evaluar las condiciones a la frontera.

Primer caso: cuando agregamos a la columna un volumen v de la mezcla con concentración inicial C_0 .

Cuando $v = 0$ no hemos agregado adsorbato, $C=0$ y $f(C)=0\dots$ (1.1.1) a lo largo de la columna (es decir para $x > 0$).

Cuando $v > 0$, a la entrada de la columna ($x=0$) la concentración es la de la mezcla que estamos agregando (C_0) y entonces $f(C)=f(C_0)\dots$ (1.1.2), además las moles agregadas son C_0v , y si

la longitud de la columna es suficientemente grande como para que esta banda inicial no abandone la columna todo el soluto permanece dentro de ella, así

$$C_0 v = \int_0^L Q dx \quad (Q dx = \text{moles de soluto en el elemento } dx)$$

$$C_0 v = \int_0^L Mf(C) dx \quad \dots \quad (1.1.3)$$

La única solución que satisface estas tres condiciones es una discontinua. A lo largo de la columna se tiene

$$Q = \begin{cases} Mf(C_0) & \text{para } 0 < x < \frac{v C_0}{Mf(C_0)} \\ 0 & \text{para } x > \frac{v C_0}{Mf(C_0)} \end{cases}$$

Esto es que al agregar el volumen v de la mezcla esta permanece rá a la entrada de la columna, con un ancho de banda igual a

$$x_1 = \frac{v C_0}{Mf(C_0)}$$

después de x_1 la columna permanecerá sin cambio y antes de este frente la banda formada será homogénea y de concentración C_0 .

Segundo caso: a esta columna con una banda sin desarrollar le agregamos un volumen V del eluyente. Las condiciones a la frontera serán:

Para $V=0$ la banda permanece en $0 < x < x_1$, con una concentración $Q=Q_0=Mf(C_0) \dots (1.1.4)$.

Cuando agregamos un volumen $V > 0$, la banda se desplaza y en el origen ($x=0$) no queda adsorbato, $Q=MF(C)=0$. Si el volumen de eluyente es menor al volumen de retención, las moles del adsorbato que había inicialmente ($C_0 v$) seguirán dentro de ella

$$C_0 v = \text{cte.} = \int_0^L Q dx = \int_0^L MF(C) dx$$

Nuevamente la única solución que satisface estas tres condiciones es discontinua

$$Q = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 \leq x < \frac{VC_0}{MF(C_0)} \\ Q_0 = f(C_0) & \text{for } \frac{VC_0}{MF(C_0)} \leq x < \frac{VC_0}{MF(C_0)} + \frac{VC_0}{MF(C_0)} \\ 0 & \text{for } x \geq x_1 + \frac{VC_0}{MF(C_0)} \end{cases}$$

La conclusión del modelo es que la banda permanece con un ancho constante x_1 igual al inicial (no se dispersa) y viaja a una velocidad menor a la del eluyente, la cual es inversamente proporcional a la constante de reparto. Para el momento en que observamos la salida de la muestra en el detector, es decir en $x=L$ y $V=V_R$, se tiene

$$L = \frac{C_0}{MF(C_0)} v + (V_R - v)$$

si V_R es el volumen necesario para que la banda atraviese la columna, el frente de ella, que al inicio se encontraba en v ha-

brá recorrido solamente un volumen $V_R - v$, despejando de esta ecuación se obtiene

$$L = \frac{C_o V_R}{Mf(C_o)} \quad \frac{q}{m} = f(C_o) = \frac{C_o V_R}{ML} \quad \dots (1.1.5)$$

Con esta última ecuación vemos que si eluimos varias bandas de diferente concentración inicial, con el volumen de retención de cada una podremos calcular la concentración en la fase estacionaria y así trazar punto a punto la isoterma del equilibrio de adsorción o de reparto.

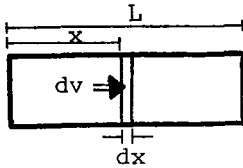


FIGURA 1.1.1

UNA ADAPTACION DE LA TEORIA DE COLUMNAS DE FRACCIONAMIENTO EMPACADAS.

A.J.P. MARTIN Y R.L.M. SYNGE

En este artículo los autores proporcionan varias herramientas que son de gran trascendencia para la cromatografía: Establecen la cromatografía líquido-líquido haciendo uso de un soporte inerte para el líquido que actuará como fase estacionaria y prevén la futura utilización de este método usando vapor como fase móvil. Al mismo tiempo desarrollan una teoría en esencia radicalmente diferente a la anterior que proporciona resultados similares. Aunque aparenta ser mas limitada al suponer que la isoterma de reparto es lineal en realidad, como se verá mas adelante, ambos modelos usan esta simplificación. El modelo que ellos plantean es el siguiente:

De la misma manera en que una columna empacada se puede dividir en n platos teóricos ideales, en donde en cada uno se presenta un equilibrio entre las dos fases también una columna cromatográfica se puede dividir en n platos teóricos, en cada uno de los cuales la fase móvil está en equilibrio con la fase estacionaria del plato. Cada uno de estos platos tiene una altura h , denominada altura equivalente a un plato teórico y que se considera constante a lo largo de la columna.

Se asumen las siguientes simplificaciones:

La difusión entre los platos es despreciable y el equilibrio puede ser representado por una constante independiente de la concentración y de la presencia de otros solutos.)

En la figura 1.2.1 se observa que el area seccional A de la

columna puede ser dividida en tres fracciones.

A_L = area seccional de la fase móvil, que es el area representada por los espacios entre partículas.

A_I = area del sólido inerte (soporte de la fase estacionaria), que es el area sombreada en la figura.

A_S = area seccional de la fase estacionaria, que es el area que ocupa la película de líquido soportada en la fase estacionaria.

El area seccional total será entonces $A = A_L + A_S + A_I = \pi r^2$.

Llamemos v al volumen de solvente usado en el desarrollo del cromatograma y α al coeficiente de reparto, o sea

$$\alpha = \frac{\text{g de soluto por ml de fase estacionaria}}{\text{g de soluto por ml de fase móvil}} = \frac{w_e/v_e}{w_m/v_m}$$

Es necesario además definir las siguientes variables

$$R = \frac{\text{movimiento del máximo de concentración del soluto}}{\text{movimiento simultáneo del frente del disolvente}}$$

para cuando el máximo de concentración sale de la columna se tiene

$$R = \frac{\text{volumen de la columna}}{\text{volumen de retención}} = \frac{AL}{V_R}$$

r = número seriado del plato, empezando con $r = 1$.

Q_r = cantidad total del soluto en el plato r .

$$V = h(A_L + \alpha A_S)$$

en donde hA_L = volumen vacío del plato r , que es el ocupado por la fase móvil = v_m .

hA_S = volumen de la fase estacionaria del plato = v_E .

$hA_S\alpha$ = "volumen equivalente de fase móvil causado por la retención en la fase estacionaria" = $\alpha v_E = v_R$.

Consideremos el caso donde una masa unitaria del soluto es

colocada en el primer plato y posteriormente es arrastrada por el disolvente puro. Analizando diferencialmente el evento tenemos que inicialmente la cantidad de soluto en el plato 1 es (cantidades relativas al total) $Q_1 = 1 = \frac{w_m}{w_m + w_E}$, si hacemos pasar por este primer plato un volumen δv del disolvente puro ($w_{mi} = 0$), a la salida la cantidad de soluto que habrá arrastrado consigo será $w_m = \delta v/V$, lo que se demuestra con

$$\frac{\partial v}{V} = \frac{\partial v}{h(A_L + \alpha A_S)} = \frac{\partial v}{v_m + \frac{w_e/v_e}{w_m/v_m} \delta v} = \frac{\partial v}{v_m (1 + \frac{w_e}{w_m})}$$

$$\frac{\partial v}{V} = \frac{w_m \partial v}{v_m (w_m + w_e)}$$

v_m es el volumen de fase móvil agregado y por conservación de la materia $w_m + w_E = 1$, por lo que

$$\frac{\partial v}{V} = \frac{w_m \partial v}{\partial v * 1} = w_m$$

que es la cantidad de soluto que ha acarreado consigo el elemento δv , y que pasará al segundo plato, en consecuencia la cantidad de soluto que quedará en el primer plato será $1 - \delta v/V$.

De la misma manera se puede seguir el tratamiento para adiciones subsiguientes de elementos δv , los resultados se muestran en la tabla de la figura 1.2.2. En esta se observa que la cantidad de soluto en cada plato corresponde a un término de la expansión binomial $((1 - \delta v/V) + \delta v/V)^n$, por lo que cuando se han añadido n volúmenes δv sucesivos del disolvente se tiene

$$Q_{r+1} = \frac{n! (1 - \partial v/V)^{n-r} (\partial v/V)^r}{r! (n-r)!}$$

cuando n es grande ($n \gg r$) se puede simplificar a

$$Q_{r+1} = \frac{1}{r!} (n \partial v/V)^r e^{-n \partial v/V}$$

en virtud de que $n \partial v$ es el volumen total del disolvente que se ha añadido, "integrando" se tiene $n \partial v = v$

$$Q_{r+1} = \frac{1}{r!} (v/V)^r e^{-v/V}$$

como r es grande podemos usar la aproximación de Stirling

$$Q_{r+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{v}{rV}\right)^r e^{r-v/V}$$

Esta es una función de distribución en los platos, cuyo máximo es $Q_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}}$ que se presenta cuando $v/rV=1$, o sea que $r_{\max} = v/V$ es el plato donde se encuentra el máximo de concentración de la banda, y la distancia que ha recorrido la banda es la altura de un plato por el número de platos, $hr_{\max} = hv/V$. Como el volumen de disolvente agregado en ese momento es V , la distancia que ha recorrido el frente del disolvente es V/A y sustituyendo en la definición de R resulta

$$R = \frac{\text{movimiento de la banda}}{\text{movimiento del solvente}} = \frac{hv/V}{v/A} = \frac{Ah}{V}$$

con las definiciones de A y V y despejando α resulta

$$\alpha = \frac{A}{RA_S} - \frac{A_L}{A_S} \dots (1.2.1)$$

De esta manera con un solo experimento podemos obtener el valor de la constante de reparto de cada soluto, que para el modelo usado representa la isoterma de adsorción o de reparto.

Sabiendo que $R=AL/V_{ret}$, donde L es la longitud de la columna, podemos expresar

$$\alpha = \frac{V_R}{LA_S} - \frac{A_L}{A_S} = \frac{V_R - V_m}{LA_S}$$

y esta ecuación simplificada para el caso en que el volumen intersticial es cero ($A_L=0$, $V_m=0$) se transforma en una ecuación idéntica a la planteada por Wilson. ↓

FIGURA 1.2.1

Corte seccional de una columna de cromatografía representando un plato teórico.

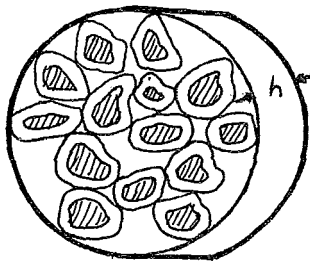


FIGURA 1.2.2

vol. de solvente agregado ($x\partial v$)	número de plato (r)			
	1	2	3	4
0	1	0	0	0
1	$1 - \partial v/v$	$\partial v/v$	0	0
2	$(1 - \partial v/v)^2$	$2(1 - \frac{\partial v}{v}) \frac{\partial v}{v}$	$(\partial v/v)^2$	0
3	$(1 - \partial v/v)^3$	$3(1 - \frac{\partial v}{v})^2 \frac{\partial v}{v}$	$3(1 - \frac{\partial v}{v}) (\frac{\partial v}{v})^2$	$(\partial v/v)^3$

MODIFICACIONES POSTERIORES AL MODELO DE WILSON

JOSEPH WEISS⁽⁴⁾

Este investigador acepta el modelo planteado por Wilson⁽²⁾ con las suposiciones de equilibrio instantáneo entre fases y volumen muerto de la columna despreciable frente al volumen de retención, sin embargo no acepta la solución particular de éste y mediante modificaciones a las condiciones a la frontera plantea otra solución.

Al igual que Wilson efectua un balance de materia al pasar un elemento de volumen dv por un elemento transversal de columna dx , la ecuación a la que se llega es

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right) dv dx = - \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) dv dx \dots (1.3.1)$$

donde q es la concentración en la fase estacionaria que se puede representar con la ecuación $q=Af(C)$ (isoterma de adsorción). Derivando esta ecuación y con la regla de la cadena

$$\left(\frac{\partial q}{\partial C}\right) = A \frac{\partial}{\partial C} f(C) = Af'(C)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right) = \left(\frac{\partial q}{\partial C}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) = Af'(C) \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) \dots (1.3.2)$$

sustituyendo esta última en 1.3.1 se obtiene

$$Af'(C) \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) dv dx = - \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) dv dx$$

$$Af'(C) \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = 0$$

La solución general de esta ecuación diferencial es como ya lo había planteado Wilson

$$C = \phi\{v - xAf'(C)\} \dots (1.3.3)$$

donde ϕ es una función arbitraria determinada por las condiciones a la frontera.

Sea C una función de x y v como lo afirma 1.3.3

$$C=C(x,v)$$

Primer caso.-se coloca un volumen v de mezcla en la columna.

a) cuando no se ha agregado nada ($v=0$), no hay soluto en la columna ($C=0$)

$$C(x,0) = 0 \quad \forall x \geq 0$$

b) cuando se agrega la mezcla a la entrada de la columna la concentración es la de la mezcla (C_0).

$$C(0,v) = C_0 \quad \forall v \geq 0$$

Para simplificar notación llamaremos $\xi = v - xAf'(C)$, en consecuencia $C=\phi(\xi)$ y sustituyendo las condiciones (a) y (b) obtenemos la función discontinua

$$\phi(\xi) = \begin{cases} 0 & \forall \xi \leq 0 \\ C_0 & \forall \xi > 0 \end{cases}$$

Se pueden satisfacer las condiciones de esta función $\phi(\xi)=0$ solo si $\xi < 0$

$$v - xAf'(0) = 0$$

$$v = xAf'(0) \dots (1.3.4)$$

$$\phi(\xi) = C_0 \text{ solo si } \xi > 0, \text{ entonces } v - xAf'(C_0) = 0$$

$$v = xAf'(C_0) \dots (1.3.5)$$

Conociendo que conforme el soluto se adsorbe va a ocupar sitios activos, cada vez habrá menos tendencia a adsorber el soluto (la isoterma es del tipo Langmuir) y en consecuencia al amentar la concentración la pendiente de la isoterma disminuye o sea que $f'(C_0) < f'(0)$, multiplicando esta desigualdad por Ax

$$Ax f'(0) > Ax f'(C_0)$$

Si esto es cierto, existe un intervalo de valores de v que satisfacen las ecuaciones 1.3.4 y 1.3.5

Cuando se añade un volumen v_0 , de acuerdo a Wilson, el soluto va a ocupar en la columna un ancho de banda x_0 , y esta presentará un frente brusco, la concentración dentro de la banda será

C_0

$$C = C_0 \text{ para toda } x \leq x_0$$

$$C = 0 \text{ para toda } x > x_0$$

donde x_0 debe de satisfacer las desigualdades 1.3.4 y 1.3.5, uniendo estas

$$v_0 / Af'(0) \leq x_0 < v_0 / Af'(C_0)$$

Para conocer el valor de x_0 necesitamos la información adicional que nos proporciona el balance de materia para el soluto agregado, ya que todo este queda dentro de una banda de ancho x_0 , y es $Q_0 = C_0 v_0 = q_0 x_0 = Af(C_0)$, en consecuencia resulta que

$$x_0 = C_0 v_0 / Af(C_0) = 1$$

sustituyendo este valor obtenemos la solución final de la ecuación

$$C(x, v) = \begin{cases} C_0 & \text{para } x \leq C_0 v_0 / Af(C_0) \\ 0 & \text{para } x > C_0 v_0 / Af(C_0) \end{cases}$$

y para la concentración en la fase estacionaria

$$q(x,v) = \begin{cases} Af(C_0) & \text{para } x \leq C_0 v_0 / Af(C_0) \\ 0 & \text{para } x > C_0 v_0 / Af(C_0) \end{cases}$$

Segundo caso: a esta columna que contiene en la entrada una banda de ancho l con concentración del soluto en fase móvil C_0 se le añade un volumen v de eluyente. En virtud de que se sigue cumpliendo el balance diferencial de materia ya planteado y hay equilibrio entre las fases, la solución general sigue siendo 1.3.3 y únicamente se modifican las condiciones a la frontera. Del estudio anterior sabemos que las condiciones iniciales son

$$q_0(x,v) = \begin{cases} Af(C_0) & \text{para } x < 1 \\ 0 & \text{para } x > 1 \end{cases}$$

Cuando se ha añadido un volumen $v > 0$ del eluyente, sabemos que en $x=0$ no quedará nada del soluto, es decir $C(0,v)=0$ para todo $v > 0$, $x=0$ de donde

$$\xi = v - (0)Af'(C) > 0 \quad \text{y} \quad \phi(\xi) = C = 0$$

Usando las mismas consideraciones de Wilson, al agregar un volumen v la banda se habrá desplazado del origen, pero en el interior de ella la concentración seguirá siendo C_0 y antes y después de ella será 0. Planteando estas condiciones como una función

$$\phi(\xi) = \begin{cases} 0 & \text{para } \xi > 0 \\ C_0 & \text{para } -lAf'(C_0) < \xi < 0 \\ 0 & \text{para } \xi < -lAf'(0) \end{cases}$$

Debido al planteamiento discontinuo de la función se observa que nos falta el valor de la misma cuando $\xi=0$. Para saber en que zona de la banda la función no está definida sustituimos la definición de ξ en las condiciones de la función $C=\phi(\xi)=0$ para cuando $\xi>0$, o sea cuando $v-xAf'(0)>0$, entonces $x<v/Af'(0)$.

$$C = \phi(\xi) = C_0 \quad \text{para} \quad \{-1Af'(C_0) < \xi < 0\}$$

$$\xi < 0$$

$$v - xAf'(C_0) < 0$$

$$x > v/Af'(C_0)$$

Se deduce que el intervalo en el que $\phi(\xi)$ no está definido es $v/Af'(C_0) < x < v/Af'(0)$. Sabemos que esto en realidad es un absurdo, pero para nuestros propósitos podemos suponer que en este intervalo $\phi(\xi)$ varía linealmente desde cero hasta C_0 y así evitamos la indeterminación. Esta variación lineal será planteada por la ecuación $\phi(\xi) = R_0 \xi + \frac{1}{2}C_0$, donde el valor de R_0 dependerá del ancho de la región en que $\phi(\xi)$ no estaba definida, es decir de la diferencia entre $f'(0)$ y $f'(C_0)$.

Si esta región alrededor de $\xi=0$ la llamamos $+\delta$ para $\xi>0$ y $-\delta$ para $\xi<0$, la función quedará entonces definida por

$$\phi(\xi) = \begin{cases} 0 & \text{para} \quad \xi \geq \delta \quad (\delta > 0) \\ R_0 + \frac{1}{2}C_0 & \text{para} \quad -\delta \leq \xi \leq \delta \quad (R_0 = -C_0 / 2\delta) \\ C_0 & \text{para} \quad -1Af'(C_0) < \xi \leq -\delta \\ 0 & \text{para} \quad \xi < -1Af'(0) \end{cases}$$

sustituyendo la definición de ξ en el intervalo agregado

$$\begin{aligned}\phi(\xi) &= R_0 \xi + \frac{1}{2} C_0 \\ C(x, v) &= R_0 * \{ v - xAf'(C) \} + \frac{1}{2} C_0 \\ C / R_0 &= v - xAf'(C) + C_0 / 2R_0 \\ xAf'(C) &= v + C_0/2R_0 - C/R_0\end{aligned}$$

En virtud de que el intervalo donde se usó esta definición es muy pequeño, R_0 tiene que ser muy grande y los términos que contienen $1/R_0$ son despreciables

$$\begin{aligned}xAf'(C) &= v \\ Af'(C) &= v/x \dots (1.3.6)\end{aligned}$$

De nuevo, usando esta ecuación, si conocemos el largo de la columna (x), el valor de A (que son los gramos de adsorbente por unidad de longitud de la columna) y el valor de v (volumen de retención) podemos obtener para un punto de concentración C cual es el valor de la isoterma $f'(C)$ y efectuando la medición para diferentes concentraciones podremos obtener una gráfica de $f'(C)$ vs C , la cual se puede integrar y así obtener la función $f(C)$, es decir, la isoterma de adsorción.

La diferencia básica entre este modelo y el de Wilson es que el de Wilson propone que el volumen de retención depende directamente de la isoterma de adsorción y el de Weiss concluye que depende de la derivada de la isoterma. Además el modelo de Wilson es válido únicamente cuando la isoterma de reparto es lineal, esta limitación del modelo fué provocada al sustituir $f'(C)$ por $f(C)$. Como esta era la crítica principal que hacían Martin y Syn

ge al modelo de Wilson, aparentemente Weiss se fijó como objetivo corregir esta deficiencia apegándose en lo posible al modelo original.

Respecto a este último modelo, mencionaremos que la única parte no fundamentada es la suposición de la variación lineal de q en el intervalo $[-\delta, +\delta]$ ya que el mismo modelo concluye que es ta zona tiene una variación proporcional a la derivada de la isoterma en el intervalo 0 a C_0 .

DON DE VAULT (5)

{Este autor que publica casi simultáneamente a Weiss no desprecia el espacio muerto de la columna, por lo que el balance diferencial de materia se ve ligeramente modificado. Efectúa un tratamiento mas estricto de la discontinuidad observada en el modelo de Weiss, obteniendo en consecuencia un modelo superior a los anteriores. Un resumen del mismo se presenta a continuación.

La notación será similar a la de Wilson, añadiendo el factor α que representa el volumen del espacio vacío por unidad de longitud de la columna;

M, masa de material adsorbente por unidad de longitud de la col.

V, volumen de solución añadido a la columna y volumen de eluyente posteriormente añadido;

x, distancia en la columna desde el inicio de ella hasta el punto en consideración;

Q, masa de soluto adsorbida por unidad de longitud ($Q=Q(V,x)$);

$C=C(V,x)$, masa de soluto en solución por unidad de volumen de solución;

C_0 , concentración inicial en la mezcla agregada;

$f=f(C)$, isoterma de adsorción del soluto en el adsorbente, tal que $Q=Mf$.

Con objeto de simplificar el modelo se considerará que en todo momento se presenta el equilibrio entre fases y que la difusión es despreciable, simplificaciones que de acuerdo al trabajo de Martin y Synge muestran ser válidas con un error máximo del 2%, el cual es aceptable dadas las incertidumbres en la determinación de algunas de las variables que intervienen.

Consideremos un elemento diferencial dx de la columna, por el cual pasa una pequeña cantidad de fase móvil dv (figura 1.4.1)

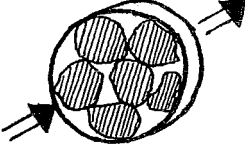


FIGURA 1.4.1

Representación del flujo de un elemento diferencial de volumen por un elemento dif. de columna.

Como se deduce de la figura, en el elemento dx de la columna se encontrará soluto en el disolvente (fase móvil) en una determinada concentración y la fase estacionaria tendrá una concentración Q en equilibrio con esta. Al pasar por este elemento un pequeño volumen de solución, de otra concentración, habrá una transferencia de moléculas y la solución que sale tendrá una concentración diferente; también cambiará la concentración de la solución en el interior del elemento y como consecuencia del equilibrio del sistema cambiará la de la fase estacionaria.

Al atravesar la solución al elemento dx la concentración C se modificará dependiendo del espesor dx . A mayor dx habrá mas moléculas contenidas en el, y estas al transferirse sobre el elemento dv modificarán su concentración, matemáticamente el cambio de concentración de la fase móvil al pasar por el elemento dx es

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) dx$$

Esto por el volumen de solución (dv) nos dará las moles totales que ganó o perdió la fase móvil

$$dn_{fm} = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) dx dv$$

Cuando la fase móvil pase por el elemento de columna estudiado provocará en él un cambio de concentración y sabemos que al final la solución que sale debe de tener la misma concentración de la solución que se queda en la sección. El cambio de concentración de esta solución será $\left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)dv$

Simultáneamente, la concentración en la fase estacionaria en equilibrio con la solución se debe de modificar de la misma manera, o sea

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)dv$$

El volumen que ocupa la solución dentro de la capa es el volumen vacío correspondiente a ella, o sea αdx y el cambio de concentración de esta solución multiplicado, por su volumen nos debe de dar el cambio de moles de solución en la capa.

$$dn_{sc} = \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) dv \alpha dx$$

El cambio de concentración en la fase estacionaria por la longitud de la capa (dx) nos debe de dar las moles totales que ganó o perdió

$$dn_{Fe} = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right) dv dx$$

Por balance de materia sabemos que las moles totales del soluto se deben de conservar.

$$dn_{Fm} + dn_{sc} + dn_{Fe} = 0$$

$$\left\{ \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_v + \alpha \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)_x + \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_x \right\} dx dv = 0 \quad \dots (1.4.1)$$

Pero como $Q = Mf(C)$, resulta:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right) = \left(\frac{\partial Q}{\partial C}\right)\left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) = \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) \left\{ \frac{\partial}{\partial C} (MF(C)) \right\} = \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right) MF'(C)$$

Sustituyendo y eliminando $dx dv$ se obtiene que

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)\{\alpha + MF'(C)\} = 0$$

Para simplificar esta ecuación y así poderla integrar haremos los siguientes cambios:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_C \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial C}\right)_v = -1$$

despejando $\partial C/\partial x$ y sustituyendo en la ecuación anterior

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_v &= - \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_C \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)_x \\ \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)_x \left\{ - \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_C + \alpha + MF'(C) \right\} &= 0 \end{aligned}$$

eliminando $(\partial C/\partial v)_x$ y despejando obtenemos finalmente la ecuación diferencial

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_C = \alpha + MF'(C)$$

α y M son constantes, y si la condición de la derivada es $C = \text{constante}$, en consecuencia $f'(C)$ también es constante, integrando resulta

$$\begin{aligned} dv &= \{ \alpha + MF'(C) \} dx \\ v &= \{ \alpha + MF'(C) \} x + K \end{aligned}$$

En virtud de que la integración fué a concentración constante, la constante de integración dependerá de este valor de con-

centración, es decir, será una función de C , $K=K(C)$, por lo que despejando de la ecuación arriba escrita

$$K(C)=V- \{\alpha +Mf'(C)\}x \quad \dots (1.4.2)$$

y tomando la función inversa $C=K^{-1}(C)=\psi$

$$C = \psi \{ V - x (\alpha + Mf'(C)) \} \dots (1.4.3)$$

Esta es la solución general, similar a la planteada por Wilson. Para saber la forma de esta función podemos ejemplificar con el siguiente caso: se agrega un volumen v de mezcla de concentración C_0 del soluto a una columna, esta mezcla va a ocupar en el interior una banda de longitud l que por el momento podemos considerar homogénea con concentración C_0 (figuras 1.4.2.a y 1.4.3). Ahora debemos analizar la evolución del frente de esta banda al agregar volúmenes V del eluyente en función de la forma de la isoterma de adsorción (figuras 1.5.1.a y 1.5.2.a).

Primer caso.-consideremos la situación en que la isoterma es del tipo antilangmuir, esto significa que la pendiente $f'(C)$ será mayor para concentraciones mayores, y si $f'(C)$ es mayor, $\alpha+Mf'(C)$ también será mas grande a concentraciones mas grandes, si despejamos x de la ecuación 1.4.2 obtenemos

$$x = \frac{-K(C)}{\alpha + Mf'(C)} + \frac{V}{\alpha + Mf'(C)} = S(C) + \frac{V}{\alpha + Mf'(C)} \dots (1.4.4)$$

cuando $V=0$, es decir cuando no hemos agregado nada del eluyente, sabemos que para cualquier concentración entre 0 y C_0 $x_0=1$ (frente brusco de la banda, figura 1.4.2.a)

$$l = \frac{-K}{\alpha + Mf'(C)} + 0$$

$$x = 1 + \frac{V}{\alpha + Mf'(C)}$$

Si $\alpha + Mf'(C)$ es, como hemos afirmado, mayor para valores mayores de C , entonces $V/(\alpha + Mf'(C))$ será menor para concentraciones grandes, esto es que $x = 1 + V/(\alpha + Mf'(C))$ será menor en la parte superior del frente. Físicamente significa que el frente avanzará más rápido en las concentraciones bajas que en las altas, tal como se aprecia en la figura 1.4.2.

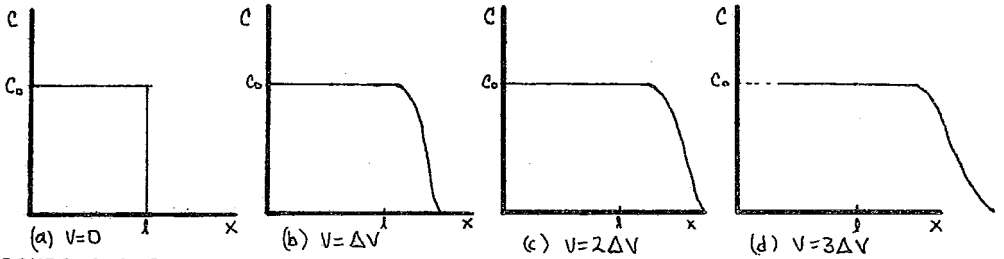


FIGURA 1.4.2 Evolucion del frente de una banda para el caso de una isoterma del tipo Antilangmuir.

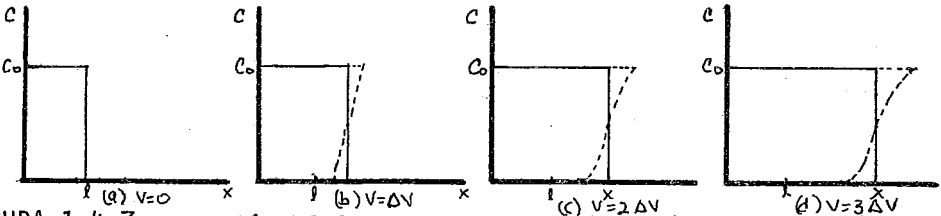


FIGURA 1.4.3 Evolucion del frente para el caso de una isoterma Langmuir.

Segundo caso: la isoterma de adsorción es del tipo Langmuir. En este caso si $f(C)$ disminuye al aumentar C resulta que x aumentará. Esto significa que el frente se moverá más rápido para concentraciones mayores, tal como se aprecia en la línea punteada

de la figura 1.4.3. Obviamente esto implica una imposibilidad física, ya que el frente de la banda tendría una concentración mayor que en el interior de ella, o que para cada punto en el frente de la banda existen dos concentraciones. Esto de cualquier manera es un absurdo y lo que significa es que en realidad el frente se mantendrá brusco, tal como muestra la figura. Es en este caso que tenemos que recurrir a la solución discontinua propuesta por Wilson.

De la misma manera, si analizamos la cola de esta banda observamos que esta discontinuidad no se presenta y la cola se ensancha, pero para una isoterma del tipo antilangmuir la ecuación que predice la cola si será discontinua.

En el caso de una isoterma sigmoideal (figura 1.5.3.a), el frente tendrá una solución continua a concentraciones altas y será brusco a concentraciones bajas, la cola será a la inversa, es decir, la discontinuidad de la ecuación será a concentraciones altas, limitado por las concentraciones C_a y C_0 .

Experimentalmente en lugar de esta discontinuidad observamos un frente brusco $x=x_d$ para todos los valores de C entre C_a y C_b en los que $f'(C)$ es negativo. Este valor será función únicamente del volumen de eluyente agregado $x=x_d(V)$ y estará determinado por un balance de materia que será más sencillo de resolver cuando agregamos la mezcla inicial (figura 1.4.4).

La cantidad de materia que encontramos experimentalmente entre C_a y C_b (zona sombreada) debe de ser la misma que obtenemos de la solución de la ecuación 1.4.3. En ambos casos será la suma

de la fase móvil y la estacionaria (ver nota 1 al final de esta parte).

$$\alpha x_d (C_b - C_a) + M x_d \{f(C_b) - f(C_a)\} = \int_{C_a}^{C_b} \{\alpha + M f'(C)\} \left\{S(C) + \frac{V}{\alpha + M f'(C)}\right\} dC$$

despejando x_d de este balance

$$x_d = \frac{V(C_b - C_a) + \int_{C_a}^{C_b} \{\alpha + M f'(C)\} S(C) dC}{\alpha(C_b - C_a) + M\{f(C_b) - f(C_a)\}} \quad \dots (1.4.5)$$

en el caso más usual, $C_a = 0$, $C_b = C_0$ y $S(C) = 0$, por lo que en esta situación

$$x_d = \frac{V C_0}{\alpha C_0 + M f(C_0)} \quad \dots (1.4.6)$$

Como se ve, en esta ecuación la única cantidad desconocida es $f(C_0)$, por lo que el frente (o cola) brusco(a) de una elución nos puede proporcionar un punto de la isoterma en $C = C_0$, y si despejamos $f'(C)$ de la ecuación 1.4.2 la parte difusa nos proporcionará la derivada de la isoterma a diferentes valores de C . Integrando esta zona y usando el punto de la isoterma ya conocido como condición a la frontera podemos evaluar toda la isoterma en el intervalo de concentraciones de 0 a C_0 con un solo experimento.

NOTA 1

El cambio de masa en la fase móvil será el cambio de la concentración por el volumen que ocupa la solución, o sea experimentalmente

$$n_m = \alpha x_d (C_b - C_a)$$

$$n_m = \int_{C_a}^{C_b} \alpha x dC$$

para la ecuación 1.4.3

La masa en la fase estacionaria será el cambio de concentración por la longitud que ocupa la banda.

experimentalmente
$$n_e = x_d \{Mf(C_b) - Mf(C_a)\}$$

para la ecuación 1.4.3
$$n_e = \int_{Q_a}^{Q_b} x dQ = \int_{C_a}^{C_b} x Mf'(C) dC$$

si sumamos las moles totales, serán las mismas para la ecuación que las que realmente se encuentran

$$\alpha x_d (C_b - C_a) + M x_d \{f(C_b) - f(C_a)\} = \int_{C_a}^{C_b} \{\alpha + Mf'(C)\} x dC$$

si sustituimos x por su función $x(C, V)$ obtendremos la ecuación planteada previamente.

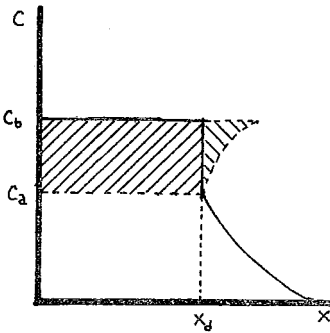


FIGURA 1.4.4

- solución discontinua entre C_a y C_b
- solución de la ecuación del balance diferencial de materia

$$x = S(C) + \frac{V}{\alpha + Mf'(C)}$$

USANDO EL MODELO DESARROLLADO POR DE VAULT

E. GLUECKAUF⁽⁶⁻⁸⁾

En la serie de artículos que sobre el tema desarrolló este autor se fijó como objetivo el usar los modelos ya existentes (principalmente el de De Vault) para con ellos poder determinar la isoterma.

En sus dos primeros trabajos integra el modelo de De Vault para obtener la cantidad remanente de soluto en la columna cuando está pasando por la salida de ésta un punto de concentración \bar{C} .

Considerando el caso mas común, $K(C)=0$ (es decir que antes de agregar el volumen v de la mezcla, la columna no contenía soluto), la ecuación de De Vault nos dice

$$x = \frac{v}{\alpha + Mf'(C)}$$

$$\frac{dq}{dC} = Mf'(C) = \frac{v}{x} - \alpha$$

sea $|\mu|_{\bar{C}}$ = masa remanente de soluto en la columna cuando sale un punto de concentración \bar{C} , integrando

$|\mu|_{\bar{C}}$ = masa en fase móvil + masa en fase estacionaria

$$\left[\mu \right]_{\bar{C}} = \int_{q=0}^{q=\bar{q}} q dx + \int_{C=0}^{C+\bar{C}} \alpha C dx = \int_{C=0}^{C=\bar{C}} (q + \alpha C) dx$$

resolviendo esta integral por partes

$$\int u dv = uv - \int v du$$

$$\left[\mu \right]_{\bar{C}} = (q + \alpha C) x \Big|_{C=0}^{C=\bar{C}} - \int_{C=0}^{C=\bar{C}} x d(q + \alpha C)$$

$$d(q + \alpha C) = \left(\frac{dq}{dC} + \alpha \right) dC = \left(\frac{v}{x} - \alpha + \alpha \right) dC$$

$$\left[\mu \right]_{\bar{C}} = (\bar{q} + \alpha \bar{C}) L - \int_{C=0}^{C=\bar{C}} v dC = (\bar{q} + \alpha \bar{C}) L - v \bar{C}$$

y finalmente de esta podemos despejar \bar{q}

$$\bar{q} = \frac{\left[\mu \right]_{\bar{C}} + v\bar{C}}{L} - \alpha\bar{C}$$

siendo L la longitud de la columna. Como todas las cantidades son conocidas o se pueden conocer ($|\mu|_{\bar{C}}$ por integración), se puede determinar q en equilibrio con C, y así usando puntos de diferente C, se puede trazar toda la isoterma a partir de un solo cromatograma.

En el artículo final de su serie⁽⁸⁾, el autor clasifica los modelos propuestos en dos categorías:

a) Podemos fijarnos en una partícula dada del soluto, y este punto de masa fija cuya concentración es, digamos, C_0 se moverá junto con una cantidad del disolvente v. A este tipo de modelos pertenece el desarrollado por Wilson cuya ecuación principal es, cambiando ligeramente de notación

$$\left[\frac{\Delta x}{\Delta v} \right]_m = \frac{C_0}{f(C_0)} \dots (1.5.1)$$

b) La otra alternativa es seguir el movimiento de un punto de concentración constante en un frente o cola difusos, el cual habrá recorrido una distancia x de la columna sólo cuando haya sido arrastrado por un volumen v del eluyente. A este tipo de modelos corresponden los de Weiss y de De Vault y la ecuación principal de ambos es, unificando la notación y haciendo $S(C)=0$ para

De Vault
$$\left[\frac{\Delta x}{\Delta v} \right]_C = \frac{dc}{df(C)} = \frac{1}{f'(C)} \dots (1.5.2)$$

Para haber llegado a la ecuación anterior a partir de la de De Vault, se consideró que $f(C) = q + \alpha C$, esto es la concentración total del soluto (tanto en fase móvil como estacionaria) como función de la concentración en la fase móvil.

Además de la ecuación 1.5.2, para efectuar el desarrollo de este último método usa la ecuación desarrollada en sus dos artículos previos^(6,7)

$$\mu = \bar{x}f(\bar{C}) - v\bar{C} \dots (1.5.3)$$

para el caso de una cola difusa, y

$$\mu' = (v + v^0)\bar{C} - \bar{x}f(\bar{C}) \dots (1.5.4)$$

para un frente difuso, donde μ' es el complemento de μ , o sea la masa de soluto que ya ha pasado por el punto \bar{x} cuando está pasando el punto móvil de concentración \bar{C} y v^0 es el volumen inicial de la mezcla que se colocó en la columna para ser eluída.

A partir de la combinación de estas tres últimas ecuaciones se puede deducir el aspecto de cualquier tipo de cromatograma (tanto frontal como de elución).

Para clasificar los diferentes tipos de cromatogramas usaremos subíndices para las variables en las diferentes partes del cromatograma, los cuales serán:

u-para un frente brusco sin desarrollar por completo.

w para un frente brusco completamente desarrollado.

s_u para una cola brusca sin desarrollar por completo.

r-para una cola brusca de un cromatograma completamente desarrollado.

o- para el punto límite de concentración $C=0$ de un frente o cola difusos.

d- para el punto límite de concentración C^0, q^0 de un frente o cola para un cromatograma sin desarrollar por completo.

e, e', f- para diferentes puntos dentro de un frente o cola difusos.

El tipo de cromatograma depende de la isoterma de adsorción y se pueden clasificar en:

Primer tipo.- isoterma de adsorción tipo Langmuir (fig. 1.5.1), como se muestra en la figura el frente es brusco y la cola difusa y los puntos señalados en las gráficas están relacionados por las ecuaciones (de la ec. 1.5.2, siendo $v=v$ para una cola y $v=v+v^0$ para un frente).

$$x_o = v / f'(0) \quad \dots (1.5.5.a)$$

$$x_d = v / f'(C_o) \quad \dots (1.5.6.a)$$

$$x_u = (v + v^0) C^0 / f(C^0) \quad \dots (1.5.7.a)$$

$$x_w = v^0 C^0 / [f(C_w) - C_w f'(C_w)] \quad \dots (1.5.8.a)$$

$$\text{donde } v = x_w f'(C_w) \quad \dots (1.5.9.a)$$

Segundo tipo.- isoterma de adsorción tipo antilangmuir (fig. 1.5.2); siguiendo las mismas consideraciones para los puntos de esta figura las ecuaciones correspondientes son:

$$x_o = (v + v^0) / f'(0) \quad \dots (1.5.5.b)$$

$$x_d = (v + v^0) / f'(C_o) \quad \dots (1.5.6.b)$$

$$x_s = v C^0 / f(C^0) \quad \dots (1.5.7.b)$$

$$x_r = m / [C_r f'(C_r) - f(C_r)] \quad \dots (1.5.8.b)$$

$$\text{donde } (v + v^0) = x_r f'(C_r) \quad \dots (1.5.9.b)$$

Tercer tipo.- isoterma de adsorción de forma sigmoidal (fig.

1.5.3). Este caso, que es muy común, es mas complicado que los anteriores. Se obtienen cromatogramas que son parcialmente bruscos y parcialmente difusos tanto en el frente como en la cola, la combinación de las ecuaciones para ambos casos nos proporciona las ecuaciones resultantes para el caso.

La concentración C_f (límite entre la zona brusca y la zona difusa) estará definida por las condiciones de ambos casos

$$\left[x_f \right]_{\mu=0} = C_f (v+v^0) / f(C_f) \dots (1.5.10) \text{ (de 1.5.1)}$$

como límite de la zona brusca y

$$\left[x_f \right]_{C_f} = (v+v^0) / f'(C_f) \dots (1.5.11) \text{ (de 1.5.2)}$$

como límite de la zona difusa. Para poder conocer C_f se combinan estas dos ecuaciones obteniéndose

$$f'(C_f) = f(C_f) / C_f \dots (1.5.12)$$

La concentración C_e , que es el límite de la zona brusca de la cola, se obtiene a partir de la ecuación 1.5.1 y del balance de materia, resultando

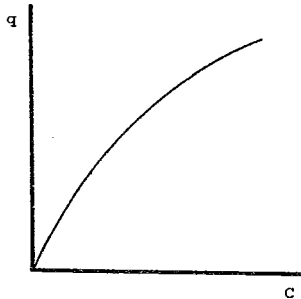
$$\frac{v}{x} = \frac{f(C^0) - f(C_e)}{C^0 - C_e} \dots (1.5.13)$$

Pero este punto es además el límite de la zona difusa de la cola, cuya ecuación es $v/x = f'(C_e)$, combinando estas ecuaciones resulta

$$f'(C_e) = \frac{f(C^0) - f(C_e)}{C^0 - C_e} \dots (1.5.14)$$

A partir de las ecuaciones 1.5.12 y 1.5.14 se deduce que los valores de C_e y C_f se pueden obtener de la isoterma y, además, para un experimento dado los puntos de la isoterma entre C_e y C_f no se podrán conocer a menos de realizar otro experimento con una banda de concentración C' menor a la concentración del punto de inflexión (de esta manera sólo tendremos una cola difusa); así se tendrán mas puntos entre C_e y C_o . De la misma manera si usamos una concentración inicial entre el punto de inflexión y C_f este nos dará un frente difuso en ese intervalo de concentraciones.

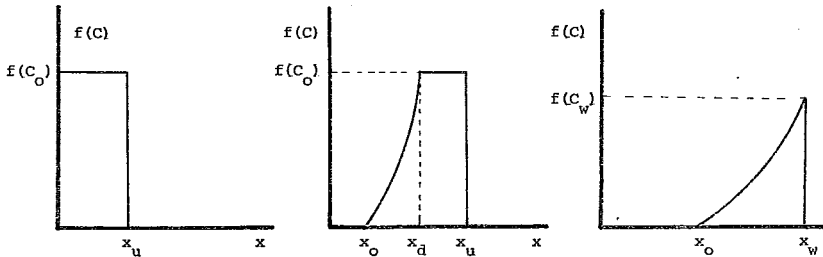
El modelo anterior fué demostrado experimentalmente en el mismo trabajo⁽⁸⁾ con un sistema líquido-sólido y los resultados fueron altamente satisfactorios.



35

FIGURA 1.5.1
ANÁLISIS DEL CASO DE ISOTERMAS
DEL TIPO LANGMUIR.

A) ISOTERMA DE ADSORCIÓN



(i) banda inicial

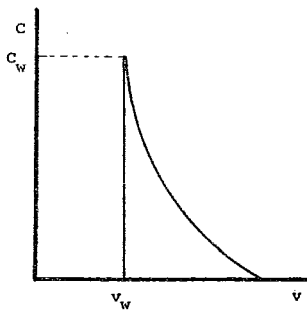
(ii) desarrollo incomp.

(iii) des. completo

B) ASPECTO DE LA BANDA DE SOLUTO DENTRO DE LA COLUMNA

x = distancia a lo largo de la columna

$f(C)$ = concentración total en el punto x (fase móvil + est.)

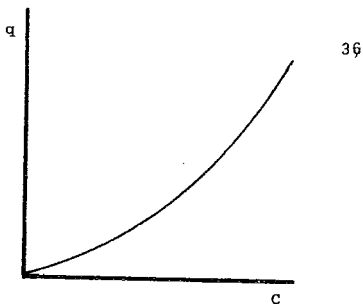


C) ASPECTO DE LA BANDA REGISTRADA

A LA SALIDA DE LA COLUMNA.

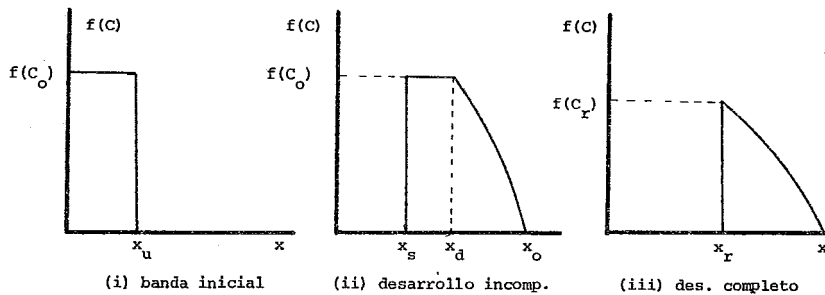
C = concentración de fase móvil

v = volumen de eluyente

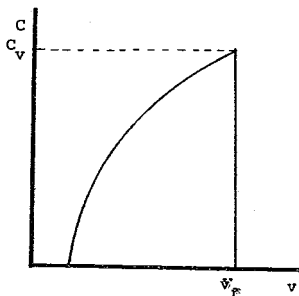


A) ISOTERMA DE ADSORCION

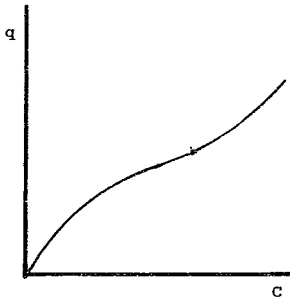
FIGURA 1.5.2
ANALISIS DEL CASO DE ISOTERMAS
DEL TIPO ANTILANGMUIR.



B) ASPECTO DE LA BANDA DE SOLUTO DENTRO DE LA COLUMNA

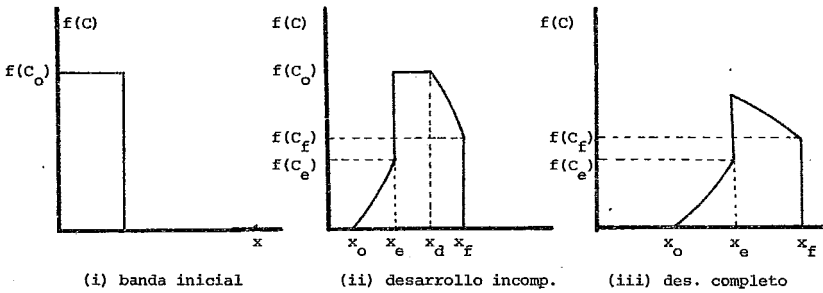


C) ASPECTO DE LA BANDA REGISTRADA
A LA SALIDA DE LA COLUMNA

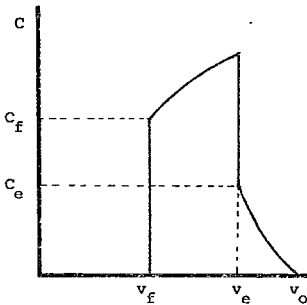


A) ISOTERMA DE ADSORCION

FIGURA 1.5.3
ANALISIS DEL CASO DE ISOTERMAS
SIGMOIDALES.



B) ASPECTO DE LA BANDA DE SOLUTO DENTRO DE LA COLUMNA



C) ASPECTO DE LA BANDA REGISTRADA
A LA SALIDA DE LA COLUMNA

LOS PRIMEROS INTENTOS PARA CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

D. H. JAMES Y C.S.G. PHILLIPS⁽⁹⁾

En este trabajo, primero en que se calcularon datos de equilibrio usando cromatografía en fase vapor, los autores mencionan que por evidencia experimental la forma de un frente o cola cromatográficos proporciona información acerca de la forma de la isoterma (si la cola es difusa la isoterma es del tipo Langmuir, etc.) pero en virtud de que ellos trabajaron con el método de análisis frontal no intentan proporcionar ecuaciones que predigan la forma de la curva, solo mencionan el trabajo de Martin y Synge para isoterma lineales.

Para cada sistema efectuaron una serie de experimentos (cromatografías) con diferentes concentraciones, cada uno de los cuales les proporcionaba un punto de la isoterma. Ya que el volumen de retención (volumen necesario para que salga el máximo del frente) nos dá directamente la cantidad adsorbida, la cual está en equilibrio con la mezcla (fase móvil) de concentración C_0 que se está haciendo pasar.

A partir del momento en que se hace pasar la mezcla, hasta que observamos el frente, es evidente que todo el soluto que no se detecta queda retenido en la fase estacionaria y la masa de soluto entre el total del adsorbente en la columna será la concentración en la fase estacionaria.

masa de soluto = gasto de soluto * tiempo = gasto total * conc. * tiempo

conc. de soluto = $v = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa adsorbente}} = \frac{\text{gasto total} * \text{conc. soluto} * \text{tiempo}}{\text{gramo adsorbente}}$

gasto total = (gasto del gas de arrastre (ml/min) + gasto soluto) a STP

$$\text{gasto total} = v \left(\frac{S}{T} \right) \frac{P}{P-p}$$

concentración soluto = presión parcial/presión total = $p/760$.

Finalmente con todas las expresiones anteriores se obtiene

$$v = K \frac{tPp}{gT(P-p)}$$

donde $K = 273 \text{ } ^\circ\text{K} / 760 \text{ mm Hg}$.

t = tiempo de retención (min)

P = presión atmosférica (mm Hg) (nótese que esta se considera como presión en la columna, se desprecia la caída de presión dentro de ella)

p = presión parcial del soluto en la mezcla (mm Hg)

g = masa total de adsorbente (gramos)

S = temperatura de la columna ($^\circ\text{K}$)

T = temperatura ambiente ($^\circ\text{K}$)

SEGUNDA PARTE

A) EL MODELO DE CONDER Y PURNELL

PRINCIPALES ELEMENTOS DE ESTE MODELO.

1.- EFECTO DE LA NO IDEALIDAD DE LOS GASES.

2.- TEORIA GENERALIZADA DE LA RETENCION.

B) ANALISIS COMPARATIVO DE LOS DIFERENTES MODELOS DE LA CROMATOGRAFIA.

A) EL MODELO TEORICO DESARROLLADO POR CONDER Y PURNELL

1.- EFECTO DE LA NO IDEALIDAD DE LOS GASES

Consideremos el siguiente equilibrio de fases (fig. 2.1.1) fase α formada por un disolvente no volátil |1| y un soluto |2|, y fase β formada por el vapor del soluto |2| y un gas no condensable |3|. En virtud de que la única sustancia que se transfiere de una fase a otra es |2|, la condición de equilibrio es que la fugacidad de |2| sea la misma en ambas fases.

La fugacidad de la fase líquida es

$$f_2 = f_2^0 \gamma x$$

(ecuación equivalente a la ley de Raoult $p_2 = p_{v2}^0 * x_2$)

donde γ es el coeficiente de actividad del soluto que será función de la presión total de trabajo. Ahora, para poder realizar una comparación de resultados de diferentes métodos es común extrapolar su valor hasta presión total igual a cero, quedando la expresión

$$f_2(0) = f_2^0(0) \gamma(0) x$$

despejando $\gamma(0)$

$$\gamma(0) = f_2(0) / f_2^0(0) x \dots (2.1.1)$$

Si podemos conocer las fugacidades a $P=0$ podremos evaluar el coeficiente de actividad. Sabemos que las fugacidades varían con la presión de acuerdo con las ecuaciones

$$\ln \frac{f_2(P)}{f_2(0)} = \frac{P \bar{V}_2}{RT} \dots (2.1.2)$$

$$\ln \frac{f_2^0(P)}{f_2^0(0)} = \frac{P_2^0 \bar{V}_2^0}{RT} \dots (2.1.3)$$

en donde p =presión total, T =temperatura, p_2^0 =presión de vapor del soluto, \bar{v}_2 = volumen parcial molar de [2].

Las fugacidades a $P=p$ solo se pueden evaluar mediante el uso de una ecuación de estado empírica y en este caso haremos uso de la ecuación virial (aproximando hasta el segundo coeficiente)

$$\frac{PV}{N_c RT} \approx 1 + B \frac{P}{RT} \dots (2.1.4)$$

Para una mezcla el segundo coeficiente virial está definido por la ecuación

$$B = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij}$$

donde m es el número de componentes y en consecuencia para cada componente

$$\ln \frac{f_k}{p_k} = (2 \sum_{i=1}^m y_j B_{kj} - B) \frac{P}{RT}$$

desarrollando esta última ecuación para un componente puro y para [2] en una mezcla binaria se obtiene

$$\ln \frac{f_2(P)}{p_2} = \frac{P}{RT} \{ B_{22} - (1-y)^2 (B_{22} - 2B_{23} + B_{33}) \} \dots (2.1.5)$$

$$\ln \frac{f_2^0(P)}{p_2^0} = \frac{P_2^0}{RT} B_{22}$$

sustituyendo todas estas ecuaciones en 2.1.1 resulta

$$\ln \gamma(0) = \ln \left(\frac{yP}{p_2^0} \right) + \frac{P}{RT} \{ B_{22} - (1-y)^2 (B_{22} - 2B_{23} + B_{33}) - \bar{V}_2 \} \dots (2.1.7)$$

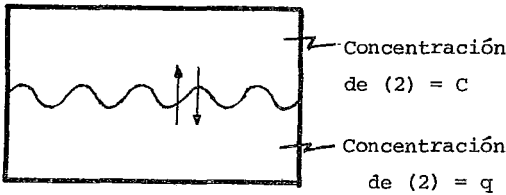
si desarrollamos p_2 a partir de 2.1.4

$$p_2 = cRT(1 + B\frac{P}{RT})$$

finalmente, sustituyendo en 2.1.7, y despreciando los elementos cuadráticos pequeños queda

$$\ln \gamma(0) = \ln\left(\frac{cRT}{P_2^0}\right) + \left(\frac{P}{RT}\right) * (2yB_{22} + 2(1-y)B_{23} - \bar{V}_2) - \frac{P_2^0}{RT} * (B_{22} - \bar{V}_2^0) \dots (2.1.8)$$

De esta manera si podemos evaluar las diferentes variables podremos conocer $\gamma(0)$, y de esta manera evaluar la constante del equilibrio de reparto a partir de las actividades ($q\gamma$) sin tener que aproximarlas a las concentraciones (q).



Equilibrio definido por:

$$k = \frac{q\gamma}{C}$$

FIGURA 2.1.1 Equilibrio de un sistema de dos fases en el que únicamente el componente (2) se transfiere entre las fases.

└ Aplicación al caso de la cromatografía

De acuerdo al modelo desarrollado por De Vault la concentración q se puede conocer al estudiar el intercambio de materia que ocurre al avanzar por la columna una zona de concentración constante C . Aunque la concentración en fase móvil permanece constante, en virtud de que existe una caída de presión a lo largo de la columna la fracción mol en fase móvil (y) va a cambiar (e.g. para un gas ideal $y=CRT/P$). En consecuencia es necesario considerar un valor promedio que va a ser el que se encuentre en equi

librio con la fase estacionaria (fracción mol x), de la misma manera para los cálculos de γ es necesario usar un valor promedio de P ; estos valores promedios están definidos por las ecuaciones

$$y = y_0 * J_{n+1}^n \dots (2.1.11)$$

$$P = P_0 * J_n^{n+1} \dots (2.1.12) \text{ donde } n=3 \text{ y:}$$

$$J_n^m = \frac{n}{m} * \left\{ \frac{(P_i/P_0)^{m-1}}{(P_i/P_0)^{n-1}} \right\}$$

P_0 , y_0 son la presión y la fracción mol a la salida de la columna. P_i es la presión a la entrada de ella.

Finalmente en la ecuación 2.1.7 la única variable que nos falta es x , pero esta por definición es

$$x = \frac{\text{moles de soluto en la solución}}{\text{moles totales de solución}} = \frac{q}{q + \frac{n_1}{V_1}}$$

sustituyendo esta y 2.1.11, 2.1.12 en 2.1.7 obtenemos

$$\ln \gamma(0) = \ln \left\{ \frac{y_0 P_0}{P_2} \left(1 + \frac{n_1}{q V_1} \right) \right\} + \frac{P_0 J_3^4}{RT} \{ B_{22} - (1 - y_0 J_4^3)^2 (B_{22} - 2B_{23} + B_{33}) - \bar{V}_2 \} - \frac{P_2^0}{RT} (B_{22} - \bar{V}_2^0)$$

El valor de γ calculado por esta ecuación puede ser aplicado a q y de esta manera se obtiene la constante K de la isoterma de reparto o adsorción. △

2.- TEORIA GENERALIZADA DE LA RETENCION

Par plantear un modelo generalizado de la retención se tomarán las siguientes simplificaciones:

a) El cambio de perfil y, por lo tanto, el ensanchamiento de una banda cromatográfica son consecuencia únicamente de la forma de la isoterma de equilibrio, se desprecian los efectos causados por la difusión y por cinéticas de transferencia lentas.

b) El gas de arrastre es insoluble en la fase estacionaria y esta no es volátil; únicamente el soluto se transfiere entre las fases.

Como se puede notar son las mismas simplificaciones asumidas por Weiss, pero el tratamiento es radicalmente diferente, pues los autores anteriores analizaban únicamente como cambiaban las concentraciones C y q cuando un elemento de volumen dv cruzaba por una zona dx de la columna. Conder además descompone estos cambios y añade el cambio en el volumen del elemento dv ; veremos que al final los resultados son comparables.

Consideremos un elemento diferencial de columna (figs. 1.1.1 1.2.1 y 1.4.1) usando la siguiente notación

v_1 -volumen de fase estacionaria por unidad de longitud de la columna.

v_g -volumen vacío de la columna por unidad de longitud.

C -concentración de la fase móvil (mol/ml)

Quando el volumen dv pasa por el elemento dl intercambia soluto dentro de este y al perder o ganar materia cambia su concentración y su volumen, los cambios que sufrió en su concentración serán

$$dc = \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right) dl$$

y en su volumen $d(dv) = \left(\frac{\partial(dv)}{\partial l}\right) dl = d\left(\frac{\partial v}{\partial l}\right) dl$

Como consecuencia de este intercambio, dentro de dl las concentraciones de las fases móvil y estacionaria también habrán cambiado y estos cambios serán respectivamente dC y dq , los cuales deben de satisfacer el balance de materia.

moles que entraron = Cdv

moles que salieron = $\left\{C + \left(\frac{\partial C}{\partial l}\right) dl\right\} \left\{dv + d\left(\frac{\partial v}{\partial l}\right) dl\right\}$

La diferencia entre estas dos serán las moles en que cambió dv , que serán las mismas en que cambió dl y son $(v_g dl) * dC$ para la fase móvil y $(v_1 dl) * dC$ para la fase estacionaria, escribiendo esta igualdad resulta

$$cdv - \left\{C + \left(\frac{\partial C}{\partial l}\right) dl\right\} \left\{dv + d\left(\frac{\partial v}{\partial l}\right) dl\right\} = (v_g dC + v_1 dq) dl$$

En este balance de materia como ya se mencionó previamente C son las moles totales por unidad de volumen de fase móvil y en virtud de que el soluto es lo único que se transfiere entre las dos fases, podemos escribir exactamente el mismo balance de materia en función de c (moles de soluto por unidad de fase móvil)

$$cdv - \left\{c + \left(\frac{\partial c}{\partial l}\right) dl\right\} \left\{dv + d\left(\frac{\partial v}{\partial l}\right) dl\right\} = (v_g dc + v_1 dq) dl$$

Sabiendo que la fracción mol del soluto se define como $y=c/C$ si desarrollamos los productos de los dos balances de materia, despreciamos los términos en dl^2 por ser muy pequeños y multiplicamos el balance total por y , podemos llegar a las expresiones

$$-y \left(\frac{\partial c}{\partial l} \right) \frac{\partial c}{\partial c} \frac{dv}{p} - cd \left(\frac{\partial v}{\partial l} \right) = y v_g \left(\frac{\partial c}{\partial c} \right) \frac{dc}{p} + y v_1 dq$$

$$-cd \left(\frac{\partial v}{\partial l} \right) = v_g \frac{dc}{p} + v_1 \frac{dq}{p} + \left(\frac{\partial c}{\partial l} \right) \frac{dv}{p}$$

Si sustituimos una en la otra, después de una serie de factorizaciones y simplificaciones se llega finalmente a

$$\left(\frac{\partial v}{\partial l} \right) = v_g + v_1 \left(\frac{\partial q}{\partial c} \right) \left\{ \frac{1-y}{1-y \left(\frac{\partial c}{\partial c} \right)} \right\} \dots \quad (2.2.1)$$

Lo único que resta es integrar esta ecuación a lo largo de la columna, pero antes de efectuar esta integración es necesario simplificar el término entre paréntesis rectangulares, el cual representa el efecto de sorción, que es la disminución de volumen de dv por la pérdida de soluto y se puede demostrar que se representa por

$$\frac{1-y}{1 - y \left(\frac{\partial c}{\partial c} \right)} = 1 - a_j y_o$$

donde:

$$a = \frac{b_1}{b_2} \left\{ 1 + \frac{2y_o p_o^B}{RT} (1 - y_o J_2^1) \right\} \dots \quad (2.2.2)$$

$$j = J_3^2 \left\{ 1 + \frac{y_o^2 p_o^B}{RT} (J_3^2 - 1) \right\} \dots \quad (2.2.3)$$

$$b_n^m = 1 + k(1 - J_n^m y_o) \dots \quad (2.2.4)$$

$$J_n^m = \frac{n}{m} \left\{ \frac{(P_i/P_o)^{m-1}}{(P_i/P_o)^{n-1}} \right\} \dots \quad (2.2.5)$$

sustituyendo, la integración a realizar sería

$$V_R^o = jV_R = \int_{l=0}^{l=L} dv = \int_0^L \left\{ v_g + v_1 \frac{\partial q}{\partial c} (1-ajy_o) \right\} dl$$

En todo lo anterior a y j son factores para corregir los efectos de sorción y de caída de presión, definidos por 2.2.2 y 2.2.3; J_n^m es el factor de James y Martin con el que se define cuáles serán las condiciones medias en la columna por efecto de la caída de presión. Así la presión media a lo largo de la columna será $p = p_o J_3^4 \dots$ (2.2.6) donde p_o es la presión a la salida y y_o es la fracción mol en fase móvil del elemento de concentración constante c evaluada a la presión p_o .

De los términos de la integración debemos de mencionar que V_R es el volumen neto real de retención, que corresponde a todo el que es necesario usar para llevar el elemento de volumen dv de concentración constante desde $l=0$ hasta la salida, por ello debe de ser evaluado usando un estimador del flujo neto (arrastre+sóluto) que lo cruzó

$$V_R = t_R F (Y_3^2) \left(\frac{T}{T_f} \right) \dots (2.2.7)$$

Finalmente sabemos que la $\int v_g dl = V_M^o$ es el volumen muerto neto y que $\int v_1 dl = V_1$ es el volumen (o masa) de fase estacionaria, por lo que la ecuación integrada es

$$V_R^o = V_M^o + V_1 \frac{\left(\frac{\partial q}{\partial c} \right)}{p} (1-ajy_o)$$

rearrreglándola

$$\left(\frac{\partial q}{\partial c} \right)_p = \frac{V_R^o - V_M^o}{V_1 (1-ajy_o)} \dots (2.2.8)$$

B) ANALISIS COMPARATIVO DE LOS DIFERENTES MODELOS CROMATOGRAFICOS

Esta es la ecuación generalizada de la retención que nos dice que el volumen neto de retención de un punto de concentración c nos representa la derivada de la ecuación de equilibrio, como observamos, esta es independiente del tipo de cromatografía que efectuemos, ya sea frontal, de elución, o alguna de sus variantes.

Por ser útiles a nuestro objetivo, solamente aparecen el balance de materia planteado y la ecuación final de cada modelo (usando la notación de Conder).

a) Wilson.- Supone que los gases y las soluciones son ideales, desprecia el espacio vacío entre partículas (volumen muerto) y considera que el equilibrio puede ser representado por una constante (isoterma lineal). El balance diferencial de materia que resulta de ello es

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_x dvdx + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_v dx dv = 0$$

al integrar esta ecuación el resultado aparece como

$$q = f(C) = \frac{C_0 v R}{v_1}$$

b) Weiss.- La única diferencia con respecto al modelo de Wilson estriba en que el equilibrio no está representado por una constante, sino por una isoterma de equilibrio no lineal. El balance de materia es el mismo y el resultado final es

$$\left(\frac{dq}{dC}\right)_p = \frac{v R}{v_1}$$

c) Don De Vault.- Considera gases ideales y desprecia la disminución de volumen del elemento móvil dv al perder el soluto. Toma en cuenta que el volumen muerto de la columna no es despreciable, por lo que se modifican tanto el balance de materia como la ecuación resultante. El balance planteado es

$$\left\{ \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_v + \left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)_x + \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_x \right\} dx dv = 0$$

y la integración de esta expresión nos resulta en

$$\left(\frac{dq}{dC}\right)_p = \frac{V_R - V_M}{V_1}$$

d) Conder.- Introduce varios cambios, los gases son reales y pueden ser representados por una ecuación de estado (ecuación virial), la presión a lo largo de la columna nó es constante, sin embargo, se puede aproximar por una presión media y además cuando el elemento dv transfiere parte del soluto cambia de volumen (efecto de sorción). El balance diferencial propuesto es

$$Cdv - \left\{C + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_v dx\right\} \{dv + d\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) dx\} = (v_g dc + v_1 dq) dx$$

la ecuación final es

$$\left(\frac{dq}{dC}\right)_p = \frac{V_R^0 - jV_M}{V_1(1 - ajy_0)}$$

Como podemos observar, todas las ecuaciones de la retención son similares por lo que se podría afirmar que todos los modelos son una adaptación, introduciendo correcciones, del modelo original de Wilson, esto se puede corroborar en la tabla comparativa de la figura 2.B.1.

FIGURA 2.B.1
 MODELOS DE LA RETENCION

Autor (fecha)	Ecuación de la retención
Wilson (1940)	$\frac{Q}{C} = \frac{V_R}{V_1}$
Weiss (1943)	$\left(\frac{dq}{dC}\right)_P = \frac{V_R}{V_1}$
De Vault (1943)	$\left(\frac{dq}{dC}\right)_P = \frac{V_R - V_M}{V_1}$
Conder (1968)	$\left(\frac{\partial q}{\partial C}\right)_P = \frac{V_R^0 - V_M^0}{V_1^0(1 - a_j y_0)}$

TERCERA PARTE

OBTENCION DE LA ISOTERMA DE EQUILIBRIO A PARTIR DEL MODELO DE
CONDER, HACIENDO USO DE LA CROMATOGRAFIA DE ELUCION

1) LAS VARIABLES QUE NOS PROPORCIONA UN CROMATOGRAMA

2) CALCULOS PREVIOS AL MODELO DE CONDER

3) METODO DE CALCULO PARA PLANTEAR EL MODELO

4) LA INTEGRACION DE LA ECUACION DE CONDER

1) INTERPRETACION DE UN CROMATOGRAMA

Cuando se efectúa una separación cromatográfica el registro de los resultados aparece en forma gráfica; de la interpretación de la misma depende la solución del problema en estudio.

La variable a lo largo del eje longitudinal representa el tiempo transcurrido desde el inicio del experimento que es el que cada fracción del soluto en particular permaneció dentro de la columna y que mediante el conocimiento del flujo de fase móvil que ha atravesado la columna puede ser transformado en un volumen de fase móvil.

Por otro lado el eje vertical nos representa la concentración de cada uno de los puntos en particular. Analizando esto, la primera información la aportan Mc. William y Dewar⁽¹¹⁾ al demostrar que el area bajo un pico cromatográfico determinado es directamente proporcional a la concentración en la mezcla del componente que ese pico representa, al menos dentro de un amplio intervalo. Esto significa que la respuesta del detector, en términos del área, es lineal con la concentración lo cual no resuelve el problema, ya que lo que nos interesa es la respuesta en términos de altura para cada uno de los puntos del pico. La solución al problema la proporcionan Mc.Nair y Bonelli⁽¹²⁾. Ellos distinguen dos tipos de detectores, los de medición relativa que miden propiedades intensivas (e.g. celda de conductividad) y los de medición absoluta (propiedades extensivas, e.g. ionización de flama).

Acerca del primer tipo de detectores, afirman que la celda de conductividad responde a la concentración en forma lineal dentro de cierto intervalo; esto significa que para cada punto del

pico cromatográfico, la altura del mismo es directamente proporcional a la concentración del soluto dentro del elemento de volumen dv que salía en ese momento de la columna, o sea, si H es la altura del punto en unidades de longitud,

$$H = k_1 C \dots (3.1.1)$$

integrando para todo el pico (fig. 3.2.1) tenemos

$$A = \int_{t_1}^{t_2} H dt = k_1 \bar{C} \Delta t = k_1 \frac{N_t}{V} \Delta t = k_1 \frac{N_t}{F} \dots (3.1.2)$$

donde k_1 es la constante de respuesta, N_t son las moles totales del soluto representadas por el área del pico y F es el flujo volumétrico de la fase móvil.

Para el segundo tipo de detectores demuestran que la respuesta es proporcional al flujo másico (w_i) del soluto, o sea

$$H = k_2 w_i = k_2 C_i F \dots (3.1.3)$$

integrando esta ecuación

$$A = \int H dt = k_2 N_t \dots (3.1.4)$$

Se sabe que para un pico en particular (experimento aislado) el flujo volumétrico es constante, pero para una serie de experimentos se podría variar, sin embargo esto no es recomendable para la reproducibilidad del experimento, debido a que si se aumenta el flujo, aumentan también los efectos de difusión. Esta fue una de las variables que se consideraron despreciables en el planteamiento del modelo. Es por ello que podemos afirmar que para una serie dada de experimentos el flujo deberá de permanecer constante.

Estableciendo que el flujo es constante se puede efectuar

el cambio de variable $k_1 = k_2 F$ en las ecuaciones 3.1.1 y 3.1.2 y así obtener nuevamente las ecuaciones 3.1.3 y 3.1.4, planteando de esta manera un sistema general de ecuaciones independiente del tipo de detector usado. A partir de la ecuación 3.1.4 conociendo cual fué la cantidad total de soluto que se introdujo se puede encontrar el factor de respuesta del detector y podemos además determinar el intervalo en que la respuesta del detector es lineal. La ecuación 3.1.3 nos permite, una vez conocidos k_2 y F , conocer cual es la concentración de cada punto del pico.

2) CALCULOS PREVIOS

En el capítulo anterior se mostró cómo se puede interpretar un cromatograma, pero antes de poder usar estos resultados experimentales en un modelo cromatográfico, necesitamos evaluar otros datos previos; el factor de respuesta del detector k_2 , el límite de linealidad de esta respuesta y un estimador del factor de capacidad a dilución infinita.

Para conocer el factor de respuesta y la región donde la respuesta del detector es lineal se necesita hacer eluir cantidades conocidas de soluto y encontrar las áreas de los picos respectivos. A continuación se relacionan estas áreas contra las moles de soluto eluidas; la pendiente de la zona lineal nos proporciona el valor de k_2 . En la práctica se presentan dos problemas de fácil solución; el primero es convertir la propiedad extensiva con la que se midió la cantidad de soluto eluida a las moles del mismo. En virtud de que generalmente la propiedad medida es el volumen, para sólidos y líquidos únicamente necesitamos la densidad y el peso molecular del soluto

$$N_t = \frac{V_p}{PM} \dots (3.2.1)$$

Para gases se hace uso de la ecuación virial, por lo que es necesario conocer la temperatura y la presión de la muestra eluida; la ecuación que nos describe lo anterior es

$$N_t = \frac{PV}{RT+B_{22}P} \dots (3.2.2)$$

El segundo problema es la evaluación precisa del área del pico, en particular cuando éste no es simétrico (fig. 3.2.1). En este caso se optó por evaluar esta área como una suma de paralelogramos, tal como se muestra en la figura 3.2.2. Para la mayo-

ría de los picos se usaron entre seis y ocho paralelogramos. Un programa de cálculo muy simple para obtener esta área se muestra en el apéndice A.

Para conocer el factor de capacidad a dilución infinita se decidió estimarlo eluyendo cantidades muy pequeñas del soluto, cercanas al límite de detección, y a partir de ellas y del tiempo de retención del máximo del pico evaluar el factor usando la ecuación correspondiente.

Todos los cálculos anteriormente mencionados fueron efectuados mediante el auxilio de una computadora, los programas usados para ello se muestran en los apéndices A,B y C.

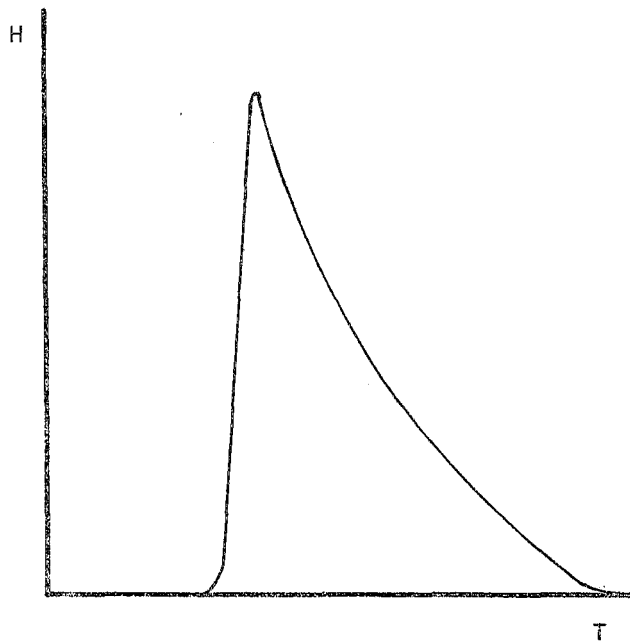


FIGURA 3.2.1 PICO DE ELUCION ASIMETRICO

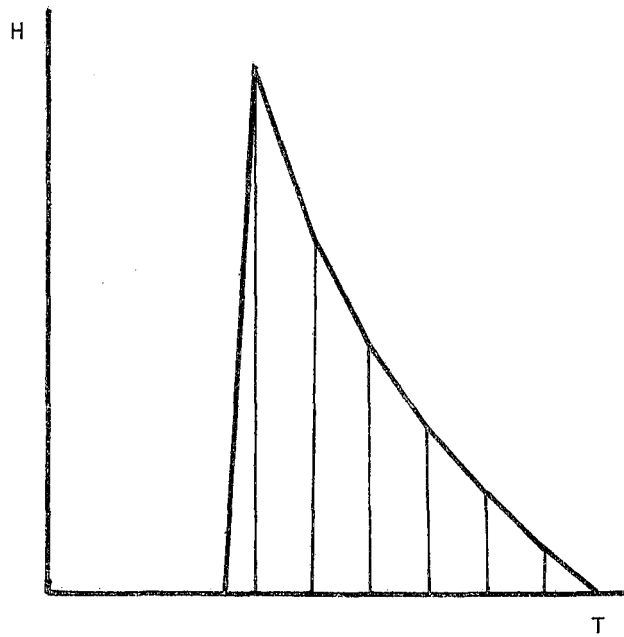


FIGURA 3..2.2 APROXIMACION DEL PICO DE LA FIG. 3.2.1 POR MEDIO DE UNA SUMA DE PARALELOGRAMOS.

3) OBTENCION DE LA DERIVADA DE LA ISOTERMA

Aparentemente el calcular una tabla de valores de la función $f'(C)$ a partir del modelo de Conder resulta sencillo, pues únicamente se necesita sustituir los valores de las variables implicadas en la ecuación 2.2.8. En realidad debido a los factores que toma en cuenta el modelo (sorción, caída de presión, etc.) estas variables dependen de la fracción mol y de la presión promedio de la columna, que son diferentes de la fracción y la presión en la salida de la columna. El problema surge cuando para calcular una de estas variables necesitamos de otra que aún no se puede calcular, por lo que es necesario recurrir a un método iterativo para resolver nuestro sistema de ecuaciones. El diagrama de flujo planteado para resolver este problema se muestra en la figura 3.3.1. Para el sistema de ecuaciones necesario se consideran las siguientes variables

B_{22} = segundo coeficiente virial del soluto

R = constante de los gases

k_2 = factor de respuesta del detector

K_m = coeficiente de distribución, estimado del reparto a dil. infinita

$F(0)$ = flujo volumétrico del gas de arrastre

P_o = presión a la salida de la columna

P_i = presión a la entrada de la columna

T = temperatura de operación de la columna

T_F = temperatura ambiente

V_{Di} = volumen muerto extracolumna a la entrada (sist. de inyección y mezcla)

V_{Do} = volumen muerto extracolumna a la salida (detector y conexiones)

V_m = volumen muerto de la columna

V_i = volumen de fase estacionaria

A_t = atenuación del cromatograma

v_p = velocidad de la carta registradora

d = "distancia" de retención del punto estudiado

h = altura del punto estudiado

x = fracción mol media en la fase estacionaria

y = fracción mol media en la fase móvil

Q = concentración de soluto en fase estacionaria

C = concentración del soluto en fase móvil

V_d = volumen muerto total extra-columna

$F(y_o)$ = flujo volumétrico total a la salida (arrastre mas soluto)

V_R = volumen de retención del punto

$(\partial q/\partial c)_p$ = derivada de la isoterma de adsorción

P = presión media en la columna.

La interpretación de cada uno de los puntos de un pico de elución comprende:

1) La necesidad de una primera aproximación al flujo total, por lo que supondremos $f(y_o)_s = F(0)$.

2) El cálculo de la concentración en fase móvil a las condiciones de salida de la columna

$$C_o = \frac{h}{r * F(y_o) \frac{T}{F}}$$

3) Con esta concentración se calcula la fracción mol del soluto en fase móvil usando la ecuación virial.

a).-se supone gas ideal

$$y_o = \frac{C_o R T}{P_o}$$

b) con el valor anterior de y_o se calcula uno nuevo corregido

$$y_{o,n} = \frac{C_o R T}{P_o} \left(1 + y_o^2 + B_{22} \frac{P_o}{R T} \right)$$

c) se compara el valor nuevo con el anterior

$$\text{error \%} = 100 * \frac{y_{o,n} - y_o}{y_o}$$

d) si el error es mayor del 0.1% se vuelven a repetir los cálculos desde 3(b) usando el nuevo valor ($y_o = y_{o,n}$) si es menor se sigue adelante

4) Cálculo del flujo total a las condiciones de salida

a) se calcula el flujo total a las condiciones de salida con la fracción mol y_o obtenida

$$F(y_o)_n = F(0) \frac{1 + K_m}{1 + K_m(1 - y_o)}$$

b) se compara este valor con el supuesto

$$\text{err\%} = \frac{F(y_o)_n - F(y_o)}{F(y_o)} * 100$$

c) si el err% es mayor del 0.1%, se regresa a (2) usando el nuevo valor de $f(y_o) = F(y_o)_n$ si es menor se sigue adelante.

5) Se calcula la fracción mol promedio del punto a lo largo de la columna

$$Y_3^2 = y_o * J(2,3) \text{ donde } J \text{ es el factor de James y Martin}$$

(ec. 2.2.5)

6) Con esta fracción mol a las condiciones promedio se obtiene un nuevo estimador del flujo total promedio

$$F(Y_3^2) = F(0) \frac{1 + K_m}{1 + K_m(1-Y)}$$

7) Se calcula el volumen de retención del punto con el flujo corregido

$$V_{Ri} = \frac{d_i}{v_p} * F(Y_3^2) * \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

8) Se obtiene el volumen muerto extra-columna corregido por presión y los factores de corrección a y j de las ecuaciones 2.2.2 y 2.2.3 y de

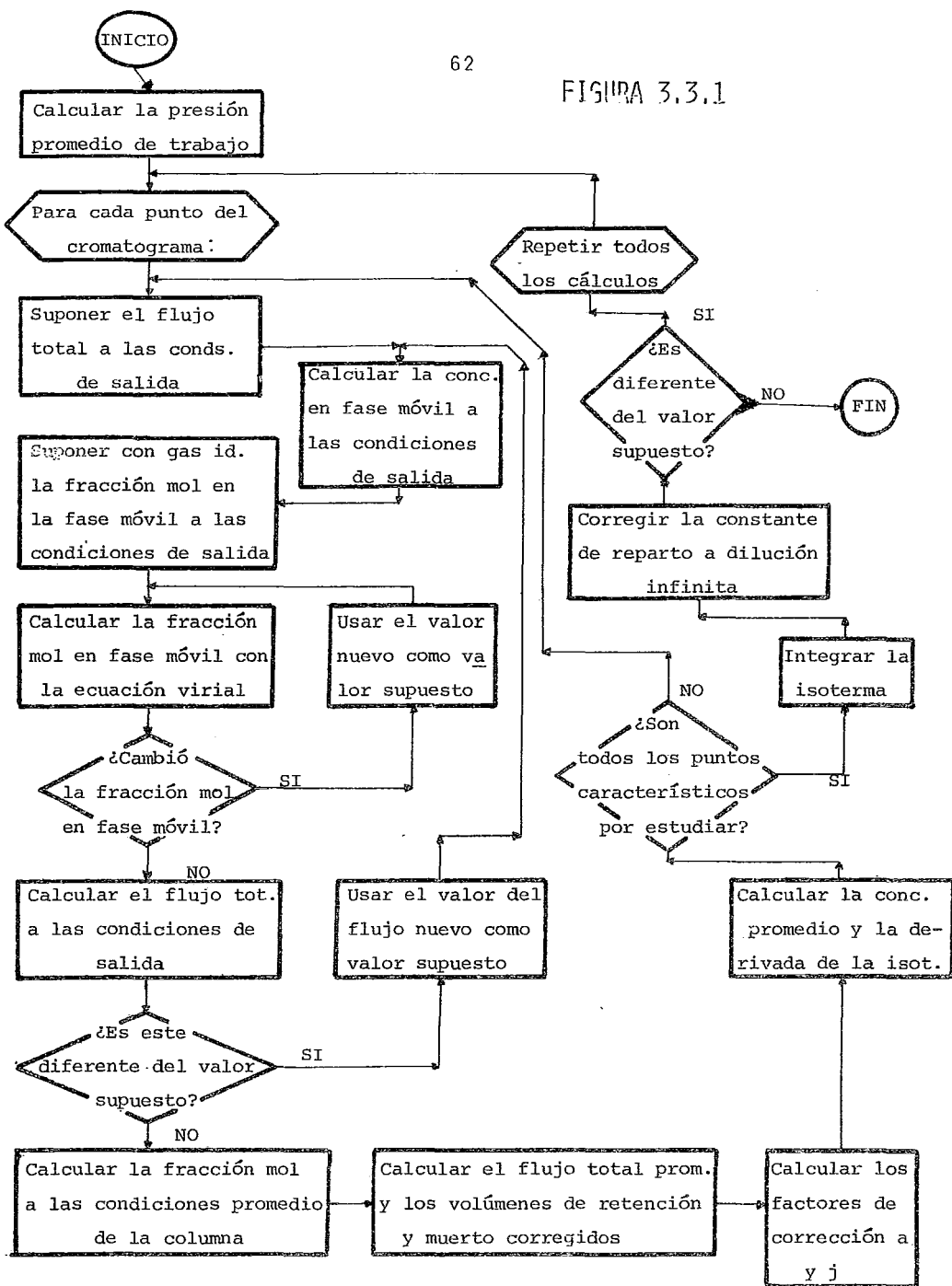
$$V_D = \left(\frac{P}{P_0} \right) V_{Di} + V_{D0}$$

9) Finalmente se obtiene la concentración en la fase móvil a las condiciones promedio del punto y la pendiente de la isoterma correspondiente al mismo a partir de la ecuación de Conder

$$\bar{C} = \frac{h}{K_2 * F(Y_3^2) \frac{T}{T_F}}$$

Estos últimos nos proporcionan un punto de la tabla de valores, por lo que si efectuamos los cálculos para diferentes puntos de un frente o cola difusos, tendremos puntos suficientes para integrar la función.

FIGURA 3.3.1



4) LA INTEGRACION

A partir de la tabla de valores obtenida en el capítulo anterior se puede obtener por integración numérica una tabla de valores de la isoterma. Para lograrlo nos enfrentamos al problema de no tener en la tabla el punto correspondiente a dilución infinita ($C=0$); esto imposibilita el uso de un método gráfico y obliga a ajustar un modelo matemático a la tabla de datos anterior, para después integrar la ecuación que representa este modelo extrapolándola hasta $C=0$. Esto origina el problema de seleccionar la ecuación mas apropiada.

Si desconocemos la forma de la isoterma, la primera alternativa la aporta el hecho de que cualquier ecuación puede ser aproximada por una serie de potencias. Sin embargo, al intentar usar un polinomio de este estilo se ajustarían bien los puntos dentro de la zona interpolada, esto no significa que al extrapolar hasta $C=0$ el polinomio usado siga representando adecuadamente la isoterma. De hecho se observa que el polinomio produce incongruencias y en consecuencia esta posibilidad queda descartada.

La evidencia experimental de que gran parte de los picos asimétricos comunmente encontrados presentan cola difusa y que solo una pequeña proporción tienen frente difuso nos aporta otra posibilidad, ya que de acuerdo a los modelos analizados (1.3 a 2.2) significa que la isoterma es del tipo Langmuir

$$q = \frac{A C}{B+C} \dots (3.4.1)$$

donde C y q son las concentraciones en fase móvil y estacionaria ya definidas y A y B son las constantes del modelo. Derivando esta ecuación obtenemos

$$\frac{dq}{dC} = \frac{AB}{(B+C)^2} \quad \dots (3.4.2)$$

Ajustar la tabla de valores a una ecuación de esta forma significa al final de cuentas, usar el método de los mínimos cuadrados (ref. 13) pero como la ecuación no es un polinomio común y corriente al tratar de aplicar la definición de este método a 3.4.2 (o sea minimizar el error de la función $F = (dq/dC)_p$ se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum \left\{ \left[\frac{AB}{(B+C)^2} - \frac{dq}{dC} \right] \frac{1}{(B+C)^2} \right\} = 0 \quad \dots (3.4.3.a)$$

$$\sum \left\{ \left[\frac{AB}{(B+C)^2} - \frac{dq}{dC} \right] \frac{A(C-B)}{(B+C)^3} \right\} = 0 \quad \dots (3.4.3.b)$$

Este es un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (A y B) por lo que podemos encontrar una solución. Como la forma de las ecuaciones no permite despejar de ellas las incógnitas es necesario recurrir a un método iterativo para resolver el sistema. Analizando esta posibilidad se presenta una gran desventaja, pues las sumas de todos los puntos de la tabla tendrían que ser calculadas cada nueva iteración (es decir cada nueva pareja de valores de A y B supuestos) esto consumiría demasiado tiempo por ser un sistema muy ineficiente.

Analizando otras posibilidades de ajustar la tabla de valores a este modelo, se observa que se puede minimizar el error sobre la función $F' = (dq/dC)^{-1}$ en lugar de minimizarlo sobre la función $f = (dq/dC)$. Esta alternativa es válida por ser ambas fun-

ciones continuas en todo el intervalo de trabajo y el sistema de ecuaciones resultante es

$$\lambda = \frac{nB + 2\epsilon C - \frac{2}{(b)^2} \epsilon C^3 - \frac{1}{(b)^3} \epsilon C^4}{\epsilon \left(\frac{dq}{dC} \right)^{-1} - \frac{1}{(b)^2} \epsilon C^2} \quad \dots (3.4.4.a)$$

$$\frac{(b)^2}{A} + \frac{4B}{A} \epsilon C + \frac{6}{A} \epsilon C^2 + \frac{4}{AB} \epsilon C^3 + \frac{1}{n(B)^2} \epsilon C^4 - B \epsilon \left(\frac{dq}{dC} \right)^{-1} - 2\epsilon \left\{ C \left(\frac{dq}{dC} \right)^{-1} \right\} - \frac{1}{B} \epsilon \left\{ C^2 \left(\frac{dq}{dC} \right)^{-1} \right\} = 0$$

\vdots
 $\dots (3.4.4.b)$

Este nuevamente debe de ser resuelto iterativamente, pero ahora las sumas deben ser calculadas una sola vez, antes de empezar los cálculos iterativos reduciendo el tiempo de cómputo considerablemente. Observamos que el sistema es de cuarto grado con respecto a B, por lo tanto debe tener cuatro raíces; se espera que al menos una de ellas sea real positiva.

Al efectuar pruebas con este sistema de cálculo se encontró que en ocasiones había dos raíces imaginarias (dependiendo de los valores de las sumas) por lo que los métodos iterativos sencillos convergen en ocasiones hacia esas raíces imaginarias y aportan valores erróneos de la isoterma. El uso de métodos mas complicados implica mucho tiempo de proceso, comparable al del método anterior, por lo que al final de cuentas este cambio no resulta provechoso.

El usar la función F' no es la única posibilidad de simplificar el sistema de cálculo pues también podemos minimizar el error sobre la función F'' = (dq/dC)^{-1/2} y en este caso debemos ajustar los puntos a una recta (ec. 3.4.5). A partir de los valores de los coeficientes de regresión se pueden obtener directamente las constantes de la ecuación de Langmuir.

$$\left(\frac{dq}{dC}\right)^{-1/2} = \sqrt{\frac{B}{A}} + \frac{1}{\sqrt{AB}} * C \dots (3.4.5)$$

El programa de integración de la ecuación de Conder usando este método se muestra en el apéndice E y la validez del cambio de variable efectuado se discute brevemente en el apéndice F.

CUARTA PARTE

EVALUACION EXPERIMENTAL

1) EL MONTAJE EXPERIMENTAL

2) EL SISTEMA BENCENO-MALLA MOLECULAR 13X

3) EL SISTEMA ETANOL-CHROMOSORB P

✓ 1) EL MONTAJE EXPERIMENTAL

Se decidió usar la cromatografía de elución debido a que los aparatos comerciales están diseñados para ella y en consecuencia no necesitan ninguna modificación.

Una de las variables que más afectan la adsorción es la temperatura, por lo que era necesario conocerla con la mayor precisión posible y tratar de mantenerla constante durante todo el experimento. Para ello se decidió instalar un termopar con precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, dentro del horno del cromatógrafo y se registró la temperatura que este nos indicaba a lo largo del experimento.

La presión a la entrada se determinó mediante un manómetro diferencial de mercurio conectado al sistema de inyección. Los volúmenes muertos extracolumna, por ser pequeños comparados con el volumen muerto intracolumna no se tomaron en cuenta.

La única variable experimental que hace falta es el flujo de gas de arrastre. Se midió de forma aislada conectando un medidor de burbuja a la salida de la columna.

✓ 2) EL SISTEMA BENCENO-MALLA MOLECULAR 13X

Tomando en cuenta las evidencias experimentales de que este sistema muestra picos de elución asimétricos se consideró que podía funcionar adecuadamente para probar el modelo. En este caso, al igual que con muchos otros adsorbentes sólidos, la cola difusa nos induce a pensar en la formación y saturación de una monocapa del soluto, sin embargo, este fenómeno se debe en realidad a la adsorción del soluto en los poros del adsorbente y a la progresiva saturación de estos (ref. 14)

Las condiciones experimentales en las que se trabajó fueron las siguientes:

A) Columna

Tubería de cobre, de diámetro nominal exterior de 1/4 de pulgada y diámetro interior real de 0.40 cm. 50 cm de longitud total.

B) Fase estacionaria

Se empacaron en la columna anterior 5.756g de malla molecular 13X de 80 a 90 mallas (Anasorb #F0), el espacio vacío de la columna empacada fué de 3.5 cm³.

C) Condiciones de operación

Gas de arrastre: Nitrógeno, 30.0 ml/min

Temperatura de la columna: 250°C

Presión a la entrada de la columna: 760 mm Hg

Presión a la salida (presión ambiente): 585 mm Hg

Temperatura ambiente: 22°C

Este caso, del que también se tenía evidencia de la formación de picos asimétricos, era útil para determinar que tan importante era la difusión, pues las partículas sólidas son mucho mas grandes que en el caso anterior. Las condiciones de trabajo fueron:

A.- Columna

Mismo material y dimensiones de la anterior.

B.- Fase estacionaria

3.805 g de Chromosorb P de 35 - 80 mallas (Johns-Marville Prods), el espacio vacío de la columna fué de 6.24 cm^3 .

C.- Condiciones de operación:

Gas de arrastre: Nitrógeno, 30.0 ml/min

Temperatura de la columna: 150°C

Temperatura ambiente: 22°C

Presión a la entrada de la columna: 622 mm Hg

Presión a la salida (ambiente): 585 mm Hg

RESULTADOS Y DISCUSION

- 1) BENCENO - MALLA MOLECULAR 13 X
- 2) ETANOL - CHROMOSORB P
- 3) COMENTARIOS

1) BENCENO - MALLA MOLECULAR 13X

Al estudiar este caso se encontró que los picos de elución obtenidos (fig. 5.1.1) mostraban una cola asimétrica y que esta cola era común para todos los picos, tal como lo predicen nuestros modelos. Dentro del intervalo de concentraciones estudiado se encontró que la respuesta era lineal, con un factor de respuesta $k_2 = 2.363 \times 10^{13}$ y con un coeficiente de correlación (r) para la regresión de 0.988, lo cual nos permite afirmar que la respuesta del detector es lineal en el intervalo de concentraciones trabajado.

Al probar con este sistema el esquema de cálculo propuesto, se encontró que todos los sistemas iterativos tenían una convergencia muy rápida, pues ninguno necesitaba mas de cuatro iteraciones para ello. Los resultados obtenidos están tabulados en la figura 5.1.0; las ecuaciones usadas para obtener los valores de estas tablas fueron:

$(dq/dC)_{\text{De Vault}}$ de la ecuación 1.4.4

$(dq/dC)_{\text{Conder}}$ de la ecuación 2.2.8

$(dq/dC)_{\text{interp}}$ calculados a partir de la regresión propuesta para los puntos obtenidos de la ecuación de Conder.

q - a partir de la integración de la ecuación que nos da la regresión anterior.

La curva de regresión obtenida se muestra en la figura 5.1.2, en ella se aprecia claramente la dificultad de extrapolar hasta $C=0$.

Finalmente era necesario tener una idea de la precisión con la que el método de integración ajustaba a los puntos experimenta

les, se decidió tomar como base para esta prueba dos medidas: el coeficiente de correlación de la regresión lineal y la "desviación estándar estimada de la regresión" S_e , para la ecuación $f'(C) = dq/dC$ contra C , definida por (13):

$$S_e = \frac{\sqrt{\sum \left[\left(\frac{dq}{dC} \right)_{\text{calc}} - \left(\frac{dq}{dC} \right)_{\text{exp}} \right]^2}}{\sqrt{n-2}}$$

con $n-2$ grados de libertad, y con este último valor se estimó el método mediante el siguiente coeficiente de variación (aunque la validez de esta prueba se presta a discusión):

$$CV\% = \frac{S_e}{f'(C)} * 100$$

El coeficiente de correlación (r) haciendo uso de todos los puntos experimentales (Tabla 5.1.0) es de 0.864. Se sabe que los errores sobre las variables determinadas es menor al 10%, por lo que cabría esperar un coeficiente superior al obtenido. Analizando el motivo encontramos que el efecto de la difusión es mucho mayor en los extremos de las bandas (12), es decir, que el error sobre los puntos de concentración baja es demasiado grande. Por ello se comprende la necesidad de eliminarlos, al hacerlo (fig. 5.1.2.) el coeficiente de correlación sube hasta 0.98 y el coeficiente de variación baja al 10%.

La isoterma de adsorción encontrada para este sistema se encuentra tabulada en la figura 5.1.0 y se muestra gráficamente en la figura 5.1.3, donde se observa la forma tipo Langmuir esperada.

FIGURA 5.1.0

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL SISTEMA

BENCENO - MALLA MOLECULAR 13X

$$R = \text{rango} = 10^{-9} \text{ A/mV}$$

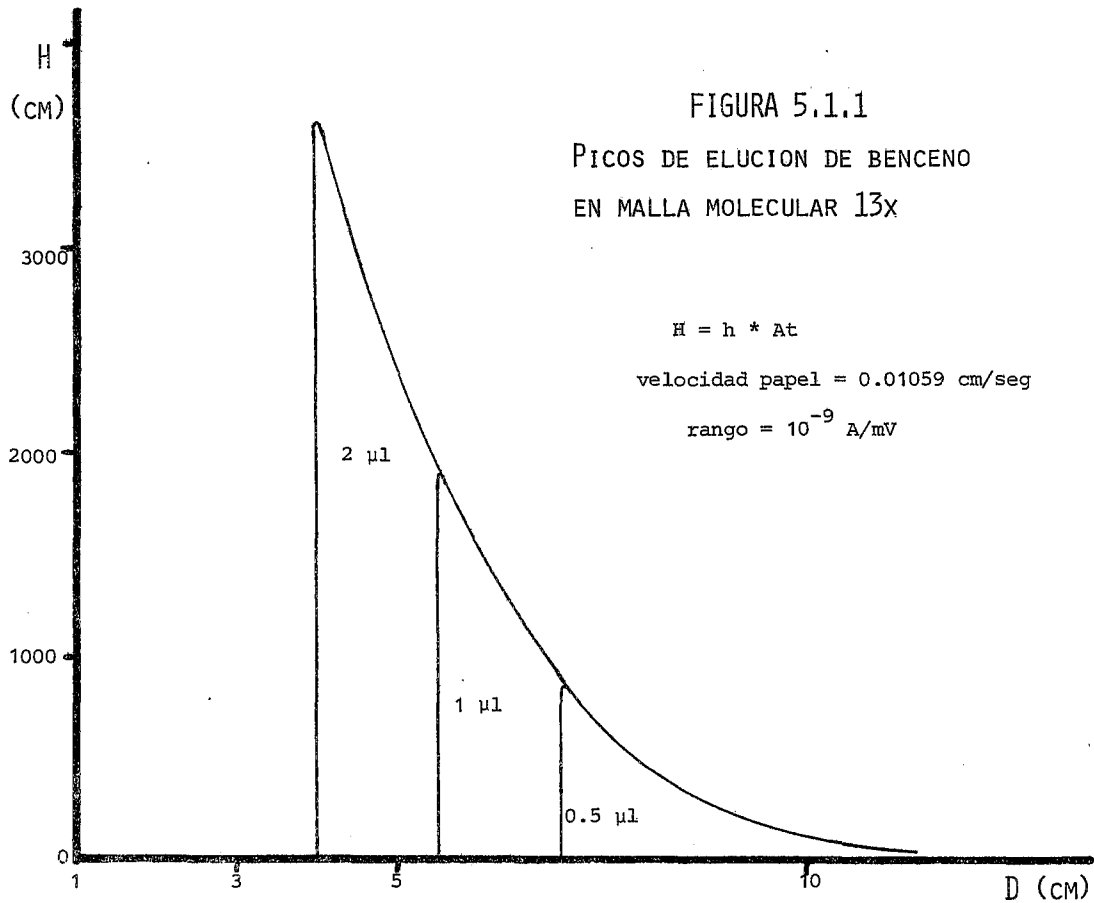
$$S_p = \text{resp. del regist.} = 1\text{mV}/25.4\text{cm}$$

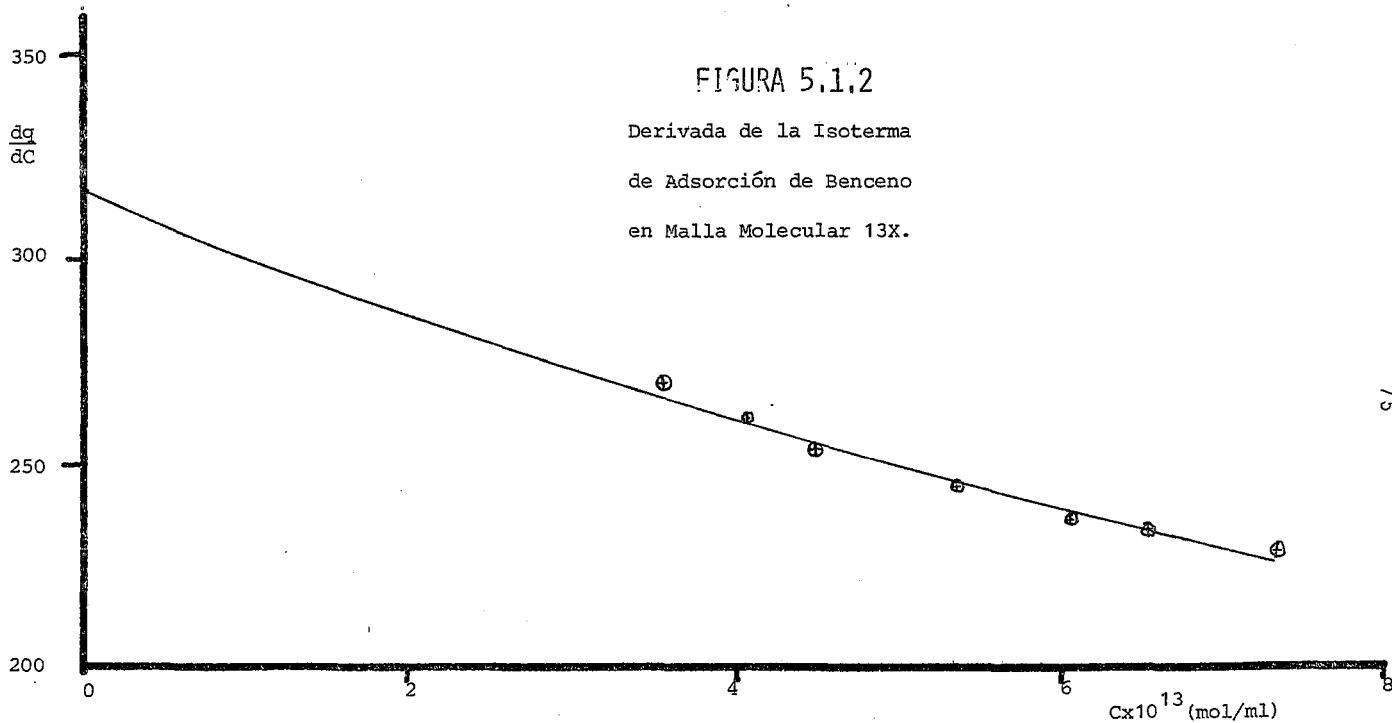
$$v_p = \text{velocidad del papel} = 0.01059\text{cm}/\text{seg}$$

$$t_r = \text{tiempo de retención} = D_r(\text{cm})/v_p = (\text{seg})$$

$$S = \text{amplitud de la señal} = h(\text{cm}) * At * S_p * R = (\text{A})$$

t_r (seg)	$S \times 10^9$ (A)	$C \times 10^{12}$ ($\frac{\text{mol}}{\text{ml}}$)	$\frac{dq}{dC}$ De Vault	$\frac{dq}{dC}$ Conder	$\frac{dq}{dC}$ interp	$q \times 10^{10}$ ($\frac{\text{mol}}{\text{g}}$)
755	22.7	27.5	65.0	134	133	40.5
803	14.1	17.1	69.1	142	143	26.1
850	9.20	11.2	73.2	151	150	17.4
897	6.49	7.87	77.3	159	159	13.6
944	4.22	5.12	81.3	167	168	9.14
992	2.84	3.44	85.5	176	175	6.26
PICO # 2						
850	9.58	11.6	73.2	151	150	19.3
897	6.30	7.64	77.3	159	161	13.2
944	4.10	4.97	81.3	167	169	8.78
992	2.77	3.36	85.5	176	174	6.03
1040	2.05	2.48	89.7	184	182	5.14
1090	1.48	1.80	94.0	193	195	3.88
1130	1.13	1.37	97.5	201	204	2.99
1180	0.890	1.08	102	209	210	2.40
1230	0.725	0.878	106	218	214	1.97
1280	0.607	0.735	110	226	224	1.95
1320	0.512	0.621	114	234	236	1.69
1370	0.441	0.535	118	243	245	1.49
1420	0.368	0.446	123	251	255	1.26
1460	0.337	0.408	126	260	259	1.17
1511	0.299	0.363	131	268	264	1.05
PICO # 3						
661	37.8	45.8	56.8	117	116	63.5
708	28.8	34.8	60.9	125	126	50.2
755	21.2	25.7	64.9	134	135	38.2
803	14.9	18.0	69.1	142	143	27.7
850	10.2	12.4	73.2	151	149	19.4





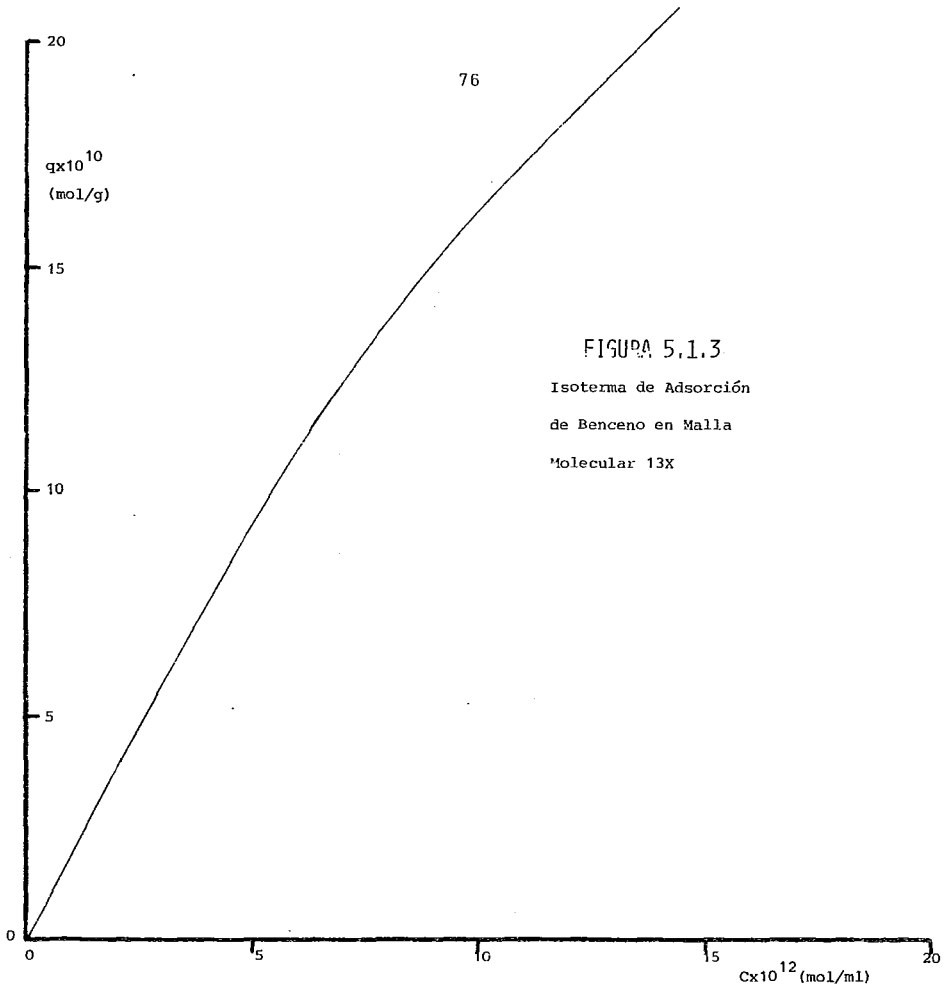


FIGURA 5.1.3
Isoterma de Adsorción
de Benceno en Malla
Molecular 13X

2) ETANOL - CHROMOSORB P

En este sistema los picos nuevamente resultaron asimétricos con una cola común (fig. 5.2.1), sin embargo se encontró que la respuesta del detector no era lineal en todo el intervalo en el que se trabajó (nótese el descenso en la pendiente de la zona mas concentrada de los picos de la figura). Para eliminar este problema experimental los resultados de la tabla 5.2.0 y de las figuras 5.2.2 y 5.2.3 fueron elaborados haciendo uso únicamente de picos en la zona de respuesta lineal del detector. Esta limitación podría ser superada por medio de una ecuación no lineal adecuada para predecir la respuesta del detector. Normalmente la ecuación usada para estos casos ha sido una cuadrática, pero evaluada en función del área de los picos y para determinar las concentraciones globales. En nuestro caso se necesita de una ecuación para evaluar las concentraciones momentáneas en términos de altura (amplitud) de la señal.

Con respecto a los resultados que se obtuvieron con los distintos modelos, se observa que éstos predicen aceptablemente los resultados experimentales. En la figura 5.2.2 se observa cómo nuestro método de minimización de errores concede mayor importancia a los puntos mas concentrados y menor a los menos, tal como se había previsto en el apéndice F. Por otro lado debemos de mencionar que al comparar las figuras 5.1.2 y 5.2.2, en este nuevo caso los puntos de baja concentración se alejan mas del comportamiento teórico debido a que como ya se había discutido, la difusión es mayor.

El coeficiente de correlación de la regresión lineal de $(f')^{-1/2}$

vs C es de 0.971, lo cual es mas que aceptable y el coeficiente de variación es nuevamente del orden del 10%, lo cual corrobora la información del coeficiente de correlación.

FIGURA 5.2.0

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL SISTEMA ETANOL - CHROMOSORB P

t_r (seg)	$S \times 10^9$ (A)	$C \times 10^8$ ($\frac{\text{mol}}{\text{ml}}$)	$\frac{dq}{dC}$	$\frac{dq}{dC}$	$\frac{dq}{dC}$	$q \times 10^7$ (mol/g)
			De Vault	Conder	interp	
66.1	11.6	28.2	7.04	4.85	4.45	22.5
75.5	7.81	19.0	8.27	5.75	6.08	17.8
85.0	6.05	14.7	9.52	6.67	7.17	14.9
94.4	4.63	11.3	10.8	7.58	8.27	12.3
104	3.72	9.03	12.0	8.49	9.12	10.4
113	3.09	7.50	13.2	9.40	9.79	8.91
123	2.65	6.43	14.5	10.3	10.3	7.83
132	2.27	5.51	15.7	11.2	10.8	6.87
142	2.02	4.90	17.0	12.2	11.1	6.20
151	1.80	4.36	18.2	13.1	11.4	5.59

Constante de reparto a dilución infinita

$$K^\infty = 14.4$$



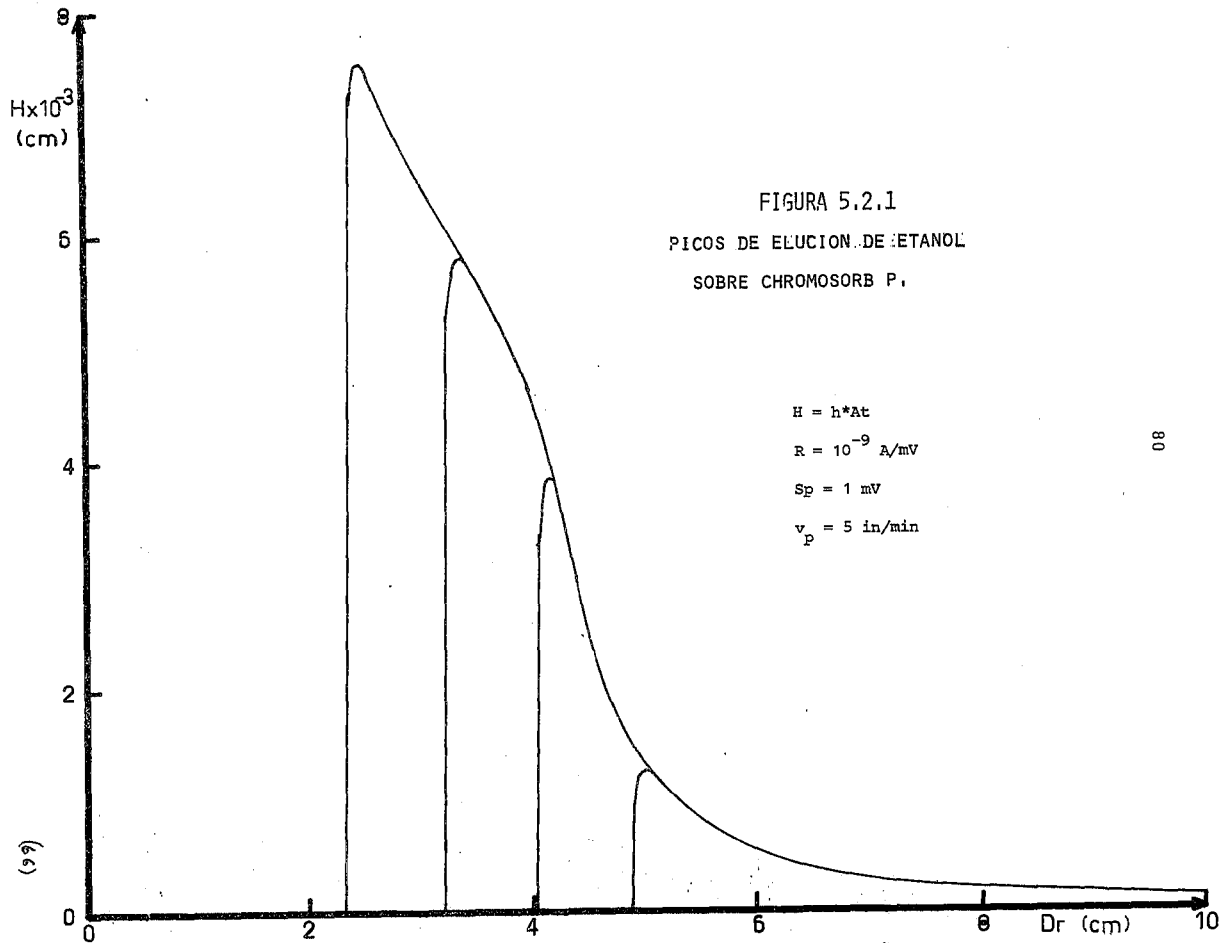


FIGURA 5.2.1
 PICOS DE ELUCION DE ETANOL
 SOBRE CHROMOSORB P.

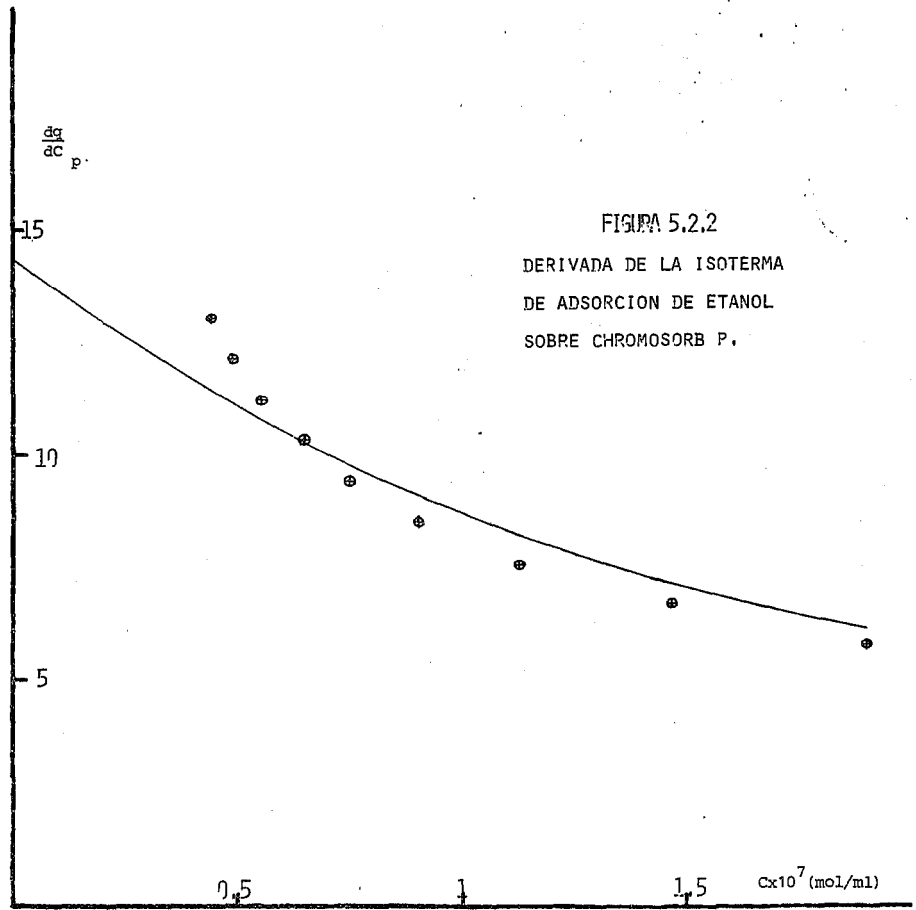


FIGURA 5.2.2
DERIVADA DE LA ISOTERMA
DE ADSORCION DE ETANOL
SOBRE CHROMOSORB P.

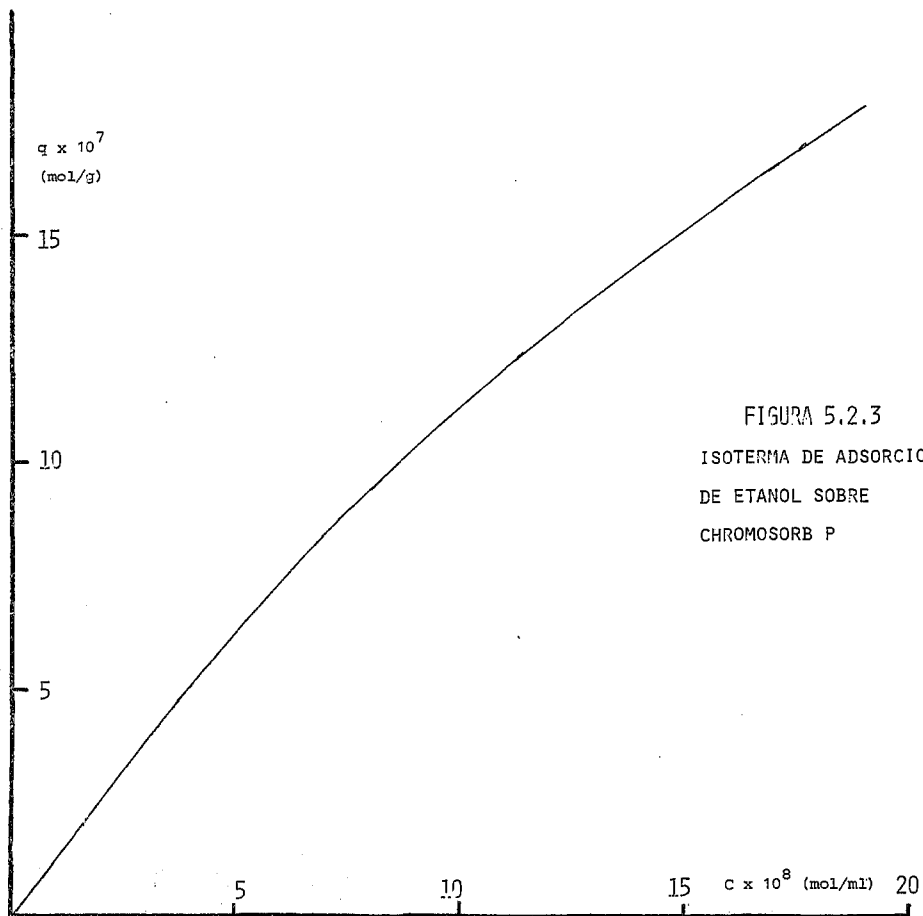
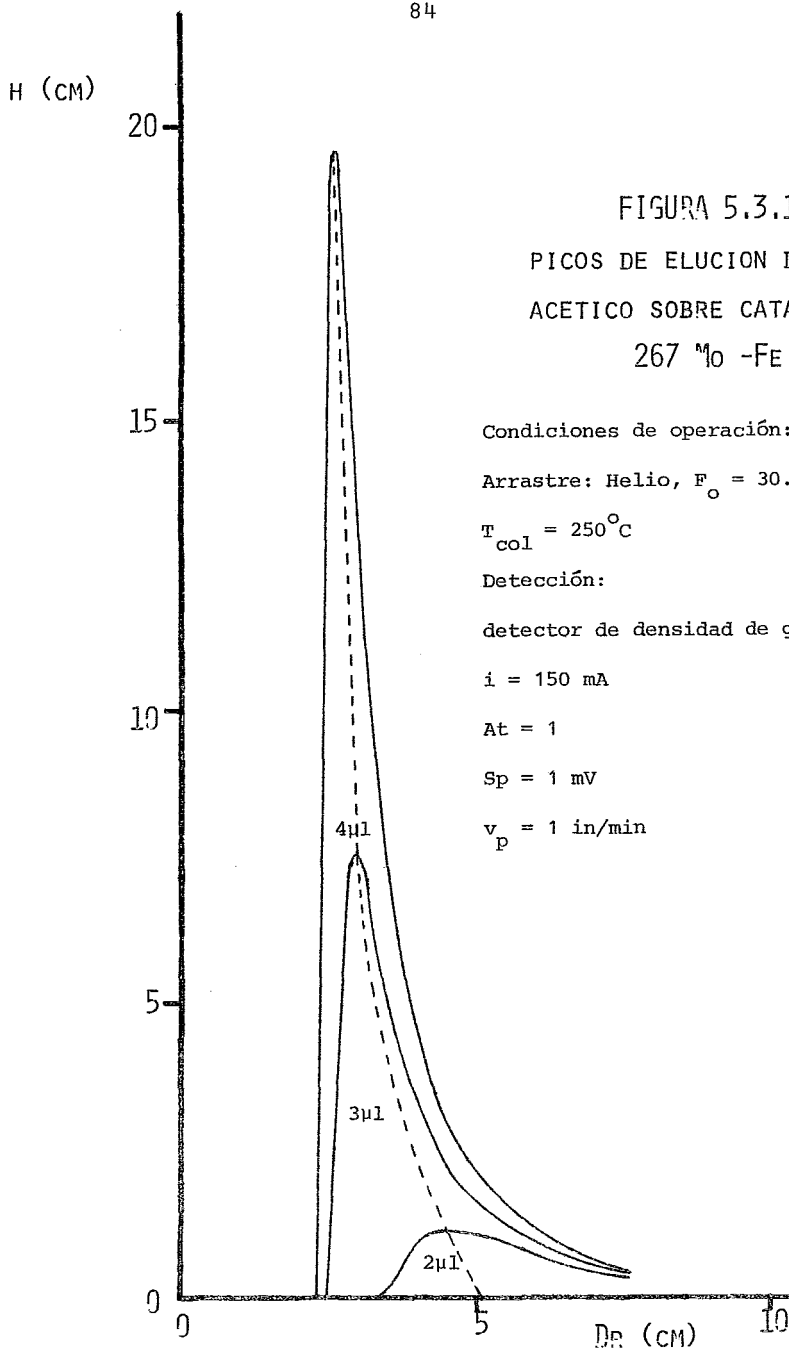


FIGURA 5.2.3
ISOTERMA DE ADSORCION
DE ETANOL SOBRE
CHROMOSORB P

3) COMENTARIOS

Posteriormente a los casos aquí presentados se intentó emplear este método con otros sistemas. Uno de ellos fué un catalizador de Hierro y Molibdeno (MF - 101C) formado de una mezcla equimolecular de molibdato férrico y de trióxido de molibdeno presentado en forma de partículas de 20/30 mallas. En este material se encontró que el ácido acético se retenía apreciablemente y que los picos de elución eran asimétricos, sin embargo, las colas no eran comunes (fig. 5.3.1). La explicación de este fenómeno es muy simple, pues se trabajó con una columna similar a las anteriores, pero el diámetro de partícula era mucho mayor y en consecuencia la difusión era apreciable. De esta manera queda nulificada la generalización del modelo de Conder, sin embargo, los máximos de cada pico cromatográfico siguen una curva común (línea punteada en la figura) la cual cumple las condiciones del modelo y puede permitirnos evaluar la isoterma aún en estos casos extremos.



VI

CONCLUSIONES

A nivel cualitativo los modelos discutidos en el presente trabajo (Conder, De Vault y demás) mostraron predecir aceptablemente los resultados experimentales, ya que proponen la cola común a todos los picos encontrada experimentalmente (siempre y cuando la difusión no fuera apreciable. En el único caso en que la cola no fué común (catalizador de Fe-Mo) se tenía un tamaño de partícula exageradamente grande ($\bar{d} = 0.068$ cm), pues era del orden del 17% del diámetro de la tubería. Este caso en realidad no limita a los modelos ya que prácticamente ningún sistema cromatográfico emplea tamaños de partícula tan proporcionalmente grandes.

Cuantitativamente se encontró (tablas 5.1.0 y 5.2.0) que los factores de corrección incluidos en el modelo de Conder no eran tan pequeños como se podría suponer, ya que en algunos casos produjeron cambios respecto del modelo inmediato anterior (De Vault) del orden del 100%, por lo que se justifica plenamente el tomar en cuenta estos factores para la CFV.

Aparte de la difusión, otro de los problemas experimentales encontrados fué la saturación del detector y la consiguiente respuesta no lineal del mismo. Al estudiar los planteamientos del modelo encontramos que la hipótesis de respuesta lineal es en realidad ajena al modelo y que para que nuestro sistema de cálculo siga funcionando únicamente necesitamos de una ecuación que prediga la respuesta del detector en forma adecuada.

Analizando el esquema de cálculo propuesto para obtener la derivada de la isoterma con el modelo de Conder, se encontró que este funcionaba correctamente en todos los casos. Los esquemas iterativos propuestos convergen perfectamente y con rapidez, por lo que esta parte del trabajo no amerita correcciones posteriores ni comentarios sobre la misma.

Finalmente, respecto al método de integración propuesto, encontramos que es el adecuado en los casos en que el sistema cumple las condiciones del modelo de Conder y presenta isotermas del tipo Langmuir. Para los casos en que las aproximaciones del modelo no son completamente válidas el método de integración es aparentemente aceptable, aún cuando se necesita de una comprobación experimental.

VII

APENDICES

APPENDICE A

86/00/67700 F O R T R A N C O M P I L A T I O N M A R K 2.0.110

```

DIMENSION F(100),HC(9,100),A(100),AREA(9),
1 VINY(100)
REAL      L(100),LC(100)
READ(5,/) F,CRAF

DO 1 I=1,NCF*F
READ(5,/) FFD
DO 2 J=1,NFG
READ(5,/) L(J),H(J)
2  CONTINUE
AREA(I)=0.
DO 10 J=1,NFG-1
  AREA(I)=AREA(I)+(L(J+1)-L(J))*H(J+1)+H(J))/2.
WRITE(6,/) L(J+1),L(J),H(J+1),H(J),AREA
10 CONTINUE
1  WRITE(6,/) I, AREA(I)
CALL EXIT
END

```



```

GC TC (1,2,3),IFASE
  1 DC 14 I=1,NCROT
  14 READ(5,/) A(I),WINY(I)
C SI LA INYECCION ES SOLIDA, EN LAS TARJETAS 2A NCROT+1
C PONEMOS A(I) Y WINY(I), UNA TARJETA POR CADA PAR
C EN LA SIGUIENTE TARJETA (NCROT+2) PONEMOS M.
  READ(5,/) M
C CALCULAMOS LOS MOLES DE SOLIDO INYECTADOS
  DC 15 I=1,NCROT
  15 NI(I)=WINY(I)/M
  GC TC 10
  2 DC 6 I=1,NCROT
C SI LA INYECCION ES LIQUIDA, EN LAS TARJETAS 2 A NCROT+1
C PONEMOS A(I),VINY(I),CONC(I), UN GRUPO POR TARJETA
  6 READ(5,/) A(I),VINY(I),CONC(I)
C Y EN LA TARJETA NCROT+2 PONEMOS EL PESO MOLECULAR
  READ(5,/) M
C CALCULAMOS LAS MOLES DE LIQUIDO INYECTADAS
  DC 7 I=1,NCROT
  7 NI(I)=VINY(I)*CONC(I)/M
  GC TC 10
  3 R=82.0E-3
C SI LA INYECCION ES GASEOSA, EN LAS TARJETAS 2 A NCROT+1
C PONEMOS A(I) Y VINY(I), UNA PAREJA POR TARJETA,
C EN LA TARJETA NCROT+2 PONEMOS PINY Y TAM9
C Y EN LA TARJETA NCROT+3 PONEMOS B22
  DC 4 I=1,NCROT
  4 READ(5,/) A(I),VINY(I)
  READ(5,/) PINY,TAM9
  READ(5,/) B22
C CALCULAMOS LAS MOLES DE GAS INYECTADOS POR LA EC VIRIAL APROX.

```



```

      DC 5 I=1,NCROT
      5 NI(I)=(PINY*VINY(I))/(R*TAMB+B22*PINY)*1000
C EN LAS SIGUIENTES TARJETAS PONEMOS LAS AT(I) Y VP(I)
      10 DC 16 I=1,NCROT
          READ(5,/) AT(I),VP(I)
          A(I)=A(I)+AT(I)/VP(I)
      16 CONTINUE
C CALCULAMOS EL FACTOR DE RESPUESTA POR UNA REGRESION LINEAL
CALL MINCUA(NI,A,NCROT,QR,RESP,CRR)
      WRITE(6,17)

      WRITE(6,13) RESP,CRR
      13 FORMAT(20(/),40X,"FACTOR DE RESPUESTA=","1PE10,3","+"E9,3)
      17 FORMAT(1H1)
      CALL EXIT
      END

```

```

SUBROUTINE MINCUA(XR,YR,M,A,B,R)
C E E E E E @ @ @ @ @ E E E E E @ @ @ @ @ E E
C E E E E E @ @ @ @ @ E E E E E @ @ @ @ @ E E
C E E E E E @ @ @ @ @ E E E E E @ @ @ @ @ E E
    DIMENSION XR(M),YR(M)
    DATAN=FLOAT(M)
    SX=0.
    SX2=0.
    SY=0.
    SXY=0.
    SY2=0.
    DO 300 I=1,M
    SX=SX+XR(I);SX2=SX2+XR(I)*XR(I)
    SY=SY+YR(I);SY2=SY2+YR(I)**2;SXY=SXY+XR(I)*YR(I)
300 CONTINUE
    XMED=SX/DATAN;YMED=SY/DATAN;VARX=SX2/DATAN-XMED**2;VARY=SY2/DATAN-
    1*YMED**2;B=(SXY/DATAN-XMED*YMED)/VARX;A=YMED-B*XMED;SDX=SQRT(VARX)
    SCY=SQRT(VARY);R=B*SDX/SDY
031 WRITE(6,034) B,A,R
C E E E E E @ @ @ @ @ E E E E E @ @ @ @ @ E E
034 CFORMAT(//IX,"LA REGRESION LINEAL DA: PENDIENTE=","1PE20.7,"INTER
    1CEPTO=","1PE20.7,"COEF. DE CORR.=","1PE20.7)
2 RETURN
    END

```

APENDICE C

B6700 FURTRAN COMPILATION MARK 3.0.
 D I S T R I B U C I O N
 * * * * *

```

DIMENSION DDILIN(100)
C ESTE PROGRAMA DA UN VALOR APROXIMADO DE LA RELACION DE LAS
C CANTIDADES DE SOLUTO EN FASE MOVIL Y ESTACIONARIA
C LISTADO DE VARIABLES
C DATOS NECESARIOS
C VG = ESPACIO VACIO DE LA COLUMNA (ML)
C FC = FLUJO VOLUMETRICO DEL GAS DE ARRASTRE (ML/SEG)
C TCCL = TEMPERATURA DE LA COLUMNA (GRADOS K)
C TAMB = TEMPERATURA AMBIENTE (GRADOS K)
C DDILIN(I) = DISTANCIA DE SALIDA DEL MAXIMO DEL PICO (CM)
C VPAP = VELOCIDAD DEL PAPEL (CM/SEG)
C EN LA PRIMERA TARJETA LE DAMOS FC,VPAP,TCCL,TAMB Y VG
READ(5,/) FC,VPAP,TCCL,TAMB,VG

C EN LA SEGUNDA TARJETA LE DAMOS EL NUMERO DE DATOS
READ(5,/) N

C EN LA TERCERA LE DAMOS TODOS LOS DDILIN
READ(5,/) (DDILIN(I),I=1,N)

C CALCULAMOS EL PROMEDIO DE DDILIN
SUM=0
DO 1 J=1,N
1 SUM=SUM+DDILIN(J)
DMED=SUM/N

C CALCULAMOS EL FLUJO CORREGIDO POR TEMPERATURA
FI=FC*TCCL/TAMB

C CALCULAMOS EL VOLUMEN DE RETENCION
VR=DMED*FT/VPAP

C FINALMENTE CALCULAMOS EL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION
KM=(VR*VG)/VG
WRITE(6,2) VR,KM

```

```

2  FORMAT(1X,20(/),50X,"VOLUMEN DE RETENCION:"//55X,1PE10.3,6(/),
1  44X,31(" "),3(/44X," "),/44X,"* COEFICIENTE DE DISTRIBUCION",
2  3(/44X," "),/44X,"*",12X,1PE10.3,3(/44X," "),44X,31(" "))
CALL EXIT
END

```

```

002:003E:2  IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT
002:003F:4  IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT
002:0041:0  IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT

```



```

KI=K(J)
C INICIALMENTE SUPONEMOS QUE EL FLUJO TOTAL EN ESE PUNTO ES EL FLUJO DE
C GAS DE ARRASTRE FD.
  FLL=FG
  DE 104 M=1,10
C CALCULAMOS CON EL FLUJO LA CONC. EN LA FASE MOVIL
  CC=H(I,J)*AT(I)/(RESP*FLU*TCOL/TAMB)
  YCP=C.
C CALCULAMOS POR LA ECUACION VIRIAL LA FRACCION MOL EN F. M.
  DE 105 L=1,10
  YC=1000*CG*R*TCOL*(1+YCP*YOP*B22*PC/(R*TCOL))/PC
C CALCULAMOS EL ERROR RESPECTO AL VALOR ANTERIOR
C SI ES MENOR AL 0.1% SEGUIMOS LOS CALCULOS, SI ES MAYOR, REPETIMOS LA
C SECUENCIA CON EL NUEVO VALOR
  ER=ABS((YC-YOP)/YU)
  IF(ER.LE.1.E-4) GO TO 106
  105 YCP=YC
C CON LA FRACCION MOL CALCULAMOS EL FLUJO TOTAL REAL
  106 FLL=F(YC,KI)
C CALCULAMOS EL ERROR EN EL FLUJO
  ERR=ABS((FLU-FLUN)/FLU)
C SI ES MENOR AL 0.1% SEGUIMOS LOS CALCULOS
  IF(ERR.LE.1.E-4) GO TO 107
C SI ES MAYOR, REPETIMOS LOS CALCULOS CON EL NUEVO VALOR
  104 FLL=FLUN
C AHORA CALCULAMOS LA FRACCION MEDIA EN LA COLUMNA PARA EL PUNTO, CON YC
  107 YMED=YD.VJ(2,3)
C Y EL FLUJO MEDIO RESPECTIVO
  FY=F(YMED,KI)
  Y(I,J)=YMED
C CALCULAMOS EL VOLUMEN DE RETENCION DEL PUNTO

```



```

VR=D(I,J)*FY*TCOL/(TAMB*VP(I))
C CALCULAMOS LGS VALORES DE J MINIMO Y DE B DE LA ECLACION DE CONUER
JMIN=VJ(2,3)*(1+(YD*YD*PO*B22*(V.(2,3)**2-1))/(R*TCCL))
B=(1+KI*(1-YD*VJ(1,2)))/(1+KI*(1-YG*VJ(2,3)))*
1 (1+2*YD*PO*B22*(1-YD*VJ(1,2)))/(R*TCOL))
C CALCULAMOS LA DERIVADA DE LA ISOTERMA DE EQUILIBRIO DE LA EC DE CONUER
DGC(I,J)=(JMIN*VR-VG-JMIN*VD)/(VI*(1-B*JMIN*YG))
DCCC(J)=DGC(I,J)
C CALCULAMOS LA PRESION Y CONC EN FASE NEVIL MEDIAS EN LA COLUMNA
P=PO*VJ(4,3)
C(I,J)=CG*FLU/FY
CC(J)=C(I,J)
K(J)=KM
103 CONTINUE
C AHORA SE EFECTUA LA INTEGRACION GRAFICA

```

FUNCTION F(Y,K)

C ESTA FUNCION EVALUA EL FLUJO GASEOSO TOTAL EN FUNCION DEL FLUJO DE GAS
C DE ARRASTRE, DE LA FRACCION MOL DEL SOLUTO EN FASE MOVIL Y DE LA CTE.
C DE REPARTO

CLMGRN PI,PG,FO

$F = FQ * (1 + K) / (1 + K * (1 - Y))$

RETURN

END

```
FUNCTION VJ(N,M)
C ESTA FUNCION EVALUA EL FACTOR DE CORRECCION DE JAMES & MARTIN
C PARA CALCULAR LAS PROPIEDADES MEDIAS EN LA COLUMNA
C EL FACTOR ES FUNCION UNICAMENTE DE LAS PRESIONES DE ENTRADA Y SALIDA
C DE LA COLUMNA
  CLMMCN PI,PO,FO
  RA=PI/PO
  VJ=((RA**M-1)/(RA**N-1))*N/M
  RETURN
END
```

```

C AHORA SE EFECTUA LA INTEGRACION GRAFICA
  NPTO=NPTOS(I)
  DO 201 J=1,NPTOS(I)
    CG(JCOL+J)=CC(J)
    DCC(J)=SQRT(1./DCCC(J))
  201 DCC(JCOL+J)=DCC(J)

C CALCULAMOS LOS COEFICIENTES DE LA REGRESION PARA LA FORMA LINEAL DE LA
C DERIVADA DE LA ECUACION DE LANGMUIR
  CALL MINQA(CC,DCC,NPTO,AR,BR,RR)

C AHORA CALCULAMOS LOS VALORES OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COEFICIENTES
C DE LA REGRESION
  DO 108 J=1,NPTOS(I)
    DQCP(J)=1./(AR+BR*CC(J))*2.

C AHORA CALCULAMOS CADA UNA DE LAS CONCS. FI. FASE ESTACIONARIA.
  QC(J)=CC(J)/(AR*AR+AR*BR*CC(J))
  QCG(JCOL+J)=QC(J)
  Q(I,J)=QC(J)
  X(I,J)=Q(I,J)*PMSOLV/RUSCLV
108 K(J)=R*TCOL*Q(I,J)*VI/(YC*P0*V0*(1+X(I,J)))
110 CONTINUE
  JCUL=JCOL+NPTO
  WRITE(6,127)

  WRITE(6,206)
  DO 120 J=1,NPTOS(I)
120 WRITE(6,122) CC(J),QC(J),DCC(J),DQCP(J)

```

```

102 CONTINUE
    DO 124 J=1,JCOL
        DCQG(J)=SQRT(1./DQGG(J))
124 CC(J)=CG(J)
        CALL MINCUA(CC,DCQG,JCOL,AR,BR,RR)
        WRITE(6,127)
        WRITE(6,127)
        WRITE(6,128)
    DO 131 J=1,JCOL
        QG(J)=CC(J)/(AR*AR+AR*BR*CC(J))
        QG(1,J)=QG(J)
        DQCP(J)=(1./(AR+BR*CC(J)))*2.
        SIG=SIG+(DQCP(J)-DQCG(J))**2
131 WRITE(6,128) CG(J),QG(J)
        SIG=SQRT(SIG/(JCOL-2))
        WRITE(6,*) SIG
        CTEREP=1./(AR**2)
        WRITE(6,*) CTEREP
C
122 FORMAT(1X,/,/4(15X,1PE10.3))
126 FORMAT(1X,/,10X,2(20X,1PE10.3))
127 FORMAT(1H1)
128 FORMAT(/30X,"FASE MOVIL",20X,"FASE ESTAC")
205 FORMAT(1X,10(/))
206 FORMAT(17X,"COND F M",17X,"COND F E",16X,"DQ/DC CALC",16X,
1 "DQ/DC INT")
        LOCK 16
        CALL EXIT
        END

```

APENDICE F

VALIDEZ DE LOS CAMBIOS DE VARIABLE EN EL ANALISIS ESTADISTICO

El método de mínimos cuadrados empleado para ajustar una ecuación a una serie de puntos basa su suposición inicial en que la desviación estándar de los puntos experimentales es constante en todo el intervalo de la regresión y usa como estimador de esta desviación el parámetro S_e . En consecuencia para nuestro caso particular, el método propuesto proporciona valores óptimos de A y B de la minimización del error sobre la ecuación:

$$\left(\frac{dq}{dC}\right)^{-1/2} = \sqrt{\frac{B}{A}} + \frac{1}{\sqrt{AB}} * C \dots (3.4.5)$$

Suponiendo que los valores experimentales de $(dq/dC)^{-1/2}$ tengan una dispersión homogénea sobre la curva teórica, esto evidentemente significa que la dispersión de la función f' no será homogénea, sino que los puntos de concentración baja tendrán una dispersión mucho mayor y esta dispersión disminuirá en forma exponencial (ver figs. A5.2 y A5.3). En consecuencia al efectuar la regresión el método le dará mayor importancia a los puntos de concentración grande y poca a los de concentración baja. Para nosotros esto constituye un accidente afortunado ya que sabemos que el error sobre los volúmenes de retención de los puntos de concentración pequeña (los del extremo de la cola) es mucho mayor, pues en esta zona el efecto de difusión, que desprecia el modelo, se vuelve mas importante (fig. A5.4) y de esta manera la regresión se ajusta en alguna medida a la situación real.

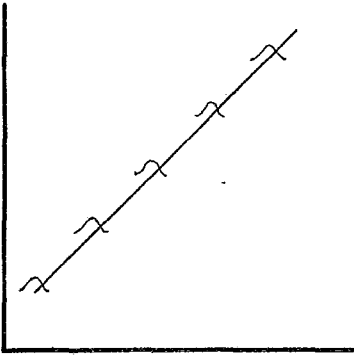


FIGURA A5.1 LA DISPERSION
DE LOS PTOS. EXP. DE $(F')^{-0,5}$
ES HOMOGENEA.

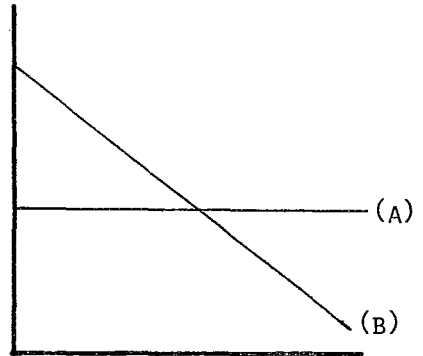


FIGURA A5.2 DESVIACION STD.
DE LOS PTOS. EXP. ALREDEDOR
DE LAS FUNCIONES (A) $(F')^{-1/2}$
(B) $F'(C)$

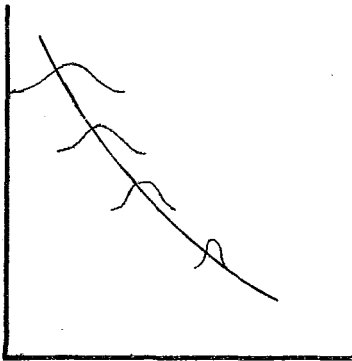


FIGURA A5.3 REPRESENTACION
GRAFICA DE LA DISPERSION
DE LOS PUNTOS EXPERIMENTA-
LES ALREDEDOR DE $F'(C)$.

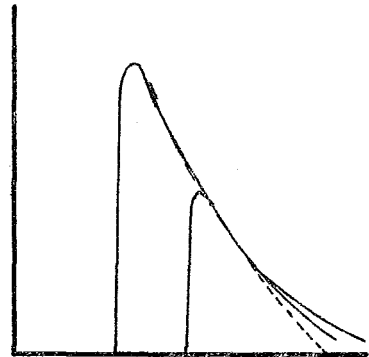


FIGURA A5.4 EFECTO DE LA
DIFUSION SOBRE LOS PICOS
CROMATOGRAFICOS.

VIII

BIBLIOGRAFIA

- 1.- M. Tswett, Ber. Deut. Botan. Ges., 24, 234, 316, 384 (1906)
- 2.- Wilson, J.N., J. Amer. Chem. Soc., 62, 1583 (1940)
- 3.- Martin y Synge, Biochem. J., 35, 1358 (1941)
- 4.- Weiss, J., J. Chem. Soc., pp. 297 (1943)
- 5.- De Vault, D., J. Amer. Soc., 65, 532 (1943)
- 6.- Glueckauf, E., Nature, 156, 748 (1945)
- 7.- Ibid, 160, 301 (1947)
- 8.- Glueckauf, E., J. Chem. Soc., pp. 1302 (1947A)
- 9.- James, D.H. y Phillips, S.G., J. Chem. Soc., pp 1066 (1954)
- 10.- Conder, J.R. y Purnell, J?H., Trans. Faraday Soc., 64, 1505 (1968)
- 11.- Mc. William, I.G. y Dewar, R.A., Gas Chromatography, Butterworths, London, 1958.
- 12.- Mc. Nair, H.M., Basic Gas Chromatography, 3rd Ed., Walnut Creek, Calif., 1967.
- 13.- Miller, I. y Freund, J.E., Probability and Statistics for Engineers, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1965.
- 14.- Aveyard y Haydon, An Introduction to the Principles of Surface Chemistry. Cambridge University Press. Great Britain, 1973.
- 15.- Laub, R.J. y Pecsok, R.L., Physicochemical Applications of Gas Chromatography, Wiley-Interscience, New York, 1978.