



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

EVALUACION DE LA BOEHMITA COMO MATERIAL DE EMPAQUE  
PARA CROMATOGRAFIA DE GASES

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRIA EN QUIMICA ANALITICA

P r e s e n t a :

MARTHA MALLÉN VILLARREAL

México, D. F.

M-56691



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.

Presidente: DR. ARMANDO MANJARREZ  
Vocal : DR. ALAIN QUERE  
Secretario: DRA. MA. ANTONIA DOSAL  
Suplente : M. en C. JOSEFINA DE GYVES  
Suplente : M. en C. SANTIAGO CAPELLA

Sitio donde se desarrolló el tema:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO, DE LA  
FACULTAD DE QUIMICA.

Nombre del sustentante:

Q. E. MARTHA MALLEN VILLARREAL

Nombre del asesor:

M. en C. SANTIAGO CAPELLA V.

EVALUACION DE LA BOEHMITA COMO MATERIAL DE  
EMPAQUE PARA CROMATOGRAFIA DE GASES

## INDICE

Introducción.....	1
Aspectos generales de la Cromatografía de Gases.....	2
Importancia del ensanchamiento de las bandas en la resolución de las columnas.....	9
La Boehmita.....	16
Parte experimental.....	23
Resultados y discusión.....	31
Conclusiones.....	56
Bibliografía.....	57

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

La cromatografía es un método de separación de gran eficiencia y selectividad que permite separar mezclas complejas en poco tiempo. Dentro de las diversas técnicas cromatográficas, aquellas como la Gas-Sólido (CGS), la Gas-Líquido (CGL), y la Líquido-Sólido se distinguen por su excepcional eficiencia pero requieren de instrumentación más o menos complicada. En estos sistemas, como en toda técnica cromatográfica, la parte más importante es la columna ya que es en ella donde se efectúa la separación.

En la evaluación del comportamiento de una columna para lograr una separación dada, es necesario tomar en consideración tanto la selectividad de la fase estacionaria como la eficiencia del empaque, pues la resolución que se pueda obtener depende de estos dos parámetros.

Desde los inicios de la cromatografía se han incorporado continuamente mejoras a los diseños de las columnas lográndose cada vez sistemas más eficientes y versátiles.

Aún cuando se dispone de varias teorías que han permitido avances importantes en el diseño de las columnas, el caso de las columnas capilares es un buen ejemplo, ninguna es lo suficientemente completa para permitir el diseño de un sistema "ideal". Muchos de los avances se han alcanzado con base en el acopio de experiencias sobre nuevos materiales y sistemas de empackado; todavía hay un largo camino que recorrer para obtener la eficiencia máxima posible.

El objetivo del presente trabajo consistió en estudiar la factibilidad de usar boehmita como material en la fabricación de paquetes de alta eficiencia en CGS y CGL.

Para ello se manejaron las teorías actuales de la cromatografía y se desarrolló una serie de experimentos que se describen en los capítulos siguientes.

ASPECTOS GENERALES DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES



## ASPECTOS GENERALES DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES

La cromatografía se inició cuando Ramsey en 1905 intentó separar mezclas de gases y vapores por adsorción y desorción de ellos en un sólido adsorbente tal como el carbón activado. Al siguiente año -- Tswett obtuvo bandas de diferentes colores al separar los pigmentos de plantas en una columna cromatográfica (10).

Posteriormente James y Martin obtuvieron el premio Nobel en 1952 por sus trabajos en cromatografía en los que introducen la cromatografía de gases como una técnica de separación sensible, rápida, precisa y simple (14). Estas características dieron por resultado el interés de los científicos por seguir los estudios sobre esta técnica y tratar de establecer los fundamentos teóricos de la misma.

La separación de los componentes de una mezcla por cromatografía de gases se efectúa utilizando una columna empacada (fase estacionaria) y un gas de arrastre (fase móvil).

Si la fase estacionaria es un sólido la técnica se denomina Cromatografía Gas-Sólido (CGS). En este tipo de cromatografía la separación de la muestra depende de las propiedades adsorptivas de la fase estacionaria. La CGS usualmente se utiliza en la separación de mezclas gaseosas o de compuestos con energías bajas de adsorción o muy volátiles.

Si la fase estacionaria es un líquido la técnica se denomina Cromatografía Gas-Líquido (CGL). El líquido se deposita sobre un sólido inerte llamado soporte y la base de la separación es el reparto de la muestra entre el gas y la fase líquida. La muestra se introduce a la columna donde se vaporiza y se transporta por el gas acarreador. Durante el transporte ocurre el reparto de los componentes de la muestra y si las solubilidades de éstos son diferentes, el tiempo que permanece cada uno en la fase líquida será diferente y por consiguiente se separarán. (14)

La información final del proceso cromatográfico es una gráfica de concentración vs tiempo que se denomina cromatograma. La figura 1 representa un cromatograma típico donde se indican los términos fundamentales que se pueden medir. (3)

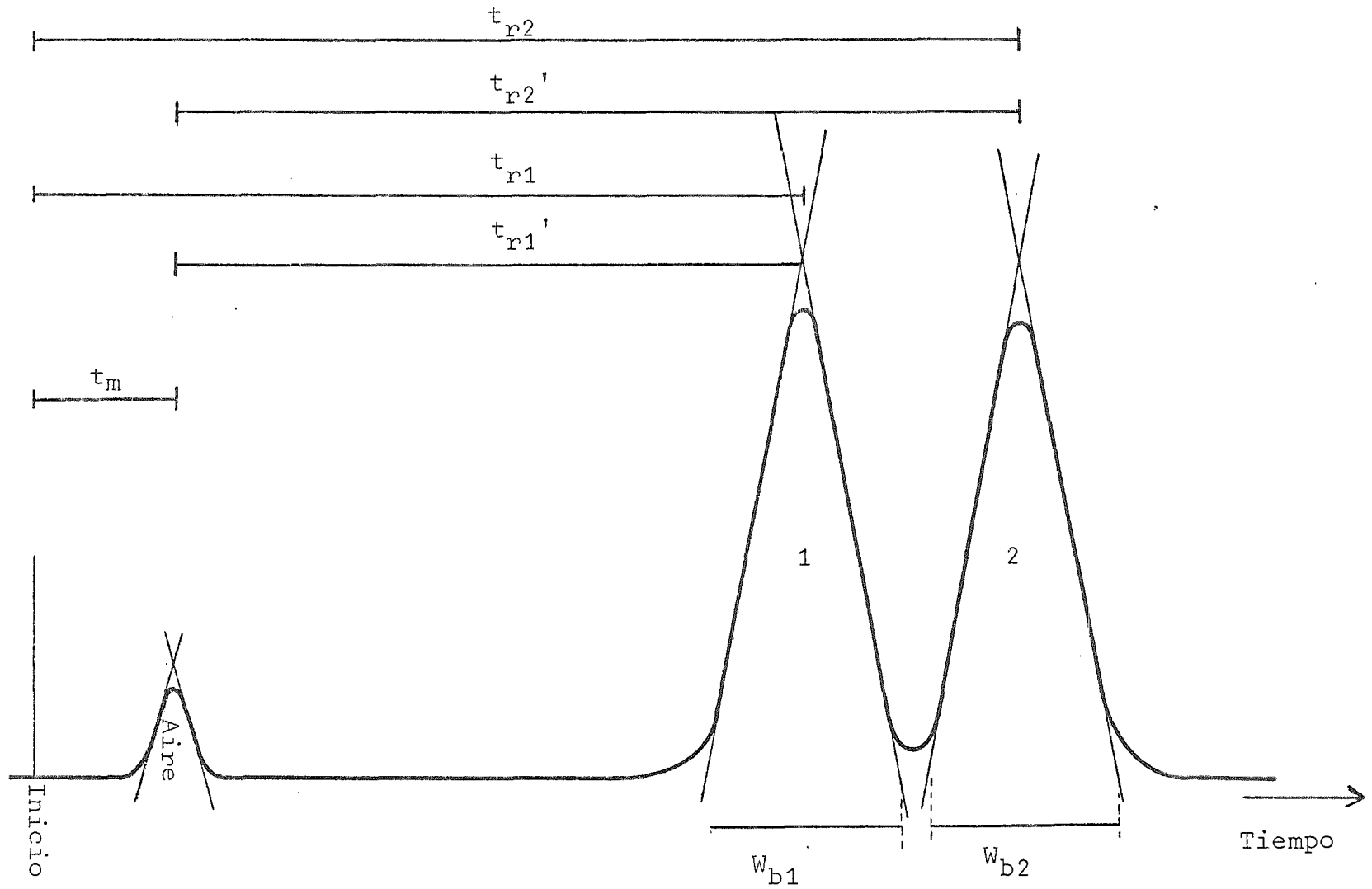


FIGURA 1.- CROMATOGRAMA

La forma de medir el poder que tiene una columna para separar dos compuestos es la resolución R que se calcula con la siguiente relación : (20)

$$R = 2 \frac{t_{r2} - t_{r1}}{W_{b1} + W_{b2}} \quad (1)$$

Una separación completa, es decir, cuando la cola y el frente de picos adyacentes alcanzan la línea base en un mismo punto corresponde a un valor de  $R = 1.5$ . Cuando R es menor que 1 la separación no es buena y cuando es mayor que 1.5 la separación se -- lleva a cabo en un tiempo mayor del necesario.

La resolución depende de la selectividad y la eficiencia de la columna. La selectividad está dada por las diferencias en los tiempos de retención de los compuestos y la eficiencia es una medida del ensanchamiento de las bandas. (20)

La figura 2 muestra la influencia de estos dos factores.

La resolución de la columna puede verse afectada por otras variables tales como la capacidad y la forma de las curvas de elución. La capacidad se refiere a la cantidad de muestra que es posible introducir y que está determinada por el porcentaje de fase líquida, medidas de la columna, tamaño de partícula y relación entre estas, mientras que la forma de las curvas de elución depende del tipo de isotermas de reparto (figura 2d) (20).

Capacidad de la columna. (8, 10, 15).

La capacidad está relacionada con un término como factor de capacidad ( $k'$ ) que se define como :

$$k' = \frac{\text{Cantidad total de soluto en la fase estacionaria}}{\text{Cantidad total de soluto en la fase móvil}} \quad (2)$$

De la teoría de la retención se puede demostrar que :

$$k' = K \frac{V_e}{V_m} \quad (3)$$

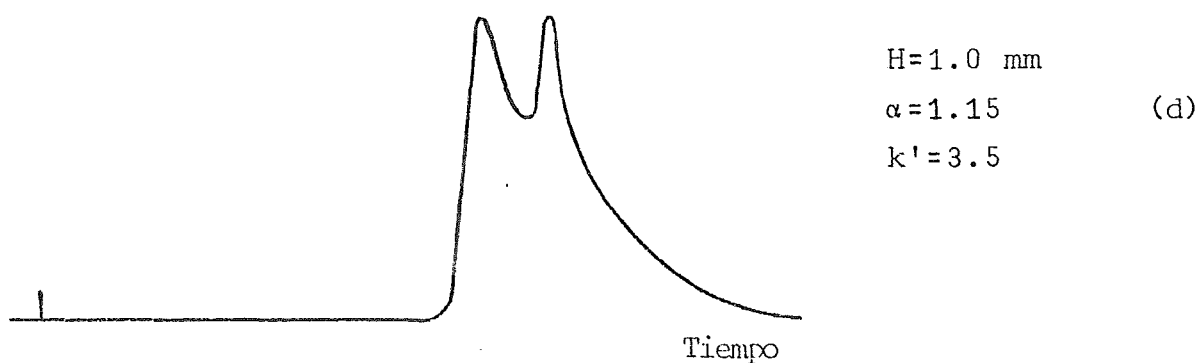
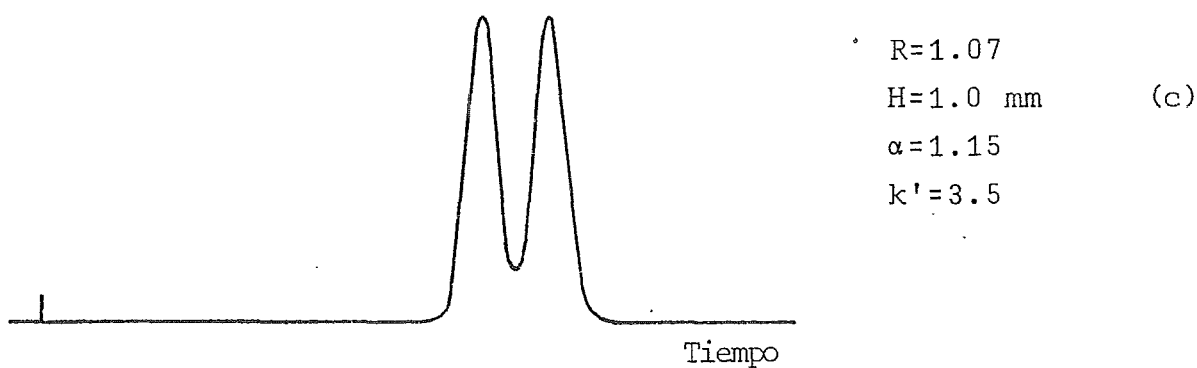
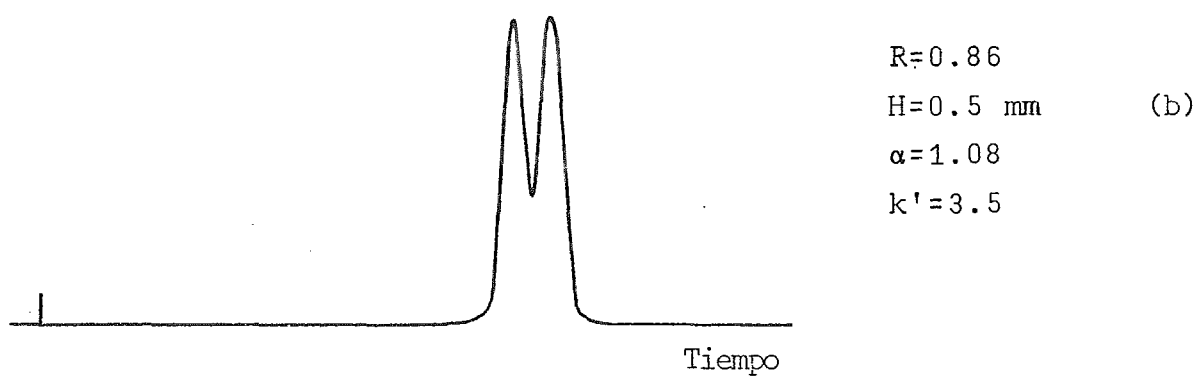
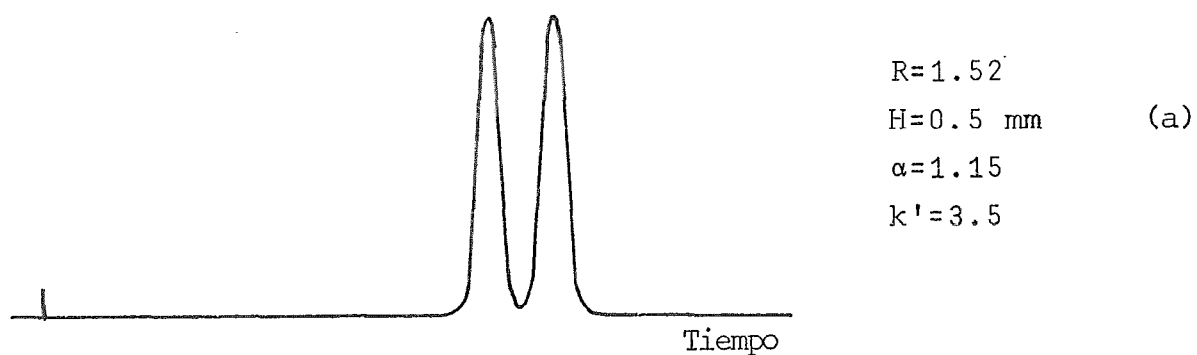


FIGURA 2.- EFECTO DE LA EFICIENCIA, SELECTIVIDAD Y FACTOR DE CAPACIDAD EN LA RESOLUCION.

El factor de capacidad se calcula a partir del cromatograma como :

$$k' = \frac{tr'}{t_m} \quad (4)$$

(ver figura 1)

Selectividad. (8,10,15)

La selectividad se expresa por el coeficiente de selectividad para dos compuestos, para una columna en particular y una temperatura dada se calcula por :

$$\alpha = \frac{tr_2}{tr_1} \quad (5)$$

(ver figura 1)

De la teoría de la retención se puede demostrar que :

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (6)$$

donde  $K_2$  y  $K_1$  son las constantes de reparto y  $k'_1$  y  $k'_2$  son los factores de capacidad correspondientes a cada compuesto.

Eficiencia. (8,10,15)

Por razones históricas la eficiencia de una columna se mide mediante un término conocido como número de platos teóricos. Un plato podría concebirse como la longitud de columna requerida para que el soluto alcance un equilibrio entre las fases.

El número de platos teóricos es una medida de la relación entre el tiempo de residencia ( $t_r$ ) del soluto y la dispersión de la banda ( $\sigma$ ) y se expresa como:

$$N = \left( \frac{t_r}{\sigma} \right)^2 \quad (7)$$

Suponiendo que los picos del cromatograma siguen una distribución normal podemos calcular N con diferentes relaciones basadas en mediciones directas sobre el cromatograma, las más utilizadas son:

$$N = 16 \left( \frac{t_r}{W_b} \right)^2 \quad (8)$$

$$N = 5.54 \left( \frac{tr}{d} \right)^2 \quad (9)$$

Conforme N aumenta mayor es la eficiencia sin embargo, como es una función del largo de columna, no es útil para comparar dos columnas de largos diferentes por lo que el término utilizado frecuentemente es H, conocido como altura equivalente de plato teórico:

$$H = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} \quad (10)$$

de donde se deduce que la eficiencia máxima se obtiene cuando H es mínimo

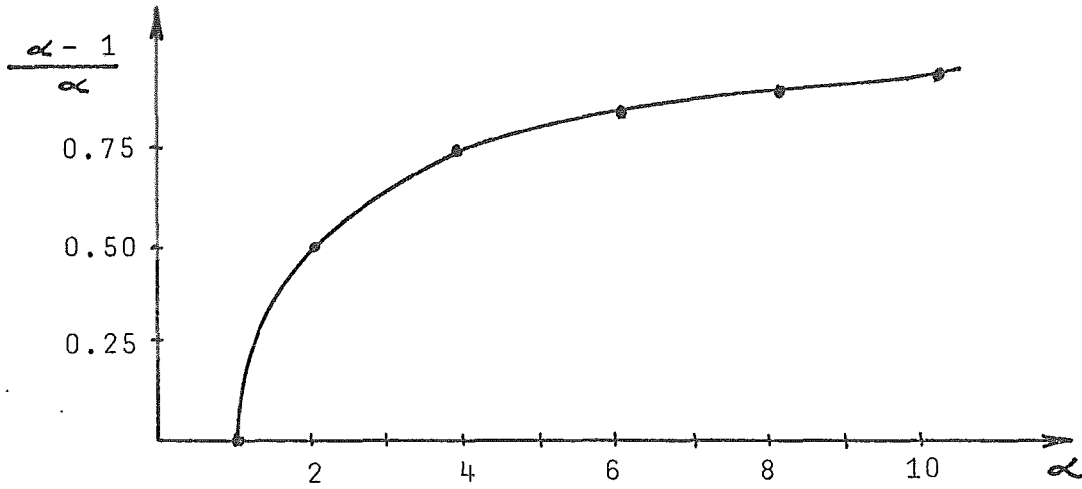
#### Resolución. (8,10,15,20)

Como se mencionó anteriormente, R representa el grado de separación de dos compuestos. De los términos anteriores se puede deducir la siguiente ecuación que relaciona la resolución con el factor de capacidad, el factor de selectividad y la eficiencia :

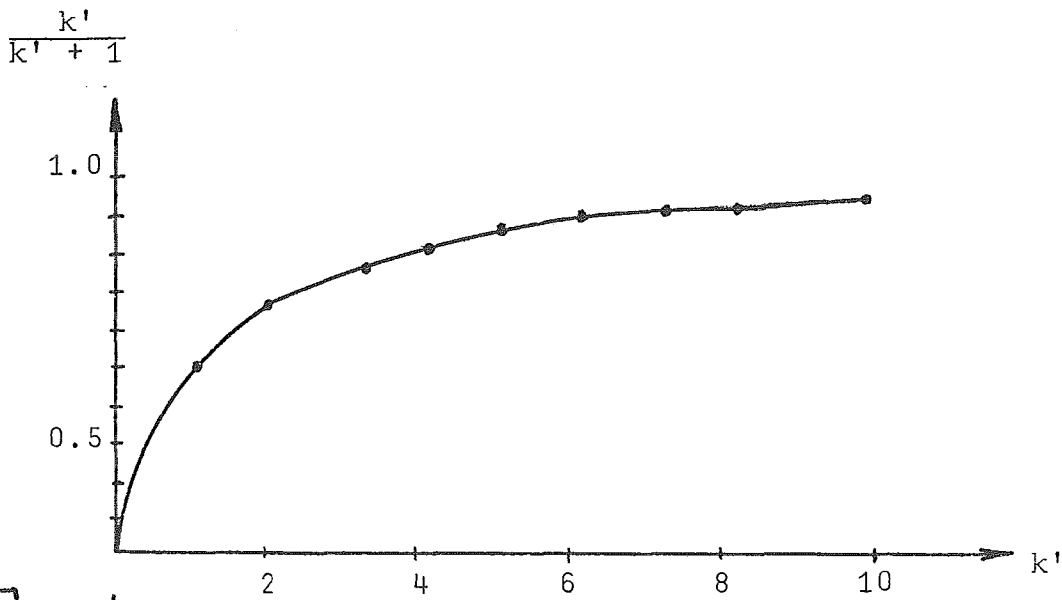
$$R = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'}{1 + k'} \frac{\sqrt{N}}{4} \quad (11)$$

en donde se ve que R aumenta conforme  $\alpha$ ,  $k'$ , y  $\sqrt{N}$  aumentan.

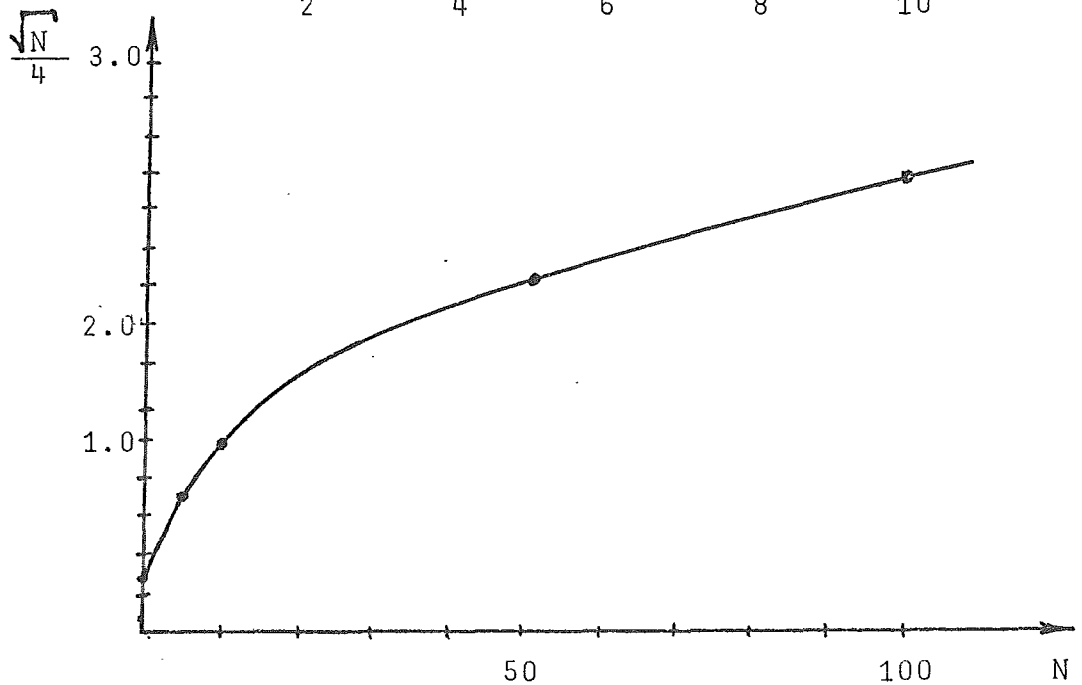
En la figura 3 se muestran las gráficas de la variación de  $\frac{\alpha - 1}{\alpha}$ ,  $\frac{k'}{k' + 1}$  y  $\frac{\sqrt{N}}{4}$  en función de  $\alpha$ ,  $k'$  y  $\sqrt{N}$  respectivamente. Se observa que la forma de las curvas en los dos primeros casos son asintóticas a un valor de 1 (figuras 3a y 3b) y que la curva de  $\frac{\sqrt{N}}{4}$  vs N es una función creciente (figura 3c), de aquí la importancia de disponer de sistemas más eficientes, es decir de sistemas con un valor de número de platos teóricos grande o altura equivalente de plato teórico pequeña para obtener buena resolución.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3.- PARAMETROS DE LA RESOLUCION.

IMPORTANCIA DEL ENSANCHAMIENTO DE LAS BANDAS EN LA  
RESOLUCION DE LAS COLUMNAS. (8,10)

El ensanchamiento de las bandas de solutos cuando viajan a través de la columna es un fenómeno indeseable porque se opone a la separación y provoca la dilución del soluto por la fase móvil. Las contribuciones más importantes son las siguientes :

Difusión longitudinal.

La difusión molecular del soluto en la atracción del flujo o difusión longitudinal es particularmente importante en la fase móvil.

La contribución de la difusión longitudinal a la altura equivalente del plato teórico puede ser calculada mediante la siguiente ecuación :

$$H_1 = \frac{2\gamma D_m}{v} = \frac{B}{v} \quad (12)$$

donde B representa los términos constantes para un sistema dado.

$H_1$  es la altura equivalente de plato teórico debida a la difusión longitudinal.

$D_m$  es el coeficiente de difusión del soluto en la fase móvil.

$v$  es la velocidad lineal de la fase móvil.

$\gamma$  es un factor de obstrucción que impide la difusión molecular por el empaque.

Para columnas capilares recubiertas  $\gamma$  es igual a la unidad y para columnas empacadas su valor es cercano a 0.6. En general  $\gamma$  disminuye cuando las partículas son esféricas, pequeñas y de tamaño uniforme.

En la práctica  $H_1$  es una fracción pequeña de la altura de plato teórico total H. Solamente cuando  $D_m$  es grande y la velocidad de la fase móvil es pequeña  $H_1$  aumenta significativamente.



Fenómenos de transferencia de masa. (8,10)

La velocidad con la que las moléculas del soluto se mueven dentro y fuera de la fase estacionaria contribuye de manera importante a la eficiencia total del sistema cromatográfico, es decir, al valor de  $H$ . Esta velocidad se controla por la difusión del soluto en la fase estacionaria ( $D_s$ ) y por la capacidad de la columna o por la cinética de la adsorción-desorción en el caso de adsorbentes. Para cromatografía de adsorción esta contribución puede ser calculada por la siguiente ecuación :

$$H_s = \frac{2 t_d k'}{(1 + k')^2} v \quad (13)$$

donde  $t_d$  es el tiempo promedio requerido para la desorción de una molécula de soluto.

La ecuación muestra que  $H_s$ , se incrementa con la velocidad de la fase móvil y con el tiempo requerido para la desorción. Así, la eficiencia de la columna aumenta con una desorción rápida.

En cromatografía de partición la contribución a la altura equivalente de plato teórico ( $H_s$ ) se puede calcular por :

$$H_s = \frac{q k' d_f^2}{(k'+1)^2 D_s} v = C_s v \quad (14)$$

donde  $C_s$  representa los términos constantes para un sistema dado y:

$k'$  = factor de capacidad.

$d_f$  = espesor de la fase líquida.

$q$  = factor que toma en cuenta la configuración geométrica del líquido disperso sobre el soporte.

La forma más obvia para reducir esta contribución es disminuir el espesor de la película de fase líquida, disminuyendo la cantidad de ésta, pero esto causa que el valor de  $k'$  también disminuya y por lo tanto  $\frac{k'}{(1+k')^2}$  además de que la probabilidad de adsorción de las moléculas del soluto por la superficie del soporte aumenta provocando que la banda se deforme.

El término  $k'$  es dependiente de la temperatura, al disminuir ésta, aumenta y  $\frac{k'}{(k'+1)^2}$  disminuye. Si la temperatura disminuye la viscosidad de la fase líquida aumenta y por tanto  $D_1$  decrece. De donde el efecto de  $k'$  y de  $D_1$  son términos que se contraponen.

Contribuciones de la fase móvil a la altura equivalente de plato teórico. (8,10).

En columnas empacadas la fase móvil fluye a través de un sistema de canales tortuosos interconectados que provocan un transporte lateral de materia no sólo por difusión, sino también por convección. Las desigualdades del flujo que están siempre presentes en pequeña o gran escala como resultado de las irregularidades del empaque, también provocan el ensanchamiento de las bandas.

La contribución de la fase móvil a la altura de los platos ( $H_m$ ) está relacionada con la aportación del flujo, comunmente llamada difusión por efecto de multicanales ( $H_f$ ) y con los efectos de difusión. ( $H_d$ ).

$$H_f = \lambda dp = A \quad (15)$$

$$H_d = \frac{\Omega dp^2}{D_m} v \quad (16)$$

Donde :

A es una constante

dp es el diámetro promedio de partícula

$\lambda$  y  $\Omega$  son factores de empaado.

La contribución total  $H_m$  usualmente se considera como la suma :  $H_f + H_d$ . Sin embargo, algunos datos experimentales sugieren que a velocidades altas  $H_f$  predomina frente  $H_d$ .

En general  $H_m$  se incrementa con el diámetro de la partícula y la velocidad del flujo y disminuye con la difusibilidad del soluto.

Cuando se utilizan empaques porosos la fase móvil penetra en los poros y las partículas del soluto deben difundirse a través de esta fase móvil estancada para alcanzar la fase estacionaria, por lo que se

tiene una contribución adicional a  $H_m$  que se calcula como :

$$H_{Sm} = \frac{(1 - \emptyset + k')^2 dp^2 v}{30 (1-\emptyset) (1+k')^2 \delta' D_m} \quad (17)$$

donde  $\emptyset$  es la fracción total de fase móvil en los espacios entre - las partículas y  $\delta'$  es el factor de tortuosidad dentro de los poros.

#### ECUACIONES DE LA ALTURA EQUIVALENTE DE PLATO TEORICO. (8,10).

La magnitud y la importancia de las diferentes contribuciones a la altura equivalente de plato teórico varía de una técnica cromatográfica a otra. Por ejemplo los coeficientes de difusión ( $D_m$ ) en gases son de  $10^4$  a  $10^6$  veces mayores que en los líquidos, por lo que la aportación de la difusión longitudinal o término B que es proporcional a  $D_m$  es menos importante en cromatografía líquida que en cromatografía de gases.

En 1956 Van Deemter propone la siguiente ecuación para calcular la eficiencia de un sistema cromatográfico: (8,10,14).

$$H = A + \frac{B}{v} + C_v \quad (18)$$

donde cada término representa las diferentes aportaciones a la altura equivalente de plato teórico: por efecto de multicanales, por difusión longitudinal y por difusión debida a los fenómenos de transferencia de masa respectivamente.

Más tarde, Van Deemter añade a su ecuación otro término que toma en consideración la resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil por lo que la ecuación se transforma en : (8).

$$H = A + \frac{B}{v} + C_s v + C_g v \quad (19)$$

donde  $C_s$  y  $C_g$  son las constantes debidas a los fenómenos de transferencia de masa en la fase estacionaria y en la fase móvil respectivamente.

Recientemente Giddings propuso que el primer término de la - - ecuación de Van Deemter es función de la difusión por efecto de multicanales y de un término dependiente de la velocidad, es decir, --

depende de la naturaleza del empaque y del flujo. Esta teoría recibe el nombre de teoría del acoplamiento de los efectos de difusión y flujo que considera que el cuarto término añadido por Van Deemter está relacionado con el primero por la siguiente ecuación: (8,9)

$$A = \frac{1}{\frac{1}{H_f} + \frac{1}{H_d}} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda d_p} + \frac{D_m^2}{v \Omega d_p}} \quad (20)$$

Se puede observar que éste término es igual al primer término de la ecuación de Van Deemter a velocidades altas de la fase móvil.

La figura 4 muestra la forma de una curva de H en función de la velocidad de flujo. En ella se observa que a bajas velocidades de flujo el efecto de la difusión longitudinal es muy importante, mientras que a velocidades altas la mayor contribución proviene de los fenómenos de transferencia de masa. Se puede observar también la presencia de un mínimo ( $H_{\min}$ ) por lo que la eficiencia máxima se presenta a una velocidad de flujo igual a  $v_{opt}$  (10).

A velocidades altas es importante la contribución debida a los fenómenos de transferencia de masa y conforme esta contribución sea mayor, la pendiente de la curva también será mayor. Es conveniente, por lo tanto tener sistemas cuya aportación por los fenómenos de transferencia de masa sea pequeña, ya que se puede reducir el tiempo de análisis trabajando a velocidades altas con un pequeño sacrificio de eficiencia. Otro sistema conveniente es aquel cuya curva se encuentra desplazada hacia valores muy pequeños de H por lo que se puede trabajar a velocidades altas con la misma eficiencia que en otros sistemas.

Estos y muchos otros modelos que tratan de explicar el comportamiento cromatográfico son muy útiles en la mayoría de los casos, pero existen fenómenos que no es posible explicar con la teoría existente, por lo que se continúa trabajando en ella para perfeccionarla.

De acuerdo con estos modelos, es claro que el soporte juega un papel muy importante en la obtención de sistemas eficientes. Las características que deben tener son: (17, 21, 23).

Las partículas deben ser pequeñas y de forma y tamaño uniformes para que el empaque sea homogéneo y así reducir el término A en la ecuación de Van Deemter. También deben ser resistentes tanto

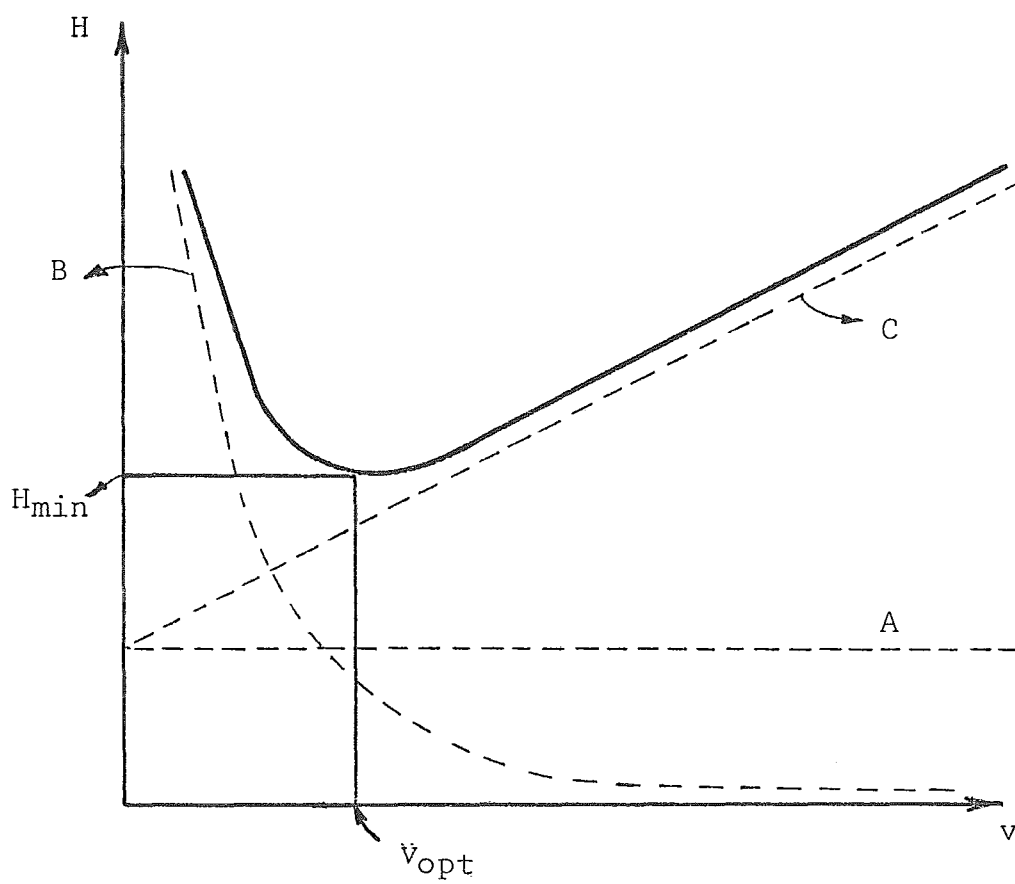


FIGURA 4.- CURVA DE VAN DEEMTER.

macánicamente como térmicamente.

El área superficial debe ser grande para que, en el caso de CGS, se lleven a cabo la adsorción de los solutos y en el caso de CGL, se deposite la fase líquida como una capa delgada y homogénea, con lo que  $C$  en la ecuación 18, se reduce.

Cuando se trata de CGL, el soporte debe ser inerte para que no interaccione con la muestra.

El tamaño de poro debe ser pequeño para reducir los fenómenos de transferencia de masa en la fase móvil estancada en los poros - - ( $H_{sm}$ ).

A la fecha no existen materiales que reúnan todos estos requisitos. Los soportes más comunmente usados se fabrican con tierras de diatomeas (\*1), arena, teflón, sales inorgánicas, esferas de vidrio, polímeros porosos (\*2), carbón activado, mallas moleculares (\*3) y silica gel (\*4), entre otras. Las características de algunos de ellos se encuentran en la Tabla 1.

- (\*1) Conocidos comercialmente con diferentes nombres: Chromosorb (P,G y W), Supelcoport, Gas Chrom Q y Anachrom ABS.
- (\*2) Comercialmente se tienen la serie de Parapaks fabricados por Waters y la serie 100 de los Chromosorb de la John Mansville.
- (\*3) Las mallas moleculares 5A y 13X son materiales de tipo zeolita, fabricados por Linde.
- (\*4) La silica gel se utiliza como tal (porasil) o como recubrimiento de esferas de vidrio (Spherosil) (21.23)

LA BOEHMITA

## LA BOEHMITA.

Estructura, propiedades y antecedentes :

La Boehmita es un material precursor de  $\delta$  alúmina cuya fórmula es  $\text{AlO(OH)}$ , ésto es el monohidrato de la alúmina.

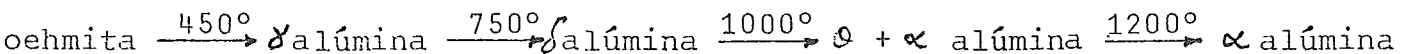
Su estructura es todavía dudosa, al menos en cuanto a la posición de sus hidrógenos se refiere. Las determinaciones por rayos-X sugieren que cada ión aluminio se encuentra rodeado por oxígenos -- formando un octaedro. Estos octaedros están unidos uno con otro, de tal manera que forman capas que se unen a su turno por puentes de hidrógeno, dando por resultado una estructura cristalina simétrica. - (24). (figura 5).

La boehmita es componente de muchas bauxitas. Se forma calentando el hidróxido de aluminio en solución acuosa diluida a una temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ . El monohidrato así formado se presenta como -- cristales sumamente finos con densidad de  $50 \text{ g/dm}^3$ .

La conversión de  $\text{Al(OH)}_3$  en  $\text{AlO(OH)}$  se puede efectuar también -- calentando lentamente y dejando envejecer suspensiones de los trihidratos del álcali a temperaturas menores a los  $100^{\circ}\text{C}$ .

También puede producirse como un coloide fibroso por hidrólisis del cloruro de aluminio o del nitrato de aluminio a alta temperatura. Las fibras así producidas tienen un tamaño de  $50 \text{ \AA}$  de diámetro por  $1 \mu\text{m}$  de largo (figura 6) (2). Este tipo de boehmita tiene la propiedad de formar geles altamente viscosos en medio ácido (3). No es soluble en ácidos ni en bases.

Cuando se le somete a altas temperaturas cambia de fases de -- acuerdo con el siguiente esquema : (6)



Su área superficial es de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ (1), que es mucho mayor que -- el área superficial de las distintas formas de la alúmina.

En la tabla 1 se muestran las propiedades de la boehmita en com -- paración con las de otros soportes comerciales. En ella se observa --



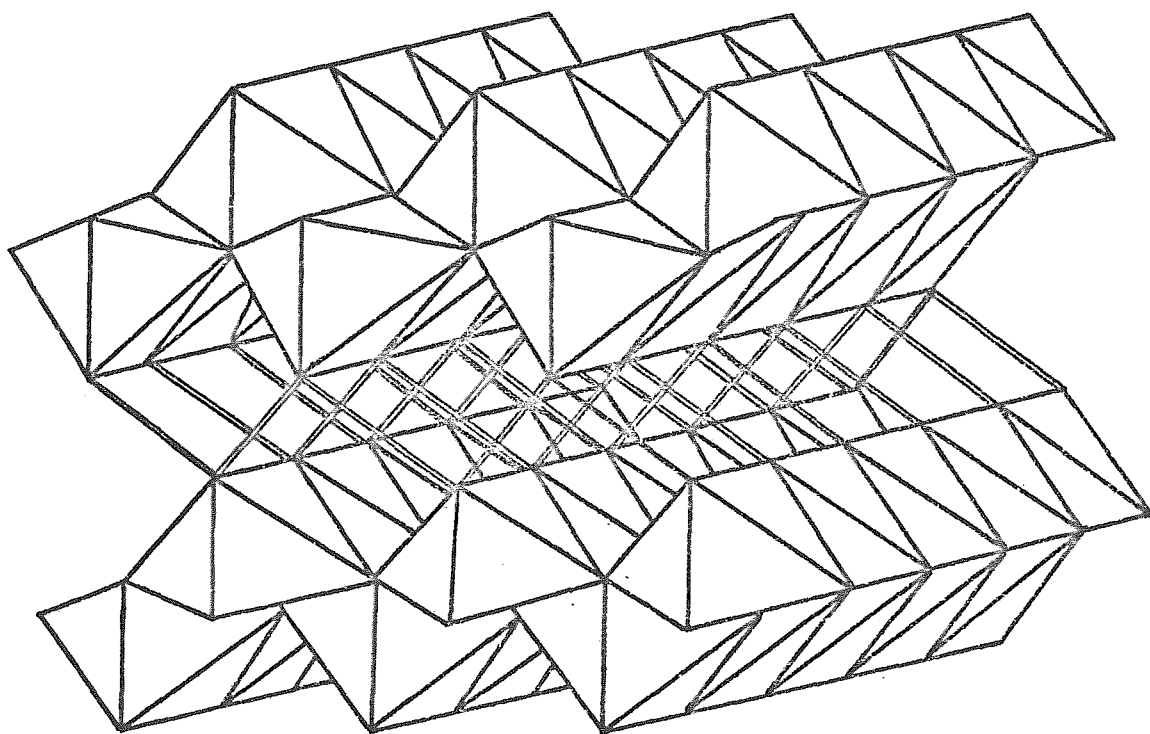


FIGURA 5.- ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA BOEHMITA.



FIGURA 6.- FIBRAS DE BOEHMITA.

TABLA No. 1

CHROMOSORB

PROPIEDADES	A	G	P	W	Spherosil	Polímeros	BOEHMITA
Color	Rosa	Rosa	Rosa	Blanco	Blanco		Blanco
Fabricación	calcinado c/fundente	calcinado c/fundente	calcinado	calcinado c/fundente	Silica		formando una gel
Densidad de empacado (g/cc)	0.48	0.58	0.47	0.24			0.8
Area super- ficial (m <sup>2</sup> /g)	2.7	0.5	4.0	1.0	5-500	50-500	250
%de fase líq.	25	5	30	15			
Característi- cas de manejo	resis- tente	resis- tente	resis- tente	frágil			muy resis- tente
Tamaño de poro			no tiene ma croporos	tiene ma croporos	1-3	0.4	no tiene poros

que pudiera utilizarse como soporte, tanto en CGS como en CGL, dado que tiene un área superficial grande y que su estructura no es porosa, además de que es mecánicamente resistente. En 1973 Kirkland -- aprovechó esta posibilidad y realizó los siguientes experimentos :

En columnas empacadas con  $\delta$  alúmina, boehmita, boehmita recubierta con iones de acetato y  $\delta$  alúmina fabricada a partir de boehmita, inyectó una mezcla de i/n -butano. Los resultados de estos experimentos se encuentran en la Tabla 2 donde se observa que la eficiencia es mayor para la columna con boehmita recubierta con iones acetato. Los tiempos de retención son muy altos para la  $\delta$  alúmina y van disminuyendo para la boehmita, la boehmita con iones acetato y para la  $\delta$  alúmina fabricada a partir de boehmita lo que indica que la interacción entre la fase estacionaria y la muestra es de mayor a menor, en la  $\delta$  alúmina, boehmita, boehmita con iones acetato y  $\delta$  alúmina preparada con boehmita .

Las columnas con boehmita resultaron ser más selectivas que las otras dos de  $\delta$  alúmina.

Basado en la facilidad con que la boehmita puede ser depositada en una gran variedad de superficies (2), Kirkland recubrió un refractario con ella y obtuvo un soporte de área superficial 12.34 - 13.05 m<sup>2</sup>/g, con lo que demostró el incremento del área superficial del soporte por la adición de boehmita. Este material lo modificó con ácido esteárico y separó una mezcla de freones a 50° similar a la ejecutada en una columna sin modificar con ácido esteárico a 100°C. Realizó también, un experimento en el que recubrió una columna capilar -- con boehmita e inyectó freones y obtuvo la separación con picos simétricos en 90 segundos. (11).

Un año más tarde, Kirkland realizó estudios aprovechando la propiedad de la boehmita de anclar firmemente a la sílica coloidal -- para preparar soportes especiales y adsorbentes modificados para -- ciertos tipos de separaciones. Así, recubrió esferas de vidrio con -- capas muy delgadas de tierra de diatomeas muy finamente dividida o -- sílica, mostrando grandes ventajas sobre las esferas de vidrio no tratadas. Las partículas de diatomeas o sílica fueron ancladas a las esferas de vidrio por medio de boehmita. Las columnas con soporte --

TABLA No. 2

Columna	Area Superf. (m <sup>2</sup> /g)	Tiempo de retención		N	
		i -	n -	i -	i-/n-
γ alúmina	161	14.5	17.5	790	1.20
Boehmita	256	6.4	8.8	660	1.38
Boehmita con iones acetato	271	5.3	6.4	1060	1.21
γ alúmina de boehmita	259	3.2	3.6	790	1.12

modificado resultaron más eficientes y con una velocidad lineal del gas óptima alta.(12,13)

Kirkland en sus experimentos encontró que la boehmita podía ser utilizada como material de empaque en cromatografía de gases con eficiencias más altas comparadas con la  $\gamma$  alúmina y con una mayor selectividad para i-/n-butano también (11). Desafortunadamente, no continuó sus estudios por lo que quedan incompletos:

- 1) Estudió únicamente compuestos muy ligeros y no polares (freones y n-/i-butano).
- 2) No determinó la forma de las curvas de Van Deemter.
- 3) Sus pruebas de selectividad las realizó únicamente con la mezcla de n-/i-butano.
- 4) Todos sus experimentos los efectuó a temperatura menor o igual a los 100°C.
- 5) En sus estudios de refractarios recubiertos con boehmita no determinó el espesor y el número de capas de ésta que le dan mayor eficiencia al sistema.
- 6) Sólomente estudió el comportamiento de la boehmita con dos fases líquidas: iones acetato y ácido esteárico.

#### Objetivo del trabajo :

El objetivo de este trabajo es el de llevar a cabo experimentos para evaluar el comportamiento de la boehmita como adsorbente y como soporte de fases líquidas polares y no polares, para lo cual se estudiaron tanto su eficiencia como su selectividad a diferentes flujos y temperaturas comparando los resultados con columnas testigo de soportes comerciales. Además se pretendió desarrollar un método para la fabricación de empaques a partir de boehmita.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTALReactivos, material y equipo.

## Reactivos :

Apiezon L, Fase líquida para cromatografía de gases, Varian.  
Carbowax 20M, Fase líquida para cromatografía de gases, Analabs.  
Carbowax 400M, Fase líquida para cromatografía de gases, Analabs.  
Escualano, Fase líquida para cromatografía de gases, Analabs.  
Deshmita Catapal \*SPI.  
Chromosorb C, AW, 60/80 mallas, Soporte para cromatografía de gases, John Mansville.  
Chromosorb P, AW, 60/80 mallas, Soporte para cromatografía de gases, John Mansville.  
Chromosorb W, AW, 60/80 mallas, Soporte para cromatografía de gases, John Mansville.  
Cloroformo R.A. J.T. Baker.  
Hexano R.A. J.T. Baker.  
Ciclohexano R.A. J.T. Baker.  
Benceno R.A. J.T. Baker.  
Hidrocarburos lineales C<sub>3</sub> a C<sub>17</sub> (estándares) Polyscience Corporation.  
Dodeceno (estándar) Polyscience Corporation, Analytical Standars.  
Isopentadecano (estándar) Polyscience Corporation, Analytical Standars.  
Acido Nítrico R.A. J.T. Baker.  
Acido Clorhídrico R.A. J.T. Baker.  
Amoniaco R.A. J.T. Baker.  
Aceites esenciales de limón mexicano (marca comercial).  
Nitrógeno de alta pureza envasado a presión INFRA.  
Helio de alta pureza envasado a presión INFRA.  
Aire de alta pureza envasado a presión INFRA.  
Hidrógeno de alta pureza envasado a presión INFRA.

## Material :

Vasos de precipitado  
Soporte universal  
Pinzas para soporte  
Embudos



Mortero

Cribas de 20 cm. de diámetro y diferentes tamaños de malla

Cajas petri

Espátulas

Tubo de vidrio de 4 mm  $\emptyset$  ext y 2 mm de  $\emptyset$  int.

Jeringa de 10  $\mu$ l Hamilton mod. 701N.

Matraces aforados de 2 ml

Cinta de teflón.

Equipo :

Rotavapor

Estufa

Parrilla agitador

Baño con vibración ultrasónica

Vibrador

Molino de Barra (Hersong)

Registrador potenciométrico: Varian Aerograph mod. A-25

Registrador: Spectra-Physics SP 4100

Cromatógrafos de gases :

Perkin Elmer Sigma 2B

Varian Aerograph Modelo 1400

Varian Aerograph Modelo 2100

Varian Aerograph Modelo 1520

## Parte Experimental.

Debido a que un empaque se puede utilizar como adsorbente (CGS) o como soporte de fases líquidas (CGL) se realizaron experimentos para evaluar a la boehmita en ambas técnicas. Los experimentos se dividieron en tres partes :

- 1) Fabricación de materiales de empaques con boehmita.
- 2) Evaluación de la boehmita como adsorbente.
- 3) Evaluación de la boehmita como soporte de fases líquidas.

### 1.- Fabricación de materiales de empaque con boehmita.

#### Partículas de boehmita:

Para aumentar el tamaño de las partículas de boehmita se siguieron dos procedimientos :

- a) Por goteo de gel de boehmita a través de un capilar y
- b) por molienda de un bloque formado por secado de la gel.

Las técnicas fueron las siguientes :

a) Por goteo.- Se formó una gel de boehmita al 10% en ácido nítrico (5% en agua) y se hizo pasar a través de un embudo cuya cola era un capilar de diámetro 0.7 mm, por donde goteaba la gel. Las gotas se recibieron en una columna de vidrio con 10cm. de ciclohexano y 10 cm. de una solución de amoniaco al 15% en agua. Las partículas formadas se lavaron y se secaron a 120°C durante 15 hrs. (19)

b) Por molienda.- Se formó la gel a la misma concentración que en la técnica por goteo, se neutralizó con una solución de amoniaco al 15% en agua, se decantó y secó a 100°C por 15 hrs. El bloque resultante se molió en algunas ocasiones en un mortero de porcelana y en otras en un molino de barra; después se tamizó hasta obtener una porción suficiente de material con tamaño de partícula de 100-120 mallas.

#### Tierra de diatomeas recubierta con boehmita.

El método para recubrir tierra de diatomeas consistió en impregnar éstas con gel de boehmita, eliminando el exceso y neutralizando -- con amoniaco el 15%. Posteriormente se filtró y se secó por 5 días en una estufa a 110°C.

Se estudiaron diferentes concentraciones de gel y de ácido nítrico para llevar a cabo la impregnación:

- a) 1% de boehmita en  $\text{HNO}_3$  al 1% en agua.
- b) 2% de boehmita en  $\text{HNO}_3$  al 1% en agua.
- c) 5% de boehmita en  $\text{HNO}_3$  al 1% en agua.
- d) 10% de boehmita en  $\text{HNO}_3$  al 5% en agua.

También se probó depositar dos, tres y cuatro capas de boehmita, efectuando en cada capa el proceso completo.

Con el fin de que la boehmita se depositara lo más homogéneamente posible se probó someter al soporte con la gel al ultrasonido por 15 minutos y luego filtrar el exceso. También se probó filtrar y pasar el filtrado varias veces sin someterlo al ultrasonido.

El secado del empaque puede efectuarse muy rápidamente en un rotavapor con un baño de parafinas a  $120^\circ\text{C}$  y con una velocidad de giro muy lenta.

Se probó también recubrir al soporte después de empacado en columna haciendo fluir la gel a través de ella, neutralizando después con una disolución al 15% de amoníaco y secando a  $110^\circ$  con flujo de nitrógeno.

El soporte con el que se contaba en el laboratorio tenía un tamaño de partícula de 60-80 mallas, por lo que hubo que molerlo y tamizarlo en las ocasiones en que se necesitó de 100-120 mallas. Se probó molerlo (en mortero) y tamizarlo en húmedo y en seco.

#### Recubrimiento de los soportes con fases líquidas.

Los soportes se recubrieron por impregnación con la fase líquida disuelta y evaporación del disolvente. (21)

Con los soportes preparados se empacaron las siguientes columnas:

columna	Material de la columna	Dimensiones de la columna - (largo cm. x diámetro mm.)	Empaque	Fase líquida	Tamaño de partículas (mallas)
1	acero inox.	50 x 2	Boehmita	-	100 - 120
2	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con boehmita 2%	-	60 - 80
3	vidrio	50 x 2	Chromosorb P	-	60 - 80
4	vidrio	150 x 2	Boehmita	Escualano 10%	100 - 120
5	vidrio	150 x 2	Boehmita	Carbowax 400 10%	100 - 120
6	vidrio	150 x 2	Chromosorb P	Escualano 10%	60 - 80
7	vidrio	150 x 2	Chromosorb P	Carbowax 400 10%	60 - 80
8	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con boehmita 1%	Escualano 3%	60 - 80
9	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con boehmita 5%	Escualano 3%	60 - 80
10	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con boehmita 2%	Escualano 3%	60 - 80
11	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con dos capas de boehmita 2%	Escualano 3%	60 - 80

columna	Material de la columna	Dimensiones de la columna (largo cm x diámetro mm.)	Empaque	Fase Líquida	Tamaño de partícula (mallas).
12	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con tres capas de boehmita 2%	Escualano 3%	60 - 80
13	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con cuatro capas de boehmita al 2%	Escualano 3%	60 - 80
14	vidrio	50 x 2	Chromosorb P	Escualano 3%	60 - 80
15	vidrio	50 x 2	Chromosorb P tratado con HNO <sub>3</sub> y NH <sub>3</sub>	<del>Apiezon L 3%</del> Escualano 3%	60 - 80
16	vidrio	50 x 2	Chromosorb P recubierto con boehmita 2%	Apiezon L 3%	60 - 80
17	vidrio	50 x 2	Chromosorb P	Apiezon L 3%	60 - 80
18	vidrio	60 x 2	Chromosorb P recubierto con boehmita 2%	Carbowax 20 M 3%	60 - 80
19	vidrio	60 x 2	Chromosorb P	Carbowax 20 M 3%	60 - 80
20	vidrio	180 x 2	Chromosorb P recubierto con boehmita 2%	Carbowax 20 M 5%	100 - 120

Con estas columnas se realizaron los experimentos que se muestran en la tabla 3.

Función	Columna	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)	Muestra	Observaciones
	1	20	20 90 150	Mezcla: propano-butano	Factor de capacidad (tiempos de retención)
Adsorbente	2,3	30	90	Hexano	Factor de capacidad (tiempos de retención)
				Mezcla: ciclohexano- ciclohexeno- benceno	Forma de los picos (coleo)
				Mezcla: Metanol-etanol Solución: n octano-n nonano en -- cloroformo	
Soporte de fases líquidas	4,5,6,7	30	100	Solución: n undecano- n tridecano- n pentadecano en cloroformo	Selectividad
	10,14,15	30	70	Hexano	Factor de capacidad (tiempos de retención)
Mezcla: ciclohexano- ciclohexeno- benceno				Selectividad	
Mezcla: metanol-eta- nol-propanol Solución: n octano-n nonano en cloroformo				varios Eficiencia (curva de Van Deemter)	
	8,9,11,12,13	varios	70	Solución: n octano- n nonano en cloroformo	Eficiencia (curva de Van Deemter)

Función	Columna	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)	Muestra	Observaciones
Soporte de fases líquidas	18,19	20	70	Solución: metanol-etanol-propanol en agua	Selectividad
				Solución: n octano-n deca-no en cloroformo	
		varios		Mezcla: ácidos acético-propanoico-butanóico en agua	Eficiencia (curva de Van Deemter)
			150	Solución: n undecano en -- Cloroformo	
			Solución: n heptadecano en Cloroformo		
Soporte de fases líquidas	20	20	70	Hexano	Selectividad
				Mezcla: ciclohexano-ciclohexeno-benceno	
				Solución: ácidos acético-propanoico-butanóico en agua	Factor de capacidad
		varios		Solución: metanol-etanol-propanol-butanol en agua	
			Solución: n octano-n nonano en cloroformo	Eficiencia (curva de Van Deemter)	
			n octano-n nonano en hexano		
		20	programada	Aceite esencial de limón	Resolución de una -- mezcla compleja

TABLA # 3 (CONTINUACION)

## RESULTADOS Y DISCUSION



## RESULTADOS Y DISCUSION

### Fabricación de materiales de empaque con boehmita.

Partículas de boehmita.- La boehmita con que se contó para la realización de este trabajo tenía un tamaño de partícula muy pequeño, de tal manera que cuando se empacó una columna con este material la permeabilidad de ella era tan baja que no fué posible tener flujo con las presiones usuales. Por ello hubo necesidad de preparar partículas de tamaño controlado.

En los experimentos realizados para aumentar el tamaño de partícula resultó que :

a) Por goteo.

La viscosidad de la gel debía ser muy baja para que pudiera pasar a través del capilar del embudo, lo que dió por resultado partículas con una gran cantidad de agua que al secarlas se destruían.

b) Por molienda.

Se obtuvieron partículas de 100-120 mallas que no se pudieron secar completamente, lo que provocó que al aumentar la temperatura de una columna empacada con ellas a más de 100°C se formaran agregados de partículas, (posiblemente por la eliminación del agua), causando la obstrucción del flujo de gas.

Cuando el proceso de molienda se realizó en un mortero, se obtuvo un un rendimiento del 30% de partículas de 100-120 mallas y cuando se molió en el molino fue del 15% aproximadamente. El rendimiento fue mayor en un mortero pero el tiempo empleado para obtener una porción suficiente para poder realizar los experimentos fue muy largo.

### Tierra de diatomeas recubierta con boehmita:

La técnica de recubrimiento de las tierras de diatomeas por impregnación de éstas con la gel de boehmita fue satisfactoria.

Concentración: Entre las concentraciones estudiadas resultó que cuando se utiliza la gel al 1% en HNO<sub>3</sub> diluído (al 1%) no se obtiene diferencia alguna entre el soporte con boehmita y sin ella. Con concentraciones del 5% y 10% se obtuvieron capas de recubrimiento muy grueso y

la consistencia del empaque antes del secado fue muy pegajoso. Los experimentos realizados para estudiar el comportamiento de la boehmita como adsorbente fueron solamente pruebas preliminares. Se evaluó su actividad tanto en las partículas de boehmita como en los soportes recubiertos con ella.

La concentración que dió un recubrimiento uniforme y delgado - fué del 2%, en una proporción 1:3 de soporte a gel. (peso - volumen)

Se encontró que es necesario eliminar el exceso de la gel del soporte antes de cinco minutos ya que de lo contrario el recubrimiento es muy grueso y la consistencia de las partículas antes del secado es pegajoso. Esto ocurre cuando se utiliza ultrasonido o filtración sucesiva para la impregnación.

Neutralización : Fue necesario neutralizar el empaque con amoniacó para evitar que el soporte obtenido fuera excésivamenté ácido. Sin este tratamiento tanto las muestras como las fases líquidas se descomponían rápidamente. Este efecto se hizo visible por el obscurecimiento del empaque.

Secado : Con las dos técnicas de secado se obtuvieron resultados semejantes en cuanto a las características del soporte, sin embargo en el rotavapor el proceso fue más rápido.

Impregnación dentro de la columna : El proceso de impregnación con el soporte ya empacado requirió de varias horas debido a que la gel es muy viscosa y no fluye fácilmente y con el proceso de neutralización se arrastra gran parte de la gel depositada, por lo que el recubrimiento es deficiente.

Número de capas de boehmita : Se encontró que el empaque con dos o tres capas de boehmita es menos eficiente que cuando tiene solamente una y cuando se depositan más de tres capas se obtiene un - empaque con características semejantes al obtenido cuando el soporte se impregna con gel al 5% ó 10%. Por lo tanto recubrir con una sola capa es lo adecuado para obtener sistemas eficientes.

Molienda y Tamizado de Chromosorb P : En lo relacionado con el proceso de molienda y tamizado del soporte, se obtuvieron mejores - resultados en húmedo que en seco, ya que en este último las partículas más finas se pegan a otras por atracción electrostática lo que

provoca un exceso de finos en el empaque.

### Evaluación de la boehmita como adsorbente.

Partículas de Boehmita : La actividad adsorptiva de la boehmita es tan alta que incluso los hidrocarburos más ligeros se retienen -- excesivamente. En el experimento realizado en la columna 1 se encontró que los hidrocarburos propano y butano no eluyen, lo que demuestra esta gran actividad.

No fue posible realizar experimentos a temperaturas mayores de los 100°C ya que se produjo la obstrucción del flujo como se explicó antes.

Soporte recubierto con boehmita : En la figura 7 se muestran los cromatogramas del hexano en una columna de soporte sin tratar (columna 3) (figura 7a) y en otra de soporte con boehmita (columna 2) (figura 7b). En ellas se observa que mientras en la columna 3 se obtuvo un solo pico casi simétrico a un tiempo de 3.75 seg., en la columna 2 se obtuvieron 4 picos no completamente resueltos, que coleean ligeramente y con tiempo de retención mayores, lo que indica que hay una cierta selectividad de la boehmita hacia los hidrocarburos.

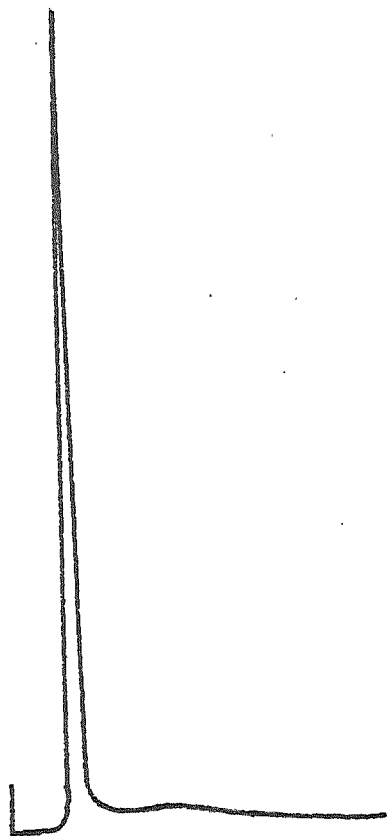
Los cromatogramas de la figura 8 muestran que una mezcla de ciclohexano, ciclohexeno y benceno se separan mejor en la columna que contiene boehmita (columna 2). Además se nota que el pico correspondiente al benceno colea mucho. Los resultados obtenidos en este experimento nos indican mayor interacción de la boehmita con los compuestos con más insaturaciones.

Se encontró que la boehmita interacciona muy fuertemente con compuestos muy polares como los alcoholes ya que no eluyen.

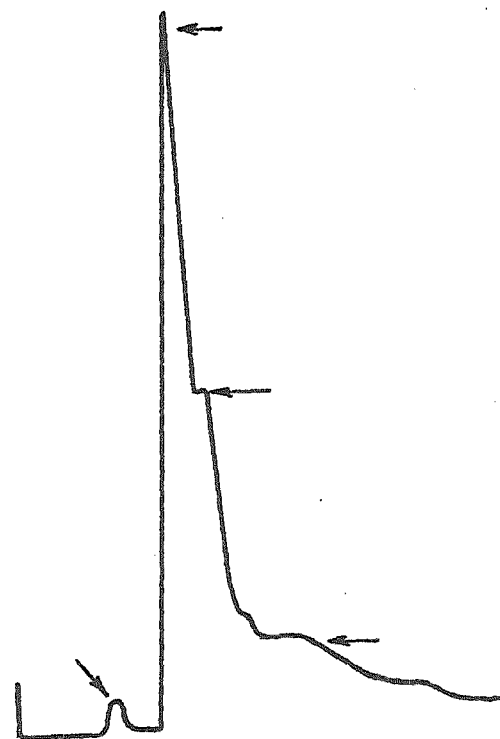
Todas las observaciones hechas en estos experimentos sobre la actividad hacen pensar que la boehmita podría ser un material apropiado para separar mezclas de gases permanentes, (p.ej. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, gases nobles, etc.)

### La Boehmita como soporte de fases líquidas :

Para estudiar el comportamiento de la boehmita como soporte de



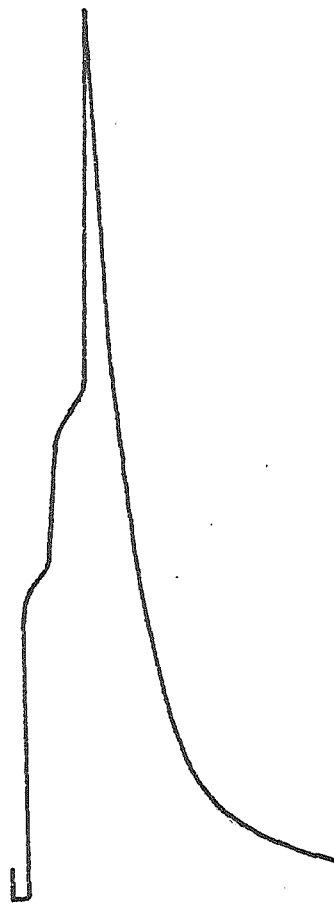
(a)  
Columna 3  
tr = 3.75 seg.



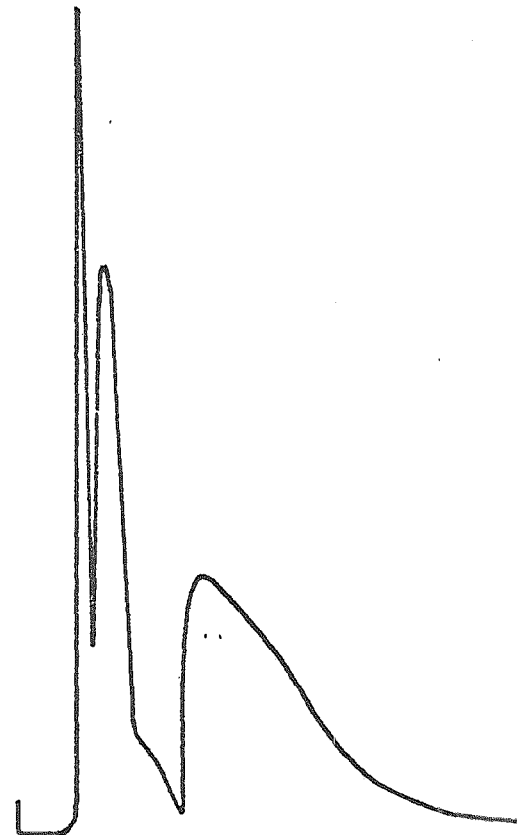
(b)  
Columna 3  
tr = 9.75 seg.

Muestra: 2  $\mu$ l de vapor de hexano  
Flujo : 30 ml/min  
Temp. : 90°C

FIGURA 7.-



(a)  
Columna 3



(b)  
Columna 2

Muestra: 0.1 l de mezcla ciclohexano-ciclohexeno-benceno  
Flujo : 28 ml/min  
Temp. : 70°C

FIGURA 8.-

fases líquidas se realizaron experimentos tanto en partículas de boemita como en soportes tratados con ella utilizando fases líquidas polares y no polares. Se evaluaron la selectividad, el factor de capacidad (tiempo de retención) y eficiencia para dichos materiales de empaque.

Partículas de Boehmita : Cuando se realizaron pruebas para recubrir partículas de boehmita con fases líquidas no polares como el escualano, se encontró que debido a la gran concentración de  $\text{OH}^-$  en la superficie, la fase líquida no se distribuye homogéneamente y se forman gotas lo que provoca que se aglutinen las partículas obteniéndose un material de empaque con características indeseables, y no fue posible llevar a cabo los experimentos previstos. En cambio, al utilizar una fase polar como el Carbowax 400 el empaque obtenido fluía libremente. En la columna 7 se encontró que a medida que pasa el tiempo la retención es mayor, hasta que el flujo se obstruye, debido a que las partículas se destruyen como se explicó anteriormente.

Otra observación acerca de este experimento fue que el soporte de ser blanco cambió a un color amarillento oscuro por lo que posiblemente la fase líquida y aún los hidrocarburos inyectados fueron oxidados, debido a la presencia de agua y a residuos del ácido nítrico utilizado en la preparación de la gel y a las propiedades catalíticas de la boehmita.

También se encontró que los disolventes con oxígeno disgregan las partículas posiblemente por la formación de puentes de hidrógeno con los OH de la boehmita, con lo que se rompe el arreglo fibrilar. De tal manera que al depositar fases líquidas no se deben utilizar disolventes protófilos.

#### Tierra de diatomeas recubierta con boehmita como soporte de fases líquidas.

a) Con escualano.

En los experimentos realizados para observar las diferencias en la eficiencia debida a los diferentes porcentajes de boehmita en la gel (columna 8, 9, 10, 15) se obtuvieron las curvas de Van Deemter de la figura 9a donde se puede notar que la eficiencia de la columna

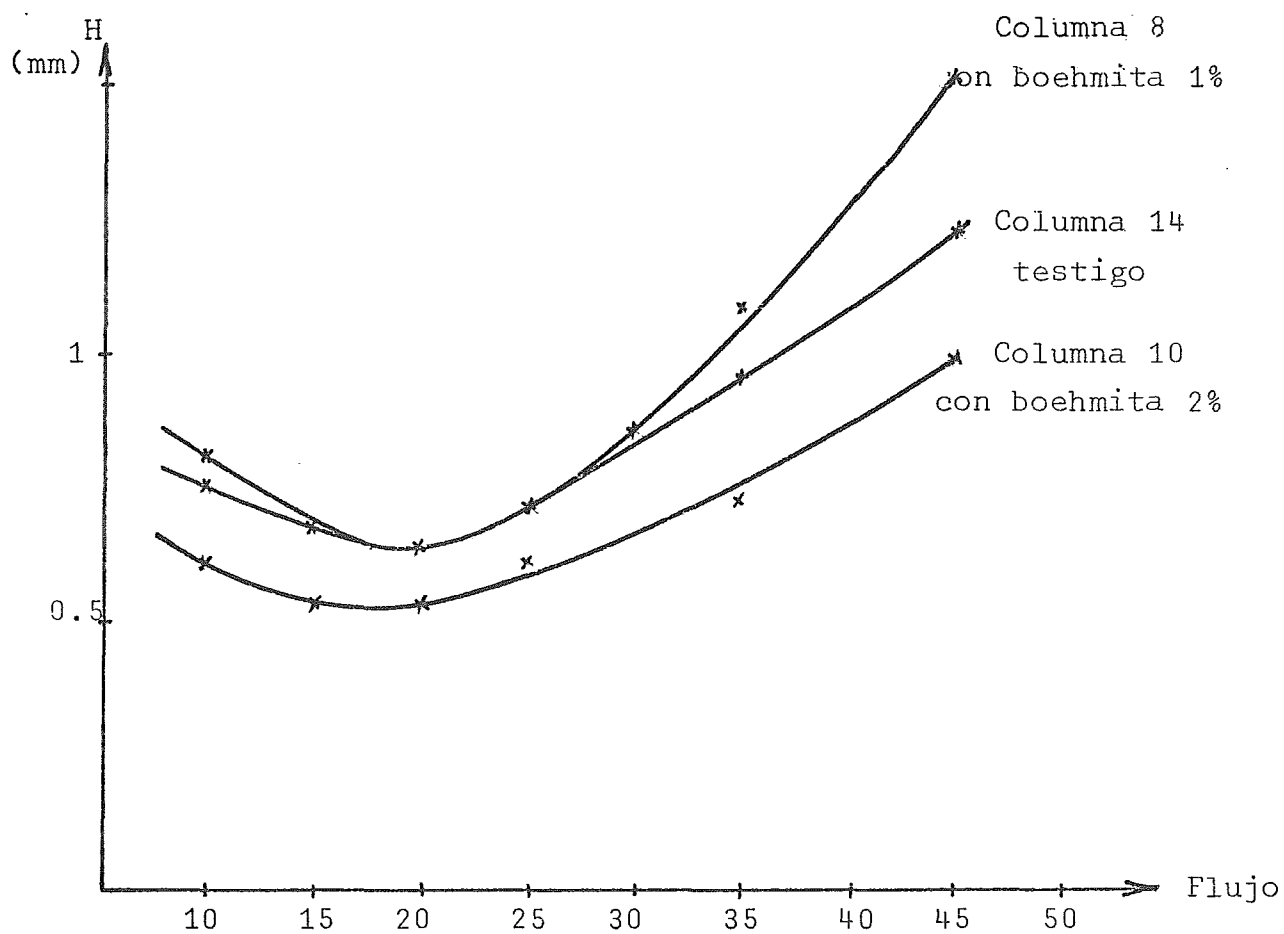


FIGURA 9a- CURVAS DE VAN DEEMTER EN LAS COLUMNAS 8,10,14.

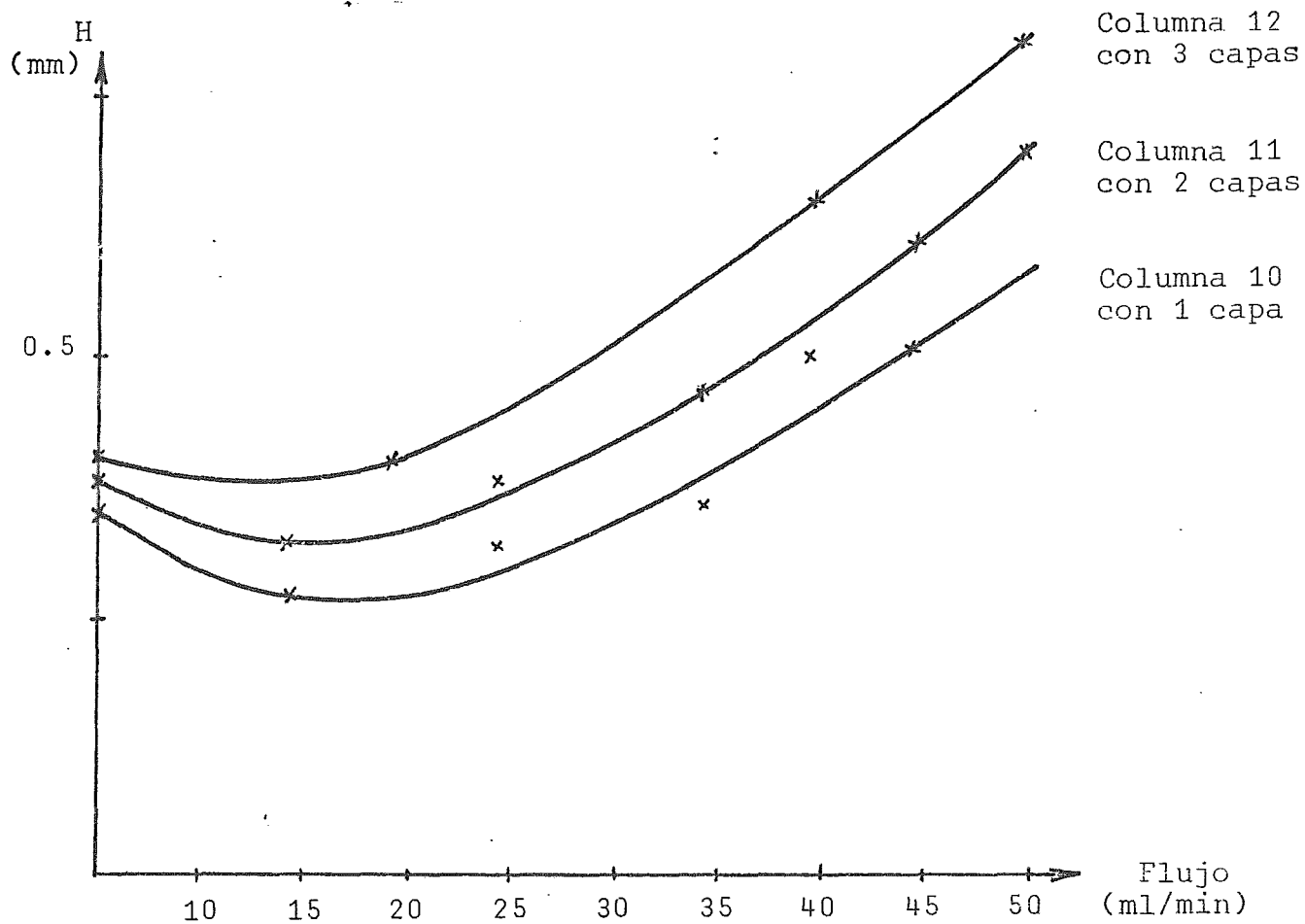


FIGURA 9b.- CURVAS DE VAN DEEMTER PARA LAS COLUMNAS 10,11,12.

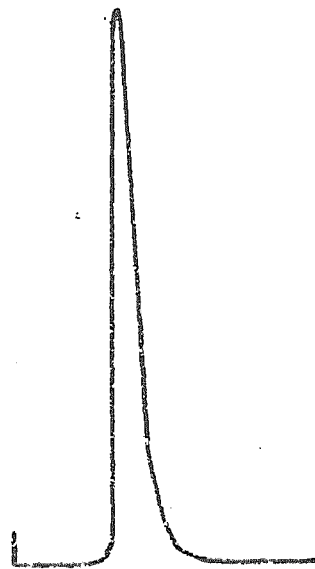


8 que se recubrió con gel al 1% y la 14 que no contiene boehmita - casi no difieren. En cambio la curva de Van Deemter para la columna 10 da mayor eficiencia a todos los flujos. Con las inyecciones de la columna 9 que contiene 5% se obtuvieron eficiencias tan bajas que se consideró no era necesario continuar con el experimento. - Por lo tanto la concentración más adecuada de la gel para recubrir al soporte es de alrededor de 2%.

En la figura 9b se muestran las curvas de Van Deemter para las columnas 10, 11, 12 en ellas se observa que el empaque pierde eficiencia a medida que el soporte tiene más capas de boehmita. - Se observa también, que la pendiente de las curvas, a flujos altos va siendo cada vez más pronunciada, de lo que se deduce que los fenómenos de transferencia de masa son muy importantes. Analizando la ecuación de Van Deemter (ecuación 18), el tercer término depende del factor de capacidad  $k'$  y del espesor de la película de la fase líquida  $d_f$ . Como se mencionó, a mayor  $k'$  y menor  $d_f$ , menor altura de plato teórico  $H$  y por tanto mayor eficiencia. Como  $k'$  es la relación de la cantidad de soluto en la fase estacionaria y en la fase líquida, y como la boehmita tiene área superficial grande el soluto estará más tiempo en la fase estacionaria (la relación de fases es pequeña) y por tanto  $k'$  y la eficiencia son mayores. Esto nos permite deducir que la pérdida de eficiencia no es por el valor de  $k'$  sino por el espesor de la película de fase líquida que no está homogéneamente distribuída en el soporte, debido a que el escualano no moja a la boehmita y seguramente forma gotas por lo que  $d_f$  es grande, lo que provoca la baja de eficiencia. Otra causa de la baja de eficiencia podría ser la adsorción en aquellas partes no cubiertas por la fase líquida.

Los experimentos realizados en las columnas 14 y 15 se efectuaron para verificar si las diferencias observadas se debían exclusivamente a la boehmita o al tratamiento del soporte con ácido nítrico y amoniaco. Los resultados indican que las diferencias se deben a la presencia de la boehmita.

Los cromatogramas de la figura 10 son el resultado de inyectar hexano en una columna de soporte recubierto con boehmita y escualano



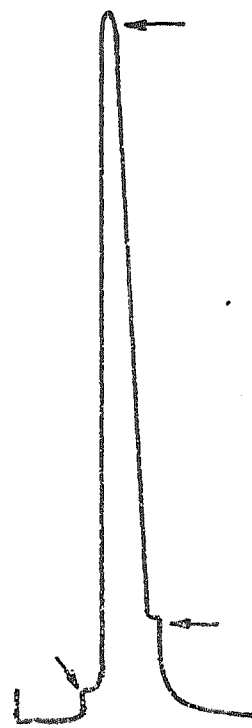
(a)

Columna 14

Muestra: Vapor de Hexano.

Flujo: 26 ml/min

Temp.: 90°C



(b)

Columna 10

FIGURA 10.-

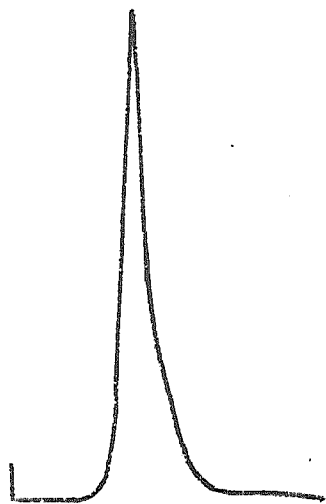
(columna 10) y en otra columna testigo (columna 14). Los resultados son semejantes a los encontrados en la columna 2. En la columna -- que contiene boehmita se distinguen más claramente, la presencia de otros compuestos que no se observan en la columna de comparación.

Al inyectar en ambas columnas una mezcla de ciclohexano, ciclohexeno y benceno se encontró que en la columna 10 (figura 11b) se ven claramente los tres picos correspondientes aunque no se separan hasta la línea base ( $\alpha = 1.23$  y  $1.24$  respectivamente). Además se observa que el pico del benceno colea menos que en el caso de la columna 2, ésto debido a que la fase líquida bloquea algunos sitios activos de la boehmita, restándole actividad. Se observa que en la columna 10 se tiene selectividad de acuerdo con la insaturación con buena eficiencia, por lo que con una columna larga se lograría una mejor separación.

En la columna 10 se encontró que los alcoholes colean excesivamente, obviamente por la interacción tan fuerte con la boehmita y por la baja solubilidad de los alcoholes en la fase líquida.

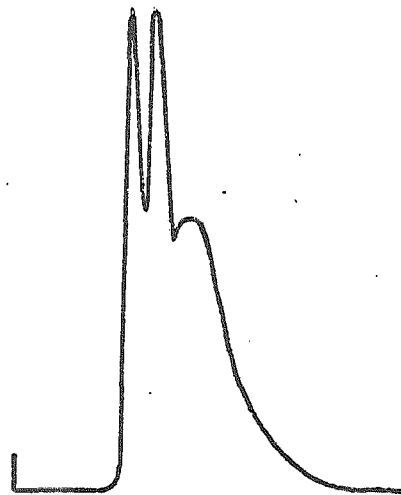
Las curvas de Van Deemter para estas dos columnas (10 y 14) -- (figura 12) indican que la que contiene boehmita es más eficiente -- que la testigo. Se observa que las curvas tienen la misma forma -- pero difieren en eficiencia, no por el tamaño de partícula o  $\lambda$  (ya que son los mismos), sino probablemente por los fenómenos de transferencia en la fase móvil (ecuación acoplada de Giddings) (ecuación # 20).

En la tabla 4 se encuentran los datos de tiempo de retención, selectividad y eficiencia para los casos en que fue posible hacer las mediciones. En ellos se observa que los tiempos de retención son mayores para la columna que contiene boehmita.



(a)

Columna 14



(b)

Columna 10

Muestra: 0.1 l de mezcla benceno-ciclohexano-ciclohexeno.  
Flujo: 28 ml/min.  
Temp.: 70°C

FIGURA 11.-

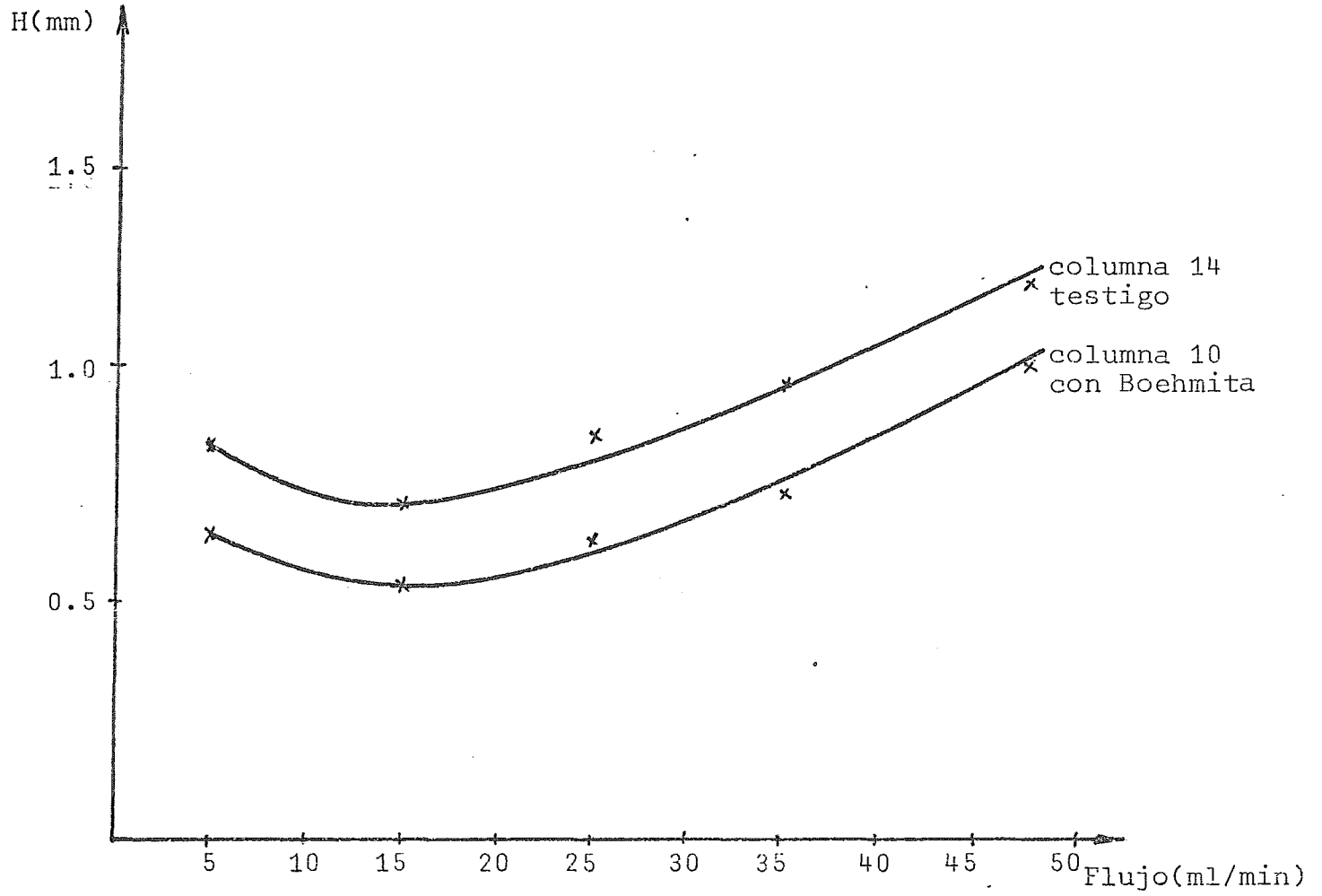


FIGURA 12.- Curva de Van Deemter para las columnas 10 y 14

TABLA # 4

	tr (seg)		$\alpha$		H (mm)	
	CP	CP+B	CP	CP+B	CP	CP+B
Hexano	7.80	8.50	-	-	2.28	4.02
ciclohexano	7.36	14.17	-	<del>1.23</del>	2.81	3.14
ciclohexeno	7.36	17.48	1	1.23	-	3.23
Benceno	7.36	21.73	1	1.24	-	-

A pesar de la diferencia de interacción de la boehmita con el ciclohexano y el ciclohexeno las eficiencias se mantienen casi iguales.

b) Con Apiezon L.

Las curvas de eficiencia contra flujo obtenidas en una columna empacada con soporte  $\gamma$  con boehmita y Apiezon L (columna 16) a diferentes temperaturas que se muestran en la figura 13a indican que la eficiencia disminuye cuando la temperatura aumenta.

Analizando los factores que afectan la eficiencia de una columna y sabiendo que un aumento de temperatura provoca que el factor de capacidad  $k'$  disminuya y el espesor de la fase líquida aumente debido a la variación de su densidad, la altura equivalente de plato teórico se afectará desfavorablemente. Sin embargo, también varía la viscosidad de la fase móvil, que disminuye, con lo que la difusividad en la fase estacionaria y en la móvil aumentan, lo que favorece la eficiencia de la columna. Por lo tanto el efecto de la temperatura sobre la eficiencia de la columna no es fácil de analizar.

De la gráfica de resultados experimentales se observa que en la columna testigo, estos efectos se compensan y la variación de la eficiencia no es grande, mientras que en la columna que contiene boehmita se observa que disminuye conforme la temperatura aumenta,

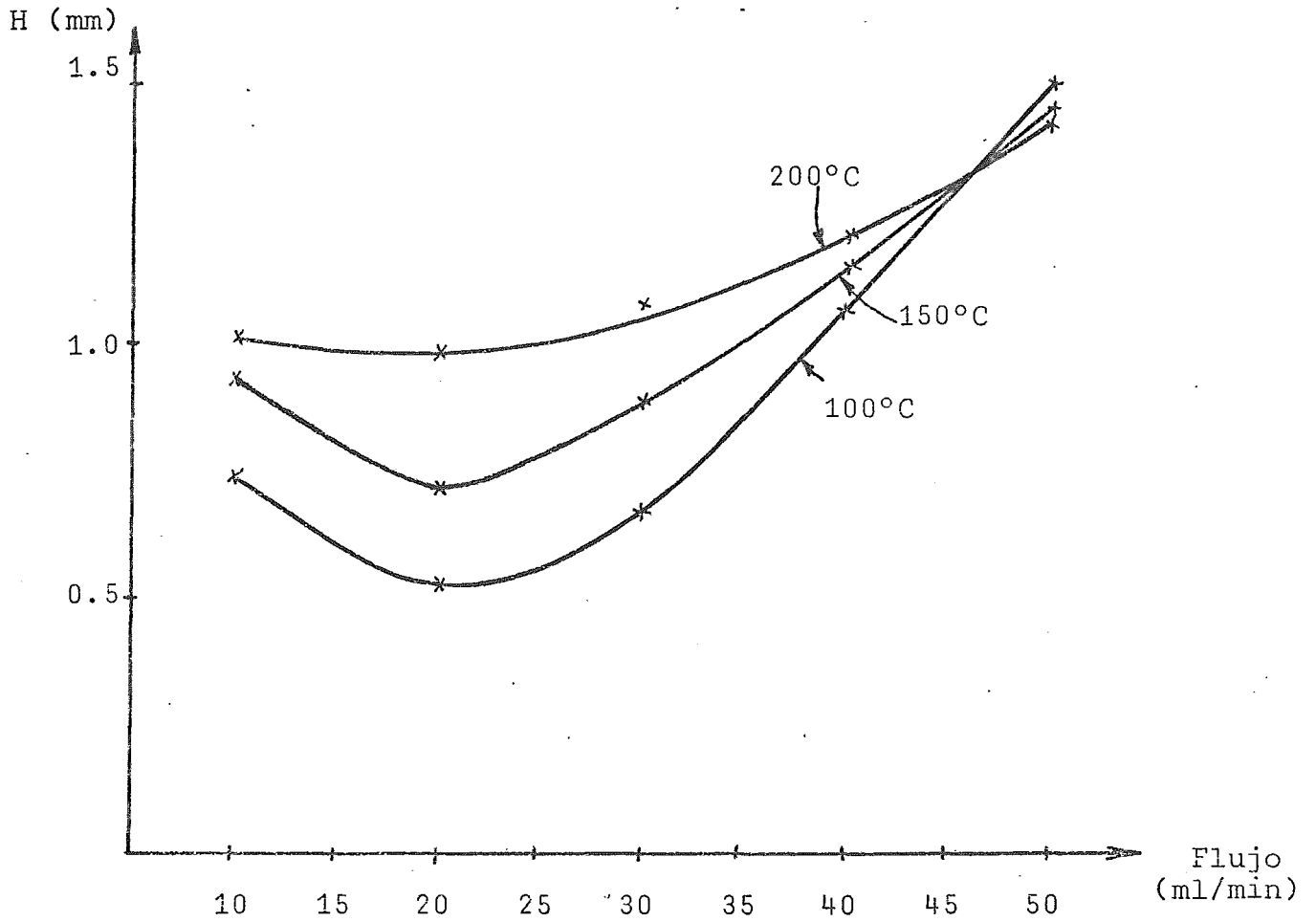


FIGURA 13a.- CURVAS DE VAN DEEMTER A DIFERENTES TEMPERATURAS  
PARA UNA COLUMNA DE CHROMOSORB P TRATADA CON BOEHMITA.  
(Columna 15)

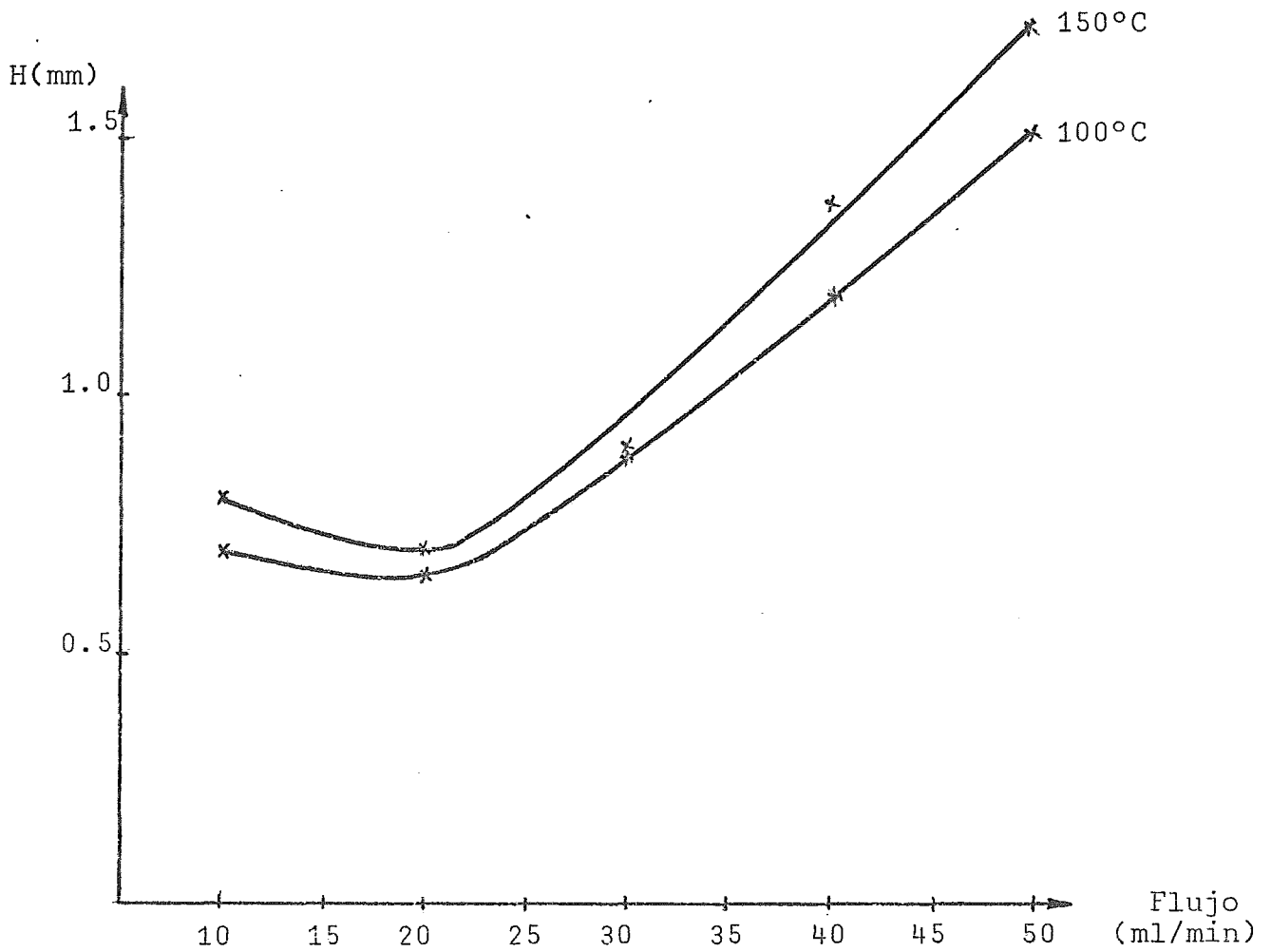


FIGURA 13b.- CURVAS DE VAN DEEMTER A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA LA COLUMNA 14.



lo que nos indica un predominio de los factores desfavorables, por otro lado a que algunos de los factores favorables sea despreciable. Pudiera ser que los poros del soporte se tapen con el recubrimiento, con lo cual la contribución a la eficiencia  $H_{sm}$  (ecuación 17), valdría cero.

Los coeficientes de selectividad de n dodecano y n dodeceno y de n pentadecano e isopentadecano resultaron ser iguales en una columna que contenía boehmita y en una columna testigo, Los datos se muestran en la tabla 5.

columna	C12	C15
con boehmita	2.28	1.21
sin boehmita	2.26	1.22

TABLA # 5

De estos experimentos se observa que la columna con boehmita no difiere en selectividad con la testigo, pero si es más eficiente.

c) Carbowax 20 M.

En los experimentos realizados en las columnas 18 y 19 se encontró que de la mezcla de los alcoholes inyectados, sólo el propanol se separa de los otros dos. El valor del coeficiente de selectividad del propanol con respecto al etanol fue de 1.72 en la columna 18, que es considerablemente mayor que el encontrado en una columna testigo (19) que fue 1.3.

En la columna 18 los picos colean y la altura equivalente de plato teórico es de 0.94 mm para el pico que corresponde al etanol y 0.47 mm para el propanol, no fue posible calcular H para la columna de comparación debido a que los picos eluyen muy rápido.

De estos experimentos se puede concluir que la presencia de la boehmita afecta la retención de los alcoholes.

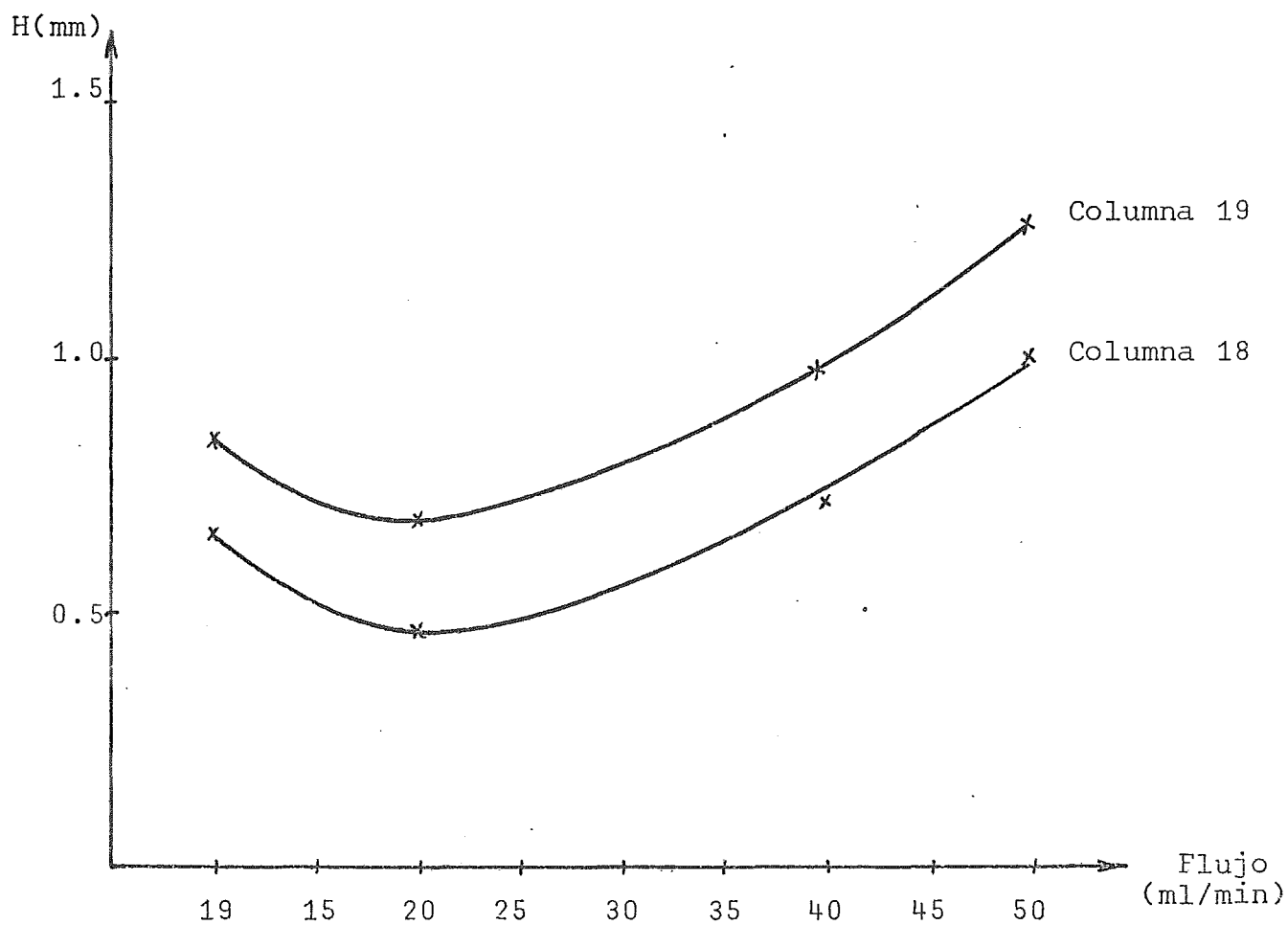


FIGURA 14.- CURVAS DE VAN DEEMTER PARA LAS COLUMNAS:18 Y 19.

También se encontró que la columna 18 no es selectiva para los ácidos acético, propanóico y butanóico, además de que el tiempo de retención es muy largo.

El coeficiente de selectividad para una muestra de n-octano y n-decano resultó de 3.84 para la columna que contiene boehmita y de 3.5 para la columna testigo, de donde se deduce que la primera columna es más selectiva para los hidrocarburos lineales.

En todos los casos, los tiempos de retención de los solutos en la columna con boehmita fueron mayores que en la columna testigo.

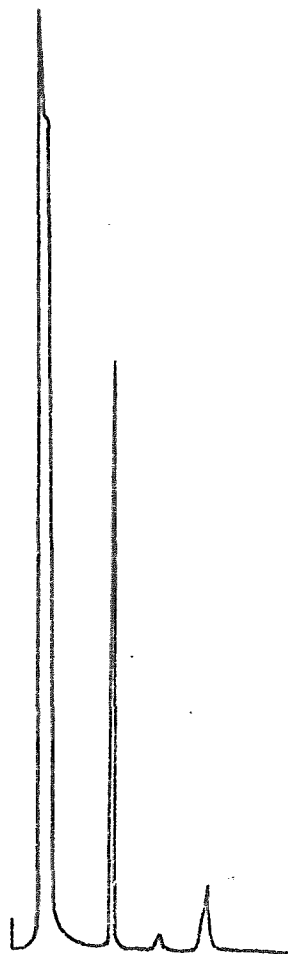
Las curvas de Van Deemter para las dos columnas a la temperatura de 70°C se muestran en la figura 14. En ella se observa que la columna que contiene boehmita es más eficiente, lo que puede explicarse porque la fase líquida se distribuye sobre la boehmita de manera uniforme (no forma gotas).

Todos los experimentos anteriores se efectuaron en columnas muy cortas y tamaño de partícula grande. Así se consideró conveniente realizar experimentos en una columna con dimensiones y tamaño de partícula usuales.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

1) Como era de esperarse, puesto que se tiene una columna más larga y con un tamaño de partícula más pequeño que en los experimentos anteriores, al inyectar hexano se obtiene una mejor separación de los isómeros muy bien resueltos, como se muestra en el cromatograma de la figura 15.

En la tabla 6 se encuentran los valores de los tiempos de retención, coeficiente de selectividad y eficiencia para los picos obtenidos al inyectar hexano.



Columna 20

Muestra: Vapor de hexano  
Flujo : 20 ml/min  
Temp. : 70°C

FIGURA 15.-

pico	tr (seg)	$\alpha$	H (mm)
1	29	-	-
2	33	1.14	-
3	40	1.21	-
4	46.2	1.15	-
5	106.2	2.29	0.28
6	141.6	1.33	0.32
7	184.6	1.30	0.27

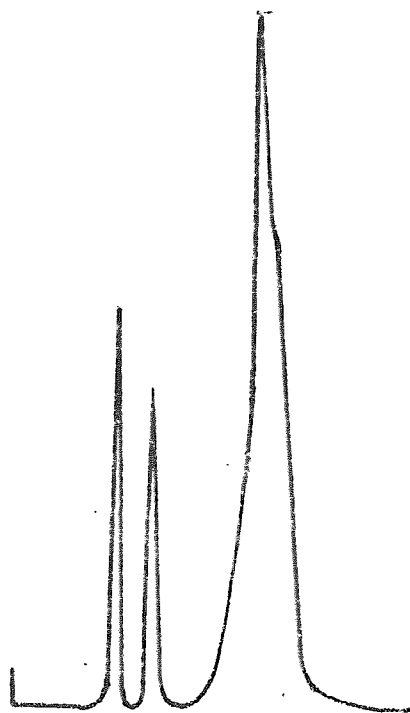
Se puede observar, que los coeficientes de selectividad son buenos y que los valores de las alturas equivalentes de plato teórico son muy bajos, es decir, la columna es muy eficiente. Los primeros tres picos no se separan debido a que el factor de capacidad es muy pequeño, los solutos no se retienen y eluyen rápido, lo que da por resultado una baja resolución (ecuación 11).

b) En el cromatograma de la figura 16 se muestra la separación de la mezcla ciclohexano, ciclohexeno y benceno, cuyos coeficientes de selectividad son 1.29 y 1.76 para cada par respectivamente.

c) Se encontró que esta columna es selectiva para la mezcla benceno-clorobenceno, Los tiempos de retención obtenidos fueron de 151.5 seg y 201.7 seg, de donde se obtiene un coeficiente de selectividad de 1.33.

Se encontró también, que el pico que representa al benceno es muy eficiente pues su altura equivalente de plato teórico fue de 0.28 mm. El clorobenceno, que es el soluto que se retiene más fuertemente, debido a la interacción de la boehmita con el cloro, tiene una altura equivalente de plato teórico de 3.5 mm lo que da como resultado un pico de baja eficiencia.

d) Al igual que en la columna corta de soporte con boehmita y carbowax, el metanol y el etanol eluyen juntos pero separados del propanol. También se observa que los picos colean como en la columna más corta.



Columna 20

Muestra: Mezcla benceno-ciclohexeno-ciclohexano

Flujo : 20 ml/min

Temp. : 70°C

FIGURA 16.-

e) Se encontró que la mezcla de ácidos (acético, propanoico y butanoico) no se separan. Por ello y por el tiempo de retención -- (282.5 seg) se deduce que la boehmita interacciona fuertemente con los grupos  $-COOH$  de los ácidos, pero lo hace de la misma manera con cada uno a pesar de que tengan diferentes pesos moleculares.

Las curvas de Van Deemter de la figura 17 muestran las eficiencias para esta columna 20 y de la columna 18. Como era de esperarse, la altura equivalente de plato teórico mínimo (eficiencia máxima, disminuye con el tamaño de la partícula.

El cromatograma de la figura 18 muestra la separación de los componentes del aceite esencial de limón. Para obtener la mejor separación fue necesario utilizar la técnica de temperatura programada, esto es: se inició con una temperatura isotérmica de  $100^{\circ}C$  durante 7 minutos, temperatura a la cual se observa la separación de 8 componentes bien resueltos con buena eficiencia. Posteriormente se elevó la temperatura, a razón de  $20^{\circ}C/min$ . hasta alcanzar  $150^{\circ}C$ , temperatura que se mantuvo durante un minuto para posteriormente -- volver a elevarla a razón de  $5^{\circ}/min$  hasta alcanzar  $200^{\circ}C$ . En esta segunda etapa se observa la separación de otros 13 componentes.

Se encontró que la separación de los aceites esenciales de -- limón se lleva a cabo con una mejor resolución en esta columna que en una columna de las mismas características pero sin boehmita. -- Además, se observa una mejor eficiencia.

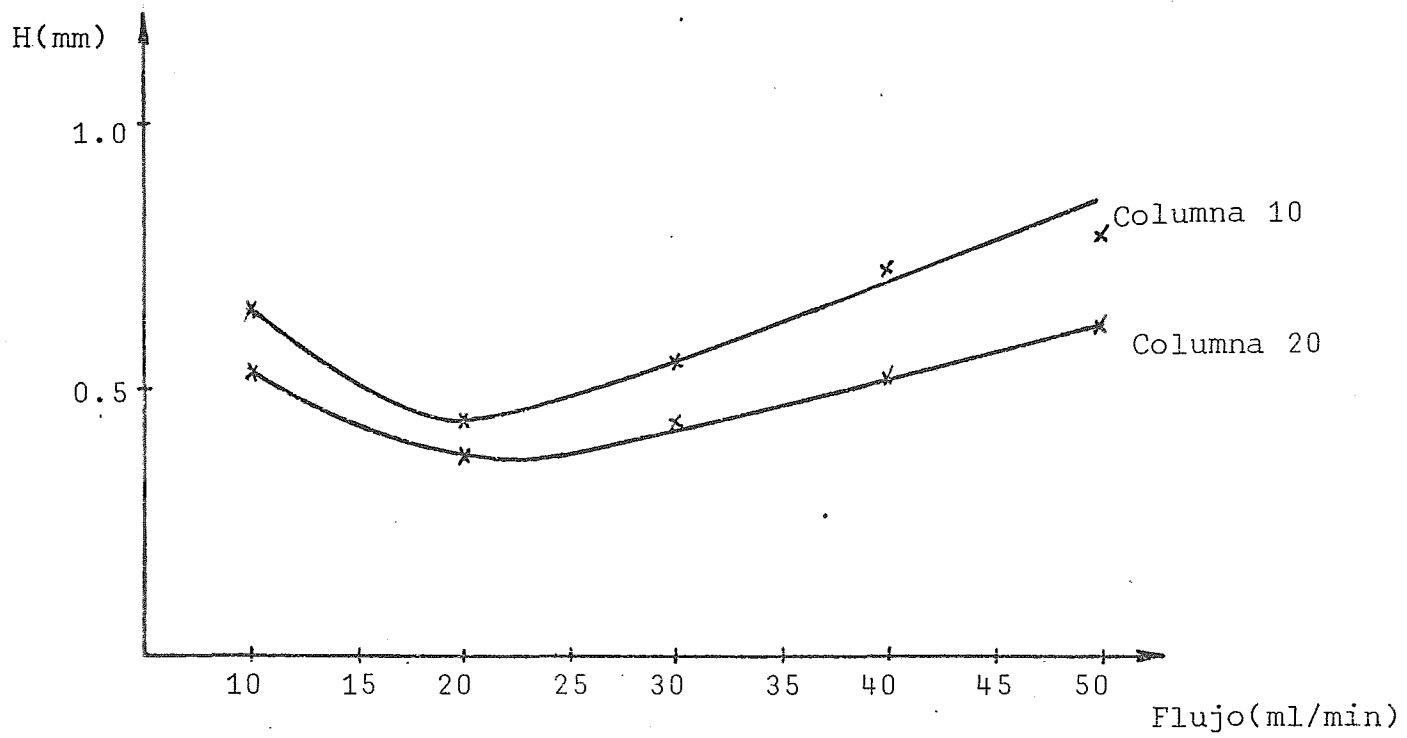


FIGURA 17.- CURVAS DE VAN DEEMTER PARA LAS COLUMNAS 10 Y 20



Columna 20

Muestra: Aceite esencial de limón

Flujo: 20 ml/min

Temp.: programada.

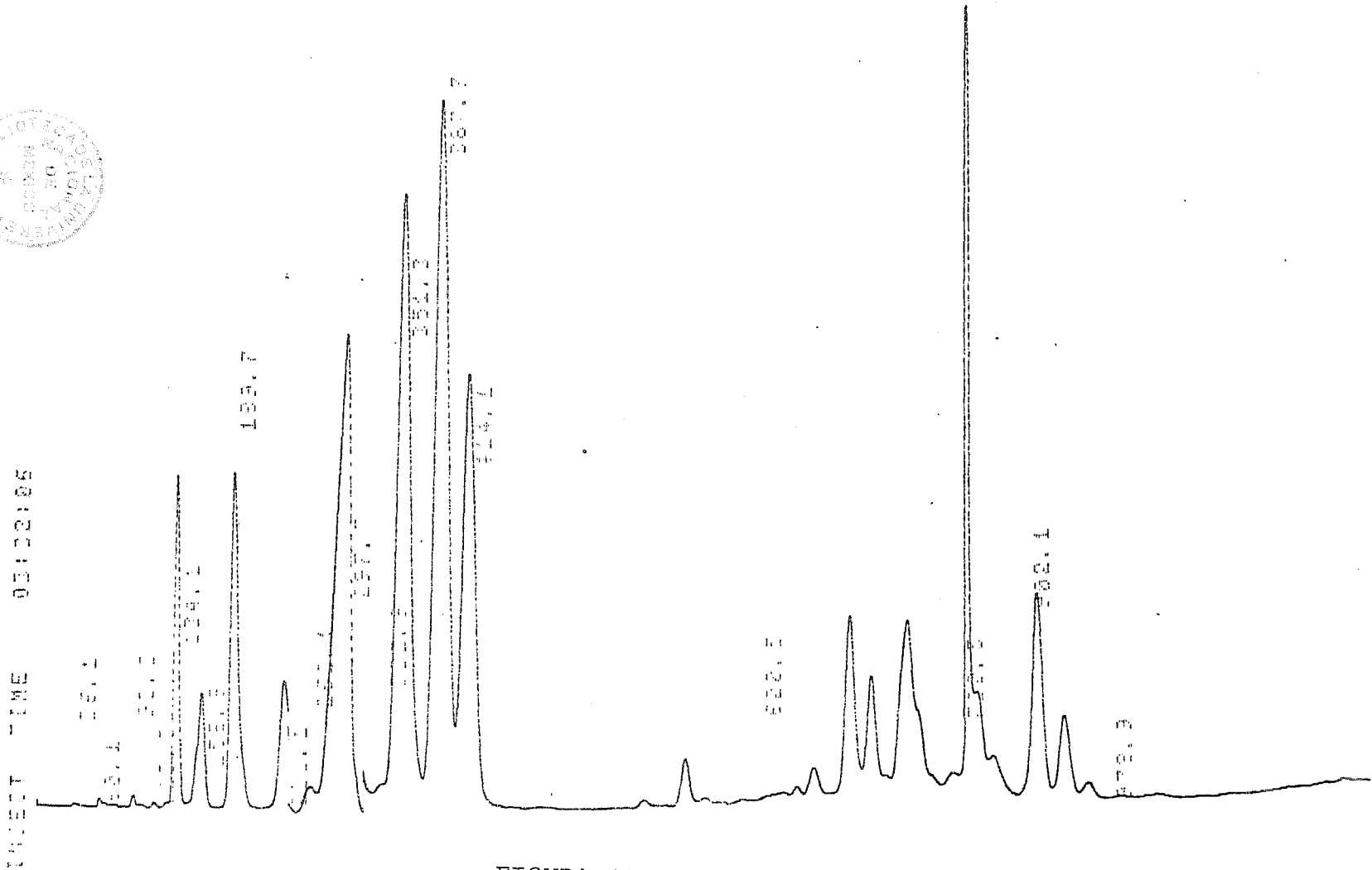


FIGURA 18.-

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES :

Los resultados obtenidos en los experimentos para evaluar la boehmita muestran que este material presenta alta eficiencia como empaque de las columnas empleadas en las técnicas de cromatografía de gases.

Los soportes tratados con boehmita impregnados con diversas fases líquidas son más eficientes que los que no fueron tratados. En estos sistemas con boehmita es recomendable utilizar fases líquidas polares debido posiblemente, a que ésta se distribuye uniformemente en la superficie.

La interacción de la boehmita con los hidrocarburos y con los alcoholes da por resultado una buena selectividad, aunque en ocasiones esta interacción es tan fuerte como en el caso de los ácidos orgánicos, que se vuelve desfavorable.

Los resultados alcanzados también muestran que la boehmita - - como adsorbente es un material muy activo que podría ser apropiado - para separar mezclas de gases permanentes por CGS.

También es conveniente mencionar que la facilidad con que la boehmita puede depositarse en la superficie de tierras de diatomeas la hace atractiva para aumentar el área superficial de otros soportes comerciales.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Avila M.C., Violante A. and Zenith. J., : "Caracterización físico-química de los sólidos originados por transiciones de fase de una boehmita", Revista IMP, 12, (3), 34 (1980).
- 2.- Bugosh, J., "Article coated with fibrous boehmite", U.S. Patent 3, 013,901, Nov. 30, 1959 - Dec. 19, 1961 (DuPont).
- 3.- Bugosh, J., "Colloidal Alumina - The Chemistry and Morphology of - colloidal Boehmite", J. Phys. Chem. 65, 1789 (1961).
- 4.- Bugosh, J., "Fibrous Alumina monohydrate and its production" U.S. Patent 2915475, Dic. 29, 1958 - Dec. 1, 1959. (DuPont).
- 5.- Day, M.K. and Hill, B.J., "The thermal transformations of aluminas", J. Phys. Chem., 57, 946 (1953).
- 6.- Ettre, L.S. "The effect of the surface area on the separation in gas-liquid partition Chromatography". Short Communication, J. Chrom., 4, 166 (1960).
- 7.- Grob, R.L.  
Modern Practice of Gas Chromatography  
John Wiley & Sons.  
U.S.A. 1977
- 8.- Giddings, J.C.  
Advances in Chromatography  
M. Dekker  
New York 1965
- 9.- Horvath, C., Karger, B. and Snyder, L.  
An Introduction to Separation Science  
Wiley Interscience 1973

- 10.- Kirkland, J.J., "Fibrillar Boehmite - A new Adsorbent for Gas Solid Chromatography", Anal. Chem. 35, (9), 1295, (1963).
- 11.- Kirkland, J.J., "Porous thin-layer modified glass bead supports for gas-liquid Chromatography", Anal. Chem., 37, (12), 1458, (1965).
- 12.- Kirkland, J.J., "Some modified gas chromatographic adsorbents and supports", Gas Chromatog., Proc. Symp., 5, 285 1964.
- 13.- Mc Nair and Bonelli  
Basic Gas Chromatography  
Varian aerograph  
5th. Edition 1969
- 14.- Marvin, C.J., "High Efficiency Gas-Solid Chromatographic columns",  
Tesis doctoral, 1977.
- 15.- Neuhausen, B.S. and Patrick W.A., "Organogels of Silic Acid",  
J. Am. Chem. Soc. 43, 1844, (1921).
- 16.- Ottenstein, D.M. "Column Support Materials for use in Gas Chromatography", Gas Chrom., 1, (4), 11 (1963).
- 17.- Ottenstein, D.M. "Comparison of Support Deactivation in Gas Chromatography", J. of Gas Chrom., 6, 129, (1968).
- 18.- Proyecto F-2221, "Desarrollo de soportes para fabricación de catalizadores", I.M.P.
- 19.- Purnell, H.  
New Developments in Gas Chromatography  
J. Wiley  
New York 1973
- 20.- Supina, W.R.  
The Packed Column in Gas Chromatography  
Supelco Inc., 1974

- 21.- Steggerda J.J. and Linsen, B.G.  
Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis  
Academic Press  
London; 1970
- 22.- Yancey, J.A.  
Stationary Phases for Gas Chromatography (Guide)  
Analabs  
Foxboro  
12th. Edition.
- 23.- Wickersheim, K.A. "Interpretation of Infrared Spectrum of  
Boehmite", J. Chem. Physics, 42, (2), 579, (1965)





