



**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

126

**EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO DEL SISTEMA:  
AGUA - CICLOHEXANOL - TRIMETILOL - PROPANO**

**T E S I S**

*Que para obtener el título de*

**INGENIERO QUIMICO**

*P r e s e n t a :*

**Juan Manuel Castañeda Arriaga**

*México, D. F.*

*1978*



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.

TESIS 1978  
LAB \_\_\_\_\_  
ADG ~~U. 10~~ ~~80~~ 81  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
# \_\_\_\_\_



PRESIDENTE : ANTONIO REYES CHUMACERO  
VOCAL : JAIME NORIEGA BERNECHEA  
SECRETARIO : SERGIO TREJO MARTINEZ  
1er. SUPLENTE : FRANCISCO LOZANO GARCIA  
2do. SUPLENTE : JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES,  
FACULTAD DE QUIMICA.  
U. N. A. M.

SUSTENTANTE : JUAN MANUEL CASTAÑEDA ARRIAGA

ASESOR DEL TEMA : DR. SERGIO TREJO MARTINEZ



A mis padres :

MANUEL CASTAÑEDA RODRIGUEZ  
LUCIA ARRIAGA S. DE CASTAÑEDA

por el amor, la comprensión y  
el apoyo que siempre me han  
brindado.

A mis abuelos :

JUAN CASTAÑEDA OLVERA  
MARIA RODRIGUEZ M. DE C.

ISABEL SALINAS A. DE A.  
in memoriam

A mis hermanos :

MARIA ISABEL,  
JESUS y  
MARIA MAGDALENA, esposo e hija.

A :

MARIA DE LOS ANGELES VALDIVIA LOPEZ  
y familia.

A LA UNIVERSIDAD,  
A LA FACULTAD DE QUIMICA,  
A MIS MAESTROS,  
con mi sincera gratitud.

Al señor Dr.

SERGIO TREJO MARTINEZ

con mi estimación y reconocimiento a  
sus enseñanzas, y bajo cuya dirección  
se elaboró esta tesis.

Al señor Dr.

FRANCISCO LOZANO GARCIA

con respeto, admiración y sincero  
agradecimiento por su valiosa co  
laboración en la realización de  
este trabajo.

A

RAUL ENRIQUEZ HABIB

ERNESTINA CERVERA FLORES

por la amplia colaboración prestada en  
el análisis por RMN.

A TODOS AQUELLOS que tuvieron  
que ver algo con la realiza  
ción de este trabajo.

# C O N T E N I D O

	PAGINA
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	ii
NOMENCLATURA	iii
SUMARIO	iv
SECCION	
I. INTRODUCCION	1
A. OBJETIVO	3
B. ASPECTOS TEORICOS	4
C. METODOS ANALITICOS	19
II. EXPERIMENTACION	22
A. PURIFICACION DE REACTIVOS	22
B. DESCRIPCION DEL APARATO	25
C. DETERMINACION DEL TIEMPO EN QUE SE ALCANZA EL EQUILIBRIO	27
D. TECNICA EXPERIMENTAL	30
III. RESULTADOS	32
A. EQUILIBRIO A 25° C	33
B. EQUILIBRIO A 35° C	37
IV. DISCUSION	41
A. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	43
Apendices	45
Bibliografia	59

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

PAGINA

EQUILIBRIO A 25° C :

TABLA I.	COMPOSICION DE LAS MEZCLAS ALIMENTADAS . .	33
TABLA II.	VALORES OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DE RMN Y COMPOSICION DE LAS FASES ANALIZADAS. . . . .	34
FIGURA 11.	CURVA BINODAL QUE REPRESENTA EL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO A 25° C. PORCENTAJE MASA. . . . .	35
FIGURA 12.	COORDENADAS DE HAND, PARA LA FIGURA 11 . .	36

EQUILIBRIO A 35° C :

TABLA III.	COMPOSICION DE LAS MEZCLAS ALIMENTADAS . .	37
TABLA IV.	VALORES OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DE RMN Y COMPOSICION DE LAS FASES ANALIZADAS. . . . .	38
FIGURA 13.	CURVA BINODAL QUE REPRESENTA EL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO A 35° C. PORCENTAJE MASA. . . . .	39
FIGURA 14.	COORDENADAS DE HAND, PARA LA FIGURA 13 . .	40

## N O M E N C L A T U R A

(A)	Diluyente; agua
(A <sub>A</sub> ) <sub>I</sub>	Contribución por parte del agua, al área de integración de la banda de absorción I.
(A <sub>T</sub> ) <sub>I</sub>	Área de integración de la banda de absorción I.
(B)	Solvente; ciclohexanol
(C)	Soluto; trimetilol-propano
C <sub>p</sub>	Capacidad Calorífica: cal/(gmol)(°C)
d	Densidad: gr / c.c.
H <sub>fus</sub>	Calor de fusión: kcal/gmol
H <sub>vap</sub>	Calor de vaporización: kcal/gmol
k <sub>C</sub>	Coefficiente de distribución del componente C.
% M <sub>A</sub>	Porcentaje masa del componente A
n <sub>D</sub>	Índice de refracción
% N <sub>A</sub>	Porcentaje mol del componente A
p	Punto de pliegue
p.e.	Punto de ebullición: °C
p. esp.	Peso específico
p.f.	Punto de fusión: °C
p.fl.	Punto "flash": °C
P.M.	Peso molecular
RMN	Resonancia magnética nuclear
TMP	Trimetilol-propano
viscos.	Viscosidad: centipoises
X <sub>A</sub>	Concentración del componente A en cualquier punto de la curva binodal
X <sub>AB</sub>	Fracción peso de A en una fase rica en B

## S U M A R I O

El presente trabajo expone la investigación experimental realizada para determinar el equilibrio en la región líquido-líquido del sistema agua - ciclohexanol - trimetilol-propano. El estudio se realizó variando los parámetros temperatura y concentración, de forma tal que se establecieron dos isotermas, a 25° y 35° C. El solvente seleccionado (ciclohexanol), - si bien no reúne totalmente las características para catalogar lo de ideal para los fines que se persiguen - purificación del trimetilol-propano -, es alentador para continuar la investigación que establezca un proceso eficiente de purificación de -- trimetilol-propano por extracción.

El inicio de esta presentación consta de una somera exposición de los conceptos básicos de la extracción en fase líquida, con el ánimo de hacer más explícitos los datos y gráficas que se muestran como resultado del estudio hecho. El método experimental empleado, involucra el uso de una técnica analítica que satisfaga la determinación cuantitativa de mezclas ternarias agua - ciclohexanol - trimetilol-propano, para ello se recurrió a la Resonancia Magnética Nuclear. La exactitud, - tanto del método experimental como de la técnica analítica, satisfice los requerimientos propuestos en el objetivo.

## I. I N T R O D U C C I O N

El trimetilol-propano (TMP) es un compuesto que se obtiene por condensación de butiraldehído y formaldehído en presencia de agua y un compuesto básico ( generalmente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ). La mezcla de reacción que resulta de este proceso, contiene sales y subproductos orgánicos. Este alto contenido de impurezas que acompañan al TMP en la mezcla de reacción, impiden la producción de TMP puro por destilación, además de que es contaminado por acetales, ésteres y compuestos de alto peso molecular. Con este hecho se origina la principal motivación de este trabajo, es decir, seleccionar una operación unitaria adecuada para la producción de TMP puro.

La literatura que existe acerca del TMP no es abundante, sin embargo, se encontró la información necesaria que permite iniciar una investigación que establezca los puntos fundamentales para desarrollar un proceso del cual se obtenga TMP puro a partir de su mezcla de reacción.

Es posible extraer TMP de una solución concentrada con acetato de metilo, después de filtrar el exceso de hidróxido de calcio y el posible sulfato de calcio formado en la neutralización de la mezcla de reacción con ácido sulfúrico, y cristalizar el TMP del extracto. Otra posibilidad existe en hacer uso de un proceso como el de la evaporación; por ejemplo, el calentamiento durante un período prolongado (60 hrs) con aplicación de agua o bien vapor de agua a una temperatura de aproximadamente  $120^\circ \text{C}$ , de tal manera que el TMP no se descompona y no se pierda por evaporación. Una alternativa a este proceso es usar un alcohol de bajo punto de ebullición, con lo cual a una temperatura elevada ( $100^\circ$  a  $120^\circ \text{C}$ ), todos los subproductos volátiles, inicialmente presentes en la mezcla, serán arrastrados en la evaporación. Sin embargo, este tratamiento --

por calentamiento presenta una desventaja, ya que no asegura la producción de un TMP de pureza aceptable, dada la formación de grandes cantidades de sólidos que hay que separar por repetidas filtraciones, además de la desventaja principal que representa el evaporar cantidades considerables de agua, que -- constituyen una gran cantidad de energía empleada.

Es conocido que, por ejemplo, la glicerina u otros alcoholes polihídricos pueden ser extraídos de una solución acuosa, aun cuando ésta contenga sales, por un alcohol que forme un par parcialmente miscible con el agua. Es de esperarse, si se toma en cuenta lo anterior, que una extracción semejante -- fuera aplicable a la producción de TMP puro a partir de una -- mezcla acuosa obtenida de la condensación alcalina de butiraldehído con formaldehído. Este proceso está, sin embargo, condenado al fracaso, puesto que los subproductos orgánicos inicialmente presentes como impurezas en la mezcla, son extraídos junto con el TMP y la producción de TMP puro por destilación a -- partir del extracto es difícil de llevar a cabo.

De todos estos medios disponibles para purificar TMP, el que asegura una mejor pureza del producto, es el que se describe a continuación:

"Es posible producir TMP puro con un alto rendimiento, a partir de la mezcla de reacción obtenida por condensación alcalina de butiraldehído con formaldehído, antes o después de la separación de los componentes inorgánicos; mediante la distribución selectiva de las impurezas orgánicas y el alcohol polihídrico, en un sistema formado por agua y un solvente de 4 a 8 átomos de carbono, que sea sólo parcialmente miscible en -- agua." (12)

Este proceso está basado en la propiedad de que las impurezas se disuelven más fácilmente en tales solventes que el



trimetilol-propano mismo; y el camino a seguir en las etapas subsecuentes del proceso depende de las propiedades que presente la mezcla en presencia del solvente usado en la extracción.

#### A. OBJETIVO.

La meta de este trabajo, es establecer las condiciones de equilibrio del sistema (A) Agua, (B) Ciclohexanol, (C) Trimetilol-propano, en la región líquido-líquido, así como analizar los resultados para concluir si el solvente elegido es lo suficientemente selectivo para la extracción de las impurezas orgánicas que acompañan al TMP, o bien, si es necesario seleccionar otro solvente que pueda ser más selectivo.

Para llegar a establecer los datos de equilibrio se eligieron las siguientes condiciones de trabajo:

1. Temperatura de 25° C y presión de 585 mm Hg.
2. Temperatura de 35° C y presión de 585 mm Hg.

Inicialmente se trató de trabajar el sistema a una temperatura superior al punto de fusión del TMP, sin embargo, por impedimentos técnicos en el método analítico utilizado, se seleccionó la temperatura a la cual generalmente se informan los datos fisicoquímicos, así como una temperatura superior con el fin de conocer el efecto de ésta sobre el equilibrio, y posteriormente poder tener una idea del comportamiento del sistema en la región líquido-líquido a otras temperaturas.

En la evaluación y diseño del equipo de todo proceso de extracción en fase líquida nunca se insiste demasiado en la importancia de disponer de datos exactos del equilibrio entre los líquidos correspondientes, por lo que se pretende como parte del objetivo de este trabajo, determinar datos del equilibrio cuyos errores relativos sean inferiores al 5 %.

## B. ASPECTOS TEORICOS.

Cuando es preciso efectuar la separación de dos o más componentes que se hallen en una mezcla, se ha de optar por un método de separación entre químico, mecánico o físico. La extracción es una operación unitaria que encaja entre los métodos físicos, puesto que posee la característica distintiva de estos métodos, a saber no hay cambio químico durante el proceso de separación, en los materiales alimentados.

La extracción líquido-líquido es una operación que está basada en la separación de dos o más componentes que forman una mezcla homogénea, mediante su distribución en dos fases -- formadas al agregar un líquido.

Como método físico, la extracción tiene importantes -- ventajas sobre los métodos químicos, como por ejemplo: 1) la ausencia de cambios químicos y formación de subproductos que -- con frecuencia son difíciles de separar, por lo que los productos obtenidos por separación física son de mejor calidad, 2) -- generalmente estos procesos son más baratos en comparación con los métodos químicos.

Entre los métodos de separación física, la destilación es el más empleado y usualmente el más barato. Sin embargo, para que pueda ser llevada a cabo una destilación, los componentes a separar deben tener una diferencia considerable en sus -- volatilidades absolutas. Cuando esta condición no es satisfecha, la extracción será más conveniente, siempre que los componentes muestren una solubilidad absoluta y una diferencia en -- solubilidad suficiente en un líquido inmiscible externo al sistema.

Los factores determinantes de la volatilidad y solubilidad características de un compuesto, son el tamaño de molécula

la y su potencial de interacción molecular relativo a su naturaleza química. En el caso de la volatilidad la influencia del tamaño de molécula predomina y la naturaleza química en general es de menor importancia. En cambio las diferencias de solubilidad están principalmente determinadas por la naturaleza química de los componentes.

A continuación se enumeran ciertos campos representativos en donde se ha demostrado que la extracción en fase líquida tiene propiedades únicas como método de separación.

1. En sustitución de métodos más directos, cuando éstos son más costosos.

a) Separación de líquidos de puntos de ebullición próximos.

b) En sustitución de la destilación en alto vacío o destilación molecular, para mezclas cuyos puntos de ebullición son tan altos que han de ser destiladas de esta manera

c) En sustitución de evaporación costosa.

d) En sustitución de cristalización fraccionada.

2. Como medio de separación cuando fallan los métodos directos.

a) Separación de sustancias sensibles al calor.

b) Separación de mezclas que forman azeótropos.

c) Separaciones por el tipo químico, cuando los puntos de ebullición son semejantes.

3. En sustitución de métodos químicos costosos.

4. Las técnicas de extracción en fase líquida se prestan a otros usos que aún no han sido extensamente explotados.

#### B.1. Sistemas Ternarios; Representación y Balance de Material.

Para evitar confusiones, el líquido en el cual el soluto se encuentra originalmente, será llamado diluyente y al otro

líquido se le llamará solvente.

Las relaciones de composición en un sistema de tres -- componentes, generalmente son representadas en forma gráfica -- en un triángulo equilátero con uno de sus lados como base. En dicho triángulo se convendrá, para caracterizar los resultados de este trabajo, representar el 100 por ciento de diluyente por el vértice izquierdo, el 100 por ciento de solvente por el vértice derecho y el 100 por ciento de soluto por el vértice superior. En este tipo de gráficas, la suma de distancias verticales a los tres lados desde cualquier punto dentro del triángulo, es igual al 100 por ciento, por lo que al representar los valores de los porcentajes para cualquier par de los componentes del sistema ternario, automáticamente quedará fijado el -- porcentaje del tercer componente.

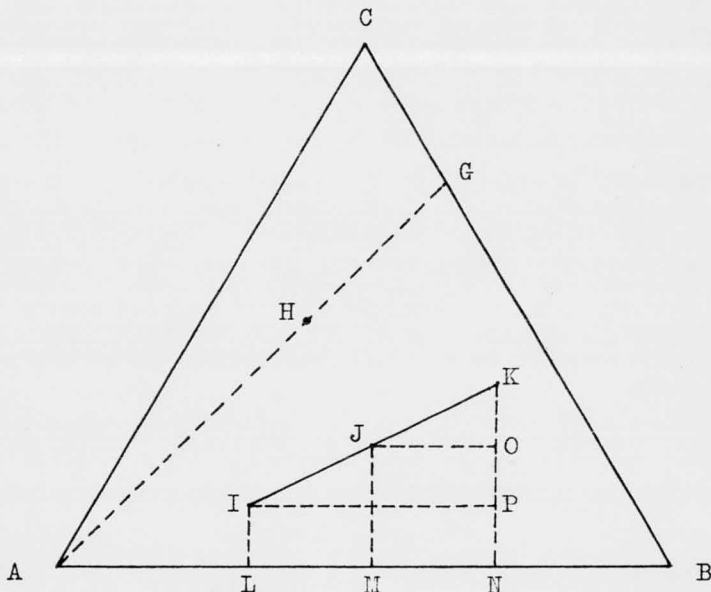


Figura 1. Regla de las mezclas.

Otra característica importante es el balance de materiales que puede establecerse en los sistemas ternarios, ya sea aritmética o geoméricamente, del siguiente modo. Cuando I Kg de la mezcla representada por el punto I, figura 1, se agregan a K Kg de la mezcla representada por el punto K, resultará una mezcla representada en J, la cual está en la línea recta  $\overline{IK}$ , de modo que

$$\frac{K}{I} = \frac{\overline{JI}}{\overline{KJ}} \quad (1)$$

La comprobación de la ecuación (1) ha sido establecida con la ayuda de la figura 1, en la cual se representan de nuevo las mezclas en K, I y J. El balance de material total para el proceso de mezcla es

$$I + K = J \quad (2)$$

y el correspondiente al componente C es

$$I * X_{CI} + K * X_{CK} = J * X_{CJ} \quad (3)$$

Por eliminación de J,

$$\frac{K}{I} = \frac{X_{CJ} - X_{CI}}{X_{CK} - X_{CJ}} \quad (4)$$

Pero  $X_{CJ} = \overline{JM}$ ,  $X_{CI} = \overline{IL}$  y  $X_{CK} = \overline{KN}$ , por lo que

$$\frac{K}{I} = \frac{\overline{JM} - \overline{IL}}{\overline{KN} - \overline{JM}} = \frac{\overline{OP}}{\overline{KO}} = \frac{\overline{JI}}{\overline{KJ}} \quad (5)$$

Análogamente, si se separa K de J, el punto I, que representa el residuo, está en la línea recta  $\overline{KJ}$ , que se prolonga pasando por J, y se aplica nuevamente la anterior relación

de pesos y segmentos lineales. Pueden usarse mediciones geométricas de esta índole para cálculos cuantitativos o pueden calcularse los pesos aritméticamente, a partir de las composiciones, por la ecuación (4). Es evidente por lo que ha sido descrito, que todos los puntos que se encuentran en la línea  $\overline{AG}$  representan mezclas con razones constantes de C a B y cantidades variables de A. Cuanto más cerca está el punto H del punto A, tanto más rica es la mezcla H en el componente A; si se separa todo el componente A de la mezcla H, resulta la mezcla binaria representada en G.

## B.2. Sistemas Ternarios de Interés en la Extracción en Fase Líquida.

Si los tres componentes se mezclan en todas proporciones con formación de soluciones homogéneas, el sistema carece de importancia para la extracción en fase líquida. Los sistemas en que ocurre inmiscibilidad, que son los que interesan para la extracción en fase líquida, pueden clasificarse como sigue:

- |  |   |   |
|--|---|---|
| <p>Tipo 1: Formación de una región en la que coexisten un par de fases líquidas en equilibrio.</p> <p>Tipo 2: Formación de dos regiones similares a la del tipo 1.</p> <p>Tipo 3: Formación de tres regiones similares a la del tipo 1.</p> <p>Tipo 4: Formación de fases sólidas.</p> | } | <p>Los tres componentes son líquidos a la temperatura que prevalece</p> |
|--|---|---|

A pesar de que el sistema que aquí se trata tiene una región, en el diagrama triangular, en la que aparece la formación de una fase sólida, es tratado como un sistema del tipo 1 por ser la zona líquido-líquido la de interés para la discusión de resultados.

### B.3. La Curva Binodal en el Diagrama Ternario.

Si las cantidades de diluyente, solvente y soluto presentes en una mezcla son tales que coexisten dos fases, se dice que las fases están mutuamente saturadas. Una gráfica de las composiciones de las fases, cuando se encuentran en equilibrio una con otra, da lugar a la curva binodal de solubilidad, que se ejemplifica en la figura 2.

Cualquier punto localizado a la derecha de la región, BMK, representa una solución de soluto en una fase de solvente saturada con diluyente; cualquier punto a la izquierda de la región, ASK, representa una solución de soluto en una fase de diluyente saturada con solvente. Ninguna solución que forme fase única, puede tener una composición representada bajo esta línea; los puntos sobre o fuera de esta curva representan todas las posibles composiciones que forman una fase única.

El área bajo la curva binodal (que tiene como base la línea que une los vértices de 100 por ciento de diluyente y 100 por ciento de solvente) representa todas las mezclas de los tres componentes que forman dos fases en equilibrio. Un punto en la región derecha, dentro de la curva binodal, tiene una relación de fase solvente a fase diluyente, mayor que la unidad; mientras que un punto en la región izquierda, dentro de la misma curva binodal, la cantidad de fase rica en diluyente es mayor que la cantidad de fase rica en solvente.

El punto K, la intersección de las regiones ricas en diluyente y solvente, bajo la curva, es llamado punto de pliegue. Este punto tiene características únicas, representa simultáneamente una fase rica en diluyente y una fase rica en solvente, ya que es un punto en que ambas fases tienen la misma composición y densidad. Está cerca, aunque prácticamente nunca sobre la cresta de la curva, dado que la curva es rara vez simé-





trica debido a la diferencia de velocidades de cambio de solubilidades mutuas de las dos fases con el cambio de cantidades de soluto presente.

Una línea que conecta puntos sobre las regiones opuestas de la curva de solubilidad, representa fases que coexisten en equilibrio, y es llamada línea de unión o línea de interconexión, ejemplificada con los segmentos  $\overline{SM}$  y  $\overline{ED}$  en la figura 2. Un punto intermedio sobre cualquier línea de interconexión se encuentra en la región heterogénea y representa una mezcla con dos fases coexistentes, cuyas composiciones son los puntos extremos de la línea de interconexión. La posición de un punto sobre la línea con respecto a sus intersecciones con las regiones de la curva, determina la cantidad de cada fase, de acuerdo al balance de material descrito en la sección B.1.

Dado que las líneas de unión no son horizontales o paralelas unas con otras, un número infinito de ellas se requerirían para mostrar completamente la distribución del soluto entre el solvente y el diluyente a todas las concentraciones. Para ello, con frecuencia se usa una curva de distribución para representar estas relaciones de equilibrio; esto se hace en una gráfica rectangular donde se representan los porcentajes de soluto en la fase solvente contra los porcentajes de soluto en la fase rica en diluyente. La línea mostrada en la figura 2, que pasa por los puntos FKL, es la llamada línea conjugada, y representa los mismos datos de una manera diferente además de ser auxiliar en la localización del punto de pliegue.

#### B.4. Coeficiente de Distribución.

El coeficiente de distribución ( $k_C$ ) del componente C en un sistema de dos fases es la relación de concentraciones de este componente en las dos fases, por lo que también es llamado coeficiente de reparto:

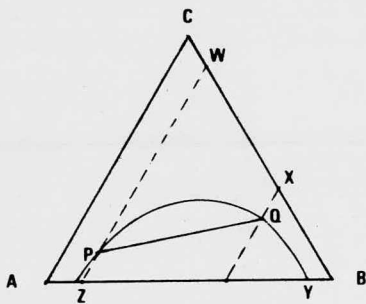


Figura 3.a. :  $k_C > 1$

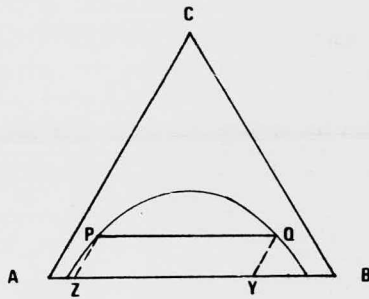


Figura 3.b. :  $k_C = 1$

Figura 3 : Líneas de interconexión

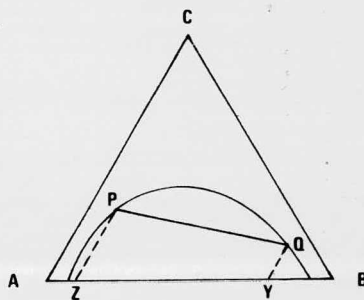


Figura 3.c. :  $k_C < 1$

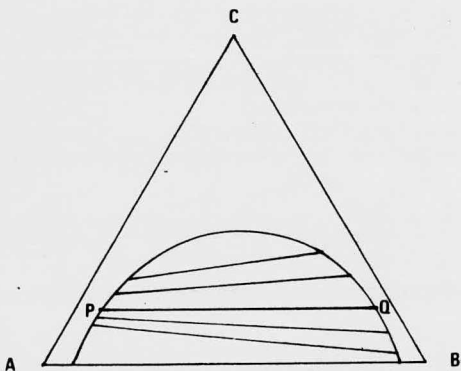


Figura 4 : Solutropía en dia gramas ternarios.

$$k_C = \frac{\text{conc. de C en la fase Q}}{\text{conc. de C en la fase P}} = \frac{QY}{PZ} \quad (6)$$

El valor de  $k$  es, por supuesto, dependiente del orden en el cual han sido tomadas las fases. En los ejemplos anteriores (figura 3) la fase Q, con un alto contenido del componente B, se tomó invariablemente como numerador. Esto es arbitrario, puesto que bien pudo haber sido tomada la fase P como numerador en el coeficiente de reparto, con lo cual se expresa como  $PZ/QY$  y su valor de  $<1$ ,  $1$  y  $>1$  en las figuras 3.a, 3.b y 3.c - respectivamente. Por este motivo y para mayor claridad, debe ser expuesto si el coeficiente de distribución está dado como la relación de la fase Q con respecto a la fase P o bien como la relación de la fase P con respecto a la fase Q. Por consiguiente en la figura 3.a :

- el coeficiente de distribución de C entre P y Q =  $PZ/QY$
- el coeficiente de distribución de C entre Q y P =  $QY/PZ$
- el coeficiente de distribución de A entre P y Q =  $PW/QX$
- el coeficiente de distribución de A entre Q y P =  $QX/PW$

Aquí se convendrá al coeficiente de distribución del componente C, como la relación de la fase rica en solvente entre la fase rica en diluyente.

El coeficiente de distribución en un sistema ternario, generalmente no es constante y su valor depende de la composición de las fases. Al coexistir dos fases, uno de los componentes se puede distribuir de tal manera que al variar la concentración de tal componente, su coeficiente de distribución cambia de ser menor que la unidad a ser mayor que la unidad. Este fenómeno es conocido como solutropía y la línea de unión que corresponde al coeficiente de distribución con valor igual a la unidad es llamada solutrópica (ver figura 4).

### B.5. Tratamiento Empírico de Datos.

La ley de distribución en su forma más sencilla enuncia que el coeficiente de distribución  $k_C = X_{CB}/X_{CA}$  ha de ser constante a una temperatura dada, independientemente de la concentración de C en el sistema. Sin embargo, aunque esto puede ser aproximadamente así a concentraciones muy bajas de C, con mayor certeza no lo es a altas concentraciones. La variación de  $k$  puede atribuirse, al menos en parte, al cambio en la solubilidad mutua de A y B al aumentar la concentración de C, y con esta idea se han elaborado varios tratamientos empíricos de los datos de equilibrio. Por consiguiente, algunos de estos métodos ponen en primer plano la distribución en equilibrio de las sustancias A y B en vez de la de C.

5.a. Bachman, después de estudiar las gráficas empíricas de Brancker, Hunter y Nash, halló que los equilibrios en sistemas del tipo 1 podían describirse frecuentemente por la expresión relativamente sencilla

$$\bar{X}_{BB} = r + b ( X_{BB} / X_{AA} ) \quad (7)$$

donde  $r$  y  $b$  son constantes. Esto indica que una gráfica de  $\bar{X}_{BB}$  en función de  $X_{BB}/X_{AA}$  en coordenadas aritméticas dará una línea recta.

5.b. Othmer y Tobias han hallado que una gráfica de valores conjugados de  $(1 - X_{AA})/X_{AA}$  en función de  $(1 - X_{BB})/X_{BB}$  en coordenadas doble-logarítmicas da líneas rectas, útiles para interpolación y extrapolación.

5.c. Los métodos que se acaban de describir, 5.a. y 5.b., adolecen principalmente del hecho de que en las coordenadas no se indica la concentración de C, el componente distribuido. Hand demostró que una gráfica doble-logarítmica de  $X_{CA}/$

$X_{AA}$  en función de  $X_{CB}/X_{BB}$ , en el equilibrio, que incluya la concentración de C en las coordenadas, es de ordinario rectilínea. Las líneas rectas pueden representarse por ecuaciones de la forma

$$\frac{X_{CB}}{X_{BB}} = K \left( \frac{X_{CA}}{X_{AA}} \right)^r \quad (8)$$

Se ha ideado un método sencillo para localizar el punto de pliegue con este método. Si en la misma gráfica de los datos de líneas de interconexión se traza la gráfica de la cur

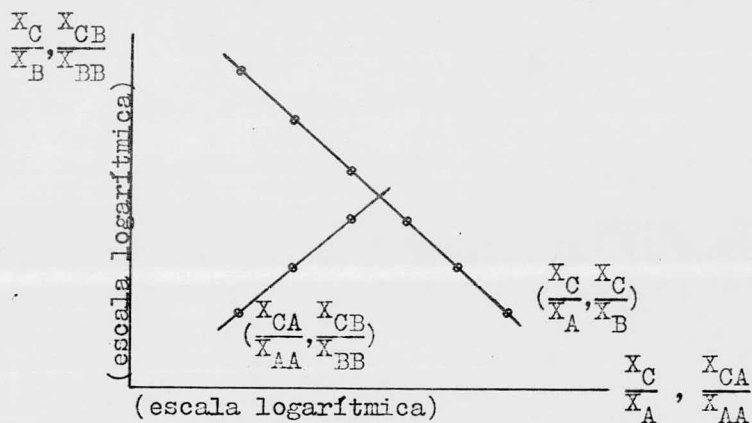


Figura 5. Cálculo del punto de pliegue.

va binodal como  $X_C/X_B$  en función de  $X_C/X_A$ , en donde  $X_A$ ,  $X_B$  - son las concentraciones de los componentes en cualquier punto de la curva binodal, se obtiene una sola curva de dos ramas, - una de las cuales representa la capa rica en A y la otra la ca pa rica en B (figura 5). En el punto de pliegue, desaparece la distinción entre las fases rica en A y rica en B. Por consi- guiente

$$\left( \frac{X_{CB}}{X_{BB}} \right)_P = \left( \frac{X_{CA}}{X_{BA}} \right)_P = \left( \frac{X_C}{X_B} \right)_P \quad (9)$$

$$y \quad \left(\frac{X_{CA}}{X_{AA}}\right)_p = \left(\frac{X_{CB}}{X_{AB}}\right)_p = \left(\frac{X_C}{X_A}\right)_p \quad (10)$$

en que el subíndice p denota el punto de pliegue. Como el punto de pliegue representa una línea de interconexión límite, -- las coordenadas  $(X_{CA}/X_{AA})_p$  y  $(X_{CB}/X_{BB})_p$  han de caer simultáneamente en la curva binodal. Por lo tanto, la extrapolación -- de la correlación de líneas de interconexión, rectilínea, hasta su intersección con la curva de solubilidad, situará el punto de pliegue.

#### B.6. Factores que Afectan la Separación.

Una mezcla de dos líquidos, A y C, que sean completamente miscibles, pueden con frecuencia ser separados por extracción. Un requisito esencial para llevar a cabo la extracción es que un solvente, parcialmente miscible con la mezcla, -- pero capaz de disolver selectivamente a uno de sus constituyentes, sea adicionado a la mezcla. De esta manera ha sido formado un sistema ternario que puede ser representado en un diagrama triangular, en el que según la convención adoptada el vértice superior (C) corresponde al 100 por ciento de soluto, el -- vértice izquierdo (A) al 100 por ciento de diluyente y el derecho (B) al 100 por ciento de solvente (figura 6).

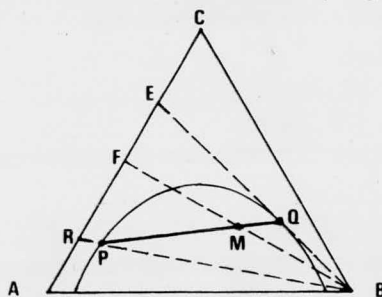


Figura 6. Composición y cantidades de productos extraídos en una etapa simple.

Si una cantidad de solvente es gradualmente adicionada a una mezcla de C y A (mostrada en la figura 6 como el punto F), la composición global del sistema ternario se mueve a lo largo de la línea FB. Si partes iguales de solvente y solución F se mezclan, la composición global del sistema ternario es representada por M, localizada en el diagrama de forma tal que  $MB = FM$ . En el caso de la figura 6, M se halla en la zona heterogénea, por consiguiente da lugar a dos fases, cuyas composiciones están dadas por P y Q. La fase Q tiene un alto contenido de solvente y generalmente es llamada fase extracto o fase solvente. La fase P tiene un bajo contenido de solvente y es llamada refinado o fase residual.

Al remover el solvente de la fase extracto Q (por destilación o lavado) se obtiene un extracto libre de solvente cuya composición está representada por el punto E en la figura 6. En la misma forma el refinado (o residuo) R es obtenido de la fase refinado P. Al comparar con la mezcla original F, E tiene un mayor contenido del componente C, y R contiene una cantidad menor; mientras que el componente A enriquece al refinado y su concentración se ve disminuída en la fase solvente. Así es como la extracción ha efectuado una separación parcial de los componentes de la mezcla inicial.

El resultado de una extracción es en primer lugar afectado por la extensión del área heterogénea. Para la separación de una mezcla el tamaño de esta área es dependiente de la temperatura y la naturaleza del solvente. Un área pequeña tiene la desventaja que la pureza del extracto disminuye y que, por otra parte, sólo mezclas de concentraciones limitadas pueden ser sometidas a la extracción.

Por supuesto, el resultado de una extracción también depende de la pendiente de la línea de unión, es decir, del valor de  $k$ . Para un sistema dado esta pendiente, depende de la

temperatura y de la naturaleza del solvente. La influencia de la temperatura generalmente no es apreciable, por lo que para pequeñas variaciones de temperatura el valor de  $k$  puede asumirse como constante.

Un alto valor de  $k$  asegura una mejor separación que un valor bajo, cuando el valor de  $k$  está dado por la relación:

$$k = \frac{\text{conc. de C en la fase solvente}}{\text{conc. de C en la fase refinado}} \quad (11)$$

Una posibilidad en la extracción, digna de atención, es el caso en el cual una línea de unión coincida con la línea que conecta la composición de la mezcla inicial, con el punto del 100 por ciento de solvente, B (línea  $\overline{PQ}$  en la figura 7). Aunque la separación en dos fases (P y Q) también se lleva a cabo en este caso, el refinado y el extracto resultantes tienen la misma composición, que además es idéntica a la composición de la mezcla inicial. En estas circunstancias la separa-

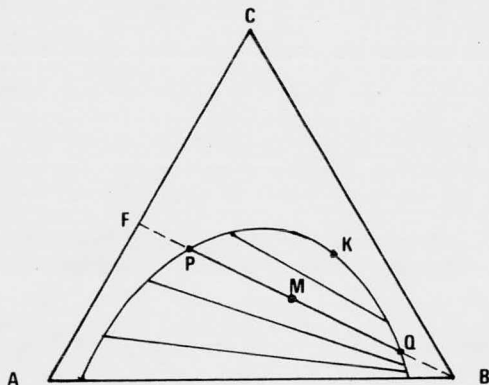


Figura 7. Fases coexistentes (P y Q) que después de remover el solvente, dan productos de la misma composición (F).

ción de los componentes A y C no es posible. Este fenómeno puede ser comparado con el de azeotropía en la destilación.



## C. METODOS ANALITICOS.

De los métodos existentes para determinar la forma del área de dos fases en el diagrama ternario, los más frecuentemente usados son los siguientes:

1. el método de análisis de fases en equilibrio
2. el método de titulación
3. el método de construcción

### C.1. Método de Análisis de Fases en Equilibrio.

El principio de este método consiste en que cualquier sistema heterogéneo (punto M en la figura 6) puede ser separado en las fases que coexisten (P y Q), después de lo cual, estas fases son analizadas por separado. El análisis revela la composición de las fases y por consiguiente su localización en el diagrama ternario.

Las técnicas experimentales para hacer uso de este método, son variadas y dependen del sistema que se vaya a trabajar. Las técnicas analíticas empleadas, varían también de acuerdo al sistema que se estudie. Estas técnicas pueden estar basadas en información obtenida con anterioridad; como por ejemplo una propiedad física ( $n_D$ ,  $d$ ) de la mezcla binaria diluyente-soluto, o bien dos propiedades físicas que determinan directamente la composición de la fase ternaria. Además, existen muchas formas en la química analítica moderna para determinar la composición de mezclas ternarias, e.g. análisis de ultravioleta e infrarrojo, espectroscopía de masas, cromatografía gas-líquido etc. La técnica más útil y tal vez de mayor precisión que satisface la resolución del sistema ciclohexanol-agua-TMP es la de Resonancia Magnética Nuclear. La determinación cuantitativa para este sistema se describe en el apéndice (I).

### C.2. Método de Titulación.

Este método consiste esencialmente en la determinación de la curva de solubilidad por titulación, al preparar mezclas binarias (por ejemplo, diluyente-solvente) y alcanzar la saturación al agregar el tercer componente; conocidas las cantidades de las tres sustancias, se calculan las composiciones de las mezclas saturadas. La información que provee el método, no va más allá de establecer la forma de la curva binodal, por lo -- que para determinar la posición de las líneas de interconexión es necesario recurrir a otra técnica. Esta puede consistir en determinar una propiedad física (e.g.  $n_D$  o  $d$ ) de las mezclas saturadas y representarla gráficamente contra la concentración de dos de los componentes que integran la mezcla ternaria (por ejemplo, contra el par diluyente-solvente). En una etapa posterior se preparan mezclas ternarias que caigan en la zona heterogénea y, después de que hayan alcanzado el equilibrio, se se paran en las dos fases formadas para determinarles la propiedad física seleccionada, y con el auxilio de la gráfica elaborada con anterioridad se conoce la composición y por ende los puntos extremos de las líneas de unión.

### C.3. Método de Construcción.

Este método requiere de la medición de al menos dos propiedades físicas de cada fase; está basado en la selección de propiedades que puedan ser asumidas como propiedades físicas aditivas para el sistema a tratar. Estas propiedades se de terminan inicialmente a los componentes puros y a los sistemas binarios, posteriormente a las fases P y Q que resultan de haber preparado una mezcla M que caiga en la zona heterogénea. El diagrama se construye en base molar, peso o volumen, según las propiedades físicas elegidas. Desviaciones de las propieda des físicas, de la " ley de aditividad ", pueden conducir a un diagrama un tanto informal; sin embargo, su precisión puede --

ser comprobada por:

- a. la posición del punto M con respecto a la línea  $\overline{PQ}$
- b. la relación de fases,
- c. balance de material.

## II.

## E X P E R I M E N T A C I O N

De los métodos, descritos brevemente en la sección anterior, para determinar la forma de la curva binodal del sistema agua-ciclohexanol-TMP, es el " método de análisis de fases-en equilibrio ", el que mejor permite la investigación de este sistema, dadas las propiedades físicas que presentan las mezclas ternarias. La técnica analítica empleada, para la determinación de la composición de las fases que coexisten en una mezcla global alimentada, es la de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

## A. PURIFICACION DE REACTIVOS.

La purificación de reactivos en la investigación del equilibrio, de cualquier tipo de sistema, es de primordial importancia por varias razones:

1. las impurezas presentes en el sistema afectan de manera impredecible el equilibrio.

2. para que los balances de material puedan corroborar los datos obtenidos en el análisis, la existencia de impurezas debe ser despreciable.

Es por esto que, antes de llevar a cabo las experiencias que conduzcan a la determinación de la curva binodal, es necesario cerciorarse de la pureza de los reactivos que son empleados.

## A.1. Agua

Para obtener agua con una pureza adecuada al experimento, basta destilarla en presencia de  $\text{KMnO}_4$ . La destilación la separa de las sales que la acompañan, y el permanganato de potasio tiene como fin destruir la materia orgánica presente.

### A.2. Ciclohexanol.

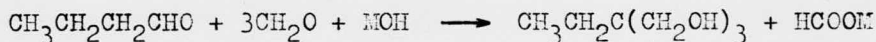
El ciclohexanol,  $\overline{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}}$  (hexalin, ciclohexil alcohol, anol, hidralin, hexahidrofenol), es un alcohol cíclico secundario de peso molecular 100.16 que existe como líquido incoloro e higroscópico, con un olor semejante al mentol. El ciclohexanol se produce principalmente por la oxidación catalítica de ciclohexano; una cantidad apreciable de ciclohexanona se produce a la vez. Otro procedimiento de fabricación comercial del ciclohexanol es mediante la hidrogenación catalítica del fenol; por consiguiente el producto comercial contiene ciclohexanona y fenol hidrogenado como impurezas. Su purificación se hace por destilación y fraccionamiento al vacío.

El punto de solidificación es el medio más conveniente para determinar su pureza. La cromatografía de gases es una técnica eficiente para determinar el número y cantidad de impurezas presentes. El ciclohexanol con el que se hicieron las experiencias, presentó las siguientes características al ser analizado:

1. punto de solidificación 25.1° C
2. por cromatografía de gases 99.9 % de pureza
3. por RMN no se detectó contenido de impurezas ni humedad.

### A.3. Trimetilol-Propano.

El trimetilol-propano (TMP),  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$  (hexaglicerina, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol), es un compuesto que a temperatura ambiente se encuentra en estado sólido en forma de escamas blancas. Este alcohol polihídrico de peso molecular 134.18, se produce por una condensación aldólica seguida de una reacción de Cannizzaro cruzada, a partir de butiraldehído y formaldehído:



EL TMP con el que se trabajó se obtuvo de Barnices Aislantes, S.A. bajo los siguientes datos técnicos:

Indice de hidroxilo	:	1235
Contenido de hidroxilo	:	37.5 %
Punto de solidificación	:	58.5 - 59.0° C
Contenido de cenizas	:	menos de 0.005 %
Indice de ácido	:	menos de 0.05 %
Contenido de agua	:	menos de 0.1 %
Punto de inflamación	:	+ 172.0° C

EL punto de fusión y un espectro de RMN revelaron un contenido considerable de impurezas.

Su purificación se llevó a cabo mediante extracciones sucesivas de las impurezas con metilisobutil-cetona. Este procedimiento consiste en disolver 30 grs de TMP con 30 ml de agua destilada en un embudo de separación; esta solución, una vez homogeneizada, se sobresatura con 6 ml de metilisobutil-cetona y después de una vigorosa agitación se deja asentar la mezcla aproximadamente 5 hrs, con lo cual se logra una solución nítida con un sobrenadante de solvente del cual se le separa. La solución de TMP es colocada una vez más en un embudo de separación y se le agregan 2 ml de metilisobutil-cetona, con lo que la solución queda nuevamente sobresaturada de solvente, este exceso de solvente se separa de la solución cuando ésta haya logrado una nitidez completa después de una agitación vigorosa. Este proceso se repite diez veces aproximadamente. Es útil hacer notar que los primeros excesos de solvente separados de la solución presentan un color amarillo fuerte, color que en las extracciones posteriores disminuye hasta que se logra un extracto incoloro. Finalmente la solución que se obtiene de la última extracción, se seca en una estufa a una

temperatura de  $100^{\circ}$  C y durante un período de 36 hrs. El material purificado se guarda en un desecador hasta ser usado, puesto que es un producto sumamente higroscópico.

El punto de fusión del TMP purificado por el método anterior, es de  $57.0^{\circ}$  -  $57.5^{\circ}$  C, lo que establece un índice de pureza bastante bueno, puesto que el punto de fusión que informa la literatura es de  $58.8^{\circ}$  C. En adición a esto, el espectro de absorción de RMN no revela impureza alguna, en consecuencia éstas se consideran despreciables, y el TMP obtenido por este método de purificación se juzga aceptable para ser usado en la investigación del diagrama ternario.

#### B. DESCRIPCION DEL APARATO.

El aparato utilizado consta esencialmente de tres partes (figura 9):

1. tanque agitado,
2. regulador de temperatura,
3. agitador magnético.

El tanque agitado, no es más que un recipiente con dos orificios y enchaquetado. El enchaquetamiento tiene como fin, permitir la circulación de agua sin que ésta tenga contacto -- con la mezcla, y así mantener el tanque y su contenido a una temperatura constante durante el tiempo que dure el experimento. Uno de los orificios (entrada 10/30) permite el alojamiento de un termómetro, para poder tener una medida directa de la temperatura que prevalece en el seno del líquido; el otro orificio (entrada 20/40) se aprovecha para alimentar la mezcla y también para tomar las muestras de las fases. Las juntas de -- los orificios son esmeriladas, para evitar pérdidas.

El regulador de temperatura (Baño Colora), tiene como

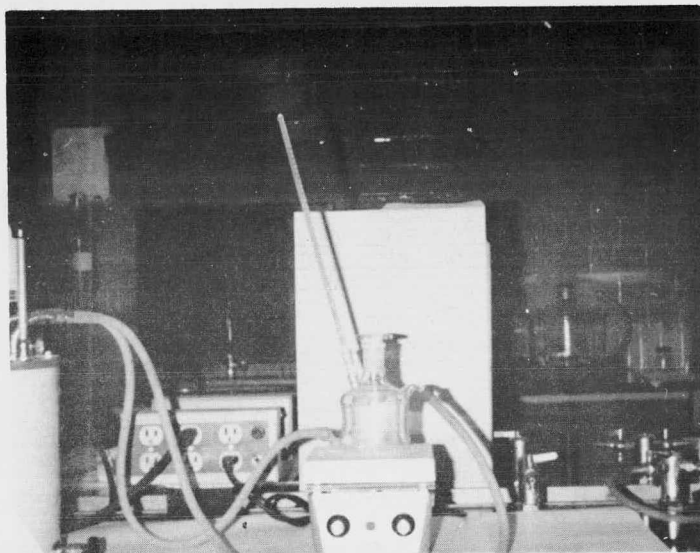
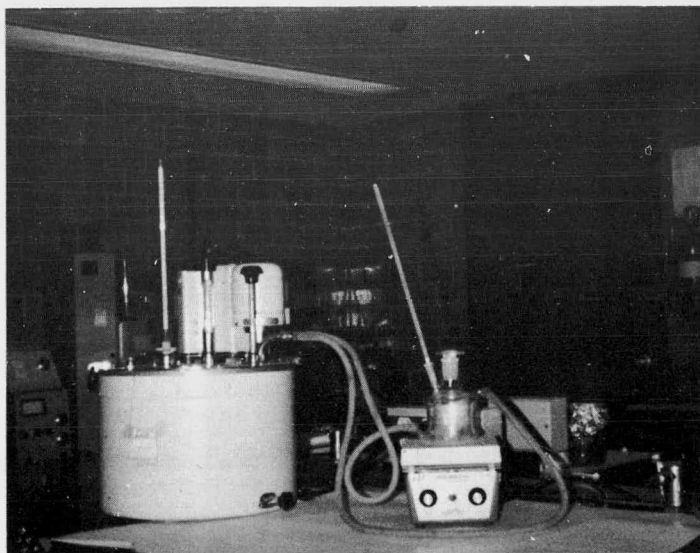


Figura 8 : Tanque Agitado.

Figura 9 : Tanque Agitado y Baño Colora.





objetivo proporcionar el agua que ha de circular por el encaquetamiento del tanque, a la temperatura deseada y mantenerla constante durante el tiempo requerido. La variación de temperatura durante los experimentos es de  $\pm 0.2^\circ \text{C}$ .

Por último, el agitador magnético tiene como objetivo mantener agitada la mezcla con el fin de alcanzar el equilibrio en un período de tiempo razonablemente corto. La agitación acelera considerablemente este proceso por dos efectos: en primer lugar el área interfacial se incrementa bastante y - en segundo lugar el material que ha de distribuirse o difundir se cruzando la interfase se distribuye mecánicamente (y no solamente por difusión) en las fases líquidas.

### C. DETERMINACION DEL TIEMPO EN QUE SE ALCANZA EL EQUILIBRIO.

El tiempo en que la mezcla alcanza el equilibrio, no puede ser el mismo para todas las experiencias, puesto que éste depende de varios factores, como por ejemplo la temperatura a la que se encuentra la mezcla, la agitación a la que es sometida y la concentración del compuesto que ha de distribuirse. Sin embargo, es posible establecer un tiempo mínimo durante el cual la mezcla debe permanecer agitada para alcanzar el equilibrio, (o, más correctamente, para asegurarse de estar lo suficientemente cerca). Para esta determinación se usó el refractómetro de Abbé, pues el índice de refracción es muy sensible al cambio de concentración y su determinación es rápida.

C.1. La forma en que se determinó el tiempo para alcanzar el equilibrio en cada una de las temperaturas, a las que se trabajó el sistema, fué la siguiente:

a. Se preparó una mezcla de concentración conocida y se puso en el tanque junto con una barra magnética.

b. Se ajustó el termostato del Baño Colora de forma - tal que la temperatura en el tanque fuera la deseada.

c. Cuando la temperatura se estabiliza en el tanque - (10 a 15 min) se comienza la agitación, la cual se ajusta con el fin de que ésta sea la misma en todas las experiencias. El criterio a seguir para ajustar la agitación, consiste en controlar la formación de pequeñas gotitas de fase dispersa, de - tal manera que el tamaño de éstas sea lo suficientemente peque - ño para lograr un gran aumento de la interfase, pero no tan pe - queño que permita la emulsificación de la mezcla, pues esto -- conduce a tener que dar un período hasta de más de 12 hrs para el completo asentamiento de las fases.

d. La agitación se detiene cuando han transcurrido -- veinte minutos y se deja asentar la mezcla durante 10 minutos.

e. Transcurrido el tiempo de asentamiento, con la ayu - da de un capilar, se lleva una gota de la fase superior (fase - ligera, rica en ciclohexanol) al refractómetro de Abbé, que se halla conectado en serie al tanque (figura 10). Inmediatamente después de haber tomado la gota muestra de la fase superior, - se inicia la agitación para repetir el mismo proceso de agita - ción, asentamiento y muestreo.

De esta forma es como se obtienen las lecturas del ín - dice de refracción cada 30 minutos. Se considera alcanzado el equilibrio cuando estas lecturas se mantienen constantes.

C.2. Los resultados obtenidos son los siguientes:

a. Temperatura 25° C. La composición de la mezcla ali - mentada en fracción peso: agua = 0.4703, ciclohexanol = 0.4353 y TMP = 0.0944. Tiempo en que las lecturas empiezan a repetir: 2 hrs. El índice de refracción a partir de las 2 hrs:  $n_D = 1.4445$ .

b. Temperatura 35° C. La composición de la mezcla ali - mentada en fracción peso: agua = 0.5553, ciclohexanol = 0.3478

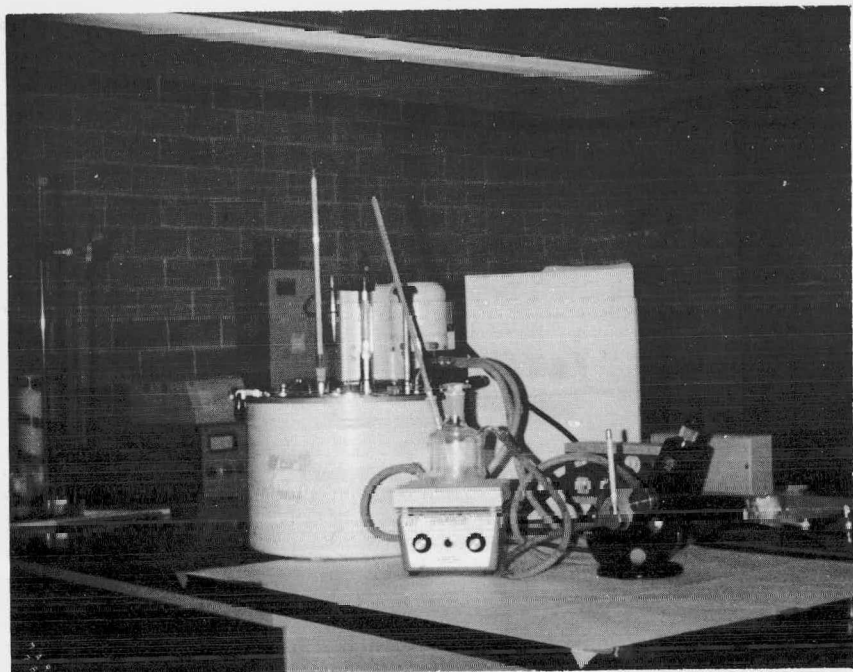


Figura 10 : Tanque agitado, Baño Coloro y Refractómetro de Abbé.

y  $TMP = 0.0969$ . Tiempo en que las lecturas empiezan a repetirse: 1:30 hrs. El índice de refracción a partir de las 1:30 hrs:  $n_D = 1.4416$ .

De los resultados puede concluirse, que el tiempo mínimo que debe permanecer la mezcla con agitación es de 2 hrs para las experiencias a  $25^\circ C$  y de 1:30 hrs para las experiencias a  $35^\circ C$ . Sin embargo, en todos los experimentos realizados, la agitación se mantuvo por un período de 4 hrs, y el período de asentamiento fué de 6 hrs.

#### D. TECNICA EXPERIMENTAL.

El procedimiento que se siguió para la elaboración y análisis de las muestras es el siguiente:

1. Se prepara una muestra de concentración conocida y se introduce en el tanque junto con una barra magnética. La muestra se prepara con la ayuda de tres pesafiltros; el primero se pesa con una cierta cantidad de agua, después se vacía el contenido al tanque y se vuelve a pesar el pesafiltro, la diferencia de pesos revela la cantidad de agua alimentada al tanque. El mismo procedimiento se sigue en una segunda etapa para el ciclohexanol y finalmente para el TMP, después de lo cual se cierra el tanque. (puesto que el efecto de la presión sobre los equilibrios en fase líquida es relativamente insignificante, se puede excluir la consideración de la fase vapor y asumirla como no importante para los presentes fines).

2. El tanque se conecta a la bomba del regulador de temperatura, para hacer circular el agua por el enchaquetamiento del mismo.

3. Una vez que se alcanza la temperatura deseada en el tanque, se inicia un período de cuatro horas de agitación.

4. Al finalizar el período de agitación, se inicia un período de seis horas durante el cual la mezcla logra un asen-

tamiento total, y una nítida separación de fases.

5. Una vez transcurridas las diez horas desde que la mezcla alcanzó la temperatura deseada, se toman muestras de 1 a 2 ml de cada una de las fases y se colocan directamente en tubos de RMN para su posterior análisis. Las muestras se toman de las fases con el auxilio de jeringas hipodérmicas y agujas como las usadas en los aparatos de cromatografía de gases. Estas agujas son lo suficientemente largas y delgadas para ser introducidas en cualquier parte de las capas y tomar la muestra sin que sea perceptible movimiento alguno en el seno del líquido.

6. Las muestras contenidas en los tubos de RMN, deben de estar perfectamente homogéneas cuando los tubos sean colocados en el espectrómetro, ya que de lo contrario la integración de las bandas de absorción es incierta. Esta providencia se toma debido a que la variación de temperatura en las muestras obtenidas establece un nuevo equilibrio y por ende se lleva a cabo una separación de nuevas fases, representativas del equilibrio que se establece a la temperatura que prevalece en ese momento. Cuando esto sucede, es decir, cuando el contenido del tubo que ha de colocarse en el espectrómetro se encuentra en estado heterogéneo, se procede a la exposición del tubo en una corriente de aire caliente hasta conseguir la completa homogeneidad de la muestra.

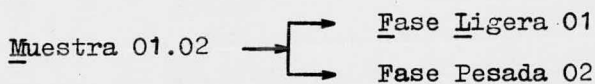
III.

## R E S U L T A D O S

Los datos que tienen que ser interpretados para poder llegar a establecer los puntos de la curva binodal sobre el diagrama ternario, se obtienen directamente de los espectros de absorción de RMN y son los valores de las áreas de integración  $(A_T)_{I}$ ,  $(A_T)_{II}$  y  $(A_T)_{III}$  para las bandas de absorción (I), (II) y (III) respectivamente.

Estos valores se trabajan con las ecuaciones (4'), (5') y (6'), contenidas en el apéndice (I), para obtener los porcentajes mol de las mezclas analizadas, y estos porcentajes con las ecuaciones (18), (19) y (20) del mismo apéndice para obtener los porcentajes masa.

Para una mejor comprensión de las tablas que contienen los resultados, se hace notar que una mezcla alimentada da lugar a dos fases:



de forma tal que la composición de la fase ligera con clave FL.01 y la composición de la fase pesada con clave FP.02 al ser representadas en el diagrama ternario, indican los puntos extremos de una línea de unión y, la composición de la mezcla alimentada, M01.02 representada en el diagrama es un punto intermedio que cae sobre esa línea de interconexión.

Las claves usadas para los componentes son:

- ( A ) Agua,
- ( B ) Ciclohexanol,
- ( C ) Trimetilol-propano.

## A. EQUILIBRIO A 25° C.

T A B L A ( I ) : COMPOSICION DE LAS MEZCLAS  
ALIMENTADAS.

CLAVE	COMPOSICION MOL			COMPOSICION MASA		
	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
MO1.02	85.51	14.49	0.00	51.50	48.50	0.00
MO3.04	83.00	15.60	1.40	46.07	48.14	5.79
MO5.06	81.74	14.95	3.31	43.13	43.85	13.02
MO7.08	81.64	13.51	4.85	42.33	38.95	18.72
MO9.10	78.88	14.50	6.62	37.78	38.61	23.61

T A B L A ( II ) : VALORES OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DE ABSORCION DE RMN Y  
COMPOSICION DE LAS FASES ANALIZADAS.

CLAVE	INTEGRACION A BANDAS DE RMN			COMPOSICION MOL			COMPOSICION LEASA		
	(A <sub>T</sub> ) <sub>I</sub>	(A <sub>T</sub> ) <sub>II</sub>	(A <sub>T</sub> ) <sub>III</sub>	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
FL.01	44.00	17.85	178.50	42.28	57.72	0.00	11.64	88.36	0.00
FL.03	59.00	23.00	179.00	51.36	46.18	2.46	15.74	78.66	5.60
FL.05	68.00	26.50	163.00	57.73	37.72	4.55	19.16	69.59	11.25
FL.07	98.00	37.00	176.50	64.83	28.79	6.38	23.80	58.77	17.43
FL.09	136.00	45.00	168.00	73.31	19.62	7.07	31.19	46.41	22.40
FP.02	158.50	0.53	5.30	99.33	0.67	0.00	96.40	3.60	0.00
FP.04	152.00	5.75	11.70	97.91	0.99*	1.10	87.74	4.94*	7.32
FP.06	154.00	12.00	17.00	96.55	1.00*	2.45	80.23	4.61*	15.16
FP.08	177.50	20.00	28.00	95.03	1.41	3.56	73.45	6.05	20.50
FP.10	166.50	28.00	43.00	92.15	2.61	5.24	63.24	9.96	26.80



FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO:

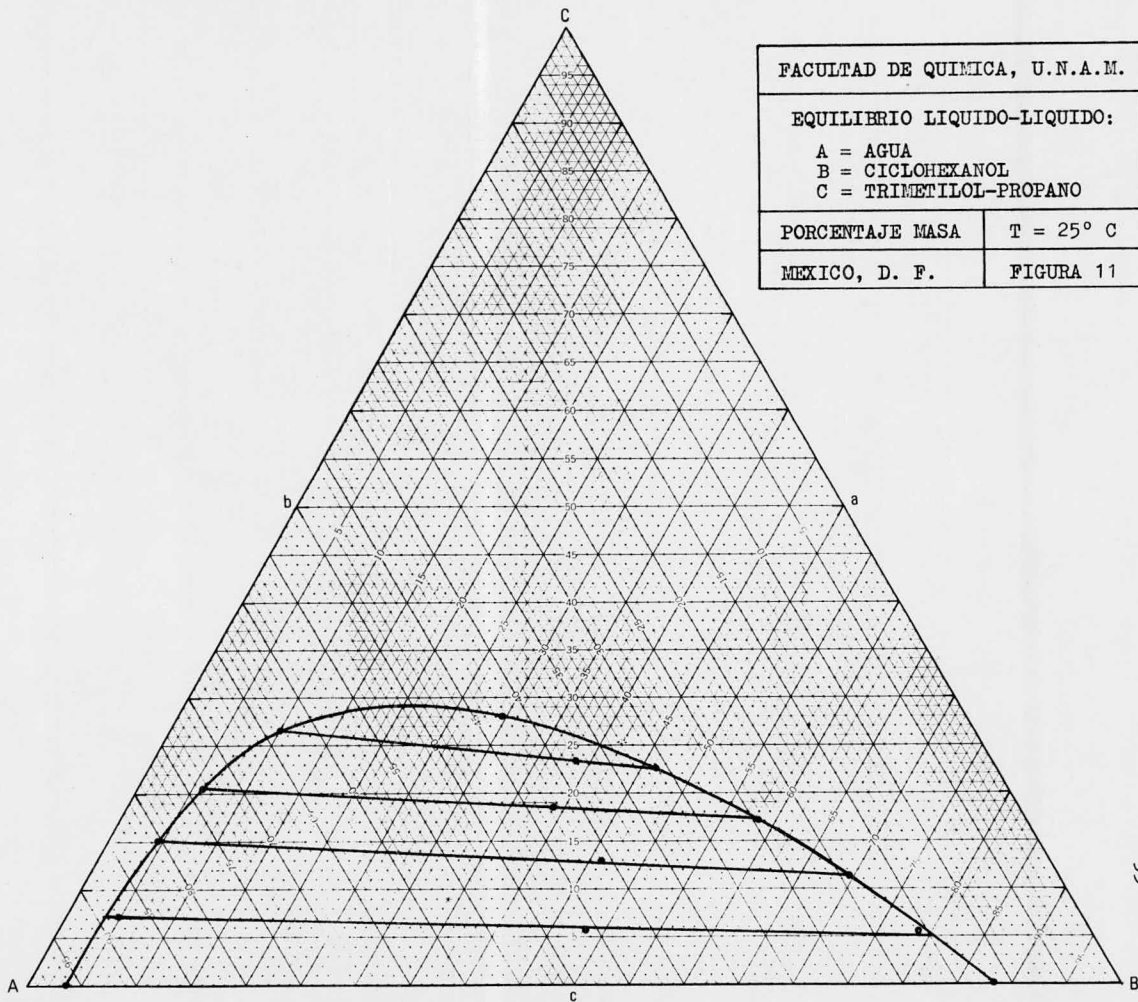
A = AGUA  
B = CICLOHEXANOL  
C = TRIMETILOL-PROPANO

PORCENTAJE MASA

T = 25° C

MEXICO, D. F.

FIGURA 11



$$\frac{X_C}{X_B}, \frac{X_{CB}}{X_{BB}}$$

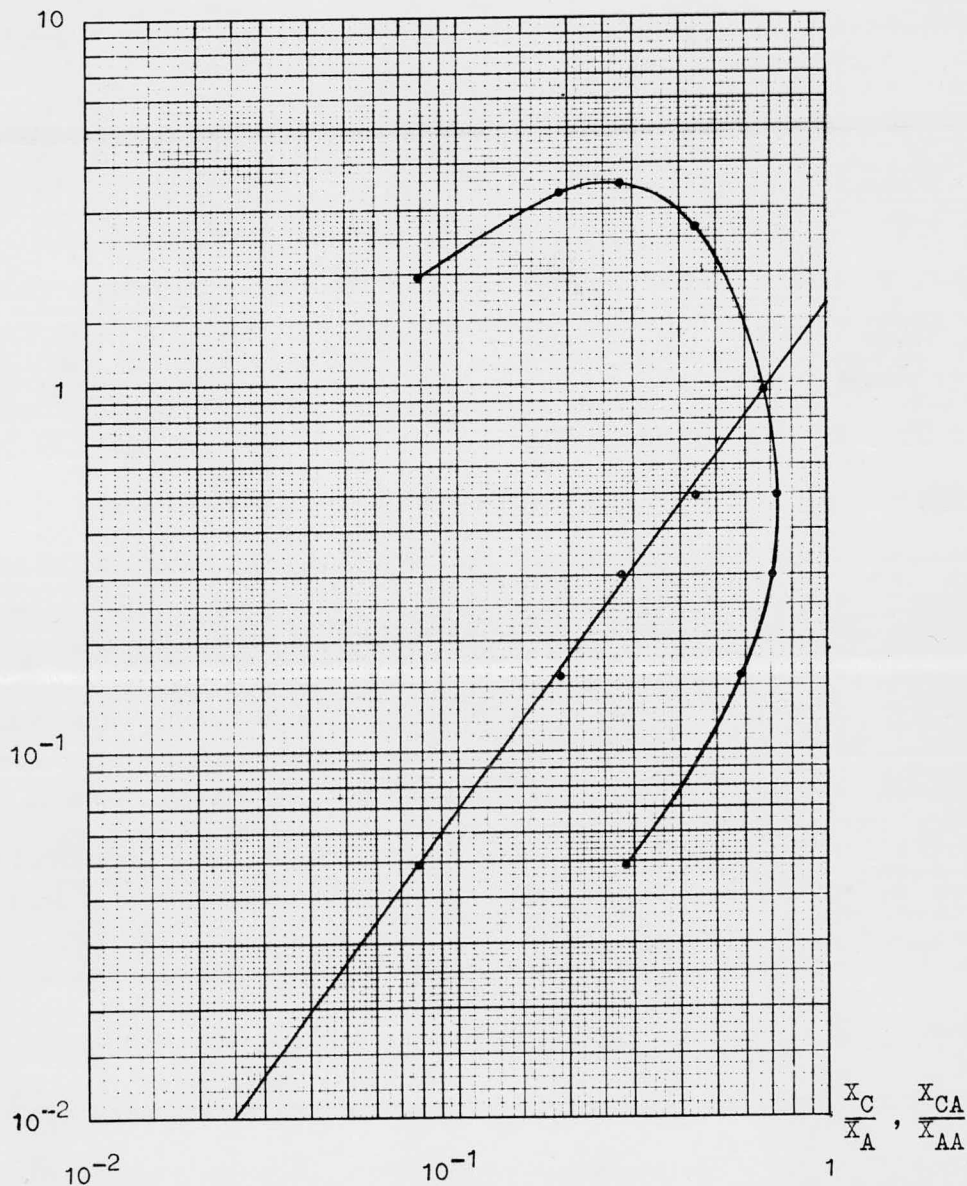


Figura 12 : Gráfica auxiliar a la figura 11, para la interpolación de líneas de unión y localización del punto de pliegue

## B. EQUILIBRIO A 35° C.

T A B L A ( III ) : COMPOSICION DE LAS MEZCLAS ALIMENTADAS.

CLAVE	COMPOSICION MOL			COMPOSICION MASA		
	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
M11.12	84.33	15.67	0.00	49.18	50.82	0.00
M13.14	84.23	15.06	0.71	48.63	48.32	3.05
M15.16	82.55	15.38	2.07	44.99	46.61	8.40
M17.18	81.95	14.72	3.33	43.44	43.39	13.16
M19.20	81.34	13.68	4.98	41.83	39.10	19.07
M21.22	79.94	13.73	6.33	39.29	37.52	23.19

T A B L A ( I V ) : VALORES OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DE ABSORCION DE RMN Y  
COMPOSICION DE LAS FASES ANALIZADAS.

CLAVE	INTEGRACION A BANDAS DE RMN			COMPOSICION MOL			COMPOSICION MASA		
	(A <sub>T</sub> ) <sub>I</sub>	(A <sub>T</sub> ) <sub>II</sub>	(A <sub>T</sub> ) <sub>III</sub>	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
FL.11	55.75	18.75	187.50	49.66	50.34	0.00	15.07	84.93	0.00
FL.13	57.00	20.00	177.00	51.64	47.23	1.13	16.01	81.38	2.61
FL.15	66.50	26.33	182.50	54.00	42.44	3.56	17.06	74.56	8.38
FL.17	84.00	31.50	181.00	60.75	34.30	4.95	21.07	66.14	12.79
FL.19	106.00	38.00	173.00	67.39	26.21	6.40	25.85	55.88	18.27
FL.21	149.50	49.50	184.00	73.37	19.54	7.09	31.25	46.25	22.50
FP.12	158.50	0.56	5.60	99.30	0.70	0.00	96.21	3.79	0.00
FP.14	70.35	1.30	3.85	98.67	0.86	0.47	92.26	4.45	3.29
FP.16	179.45	8.05	14.45	97.72	0.94	1.34	86.52	4.64	8.84
FP.18	173.60	12.40	19.40	96.65	1.15	2.20	80.93	5.33	13.74
FP.20	144.80	17.00	25.30	94.64	1.69	3.67	72.03	7.17	20.80
FP.22	--	-	-	92.66	2.56	4.78	65.02	9.98	25.00

FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO:

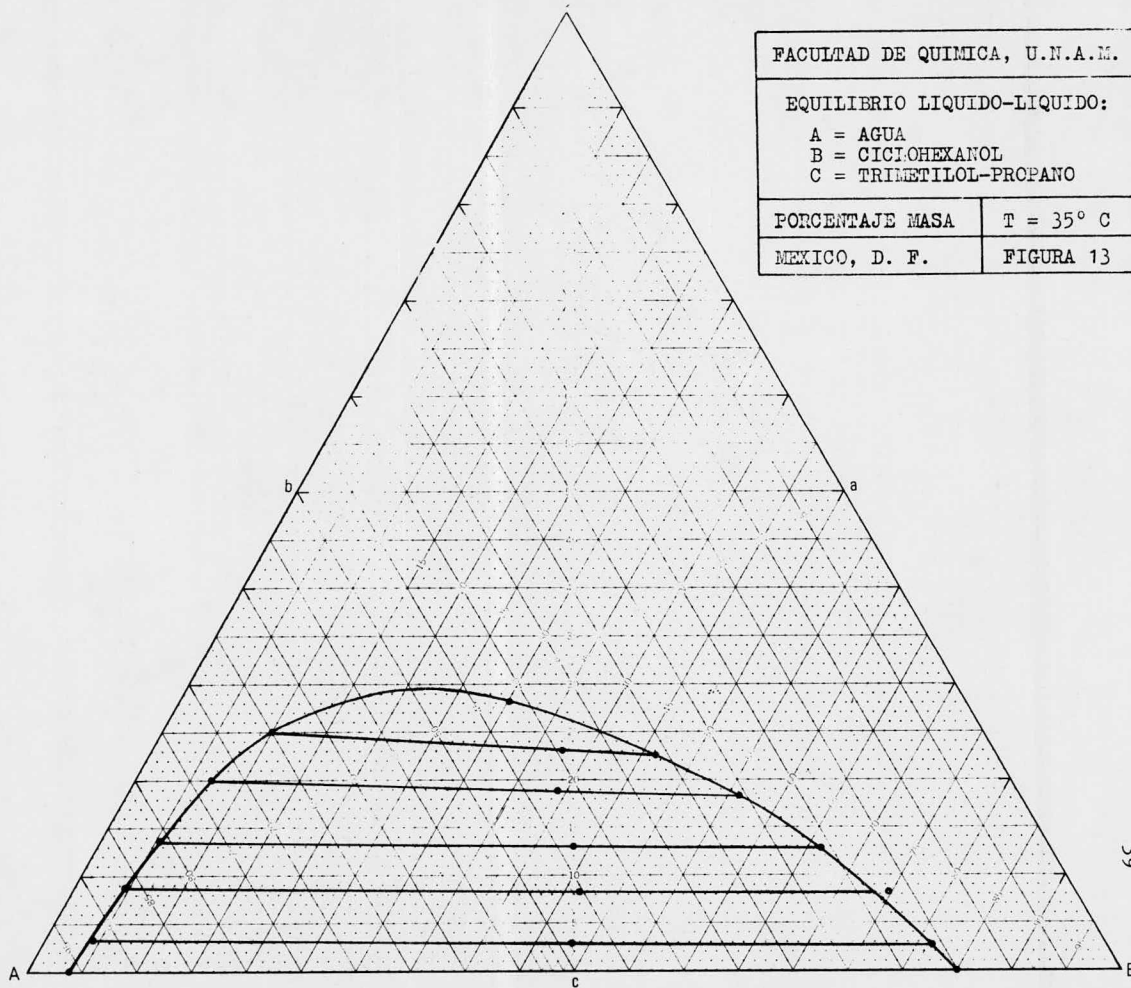
- A = AGUA
- B = CICLOHEXANOL
- C = TRIMETILOL-PROPANO

PORCENTAJE MASA

T = 35° C

MEXICO, D. F.

FIGURA 13



$$\frac{x_C}{x_B}, \frac{x_{CB}}{x_{BB}}$$

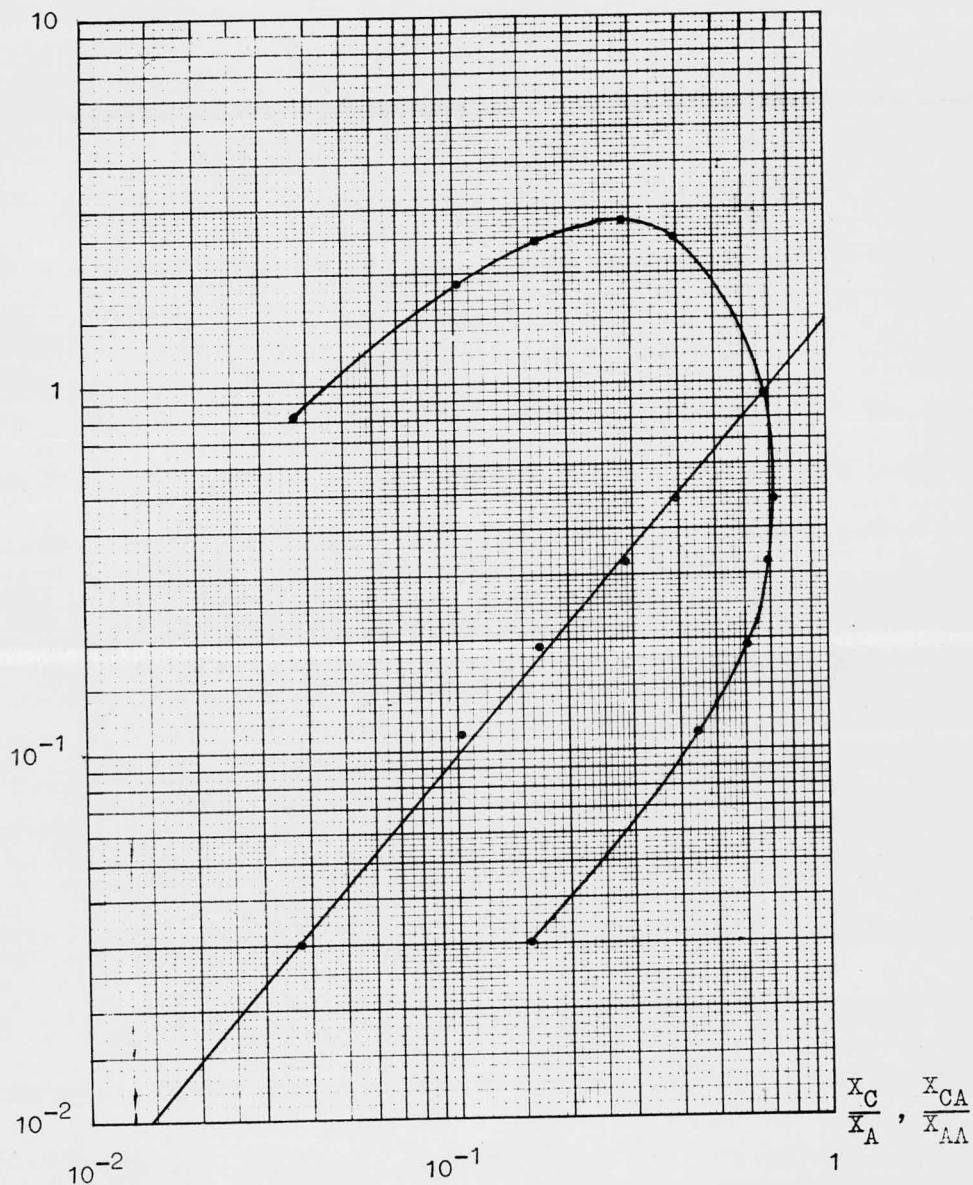


Figura 14 : Gráfica auxiliar a la figura 13, para la interpolación de líneas de unión y localización del punto de pliegue

## IV.

## D I S C U S I O N

La poca o mucha confianza que se pueda tener a los datos obtenidos en experiencias de laboratorio, como los que son presentados aquí, radica en la magnitud de la desviación que muestran cuando son reproducidos y en la exactitud del método que, para obtenerlos, ha sido empleado.

La reproducción de datos se hace en condiciones controladas; es decir, el máximo número de parámetros, que pudieran intervenir para obtener una y otra vez los mismos resultados cuando un experimento se repite, deben mantenerse constantes en todas las experiencias, de esta manera se puede asegurar con cierta confianza que la desviación en los resultados de un mismo experimento se debe a errores inherentes a todo trabajo experimental. Para establecer la reproducibilidad y por ende la magnitud de la desviación de los resultados, se trabajaron mezclas de diluyente-solvente (agua-ciclohexanol) con tres proporciones distintas: 1:2, 1:1 y 2:1. El porcentaje de desviación de un resultado con respecto a otro (error absoluto), fué menor del 0.5 % en las tres comparaciones posibles. La técnica experimental para la elaboración de estas muestras, es igual a la que se describe para la elaboración de mezclas ternarias.

De alguna manera siempre es adecuado tener una idea de la precisión de los resultados que se obtienen. El camino más fácil para ello es tomar la información que sobre el tema haya en la literatura y comparar con lo obtenido. Sin embargo, esto no siempre es posible, puesto que en ocasiones apenas se están sentando las primicias de la investigación de un tema dado, -- por lo que en tales casos se hace necesario la corroboración de datos por varios métodos.

Puesto que existen antecedentes en la literatura de -- los datos de equilibrio para el sistema ciclohexanol-agua, se

pueden usar como un recurso para obtener una idea de la precisión del método, al ser comparados con los obtenidos en las experiencias a 25° y 35° C. Este recurso para medir la precisión del método usado, resulta pobre y de poco peso desde el punto de vista de que la comparación de datos informados con datos obtenidos sólo se hace para el sistema binario. Sin embargo, si se cae en cuenta que el método experimental tiene una excelente reproducibilidad, la precisión o exactitud depende sólo del método analítico, y dado que los espectros de RMN que involucran la mayor incertidumbre en su interpretación (dada la dificultad de afinar la relación de integrales, como consecuencia de la gran heterogeneidad de las intensidades de las bandas de absorción) son precisamente los correspondientes a las mezclas binarias, el recurso de comparación de datos del sistema diluyente-solvente, deriva finalmente en un medio adecuado para determinar la exactitud de los resultados obtenidos. Por tanto se midieron las desviaciones de los resultados obtenidos con respecto a los informados; los errores absolutos y relativos fueron inferiores al 1 % y 2.5 % respectivamente.

Por otra parte, puesto que la exactitud, como ya quedó asentado anteriormente, es función directa de la precisión del método analítico, resta aclarar que la bondad de la técnica de RMN ( con el aparato usado, EM-360 60 MHz ) tiene un remanente de error del 1 % aproximadamente, en condiciones favorables de trabajo, por lo que esta cifra se incrementa cuando algún parámetro importante está fuera de control, como es el caso de la temperatura del magneto. Por esta causa, y con el fin adicional de optimizar el tiempo de relajamiento de las muestras, es conveniente integrar varias veces las bandas de absorción y tomar como representativas las integrales que se reproduzcan con precisión. En las muestras provenientes del equilibrio a 35° C y con una concentración considerable de TMP, se dificulta mucho el análisis debido a la falta de control de temperatura, que trae como consecuencia la emulsificación de la muestra, lo que



conduce a una integración variante e incierta. Por esta razón se justifica el empleo del "método de titulación" para llegar a determinar la composición del punto, en la curva binodal, correspondiente a la muestra FP.22.

#### A. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

A.1. El equilibrio líquido-líquido del sistema agua-ciclohexanol-TMP, se estudió mediante un método cuya reproducibilidad puede calificarse de excelente.

A.2. La exactitud del método satisface el objetivo propuesto. No obstante, es útil señalar la importancia que representa el leer con precisión los valores de las integrales de las bandas de absorción de los espectros de RMN, pues pequeños errores en estas lecturas se amplifican al pasar de composición mol a composición masa, debido a la gran diferencia que existe entre los pesos moleculares de los componentes que integran el sistema. La tabla II muestra dos columnas en las que se señala, con un asterisco, una discordancia atribuible a un error de este tipo.

A.3. A pesar de que el solvente tiene una marcada preferencia por las impurezas de tipo orgánico, no puede considerarse como el idóneo para la extracción de las mismas, ya que para ello, es necesario que el valor del coeficiente de distribución del TMP ( $k_C$ ) sea mucho menor que la unidad, y que la extensión del área heterogénea sea considerable. En contraste a estos requerimientos el sistema presenta un coeficiente de distribución ( $k_C$ ) que, si bien es inferior a la unidad, toma valores cercanos a uno; por otra parte, el área heterogénea es hasta cierto punto pequeña.

A.4. El efecto de la temperatura, como es posible observar al comparar las gráficas 11 y 13, se puede juzgar insigni

ficante. Sin embargo, se deben apuntar dos cosas a este respecto: (a) el área heterogénea tiende a restringirse muy ligeramente al incrementarse la temperatura, (b) el coeficiente de distribución ( $k_C$ ) toma valores aún más cercanos a la unidad -- con el incremento de la temperatura.

A.5. La correlación utilizada para la interpolación de líneas de unión y localización del punto de pliegue (coordenadas de Hand), resulta adecuada en la descripción de la curva binodal. La localización del punto FP.22 en el diagrama ternario, se hizo con el auxilio de esta correlación, es por esto que en la tabla IV no aparece valor alguno para las integrales de las bandas de absorción correspondientes a dicha mezcla.

A.6. Se propone estudiar el efecto de salinación en el sistema ternario, con el fin de establecer si la distribución y la extensión del área heterogénea se modifican satisfactoriamente.

A.7. Se propone el estudio de otro solvente cuya naturaleza química permita una fácil extracción de las impurezas y cuya preferencia por el TMP, en el equilibrio, sea lo más baja - posible, es decir, que el  $k_C \ll 1$ . De seleccionar un solvente que presente estas características, resultaría ventajoso diseñar un proceso que involucre el uso de ambos solventes.

A.8. Se recomienda una investigación detallada del efecto de las impurezas, que acompañan al TMP en su mezcla de reacción, sobre el equilibrio líquido-líquido del sistema agua-solvente-TMP.

## A P E N D I C E S

- ( I ) INTERPRETACION CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE LOS ESPECTROS DE ABSORCION DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PARA LAS MEZCLAS TERNARIAS:  
(A) AGUA - (B) CICLOHEXANOL - (C) TRIMETILOL-PROPANO
- ( II ) EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DEL SISTEMA:  
(A) AGUA - (B) CICLOHEXANOL
- (III) PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPONENTES ESTUDIADOS

( I ) INTERPRETACION CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE LOS ESPECTROS DE ABSORCION DE RMN PARA LAS MEZCLAS TERNARIAS:  
(A) AGUA - (B) CICLOHEXANOL - (C) TRIMETILOL-PROPANO.

Los principios del fenómeno de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y el uso de esta herramienta en la determinación de estructuras moleculares han sido expuestos un buen número de veces. Mucho menos, sin embargo, ha sido escrito sobre el uso de la RMN como una herramienta para el análisis cuantitativo, aunque es bien conocido que la RMN puede proveer un método rápido y exacto para ciertos trabajos de tipo cuantitativo y bien puede ser el método más ventajoso en algunos casos.

El fundamento principal de la RMN como técnica analítica cuantitativa, estriba en el hecho de que cuando el instrumento es operado adecuadamente, la intensidad (área) de una banda de absorción de Resonancia Magnética Nuclear es directamente proporcional a el número de núcleos de hidrógeno que absorben a la frecuencia considerada. Este principio es extremadamente importante porque permite la medición directa de el número relativo de los diferentes tipos de hidrógenos que se encuentran en la molécula, un factor que es importante en la determinación de estructuras de moléculas orgánicas desconocidas y también una base para el análisis cuantitativo de mezclas de compuestos orgánicos como también para la determinación cuantitativa de hidrógeno.

En la determinación de la composición de mezclas de compuestos orgánicos, es útil tener disponibles los espectros de los compuestos puros. Sin embargo, esto no siempre es necesario, en vista de que las posiciones de absorción para muchos tipos de estructuras están perfectamente establecidas.

La información que se obtiene de un espectro de absorción de RMN, desde el punto de vista cuantitativo, no son más-

que relaciones molares de los diferentes tipos de hidrógenos - presentes en la mezcla que se analiza; de tal forma que cuando se obtiene un espectro de absorción de RMN que presenta señales en las que intervienen no más de un tipo de núcleos de hidrógeno, la determinación cuantitativa se reduce a simples relaciones de tres. Un problema más complejo surge cuando la mezcla que se analiza tiene bandas de absorción que se traslapan para más de un componente, es decir, que una banda de RMN sea producto de varias señales que corresponden a componentes diferentes. En tal caso, para que el espectro de absorción de RMN pueda ser resuelto cuantitativamente, debe ser posible poder plantear tantas ecuaciones linealmente independientes, como compuestos formen la mezcla que se analiza, a partir de la información que proporcionan las bandas de absorción.

#### A. INTERPRETACION CUALITATIVA.

Los espectros de absorción de RMN (figuras 17 y 18) de las mezclas ternarias, agua-ciclohexanol-TMP, presentan fundamentalmente tres bandas de absorción cuyas intensidades son -- producto de la contribución de más de una señal. Estas bandas de absorción se denominan, para su mejor identificación, con los números romanos I, II y III, de izquierda a derecha respectivamente. La banda de absorción I, aparece aproximadamente en la región de 4.9 ppm y está caracterizada por las señales que corresponden a los protones presentes en el agua, al grupo hidroxilo de la molécula de ciclohexanol y a los grupos hidroxilos del trimetilol-propano. Esta banda de absorción está acompañada en todos los espectros obtenidos, tanto de la fase ligera como de la fase pesada, por bandas laterales cuya posición en el espectro de absorción generalmente es función de la homogeneidad y velocidad del giro de la muestra. En los espectros de absorción de RMN obtenidos de muestras provenientes de fases ricas en agua, es esta banda la de mayor intensidad en el espectro, mientras que en los que se obtienen de muestras pro-

vinientes de fases ricas en ciclohexanol, es esta banda la de menor intensidad.

La banda de absorción II que aparece en 3.7 ppm aproximadamente, es el resultado de las señales que provienen del protón vecino al grupo hidroxilo en el ciclohexanol y de los grupos metileno vecinos a los grupos hidroxilo en el TMP. Esta banda, a diferencia de la anterior, presenta ocasionalmente bandas laterales que mediante un ajuste adecuado de la velocidad y regularidad de giro de la muestra se suman a la banda de absorción principal.

La banda de absorción III aparece aproximadamente de 0.8 a 2.6 ppm y está caracterizada por las señales que corresponden a los protones de los grupos metileno en el ciclohexanol, a los protones del grupo metilo y al grupo metileno en el TMP.

#### B. INTERPRETACION CUANTITATIVA.

El desarrollo de las ecuaciones que permiten calcular la composición de las mezclas ternarias, es un proceso basado fundamentalmente en la interpretación cualitativa de los espectros de absorción, puesto que a partir de ella se establece la contribución cuantitativa en cada una de las integrales de las bandas de absorción.

Inicialmente, puesto que las mezclas que se van a analizar son ternarias, es preciso establecer tres ecuaciones. Es posible establecer estas ecuaciones a partir de la intensidad o área total ( $A_T$ ) de cada una de las integrales, que resultan de la suma de las contribuciones ó áreas de integración para cada uno de los componentes en la banda de absorción considerada. Así, por ejemplo, el área total de la banda de absorción I está dada por la contribución del agua ( $(A_A)_I$ ), la contribu-

ción del ciclohexanol ( $(A_B)_I$ ) y la contribución del trimetilol-propano ( $(A_C)_I$ ); lo cual puede ser expresado por la ecuación

$$(A_T)_I = (A_A)_I + (A_B)_I + (A_C)_I \quad (1)$$

de forma similar se pueden expresar las dos siguientes ecuaciones, sin dejar de tomar en cuenta que en las bandas de absorción II y III sólo existe contribución por parte del ciclohexanol y del trimetilol-propano:

$$(A_T)_{II} = (A_B)_{II} + (A_C)_{II} \quad (2)$$

$$(A_T)_{III} = (A_B)_{III} + (A_C)_{III} \quad (3)$$

La información disponible de los espectros de RMN, son los valores de las áreas totales para cada una de las bandas de absorción, por lo que, para poder resolver el sistema de ecuaciones planteado, es necesario poner las siete incógnitas del sistema en función de la contribución protónica que representa cada una de ellas. Por ejemplo, la contribución al área total de la banda de absorción III por parte del ciclohexanol, es proporcional al número de protones por mol que contribuyen en la banda de absorción considerada, multiplicado por el número de moles de ciclohexanol ( $N_B$ ) presentes en la mezcla, así

$$(A_B)_{III} \propto 10 * (N_B)_{III} \quad ; \quad (A_B)_{III} = K * 10 * (N_B)_{III}$$

Establecido el ejemplo anterior, y mediante un proceso similar se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\text{para la banda I: } (A_A)_I = K * 2 * (N_A)_I \quad (4)$$

$$(A_B)_I = K * 1 * (N_B)_I \quad (5)$$

$$(A_C)_I = K * 3 * (N_C)_I \quad (6)$$

$$\text{para la banda II: } (A_B)_{II} = K * 1 * (N_B)_{II} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & (A_C)_{II} = K * 6 * (N_C)_{II} & (8) \\ \text{para la banda III: } & (A_B)_{III} = K * 10 * (N_B)_{III} & (9) \\ & (A_C)_{III} = K * 5 * (N_C)_{III} & (10) \end{aligned}$$

Puesto que la contribución del ciclohexanol en cada una de las bandas, proviene del mismo número de moles, se tiene:

$$(N_B)_I = (N_B)_{II} = (N_B)_{III}$$

al substituir las ecuaciones (5), (7) y (9) en la expresión anterior se obtiene

$$(A_B)_I = (A_B)_{II} = (A_B) / 10 \quad (11)$$

En forma similar, la contribución del TMP en cada una de las bandas proviene del mismo número de moles, por lo que

$$(N_C)_I = (N_C)_{II} = (N_C)_{III}$$

y al substituir las ecuaciones (6), (8) y (10) en la expresión anterior se obtiene

$$(A_C)_I / 3 = (A_C)_{II} / 6 = (A_C)_{III} / 5 \quad (12)$$

La utilidad de las ecuaciones (11) y (12), radica en poder expresar las ecuaciones (1), (2) y (3) en función de las contribuciones de (A), (B) y (C) en la banda de absorción I, con lo que se obtiene un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$(A_T)_I = (A_A)_I + (A_B)_I + (A_C)_I \quad (1')$$

$$(A_T)_{II} = (A_B)_I + 2 * (A_C)_I \quad (2')$$

$$(A_T)_{III} = 10 * (A_B)_I + (5/3)(A_C)_I \quad (3')$$



La solución de este sistema conduce a las siguientes ecuaciones:

$$(A_A)_I = (A_T)_I - \frac{25}{55} * (A_T)_{II} - \frac{3}{55} * (A_T)_{III} \quad (13)$$

$$(A_B)_I = \frac{6}{55} * (A_T)_{III} - \frac{5}{55} * (A_T)_{II} \quad (14)$$

$$(A_C)_I = \frac{30}{55} * (A_T)_{II} - \frac{3}{55} * (A_T)_{III} \quad (15)$$

A partir de las ecuaciones (13), (14) y (15) ya es posible establecer la relación molar de los componentes (A), (B) y (C) en la mezcla. Para ello, estas expresiones se substituyen en las ecuaciones (4), (5) y (6) de tal manera que se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$(N_A)_I = \frac{(A_T)_I - \frac{25}{55} * (A_T)_{II} - \frac{3}{55} * (A_T)_{III}}{2 * K} \quad (4')$$

$$(N_B)_I = \frac{6 * (A_T)_{III} - 5 * (A_T)_{II}}{55 * K} \quad (5')$$

$$(N_C)_I = \frac{30 * (A_T)_{II} - 3 * (A_T)_{III}}{165 * K} \quad (6')$$

Finalmente con las ecuaciones (4'), (5') y (6') se pueden calcular los porcentajes mol, ya que se conocen los valores de las áreas totales para las bandas I, II y III. El valor de K, aunque es posible calcularlo mediante una técnica experimental adicional, no es necesario, dado que aparece en el numerador y denominador de las expresiones que sirven para calcular los porcentajes mol. El valor de K es función de las condiciones a las cuales se opera el espectrómetro de RMN.

$$N_T = (N_A)_I + (N_B)_I + (N_C)_I \quad (16)$$

$$\% N_A = \frac{(N_A)_I}{N_T} * 100 \quad (4'')$$

$$\% N_B = \frac{(N_B)_I}{N_T} * 100 \quad (5'')$$

$$\% N_C = \frac{(N_C)_I}{N_T} * 100 \quad (6'')$$

Los porcentajes masa están dados por:

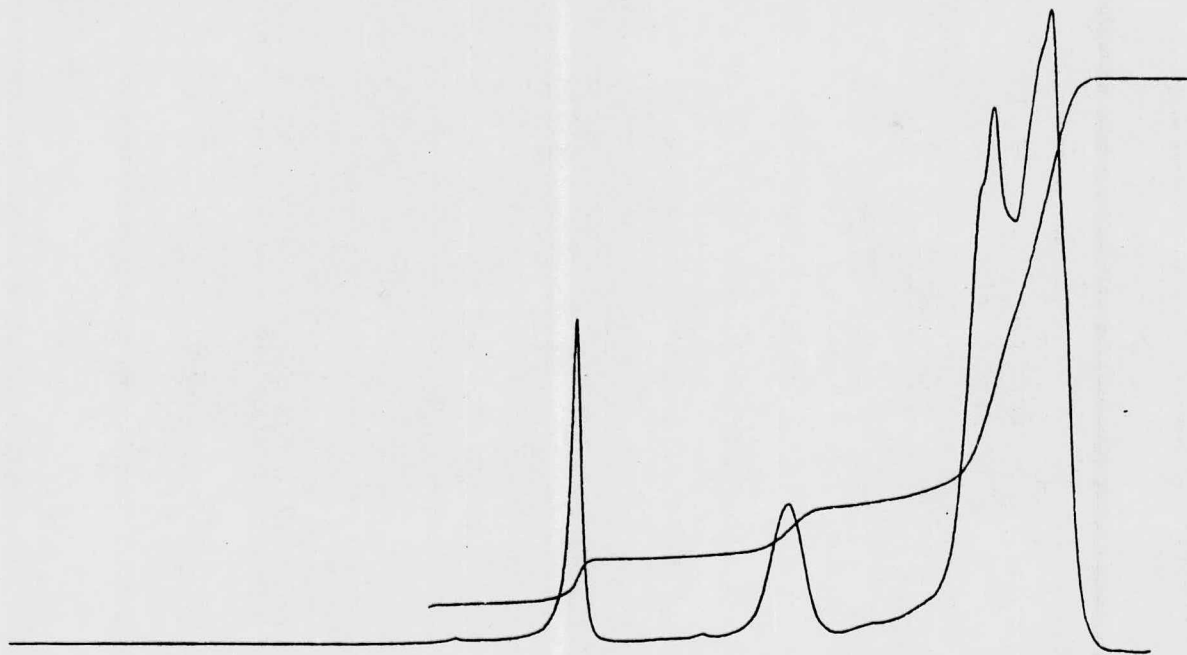
$$M_T = M_A + M_B + M_C \quad (17)$$

$$\% M_A = \frac{M_A}{M_T} * 100 = \frac{(\% N_A)(PM_A)}{M_T} * 100 \quad (18)$$

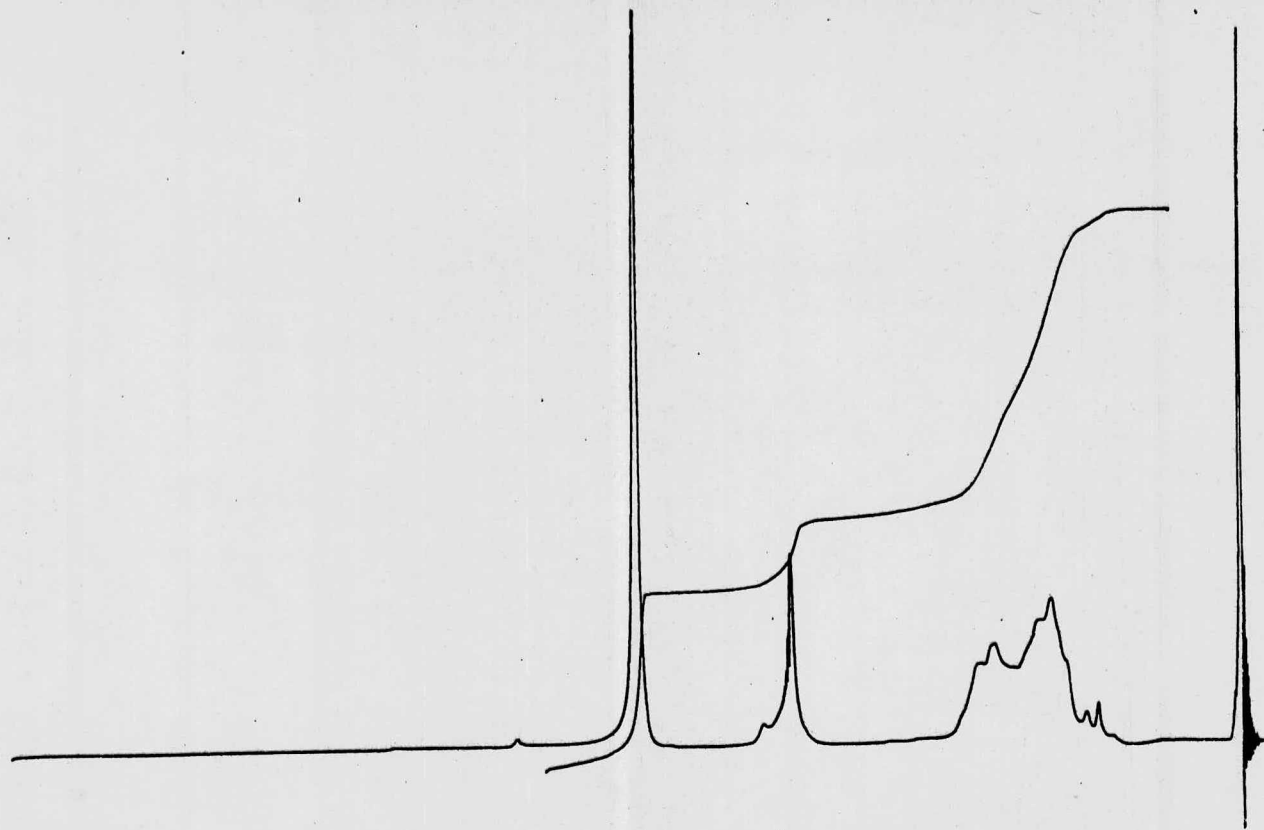
$$\% M_B = \frac{M_B}{M_T} * 100 = \frac{(\% N_B)(PM_B)}{M_T} * 100 \quad (19)$$

$$\% M_C = \frac{M_C}{M_T} * 100 = \frac{(\% N_C)(PM_C)}{M_T} * 100 \quad (20)$$





	10								
AMPLITUD	50	TIEMPO DE BARRIDO	5	min	MUESTRA	$C_6H_{12}O$	OBSERVACIONES	OPERADOR	Tina
FILTRO	0.1	CAMPO BARRIDO	10	seg				FECHA	30 - Enero - 1978
RF	0.05	FUERA DE CAMPO	-	seg	DISOLVENTE	-	Figura 16.	ESPECTRO N.	4968
								PRESENCIA	J. Manuel C.A.



14

5

FL. 19

Tina

55

0.1

10

28 - Marzo - 1978

0.05

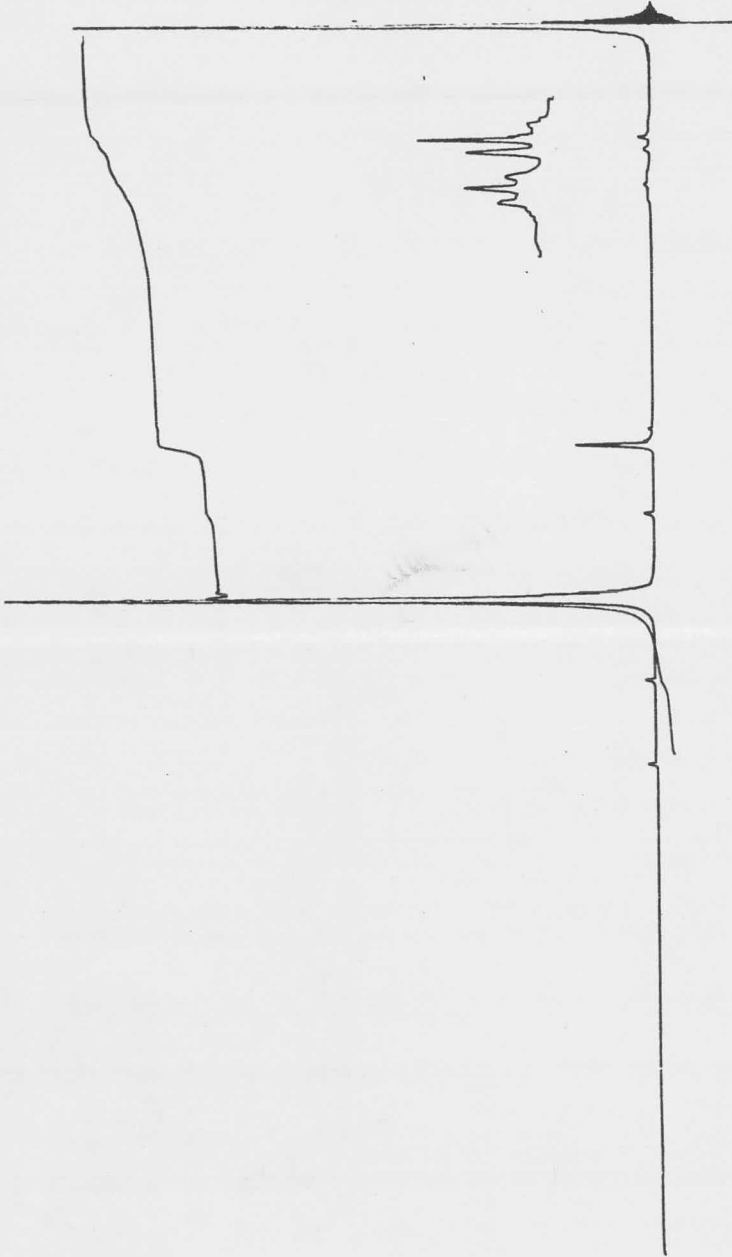
-

-

Figura 17.

5232

J.Manuel C.A.



8.0

0.1

0.05

FP. 20

Tina

28 - Marzo - 1978

5233

J. Manuel C. A.

Figura 10.

( II ) EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DEL SISTEMA: AGUA-CICLOHEXA  
NOL.

SOLUBILIDAD MUTUA % MASA		T	SOLUBILIDAD MUTUA % MASA		T
A	B		A	B	
94.65	5.53	0	66.1	33.9	184
95.43	4.57	10	47.7	42.3	180
96.00	4.00	20	36.2	63.8	170
96.40	3.60	30	29.5	70.5	160
96.67	3.33	40	25.3	74.7	150
96.86	3.14	50	23.6	76.4	140
96.90	3.10	54	20.7	79.3	130
96.90	3.10	62	19.3	80.7	120
96.81	3.19	70	18.1	81.9	110
96.59	3.41	80	17.04	82.96	100
96.35	3.65	90	16.07	83.93	90
96.07	3.93	100	15.17	84.83	80
95.72	4.28	110	14.34	85.66	70
95.3	4.7	120	13.58	86.42	60
94.7	5.3	130	12.89	87.11	50
93.9	6.1	140	12.23	87.77	40
92.8	7.2	150	11.63	88.37	30
91.2	8.8	160	11.07	88.93	20
88.5	11.5	170	10.54	89.46	10
82.2	17.8	180	10.03	89.97	0

## ( III ) PROPIEDADES FISICAS.

PROPIEDAD	( A ) $H_2O$	( B ) $\underline{CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CHOH}$	( C ) $CH_3CH_2C(CH_2OH)_3$
P.M.	18.016	100.16	134.18
p.e.	a 760 mm Hg, 100°	a 760 mm Hg, 161.1° a 548 mm Hg, 150° a 278 mm Hg, 130° a 126 mm Hg, 110°	a 760 mm Hg, 295° a 50 mm Hg, 210° a 5 mm Hg, 160° a 2 mm Hg, 155°
p.f.	0°	25.15°	58.8°
p.fl.		67.2°	180°
d	a 25° C, 0.99705 a 35° C, 0.99403	a 25° C, 0.9684 a 30° C, 0.9416	
p. esp.		20/4° C, 0.9493	70/4° C, 1.0889
viscos.	a 25° C, 0.95 a 35° C, 0.78	a 25° C, $\approx$ 56 a 35° C, $\approx$ 33	
$n_D$	a 25° C, 1.3325 a 35° C, 1.3313	a 25° C, 1.4648 a 35° C, 1.4603	
Cp	a 25° C, 0.9989 a 35° C, 0.9986	a 16.5° C, 0.417 a 31.9° C, 0.483	a 30.9° C, 0.531
Hvap	a 25° C, 10.5138 a 35° C, 10.4117	a 25° C, 14.82 a 158.7° C, 10.87	a 160° C, 19.228
Hfus	1.4359	0.406	43.83



## B I B L I O G R A F I A

- (1) Alders, L., "LIQUID-LIQUID EXTRACTION, Theory and laboratory practice", 2da. Ed., Editorial Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1959).
- (2) Monick, John A., "ALCOHOLS: Their Chemistry, Properties and Manufacture", Editorial Reinhold Book Corporation, New York, U.S.A. (1968).
- (3) Riddick, John A. y Bunger, William, B., "ORGANIC SOLVENTS: Physical Properties and Methods of Purification", Volumen II, Editorial Wiley Interscience, U.S.A. (1970).
- (4) Stephen, H. y Stephen T., "SOLUBILITIES OF INORGANIC -- AND ORGANIC COMPOUNDS", Editorial The Macmillan Company, New York, U.S.A. (1964).
- (5) Treybal, Robert E., "EXTRACCION EN FASE LIQUIDA", Editorial UTEHA, México (1968).
- (6) Weast, Robert C., "HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS" , 55ª Edición, Editorial CRC - PRESS, Ohio, U.S.A. -- (1974 - 1975).
- (7) Evans, Theodore W., Ind. Eng. Chem., 6, 6, 408 - 409, - (1934).
- (8) Evans, Theodore W., Ind. Eng. Chem., 26, 4, 439 - 440, - (1934).
- (9) Othmer, Donald F. y Tobias, Philip E., Ind. Eng. Chem., 34, 6, 693 - 696, (1942).
- (10) Othmer, Donald F. y Tobias, Philip E., Ind. Eng. Chem., 34, 6, 696 - 700, (1942).
- (11) Othmer, Donald F., White, Robert E. y Trueger, Edward, Ind. Eng. Chem., 33, 10, 1240 - 1248, (1941).
- (12) United States Patent Office, Kurt Bader et.al. ( a Farbenfabriken Bayer) U.S. 3,082,259, (Cl. 269-657) , Mar. 19, 1963.

Este Trabajo se imprimió en los Talleres  
Gráficos de Guadarrama Impresores, S. A.  
Av. Cuauhtémoc 1201, Col. Vértiz Narvarte,  
México 13, D. F., Tel. 559 22 77, con 3 líneas.