

46
2el.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
RECUPERACION DE ANHIDRIDOS MALEICO Y CITRACONICO PROVENIENTES DE
UNA EFLUENTE GASEOSA VIA CRISTALIZACION.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ANA GABRIELA DOMINGUEZ GONZALEZ



MEXICO, D. F.

1997.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

JURADO ASIGNADO.

Presidente: Prof. Jesús Gracia Fadrique

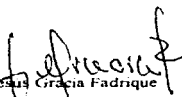
Vocal: Prof. Glinda Irazoque Palazuelos.

Secretario: Prof. Ramiro Domínguez Danache

1er. Suplente: Prof. María Eugenia Costas Basin


2do. Suplente: Prof. Luis Miguel Trejo Candela

Sitio donde se desarrollo el tema: Facultad de Química, UNAM



Prof. Jesús Gracia Fadrique

Asesor del tema



Ana Gabriela Domínguez González

Sustentante

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Jesús Gracia Fadrique

Vocal: Prof. Glinda Irazoque Palazuelos

Secretario: Prof. Ramiro Domínguez Danache

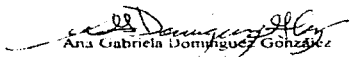
1er. Suplente: Prof. María Eugenia Costas Basin

2do. Suplente: Prof. Luis Miguel Tejo Candela

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química UNAM


Prof. Jesús Gracia Fadrique

Asesor del tema


Ana Gabriela Domínguez González

Sustentante

A MIS PADRES: ARMANDO Y ANA INES
Gracias por enseñarme a descubrir la belleza de este mundo,
por todo su apoyo, amor y comprensión.

A mi segunda madre,
mi tía Chiqui.
Gracias por todo tu amor.

A ADRIANA,
con todo mi cariño y admiración

A MAMÁ ANA.

ÍNDICE

Introducción

I. Descripción de los procesos

1.1 Anhidrido ftálico	2
1.2 Anhidrido maleico	7
1.3 Anhidrido citraconico	13
1.4 Tratamiento de las emisiones gaseosas	14

II. Propiedades de los Anhidridos Puros

2.1 Propiedades Físicas	20
2.2 Tension superficial	21
2.3 Cinética de Disolución.	28
2.4 Equilibrio solido-disolución	40

III. Proceso de Cristalización

3.1 Disolución	60
3.2 Determinación del índice de Refracción.	68
3.3 Floculación	75
3.4 Cristalización	80
3.5 Valor ácido	85
3.6 Cromatografía.	88

IV. Resultados y Conclusiones

100

Bibliografía

INTRODUCCIÓN

Entre los problemas más complejos que ha tenido que enfrentar la industria en los últimos años está el control de sus desechos en sus tres estados de agregación: *gaseoso* como el dióxido de azufre, el ozono, o el monóxido de carbono. *Líquido* como lo son las aguas domésticas, de proceso y de enfriamiento; y *sólido* que son desechos humanos, animales, y otros materiales arrojados por diversas industrias. También se encuentran en forma de dispersiones como polvos, humos y neblinas.

Los serios problemas ocasionados por la disposición de efluentes por medios inadecuados para eliminar aparentemente las molestias, ha dado lugar a que se establezcan leyes y reglamentos que gobiernen tal disposición, por lo que actualmente, la emisión de desechos está legislada y se debe cumplir con normas específicas para cada caso en particular. Los desechos producidos por las industrias algunas veces contienen sustancias que se pueden volver a utilizar como materia prima para fabricar otros productos útiles, creando una nueva alternativa económicamente ventajosa para resolver problemas ambientales. Para esto, hay factores que deben ser considerados al seleccionar un sistema de control de contaminantes. En general pueden ser agrupados en tres categorías: Ambientales, de Ingeniería y Económicos. *Los de ingeniería incluyen* el espacio disponible, la colocación de equipo, las condiciones ambientales y la disponibilidad de servicios. *Los ambientales* toman en cuenta las características del contaminante como sus

propiedades físicas y químicas, su concentración, el tamaño de partícula, etc.; las características de la corriente como su temperatura, flujo, densidad, y las características particulares del sistema de control. *Los económicos* incluyen el costo del equipo, su instalación, los costos de operación y el tiempo de vida esperado para el equipo.

Este trabajo se realizó fue en cuatro partes. En el primer capítulo, se describe dónde y cómo se genera el problema de residuos durante la producción del anhídrido ftálico; y se resalta la importancia de la separación del material útil que contienen los residuos por medio de una revisión de los procesos de producción de los anhídridos restantes y los usos de éstos. El segundo capítulo está enfocado a describir el comportamiento de los anhídridos puros por medio de variables como la tensión superficial, la cinética de disolución y el equilibrio sólido-disolución, para que estas propiedades proporcionen el camino a seguir para recuperar los anhídridos de la mezcla de residuos. El capítulo tercero contiene el trabajo realizado con la mezcla de anhídridos, la elección de las mejores condiciones para su separación tomando en cuenta factores como la elección de disolventes, la temperatura óptima de trabajo, y las condiciones en las cuales se efectuó la cristalización, por mencionar algunos, en este capítulo también se incluyeron los métodos que se utilizaron para controlar y poder dar seguimiento a la purificación del material como lo son el índice de refracción y la cromatografía. Por último, en el capítulo cuatro, se integran los resultados obtenidos a lo largo de todo el trabajo.

OBJETIVO:

En la producción del anhídrido ftálico por medio de la oxidación del o-xileno, los gases residuales de los condensadores contienen como subproductos anhídrido maleico, anhídrido citracónico y trazas del producto principal (anhídrido ftálico). Esta mezcla de anhídridos puede ser utilizada en la producción de resinas, pero como existe material carbonizado no es posible utilizarlo como materia prima, ya que el color influiría en la calidad de las resinas producidas. Por tal motivo es conveniente su purificación antes de su re-utilización.

Después de lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo es presentar una opción para la recuperación de una mezcla enriquecida en anhídrido ftálico, anhídrido maleico y anhídrido citracónico presentes en la disolución ácida originada durante la absorción de los gases residuales en la producción del anhídrido ftálico; a través de la determinación de las propiedades de la mezcla original, empleando la recristalización como medio de purificación para obtener una calidad en el recuperado que haga posible su posterior utilización.

CAPÍTULO 1

DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS.

INTRODUCCIÓN.

En la producción de anhídrido ftálico por medio de la oxidación de o-xileno, los gases residuales contienen como subproductos anhídrido maleico, anhídrido citracónico y pequeñas cantidades de anhídrido ftálico. Esta mezcla de anhídridos son atrapados al salir de los condensadores en una torre de absorción, esto genera una disolución acuosa oscura que posteriormente se transforma en una pasta; ya en esta forma, este material es el punto de partida para la purificación de la mezcla de anhídridos. De esta forma, es posible recuperar estos compuestos, que de otra manera serían incinerados.

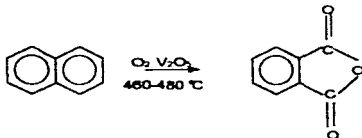
A continuación se desarrolló la descripción de los procesos y los usos de cada uno de los anhídridos que se purificaron para conocer la importancia de su recuperación.

1.1) PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO FTÁLICO.

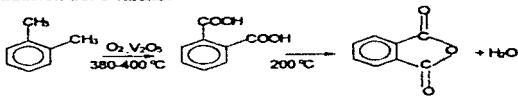
OBTENCIÓN.

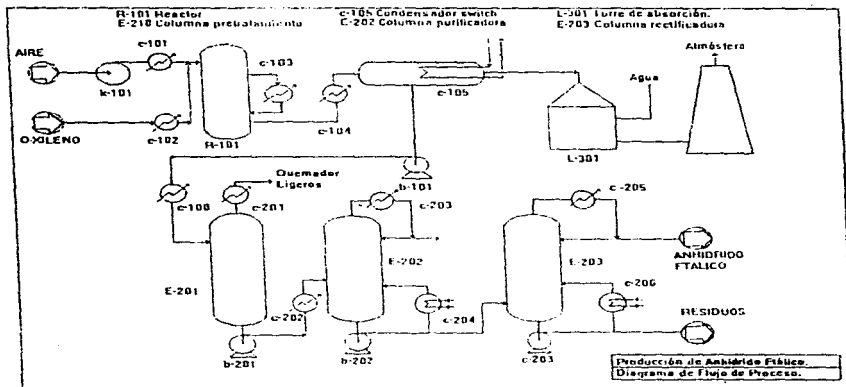
La obtención de anhídrido ftálico se puede llevar a cabo por la oxidación de naftaleno, ó por la oxidación de o-xileno, las reacciones que suceden en ambos casos son las siguientes:

Por oxidación del naftaleno:



Por oxidación del o-xileno:





DESCRIPCION DEL PROCESO.

La producción del anhídrido ftálico por medio de la oxidación del o-xileno se lleva a cabo por medio del siguiente proceso (6),(7),(12),(14) :

Se emplea aire prefiltrado y comprimido entre 7 y 10 psig, pasando a un precalentador que lo lleva entre 140 y 160 °C (diagrama superior). El o-xileno es precalentado y vaporizado por la inyección en la corriente de aire caliente. La mezcla o-xileno-aire pasa a través del catalizador en un reactor de lecho fijo y con tubos verticales. El

catalizador utilizado consiste en pentóxido de vanadio combinado con dióxido de titanio soportados en material inerte, lo que hace posible alcanzar altos intervalos de velocidad sin llegar a tener altas temperaturas en las camas del catalizador, las cuales podrían dañarlo y disminuir la selectividad de la reacción. El óxido de titanio incrementa la afinidad del catalizador por el oxígeno, mejorando la selectividad para formar el anhídrido ftálico.

La oxidación del o-xileno es exotérmica, con temperaturas de operación entre 380-400 °C, el calor de reacción es removido por medio de una salmuera que consiste en una mezcla eutéctica de nitritos y nitratos de sodio y potasio, y este calor de reacción puede ser utilizado para la generación de vapor.

Los gases que dejan el reactor, pasan a través de cambiadores de calor y de ahí a un separador donde el anhídrido ftálico depone en condensadores switch, estos condensadores pueden ser enfriados o calentados automáticamente con un ciclo de tiempo controlado para llenarlos ó desocuparlos. El anhídrido después es recuperado y fundido por medio de finos tubos en los que circula aceite caliente a través de los condensadores y se colecta en tanques

Los gases residuales que se generan en los condensadores contienen pequeñas cantidades de subproductos y trazas de anhídrido ftálico; por esta razón se deben remover antes de ser venteados.

El anhídrido ftálico proveniente del tanque, es bombeado hasta una sección de pretratamiento, que consta de una torre de destilación donde se convierten las pequeñas cantidades de ácido ftálico remanentes en anhídrido ftálico, la purificación se lleva a cabo en dos columnas de destilación a vacío en serie. En la primera columna la mayoría de las impurezas como el anhídrido maléico y ácido benzoico son removidas, y en la segunda, se recupera el anhídrido ftálico puro. Los residuos de ambas torres generalmente son incinerados.

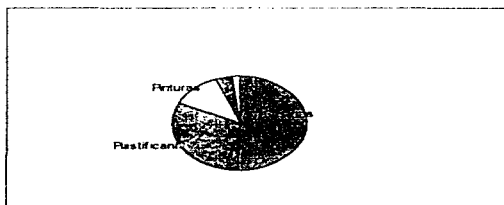
En este caso se utilizó un absorbedor para limpiar la corriente gaseosa, debido a su habilidad para remover sólidos de esta. Específicamente los absorbedores involucran el contacto de una corriente gaseosa contaminada con agua. Existen ventajas al utilizar absorbedores, debido a que requieren espacios relativamente pequeños, tienen la habilidad de recoger gases y material particulado, su costo es bajo y son muy eficientes colectando partículas pequeñas. Las desventajas son que pueden crear un problema de aguas residuales y pueden ocasionar problemas de corrosión severos. El material a purificar en este trabajo que se presenta en forma de un sólido café grisáceo con un 2.2% de agua proveniente de una disolución ácida generada en la sección de purificación, donde se utilizó un absorbedor para limpiar la corriente gaseosa.

USOS.

El anhídrido ftálico se utiliza en la fabricación de ftalatos, ácido benzoico, herbicidas, insecticidas, retardantes de flama y fenolfaleina. El empleo de anhídrido ftálico como plastificante da flexibilidad al PVC, en resinas de poliéster en combinación con fibra de vidrio se utiliza para refuerzos, canicas, bolas de boliche, etc. también es utilizado en la síntesis de indigo y resinas artificiales.

En México durante 1995, el consumo de anhídrido ftálico en las diferentes áreas industriales fue de:

Resinas	51%
Plastificantes	32%
Pinturas	12%
Pigmentos	3%
Otros	2%



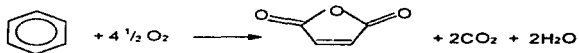
Gráfica No. 1

1.2) PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO MALEICO.

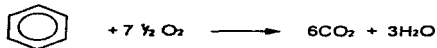
OBTENCIÓN.

Existen dos formas de producir el anhídrido maleico.

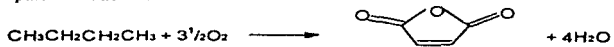
A partir de benceno:



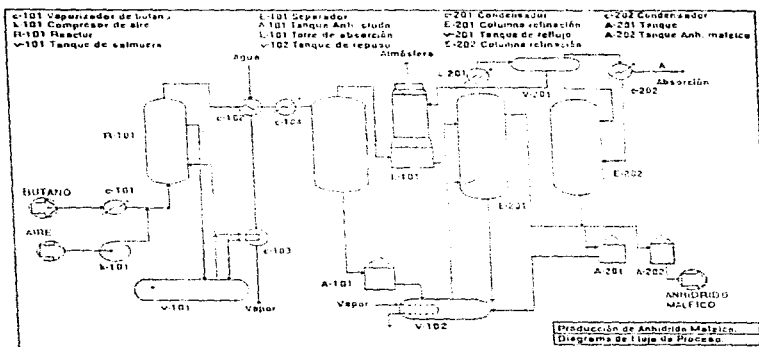
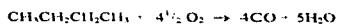
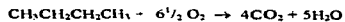
Las reacciones secundarias son:



A partir de butano:



Las reacciones secundarias son:



DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

Debido a consideraciones económicas y ambientales se prefiere el butano como materia prima para este proceso (8) (9) (12), el aire es filtrado y comprimido hasta la presión de operación; el butano es vaporizado y mezclado con el aire antes de entrar al reactor

Para controlar la temperatura en el reactor se utiliza salmuera, y al igual que en la producción de anhídrido ftálico, este calor transmitido a la salmuera se utiliza para la generación de vapor. Los gases producidos durante la reacción pasan a través de un intercambiador de calor en donde se aprovechan para la generación de vapor.

El reactor utiliza un catalizador a base de óxido de vanadio. Los gases que abandonan el reactor requieren de un cuidadoso control debido a que el anhídrido maleico solidifica a 53 °C y si se alcanza esta temperatura se corre el riesgo de que se tapen líneas y equipos. Los gases parcialmente condensados pasan a un separador donde el anhídrido maleico fluye en forma de pequeñas gotas

El anhídrido maleico condensado pasa al tanque de anhídrido maleico crudo y de ahí es bombeado a la sección de refinación. El gas remanente en el separador se manda a un absorbedor donde el anhídrido maleico restante pasa a su forma ácida. Los gases con trazas de aldehídos y butano son incinerados por vía térmica o catalítica y la disolución ácida de anhídrido maleico se bombea a la sección de refinación.

Inicialmente, el anhídrido crudo es mandado a un tanque de reposo, y la disolución ácida del anhídrido es introducida en una columna para su deshidratación y enviada a este tanque. El agua producto de la deshidratación del ácido maleico es recuperada para su recirculación al absorbedor.

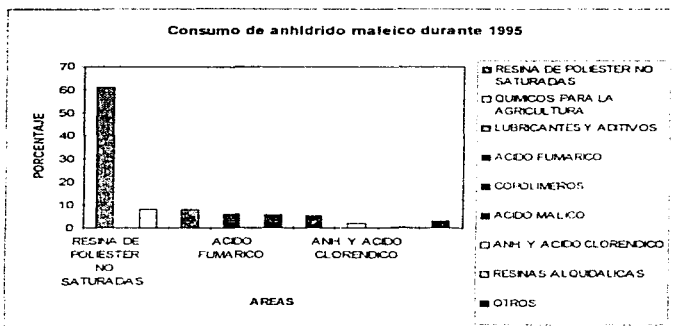
En la operación de refinación, se utiliza una columna batch, que opera a vacío, aquí el primer corte se obtiene a gran reflujo, y se regresa al tanque del anhídrido crudo para su reciclado en la siguiente carga; enseguida comienza la recolección de anhídrido a reflujo pequeño, es acumulado y analizado, y si el anhídrido maleico cumple con las especificaciones de calidad que se hayan determinado con anterioridad se considera como producto final.

USOS.

Se utiliza en la elaboración de resinas de poliéster (12) (19), que reforzadas con fibra de vidrio se usan en botes, autos, tanques, tuberías, también constituye materia prima para la elaboración de ácido fumárico que se utiliza en resinas para papel, como acidulante en comida, se usa en aditivos para aceites, herbicidas, insecticidas, fungicidas y reguladores del crecimiento de plantas

En 1995 el consumo de anhídrido maleico (2) en diferentes áreas fue de

Área	Porcentaje
Resinas de poliéster no saturadas	61 %
Sustancias químicas para la agricultura	8.2
Lubricantes y aditivos	7.9
Ácido fumárico	6.3
Copolímeros	5.6
Ácido málico	5.3
Anhídrido y ácido clorendico	2.0
Resinas alquídicas	1.3
Otros	2.4

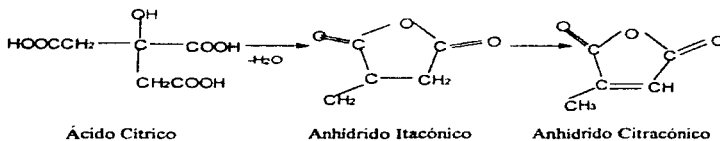


Gráfica No. 2

1.3) ANHÍDRIDO CITRACÓNICO.

OBTENCIÓN.

El anhídrido citracónico (12) se elabora a partir del ácido cítrico cuando pierde agua a 175 °C para formar ácido aconítico $\text{HOOCCH}=\text{C}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})$, que pierde CO_2 para dar anhídrido itacónico que se reacomoda para dar el anhídrido citracónico ó bien reacciona con agua para dar el ácido itacónico, y la adición de agua sobre el anhídrido citracónico da el ácido citracónico: $\text{cis-HOOCCH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})$



1.4) TRATAMIENTO DE LAS EMISIONES GASEOSAS.

Durante la producción de los anhídridos anteriores, las emisiones gaseosas generadas pueden ser tratadas de diferentes maneras para remover los sólidos que pudieran contener (como polvos y restos de los anhídridos) y asegurar que cumplan con las normas oficiales de control. Estos tratamientos pueden consistir en su incineración o su absorción.

INCINERACIÓN:

La incineración consiste en la oxidación del material remanente, convirtiéndolo en dióxido de carbono y vapor de agua; para que esto ocurra, cada molécula de contaminante debe estar en contacto con oxígeno a una temperatura suficientemente alta durante el tiempo adecuado para que la oxidación se complete. Esto se puede llevar a cabo en *incineradores térmicos* ó en *incineradores catalíticos*. En los primeros también llamados oxidadores térmicos ó incineradores de flama directa, la corriente contaminada pasa a través de un quemador hacia una cámara de residencia donde ocurre la oxidación, estos incineradores operan a temperaturas de 700-1000°C con tiempos de residencia de entre 0.3-0.5 segs. Durante la incineración catalítica, la corriente se calienta y se pasa a través de una cama de catalizador la cual promueve la reacción de oxidación a una temperatura menor, este tipo de incineradores normalmente operan a 340-480°C, el catalizado usualmente empleado es platino y está soportado en una base de cerámica

ABSORCIÓN:

La absorción es una operación de transferencia de masa en la cual un gas se disuelve en un líquido, debido a su disponibilidad, costo y a su gran capacidad para disolver un gran

número de sustancias el líquido más empleado es el agua, aunque se pueden agregar reactivos para aumentar la solubilidad del contaminante en el agua.

Para que un gas ó vapor sea adecuado para la absorción en agua ó el lavado por la misma, tiene que ser muy soluble en ella. Así la mezcla resultante suele ser un ácido, una base ó un compuesto orgánico. La absorción en agua no resuelve completamente el problema de contaminación, puesto que el contaminante disuelto en agua tiene que recuperarse o destruirse de alguna manera. Dado que generalmente se pretende recuperar los disolventes es deseable alcanzar la concentración máxima que se pueda obtener en el absorbente.

Los aparatos empleados en la mayoría de los procesos industriales son:

1) Columnas rellenas. Están fabricadas con material resistente a la corrosión de la mezcla absorbida gas-líquido. Consisten en una columna vertical con un relleno de algún material de cerámica, metal ó plástico. Se emplea un distribuidor para repartir la fase líquida en el material de relleno. El reciclaje en una ó más secciones de la columna se emplea para aumentar la concentración del vapor ó gas absorbido. El gas emitido, normalmente ya tiene una concentración inferior a la mínima reglamentaria. Las torres rellenas se emplean cuando se cuenta con flujo de líquido abundante. Las columnas rellenas generalmente son más adecuadas para la absorción del vapor y del gas que para la recolección de partículas debido a los pequeños intersticios que incluyen.

2) Columnas con placas. Se emplean para la absorción de gases y vapores, cuando se prefieren pequeñas cantidades de líquido. Suele ser particularmente útil cuando el gas contiene pequeñas cantidades de compuestos muy solubles.

3) Burbujeo de agua debajo de la superficie de un líquido. En general se usan los sistemas de burbujeo dentro de un líquido cuando la proporción de gas es grande y hay que distribuirla en un volumen grande de líquido.

4) Torres de rociamiento. Se emplean normalmente para reducir la temperatura de un gas contaminante. Cuando se rocian grandes cantidades de agua o de otro absorbente y se ponen en contacto con el gas, tiene lugar la absorción del gas en el interior de la cámara. Generalmente son menos eficaces que las columnas rellenas o de tipo placa y no se usan mucho para la absorción de gases.

5) Lavadores de alta energía. Generalmente se utilizan para eliminar todas las partículas, se pueden emplear para la absorción de gases en el caso de que se trate de contaminantes muy solubles en agua ó cualquier otro líquido de lavado. Estos lavadores no tienen ninguna ventaja especial excepto el tamaño y el costo inicial.

CAPÍTULO 2
PROPIEDADES DE LOS ANHÍDRIDOS PUROS.

Para que la separación de los anhídridos del resto de los residuos sea exitosa es necesario el conocimiento de las propiedades de los anhídridos puros y su relación con algunas variables básicas. Es por esto que las determinaciones que se presentan en este capítulo tienen como objetivos proponer mediante la cinética de disolución tiempos aproximados de residencia. Por otro lado, las características físicas del sólido del cual se recuperan los anhídridos origina que los efectos de incrustación jueguen un papel importante, para abatir este efecto, se buscaron las mejores condiciones de composición y temperatura a través de la tensión superficial. Por último, el equilibrio sólido-disolución proporciona las bases para la separación sólido-líquido.

En este capítulo y con el propósito de conocer los parámetros básicos para la recuperación de los anhídridos ftálico, maleico y itraconico que provienen de la efuente gaseosa del proceso se analizaron diferentes propiedades de los anhídridos puros como

- Las propiedades físicas
- La tensión superficial
- La cinética de disolución
- El equilibrio sólido-disolución

Con el fin de que no existieran discrepancias a lo largo de las pruebas a realizarse se tomaron varias medidas generales

El agua empleada en la elaboración de las disoluciones, fue destilada a partir de una disolución diluida de permanganato de potasio, en un equipo de resistencia eléctrica de calentamiento y camisa de cuarzo. La conductividad promedio, evaluada con las diferentes muestras empleadas previas a las soluciones, resultó de 2×10^{-6} S/cm. Este valor representa la contaminación originadas por aire disuelto y silicatos solubles procedentes del vidrio.

La densidad del anhídrido citraconico, no reportada en la literatura, se efectuó con un picnómetro Brand de 10 mL con termómetro acoplado y capelina para evitar pérdidas por evaporación. La densidad resultante con respecto a la del agua (4 °C) fue de 1.2435 g/cm^3 a 20 °C.

La calidad del anhídrido ftálico y maleico fue apreciada mediante análisis térmico diferencial, operando a cápsula abierta. El anhídrido maleico, mostró contaminación tanto en su punto de fusión como en el de evaporación, en temperaturas inmediatas a las de cambio de fase. Posiblemente se trata de la presencia del ácido maleico.

La molienda del anhídrido ftálico y maleico se efectuó en un molino analítico, enfriado con agua y mortero, para proceder después a la clasificación de tamaño de partícula. En el caso del anhídrido ftálico se preparó un lote común para todas las pruebas con el 80 % mayor a malla 100 ($\phi=0.15 \text{ mm}$) y 20% mayor a la malla 80 ($\phi=0.175 \text{ mm}$). Un lote de malla 35 ($\phi=0.25 \text{ mm}$) permitió comparar el efecto del tamaño de partícula.

En los casos de anhídrido maleico, la volatilidad del polvo y la irritación provocada, impidieron operar mallas inferiores a 35

2.1) PROPIEDADES FÍSICAS.

Como primer paso, es necesario conocer las propiedades físicas de los anhídridos para que junto con las condiciones y métodos que se desarrollen proporcionen el mejor resultado en la separación de los anhídridos

ANHÍDRIDO FTÁLICO

El anhídrido ftálico es un sólido con aspecto de agujas blancas lustrosas, cuyo peso molecular es 148.11 con un punto de fusión de 130.8°C y un punto de ebullición 295°C , es soluble en alcohol metílico y éter, es muy poco soluble en agua fría, mejorando su solubilidad al aumentar la temperatura del agua convirtiéndose paulatinamente en el ácido y es insoluble en benceno

ANHÍDRIDO MALEICO

El anhídrido maleico tiene un peso molecular de 98.06, su punto de fusión es de 52.8 °C y su punto de ebullición es de 202 °C. es soluble en alcohol, acetona, acetato de etilo y en agua formando el ácido. Poco soluble en o-xileno y cloroformo e insoluble en tetracloruro de carbono.

2.2) TENSIÓN SUPERFICIAL.

Todo material que abate la tensión superficial de un disolvente recibe el nombre de **tensoactivo**. Molecularmente están constituidos por una parte hidrofílica y otra lipofílica. Esta bifuncionalidad se traduce en posiciones y orientaciones favorables hacia la superficie de los fluidos, donde adquieren un estado de energía mínima.

Los fenómenos de emulsificación, detergencia, lubricación, adherencia y muchos otros, basan su funcionamiento en la física de los tensoactivos. La incrustación y adhesión de materiales es mayor o menor debido a las tensiones asociadas a su superficie. De aquí la

necesidad de encontrar o producir condiciones de tensión superficial capaces de disminuir o anular el efecto de incrustación

Existen gran variedad de tensoactivos conocidos (alrededor de 2000) y están normalmente clasificados en tres categorías *aniónicos*, *catiónicos* y *no-iónicos*, cada categoría contiene de 6 a 12 tipos diferentes de químicos y cada tipo tiene muchas variantes, algunas de estas son polímeros, y esto significa que el rango de variación en peso molecular y composición es casi infinito

El disolvente más empleado en compañía de tensoactivos es el agua, que en el conjunto de fluidos representa el valor más elevado de tensión superficial (arriba de 73 dinas/cm a temperatura ambiente) La gran mayoría de los tensoactivos comerciales logran disminuir este valor entre 40 y 50 La elevación de temperatura también contribuye a esta disminución y es por el efecto de esta variable, que es preferible expresar la tensión superficial como presión superficial, donde se conoce la contribución estricta del tensoactivo

Las determinaciones de la tensión superficial se efectuaron de acuerdo a la norma ASTM-D-1331-56 que indica los métodos de prueba para tensión superficial de disoluciones con agentes de superficie activa

La tensión superficial de las soluciones se determinó por desprendimiento de anillo. Se utilizó un tensiometro de precisión Du Nouy (CENCO-70535) de alambre de torsión. El alambre utilizado fue de platino-iridio, con un perimetro medio de $L = 5.992$ cm y relación de radios $R/r = 53.6$. Se tuvo cuidado en colocarlo en un soporte libre de vibraciones y otras interferencias como viento, la luz del sol y el calor y en que el anillo estuviera en perfectas condiciones, esto es, plano, sin ondas o irregularidades y circular.

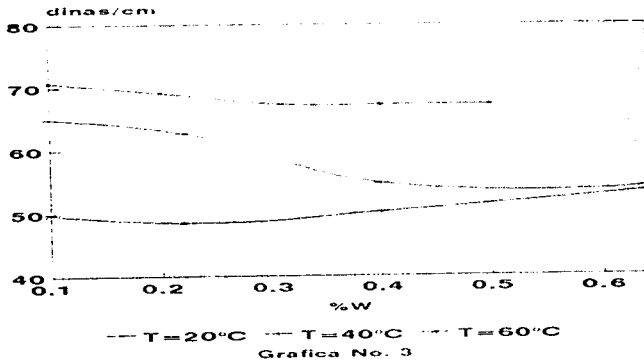
La cristalería se lavó cuidadosamente con la mezcla limpiadora de ácido sulfúrico-cromico seguida de agua destilada.

El anillo fue sometido a limpieza con agua destilada y acetona de forma alternada con el tratamiento de metal a flama de reducción.

El control de temperatura para conductividad y tensión superficial, se efectuó mediante controles automáticos térmicos de relevador de mercurio, con una precisión mayor a los 0.1°C . Los termostatos (COLORA y HAAKE), fueron conectados a los recipientes de medición que cuentan con una camisa de recirculación para el control térmico.

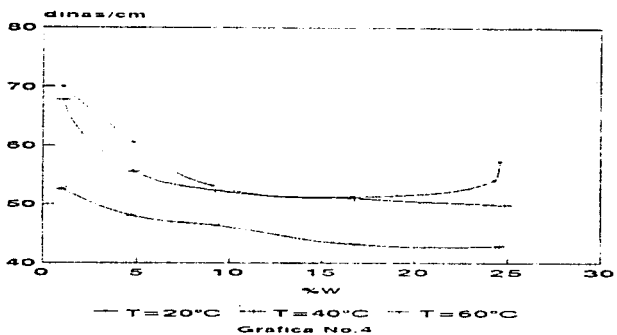
En las paginas siguientes se muestran tablas con sus respectivas graficas para las tensiones superficiales en función de la composición y a diferentes temperaturas. Los valores presentados de tensión superficial ya incluyen la corrección por anillo de Harkins y Jordan.

Tension Superficial Anhídrido Ftálico



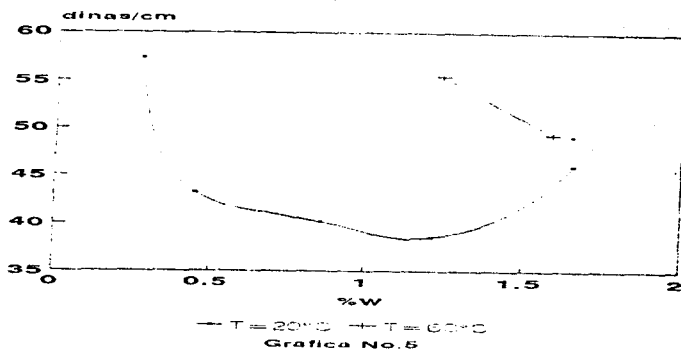
Temperatura (°C)	% W	σ (dinas/cm)
20	0.10	70.75
	0.20	69.16
	0.31	67.32
	0.41	67.20
	0.50	67.22
40	0.101	64.91
	0.216	62.77
	0.401	54.76
	0.636	53.98
60	0.101	49.88
	0.216	48.55
	0.401	50.16
	0.636	53.38

Tension Superficial Anhídrido Maleico



Temperatura (°C)	%W	σ (dinas/cm)
20	1.04	70.06
	4.81	60.55
	9.09	53.13
	16.67	51.23
	16.70	52.44
	24.30	54.08
40	24.61	57.38
	1.05	67.80
	4.83	55.61
	9.26	52.33
	16.83	50.98
60	24.87	49.88
	0.9764	52.59
	4.685	48.10
	9.225	46.36
	16.82	45.13
	24.71	42.86

Tension Superficial Anhídrido Citraconico



Temperatura(°C)	%W	σ (dinas/cm)
20	0.2707	57.35
	0.4531	43.20
	0.8554	40.18
	1.2127	38.58
	1.6573	46.06
60	1.2266	55.44
	1.5942	49.32

De los datos experimentales se advierte que ninguno de los anhídridos (o ácidos correspondientes) presentan una capacidad tensoactiva elevada. El anhídrido ftálico es el de menor capacidad, al calcular las presiones superficiales máximas, para garantizar el hecho de que los valores presentados sean estrictamente la contribución del anhídrido a la disolución, éstas toman valores de 6.16 dinas/cm @ 20°C, 16.24 dinas/cm @ 40°C y 13.46 dinas/cm @ 60°C. su comportamiento es el esperado (abatimiento de la tensión conforme progresa la composición de bulto) a excepción de los 60°C. Esta situación atípica se presenta también con los anhídridos maleico y citracónico.

Las elevaciones sistemáticas en tensión superficial pueden ser atribuidas a la pérdida de material por evaporación ó a efectos de viscosidad superficial. este segundo factor generalmente es el controlante en estas fluctuaciones.

2.3) CINÉTICA DE DISOLUCIÓN.

La cinética de disolución para el anhídrido itálico se evaluó por medio de la conductividad de las disoluciones, ésta fue medida con un puente de conductividad PHILIPS, modelo PW 9504/00, a una frecuencia fija de 80 Hz. Las lecturas experimentales (resistencia) directas son leídas en ohms (Ω) y transformadas a valores de conductividad (s/cm) a través de la constante de la celda, por lo que los valores reportados son expresados en siems/cm. (s/cm) :

$$\rho = 1 / R \quad [=] \Omega^{-1}$$

$$Kc = L / A \quad [=] \text{cm}^{-1}$$

$$K = \rho * Kc = L / (A * R) \quad [=] \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad [=] \text{s/cm}.$$

Donde: ρ = Resistividad.
 Kc = Constante de la celda.
 K = Conductividad.

La celda empleada con el puente, es de tipo bobina construida con alambre de oro, constante de 0.02 cm^{-1} y camisa abierta de protección. Este arreglo permite lecturas con respecto al tiempo e instantáneas, ya que la geometría de la celda es adecuada para el libre tránsito de la disolución.

La celda de conductividad, se lavo con agua destilada, previamente a cada corrida, hasta lograr valores entre 1.5 y 2.0 microsiems por centimetro. De esta manera se asegura que la aportación a la conductividad proviene estrictamente del anhídrido en cuestion

La celda de vidrio para la medicion, está construida con un cilindro de 3 cm. de altura y camisa para el control de temperatura. En este mismo equipo se efectuaron las determinaciones de solubilidad destinadas a conocer la relacion de equilibrio solido-disolucion.

En los casos en que se midieron efectos cineticos, se empleó un agitador magnético a número de revoluciones constante (550 r p m), que fueron medidas previamente al experimento, con un tacometro óptico de haz luminoso reflejado.

Para el anhídrido fálco los datos de la cinetica de disolucion tomados a 20, 40 y 60 °C, fueron ajustados en conductividad-tiempo a un modelo simple y empirico del tipo:

$$C = C_0 t^m \quad \text{donde } m = m' / 2$$

y, $C =$ Conductividad
 $m =$ masa del solido

Al sustituir y efectuar la regresion

$$C = C_0 t^{m' / 2}$$

$$C = C_0 m' t^{1.2}$$

$$\ln C = \ln C_0 + m' \ln t^{1.2}$$

proporcionó los siguientes parámetros de ajuste:

MALLA	T(°C)	ECUACION
35	20	$\ln C = \ln 1.65 \times 10^{-4} + 0.3723 \ln t^{1.2}$
100	20	$\ln C = \ln 2.12 \times 10^{-2} + 0.3534 \ln t^{1.2}$
100	40	$\ln C = \ln 2.55 \times 10^{-3} + 0.3027 \ln t^{1.2}$
100	60	$\ln C = \ln 3.92 \times 10^{-3} + 0.2443 \ln t^{1.2}$

La velocidad de cambio, evaluando analíticamente a través de las derivadas correspondientes

$$\frac{dC}{dt} = m' \frac{C}{t} \quad \text{para } \ln C = \ln C_0 + m' \ln t$$

$$\frac{dC}{dt} = m' \frac{C}{t} \quad \text{para } \ln C = \ln C_0 + m' \ln t$$

$$y. \quad \frac{dC}{dt} = mCot^{m-1} \quad \text{para } C = Cot^m$$

Como la concentración para el anhídrido fáltico fue única a diferentes temperaturas. por medio del producto - mCo - se puede hacer un análisis comparativo entre tratamientos

MALLA	T (°C)	$mCo \cdot 10^4$
35	20	0.3071
100	20	0.3746
100	40	0.3859
100	60	0.4788

Los valores de mCo muestran que no existen diferencias significativas entre los 20 y 40°C de la malla de 100, y que el efecto del tamaño de partícula es menor al del tratamiento a los 60°C.

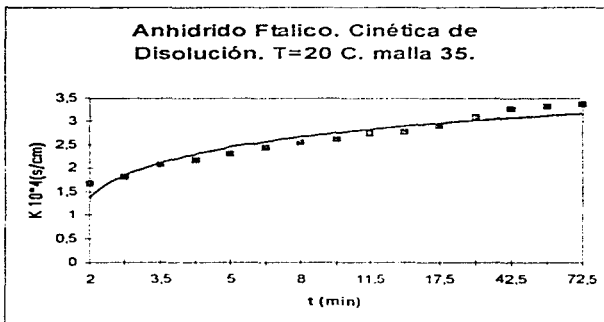
Lo anterior confirma la apreciación experimental del carácter hidrofóbico del anhídrido fáltico como etapa controlante en la cinética de solubilización.

En cuanto a los tiempos experimentales de saturación de acuerdo con las mediciones de conductividad y la observación de la solubilización, se encontró que el tiempo menor se consiguió a los 60°C.

T(°C)	t sat (min)	Malla
20	35.0	100
40	12.5	100
60	5.5	100

Debido a la hidrofobicidad del anhídrido ftálico, se realizaron diferentes pruebas para conocer su comportamiento en agua, metanol y disoluciones agua-metanol al 10 y 24% en volumen a intervalos de temperatura de 25 a 40°C

Los valores de la cinética de disolución para el anhídrido ftálico en agua, en términos de conductividad fueron



Gráfica No. 6

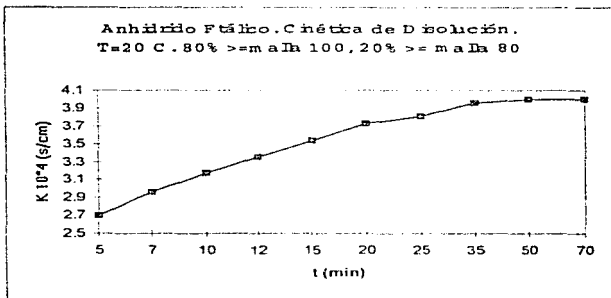
ANHÍDRIDO FTÁLICO. CINÉTICA DE DISOLUCIÓN

T = 20°C

0.634g/100 mL H₂O

MALLA 35

t (min)	K 10 ⁴ (g/cm)
2.0	1.67
2.5	1.82
3.5	2.08
4.0	2.17
5.0	2.30
6.0	2.44
8.0	2.55
9.5	2.63
11.5	2.75
12.5	2.78
17.5	2.92
27.5	3.10
42.5	3.27
57.5	3.33
72.5	3.39

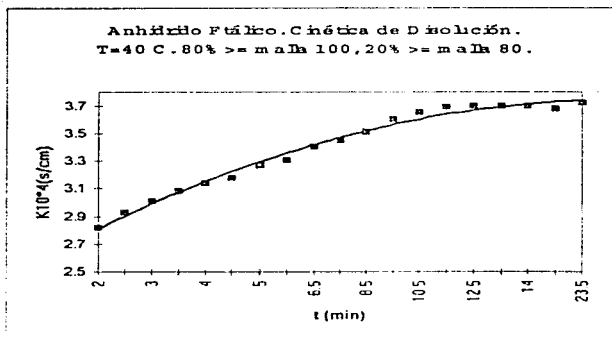


Gráfica No. 7

80% >= MALLA 100, 20% >= MALLA 80

T=20°C

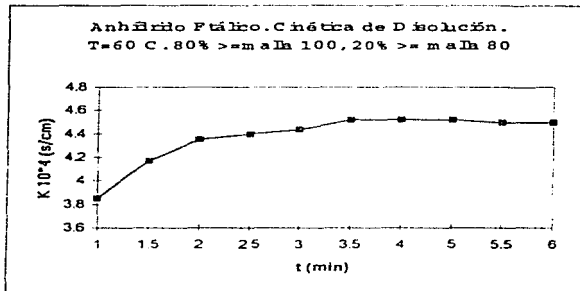
t (min)	K 10 ⁴ (s/cm)
5	2.7
7	2.96
10	3.17
12	3.34
15	3.54
20	3.73
25	3.81
35	3.96
50	4.00
70	4.00



Gráfica No 8
 80% >= MALLA 100, 20% >= MALLA 80
 T= 40°C

t (min)	K 10 ⁴ (s/cm)
2.0	2.82
2.5	2.93
3.0	3.01
3.5	3.08
4.0	3.14
4.5	3.18
5.0	3.27
5.5	3.31
6.5	3.40
7.5	3.45
8.5	3.51
9.5	3.60
10.5	3.65
11.5	3.69
*12.5	3.70
13.5	3.70
14.0	3.70

*Saturación

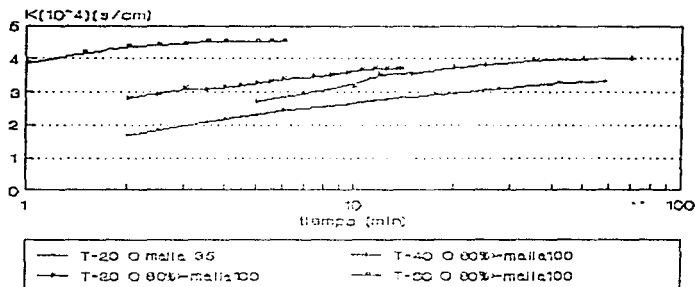


Gráfica No 9

T= 60°C

t (min)	K 10 ⁴ (s/cm)
1 0	3 85
1 5	4 17
2 0	4 35
2 5	4 40
3 0	4 44
3 5	4 52
4 0	4 52
5 0	4 52
5 5	4 50
6 0	4 50

CINETICA DE DISOLUCION ANHIDRIDO FTALICO



$x-c_{\infty} = 0.694g/ml$

Gráfica No. 13

La velocidad de disolución para el anhídrido maleico, medido a $2^{\circ}C$, malla 35 y concentración de 41 l (valor reportado para el ácido maleico, TCI), se efectuó mezclando instantáneamente el anhídrido y el agua con el agitador en operación. De la relación adjunta se observan tiempos de equilibrio entre los 5 y 10 minutos. A los 40 y 60°C este tiempo se

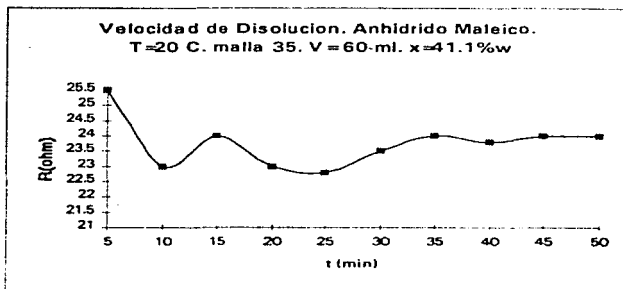
reduce en promedio a 20 segundos, de aquí que los tiempos de medición son menores a los de operación. Después de la corrida a 20°C el sistema se mantuvo en dos fases, por lo cual se procedió a evaluar experimentalmente la solubilidad del anhídrido maleico mediante adiciones sucesivas del material (resistividad / conductividad / tiempo), a 20 y 40°C. Las medidas de conductividad coincidieron con la apreciación visual. En los casos de sobresaturación la temperatura de operación fue incrementada hasta lograr una sola fase. Estos datos fueron la base de cálculo para evaluar la solubilidad del material en las relaciones $\ln x \cdot V_s (1/T)$

En el caso en que $x=41.1\%w$ que es el valor reportado en la literatura para la saturación del ácido maleico, la velocidad de disolución fue:

T=20°C
malla 35

$V_{AGT} = 60\text{ ml.}$
 $x = 41.1\%w.$

t (min)	R (Ω)
5	25.5
10	23.0
15	24.0
20	23.0
25	22.8
30	23.5
35	24.0
40	23.8
45	24.0
50	24.0
14 hrs	23.0



Gráfica No. 11

2.4) EQUILIBRIO SOLIDO-DISOLUCION.

El equilibrio sólido-disolución está dado por la ecuación donde el potencial químico del sólido es función de la temperatura y de la presión, mientras que el potencial químico de la disolución también depende de la composición

$$\mu_s(T,P) = \mu_{sol}(T,P,x) \quad (1)$$

Al pasar una sustancia del estado sólido al líquido a presión constante, no hay cambio de temperatura, pero si hay transferencia de calor a los alrededores de la sustancia, este es el calor de fusión del sólido, el cual se expresa por la ecuación :

$$\ln x = \Delta H_f / R (1/T - 1/T_0) \quad (2)$$

donde: x = fracción mol del sólido

T_0 = Temperatura de fusión del sólido puro

ΔH_f = calor de fusión del sólido

Para las siguientes pruebas se montó el siguiente equipo. El control de temperatura y enfriados acoplados COLORA conectado a una celda de reacción enchaquetada para evitar la evaporación del metanol.

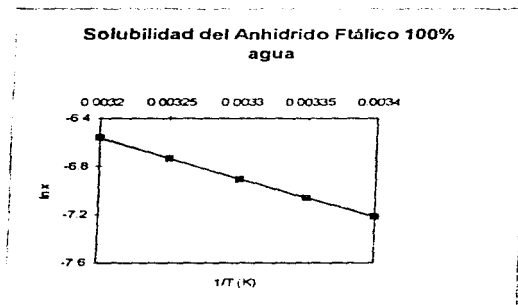
Para la determinación de las curvas de solubilización se pesó una cantidad conocida de anhídrido ftálico y se colocó en la celda de reacción controlando la temperatura de 25 a 40°C, a esto se le fue agregando disolvente hasta que se llegó al punto de saturación.

Una vez determinado el punto de solubilización máxima a una temperatura dada se procedió a medir el tiempo en base a la saturación de la disolución con anhídrido ftálico. En todos los casos exceptuando al metanol al 100%, la velocidad de solubilización disminuyó al aumentar la temperatura y al ir aumentando la cantidad de metanol de las disoluciones agua-metanol el tiempo de solubilización también era menor. Para el caso del metanol en el que el tiempo de solubilización aumentó con la temperatura, esto se explica debido a que no existen variaciones de tensión superficial con respecto a la composición del alcohol, hay un cambio en la velocidad de incorporación, causando que a mayor temperatura el tiempo de solubilización sea mayor.

Al aumentar la cantidad del metanol la solubilidad aumentó notablemente, por lo que se concluye que el metanol es el mejor disolvente para el anhídrido ftálico.

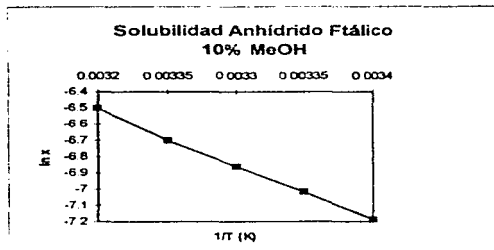
Los valores de las curvas de solubilidad para el anhídrido ftálico son los siguientes:

100% H ₂ O	
1/T (K)	ln x
0.0032	-6.56
0.00325	-6.73
0.0033	-6.9
0.00335	-7.06
0.0034	-7.22



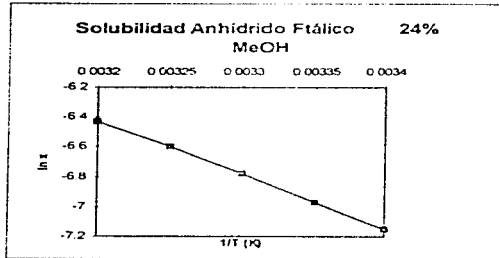
Gráfica No. 12

10% MeOH	
1/T (K)	ln x
0.0032	-6.50
0.00325	-6.7
0.0033	-6.86
0.00335	-7.015
0.0034	-7.19



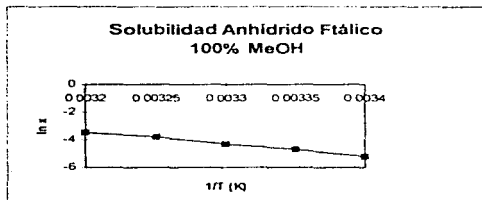
Grafica No 13

24% MeOH	
1/T (K)	ln x
0.0032	-6.43
0.00325	-6.6
0.0033	-6.78
0.00335	-6.97
0.0034	-7.15

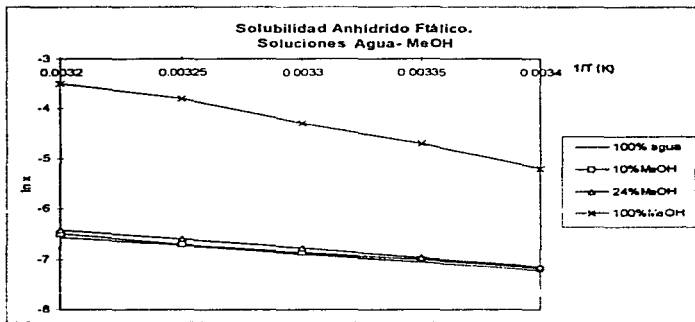


Gráfica No 14

100% MeOH	
1/T (K)	ln x
0.0032	-3.5
0.00325	-3.8
0.0033	-4.3
0.00335	-4.7
0.0034	-5.2



Gráfica No. 15



Gráfica No. 16

Las rectas obtenidas con estos valores son:

100% Agua	$\ln x = -3300 (1/T) + 3.996$
10% Metanol	$\ln x = -3390 (1/T) + 4.334$
24% Metanol	$\ln x = -3600 (1/T) + 5.104$
100% Metanol	$\ln x = -8600 (1/T) + 24.08$

Las pendientes de estas rectas representan el calor de fusión del anhídrido ftálico representado en la ecuación (2), y este modelo es válido cuando cumple con los valores de ΔH_f y T_0 (donde de acuerdo con la ecuación de la recta $b = -T_0$)

$$\ln x = \frac{-\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

Para los casos extremos:

100% Agua	$\Delta H_f = 6557.1 \text{ cal/mol}$	$T_{fus} = 552.67^\circ\text{C}$
100% Metanol	$\Delta H_f = 17088.2 \text{ cal/mol}$	$T_{fus} = 83.99^\circ\text{C}$
Literatura	$\Delta H_f = 5480.4 \text{ cal/mol}$	$T_{fus} = 128^\circ\text{C}$

y como se puede observar, al ir aumentando la cantidad de metanol, el calor de fusión del anhídrido ftálico se va alejando del comportamiento ideal.

Analizando el caso del anhídrido maleico para el modelo propuesto en la ecuación

(2):

Para los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, y efectuando la regresión:

T (°K)	T (°C)	$X_{\text{EXPERIMENTAL}}$	$X_{\text{TEÓRICA}}$
293.15	20	33.81	33.808
313.15	40	43.00	43.026
321.15	48	46.986	46.986

$$\ln x (\%W) = 7.2959 - 1106.7 (1/T)$$

$$r = -0.999997$$

Utilizando fracción mol

T (°K)	T (°C)	X _{experimental}	X _{teoría}
293.15	20	0.0855	0.854
313.15	40	0.1216	0.1222
321.15	48	0.1399	0.1394

$$\ln x = 3.1590 - 1647.39 (1/T)$$

$$r = -0.9998$$

y, para la representación ideal toma los valores .

$$\Delta H_f = 3262.4 \text{ cal/mol}$$

$$T_{fus} = 52 \text{ °C}$$

(Literatura)

$$\Delta H_f = 3272.7 \text{ cal/mol}$$

$$T_{fus} = 248.5 \text{ °C}$$

(experimental)

La correspondencia es adecuada en el calor de fusión, pero la temperatura predicha por el modelo se aproxima a la suma de la temperatura de fusión y evaporación. Esto probablemente sea porque aun cuando los valores se ajustan bastante bien a los de una recta sigue existiendo una pequeña desviación.

Solubilidad de Anhídrido maleico en citracónico:

La solubilidad del anhídrido maleico en anhídrido citracónico, fue estimada por variaciones alternadas en temperatura, donde se registró la temperatura media entre la aparición y desaparición de la fase sólida. En este caso no se correspondieron las mediciones conductimétricas con la apreciación visual.

A los 60°C la solubilidad es total, mientras que a temperaturas inferiores los resultados fueron:

T°C	T°K	x	x%W
38	311.15	0.8208	80.03
42	315.15	0.8535	83.60

Los datos tratados según el comportamiento ideal

$$\ln x = \frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

predice un valor de fusión para el anhídrido maleico de 1903.13 cal/mol contra 3262 cal/mol que es el valor real y una temperatura de fusión de 59°C contra el valor real de 52°C.

El error del calor de fusión es de 60% aproximadamente, mientras que la temperatura de fusión es más realista.

Efecto de Incrustación:

El sólido que se recibe para la purificación tiene la gran desventaja de tener a los anhídridos adsorbidos en la superficie de los desechos, aunque se trata de una adsorción física (los anhídridos únicamente están adheridos a la superficie mediante fuerzas de van der Waals), es deseable que la separación de los componentes del material se realice a partir de una disolución en equilibrio. Un obstáculo a vencer en la difusión del sólido al líquido lo constituye la tensión interfacial existente. Al abatir la energía de contacto entre las fases, la solubilidad aumenta y es posible lograr la desorción de los anhídridos. El fenómeno de adsorción superficial se puede representar por medio de la ecuación de Gibbs

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i$$

donde

$$\Gamma_i = \text{Conc. Superficial [=} \text{] conc/área}$$

Tomando como (1) Disolvente y (2) Sóluto

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

En el equilibrio

$$\mu_1^1 = \mu_1^2$$

Para una disolución

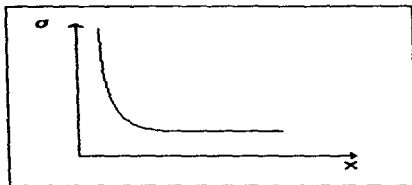
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

$$\delta\mu_2 = RT \delta \ln x_2$$

$$-d\gamma = \Gamma_2^{(1)} RT \delta \ln x_2$$

$$\Gamma_2^{(1)} = (-1/RT) (\delta\gamma / \delta \ln x_2)_T$$

Quando $\Gamma > 0$, se generan gráficas del tipo:



De la observación de esta gráfica y de acuerdo con la ecuación anterior se infieren varias cosas. Si Γ es mayor que cero esto implica que hay una disminución en la tensión, hay una mayor "emigración" de las moléculas desde el bulbo de la disolución hacia la superficie y por ende la difusión se verá favorecida. Esta tendencia se puede observar en las gráficas (3), (4) y (5) donde el disolvente es el agua y mediante la gráfica (21) se ve claramente que el metanol disuelve mayor cantidad de soluto que el agua, de todo esto se puede concluir que el comportamiento en la concentración superficial será similar y por lo tanto la capacidad tensoactiva del metanol en conjunto con la hidrofobicidad del anhídrido ftálico es la mejor opción para la incorporación del sólido a la disolución.

Valores de equilibrio:

La siguiente tabla de resistencia y conductividad contra composición representa los valores de equilibrio para las composiciones x % w , en condiciones de una sola fase líquida para el anhídrido maleico

El modelo que se planteó fue:

$$\frac{dR}{dx} = K \frac{x_s - x}{x}$$

que indica que la variación de la resistencia es proporcional al gradiente de concentración (x_s) e inversamente proporcional a la composición de bulo

La forma integral es:

$$R = K x_s [\ln x - 1] + A$$

donde A es una constante de integración. Aplicado a los datos experimentales se obtiene:

$$R = 43.60 - 6.40 [\ln x - 1]$$

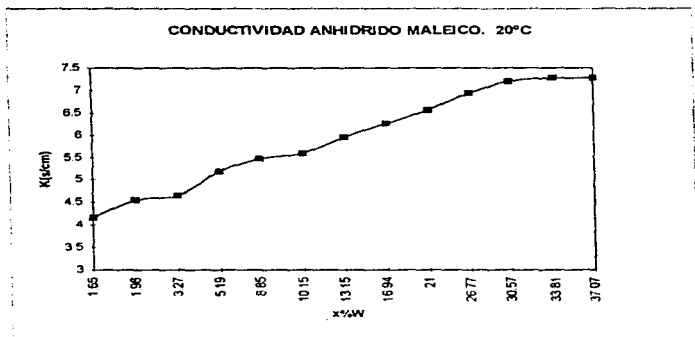
o

$$R = 50 - 6.40 \ln x$$

y $K = -0.1893$ según el valor de saturación de los mismos datos experimentales

Valores de conductividad contra composición para el anhídrido maleico a 20°C.

x%W	R (W)	K (s/cm)
1.65	48.0	4.17
1.98	44.0	4.55
3.27	43.0	4.65
5.19	38.5	5.19
8.85	36.5	5.48
10.15	35.8	5.59
13.15	33.6	5.95
16.94	32.0	6.25
21.00	30.5	6.56
26.77	28.8	6.94
30.57	27.8	7.19
33.81	27.5	7.27
37.07	27.5	7.27



Gráfica No.17. Conductividad-%W para el anhídrido maleico

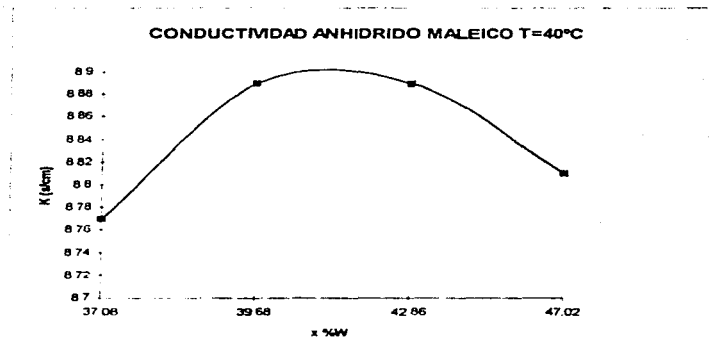
Anhidrido Maleico T = 20°C
Resistividad Vs Composicion

x (% w)	Ω exp (ohms)	Ω teo (ohms)
1.65	48.0	46.80
1.98	44.0	45.63
3.27	43.0	42.42
5.19	38.5	39.46
8.85	36.5	36.05
10.15	35.8	35.17
13.15	33.0	33.51
16.94	32.0	31.89
21.00	30.5	30.52
26.17	28.8	28.96
30.57	27.8	28.11
33.81	27.5	27.47

$$*\Omega = K Xs (\ln x-1) + A$$

Para el anhidrido maleico a 40 °C, en un volumen de agua de 60 ml.

x %av	t(min)	R (W)	K. 10 (s.cm)
37.08	13	22.8	8.77
39.68	0.5	22.5	8.80
42.86	0.5	22.5	8.80
47.02	2.5	22.7	8.81



Gráfica No. 18

Para crear la gráfica de conductividad-concentración a 60°C el anhídrido citracónico se inyecta esparcido en la fase vapor para ser proyectada hacia la disolución. Los tiempos de solubilidad fueron en promedio 20 segundos

Para concentraciones superiores al 9.45%w, la conductividad se mantiene constante y el sistema continuó en una sola fase líquida hasta la composición de 21%w aproximadamente. A esta composición se adiciona anhídrido maleico hasta la formación de dos fases (tabla de anhídrido citracónico y maleico, conductividad - composición). El exceso de maleico en dos fases (sólido-disolución), fue diluido con incrementos regulares de agua hasta lograr solubilidad total. Recuperado el estado de equilibrio a los 60°C, se

adicionó anhídrido ftálico hasta la aparición de dos fases (5 5273 g). El anhídrido ftálico provoca la nucleación y cristalización del anhídrido maleico

Anhídrido Citraconico

Resistividad/Conductividad/Composición.

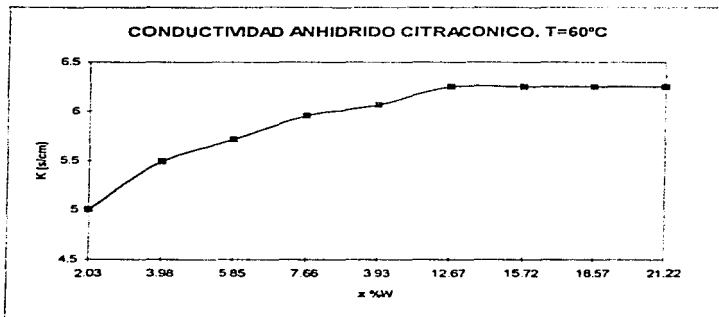
T=60°C V_{MORVA}=60ml t_{ca}=20"

v (cc)	V(CC)	m(g)	M(g)	%w	R(Ω)	K(s/cm)
1	1	1 2435	1 2435	2 03	40 0	5 60
1	2	1 2435	2 4870	3 98	36 4	5 49
1	3	1 2435	3 7305	5 85	35 0	5 71
1	4	1 2435	4 9740	7 66	33 6	5 95
1	5	1 2435	6 2175	9 39	33 0	6 06
2	7	2 4870	8 7045	12 67	32 0	6 25
2	9	2 4870	11 1915	15 72	32 0	6 25
2	11	2 4870	13 6785	18 57	32 0	6 25
2	13	2 4870	16 1655	21 22	32 0	6 25

donde m= masa de anhídrido citraconico

$$M= m_1 + m_{1.1}$$

%W= Porcentaje en peso



Gráfica No. 19

Anhídrido Citracónico y Maleico. Conductividad Vs. Composición

W1	W2	K 10 (s/cm.)
7.78	26.13	7.19
14.70	30.64	7.41
20.50	34.53	7.75
25.44	37.92	7.94
27.48	39.33	8.03
28.76	40.23	8.03
30.15	41.21	"
31.37	42.08	"
32.59	42.95	"
33.86	43.86	"
35.03	44.71	"
36.81	46.00	"
40.02	48.36	"
43.03	50.61	"
45.83	52.73	"
48.11	54.47	"
50.40	77.14	"
54.70	59.62	"

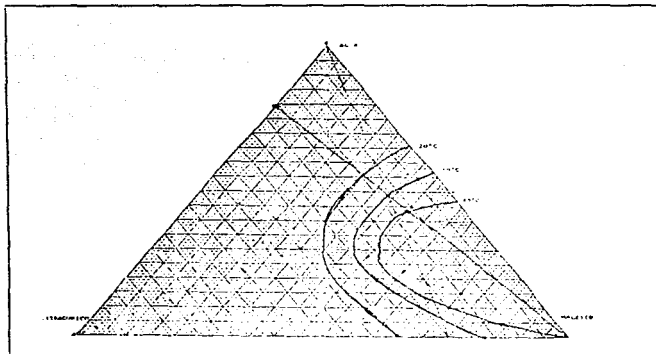


Diagrama para el sistema anhídrido málico, anhídrido itálico, anhídrido itraconíco y agua.

CAPÍTULO 3.
PROCESO DE CRISTALIZACIÓN.

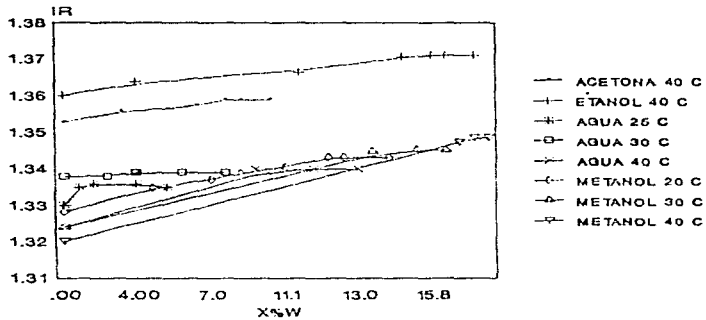
3.1) Disolvente.

Los anhídridos maleico, ftálico y citraconico son absorbidos en agua para separarlos de la corriente gaseosa, esto crea la necesidad de encontrar un disolvente, que en combinación con el agua, permita la separación del material no deseado y la recuperación de los anhídridos por algún medio adecuado. en este caso la cristalización. Los porcentajes aproximados de esta corriente son 15.6% anhídrido maleico, 2% anhídrido citraconico, 4.3% anhídrido ftálico y el resto lo constituye material de desecho (78 %) La cantidad de agua presente en el material se determino mediante una prueba Karl - Fischer y se encontró que contenia 2.13% de humedad

Los disolventes mas apropiados de acuerdo con la bibliografía (14), (17), (26), (27), para estos tres anhídridos son el alcohol etilico, el alcohol metilico, y la acetona. Para conocer la influencia de estos disolventes sobre la mezcla de anhídridos se agregaron cantidades conocidas de ésta mezcla al disolvente estudiado hasta su saturación (Gráfica 21).

En las siguientes tablas se muestran los valores obtenidos para los diferentes disolventes de acuerdo a su composición en % en peso y los valores del indice de refracción a diferentes temperaturas.

COMPOSICION -I.R.
MEZCLA DE ANHIDRIDOS



GRAFICA No.21

Analizando comparativamente los valores de saturacion a 40 °C :

Acetona $x = 8.0\%w$

Etanol $x = 15.8\%w$

Metanol $x = 18.0\%w$

Acetona	
T=40°C	
x (%w)	IR
0.00	1.3528
3.75	1.3558
5.20	1.3564
6.60	1.3574
8.00	1.3590
9.00	1.3590
10.50	1.3590

Etanol	
T=40°C	
x (%w)	IR
0.0	1.3600
4.0	1.3638
11.2	1.3664
14.2	1.3706
15.8	1.3710
16.5	1.3710
18.0	1.3710

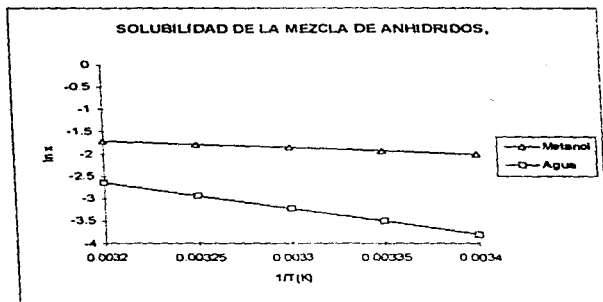
Agua					
T=25°C		T=30°C		T=40°C	
x (%aw)	IR	x (%aw)	IR	x (%aw)	IR
0.0	1.330	0.0		0.0	
2.0	1.3350	3.6	1.3380	10	1.3400
3.0	1.3358	4.0	1.3390	11.8	1.3410
4.0	1.3358	6.0	1.3390	13.0	1.3410
5.2	1.3358	8.0	1.3390		

Metanol					
T=20°C		T=30°C		T=40°C	
x (%aw)	IR	x (%aw)	IR	x (%aw)	IR
0.0	1.3281	0.0		0.0	
4.7	1.3348	13.7	1.3446	16.8	1.3471
7.0	1.3371	14.8	1.3451	18.0	1.3485
9.1	1.3388	16.2	1.3451	21.0	1.3485
11.1	1.3405				
12.2	1.3430				
12.8	1.3430				
14.0	1.3430				

Se escogió al metanol como disolvente para purificar esta mezcla de anhídridos por las siguientes razones:

- 1) De los disolventes estudiados, tiene el más alto valor de saturación.
- 2) No reacciona con ninguno de los anhídridos
- 3) Se evapora fácilmente
- 4) Disuelve a los anhídridos en caliente
- 5) Las impurezas quedan suspendidas en la disolución
- 6) Los efectos de incrustación se ven disminuidos considerablemente

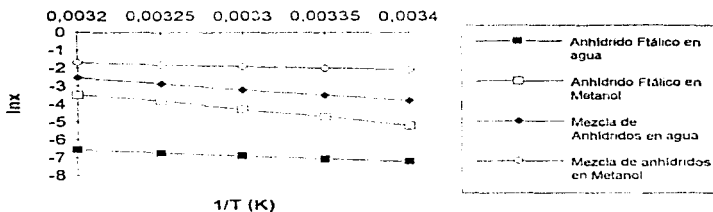
Al trazar las curvas de solubilidad para la mezcla de anhídridos (las cuales se muestran en la gráfica 22), se puede observar que la solubilidad se incrementa favorablemente al utilizar metanol como disolvente. En el caso de las pruebas realizadas con el agua siempre existieron dos fases, por lo que los cambios en el índice de refracción se deben principalmente a la incorporación del anhídrido maleico a la disolución y parte del material de desecho que es soluble en agua; hay que recordar que un factor importante es el carácter hidrofóbico del anhídrido. ftálico en la cinética de disolución.



Gráfica 22

Esto se ve reforzado al comparar los valores de la mezcla de anhídridos con los del anhídrido. ftálico puro para estos dos disolventes (gráfica 23) donde se puede apreciar el comportamiento totalmente hidrofóbico de este anhídrido. La disolución tanto del anhídrido ftálico puro como de la mezcla de anhídridos en metanol al 100% es mayor que los valores obtenidos para el agua.

**SOLUBILIDAD DE LA MEZCLA DE ANHIDRIDOS Y ANH.
FTALICO PURO. Gráfica No. 23**



Existe una gran influencia de la estructura que tiene el líquido sobre las propiedades como disolventes. Se sabe que la estructura de un líquido deriva de la del cristal, la licuefacción corresponde a la aparición de ciertas posibilidades de desorden que confieren la fluidez, mientras que la cohesión queda asegurada por las interacciones diversas entre las moléculas vecinas, puentes de hidrógeno, mientras que en el caso de disolventes "protonados" como es el caso de los alcoholes y el agua, la estructura del agua es de moléculas enlazadas tetraédricamente mediante enlaces de hidrógeno, en el caso de los alcoholes las asociaciones moleculares forman cadenas, así, la mezcla de un disolvente

fuertemente estructurado con otro, produce necesariamente modificaciones estructurales. Al añadir agua en un alcohol en proporciones crecientes, las moléculas de este último se incorporan primero a la red de moléculas de agua, cuyo grado de "organización" aumenta. Después una proporción mayor de alcohol provoca, al contrario, un efecto de "desorganización", que se hace patente para una proporción de alcohol tanto menor cuanto más diferente es su molécula de la molécula de agua. Esto es importante porque se manejarán en adelante mezclas agua-alcohol metílico-mezcla de anhídridos.

Además, debido a las características de la estructura del metanol, este tiende a comportarse como tensoactivo ya que tiene una parte hidrofóbica (CH_3 -) y otra hidrofílica (OH). Esto es importante, porque al disminuir la tensión superficial se pueden producir condiciones en las cuales los efectos de incrustación y adhesión sobre el material se pueden ver disminuidos.

De las observaciones realizadas en el capítulo anterior en cuanto a las elevaciones sistemáticas en tensión superficial para una composición dada y temperatura fija, pueden ser atribuidos a la pérdida de material por evaporación o a efectos de viscosidad superficial. Las fluctuaciones altamente atípicas que se observan con el incremento en concentración y/o temperatura, pueden ser causadas por la presencia de impurezas o por la existencia de reacción química en el proceso.

3.2).Índice de Refracción.

Cuando un rayo de luz pasa de un medio a otro de densidad diferente, su dirección cambia al atravesar la superficie que los separa, a esto se le llama índice de refracción Si el segundo medio es ópticamente más denso que el primero, el rayo resultará más perpendicular a la superficie divisora El ángulo entre el rayo del primer medio y la perpendicular de la superficie divisora se llama ángulo de incidencia (i), en tanto que el ángulo correspondiente en el segundo medio se le denomina ángulo de refracción (r) Por lo que el ángulo de refracción estará dado por

$$n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r}$$

El índice de refracción varía con la temperatura y la longitud de onda, y la refracción específica será

$$r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \rho$$

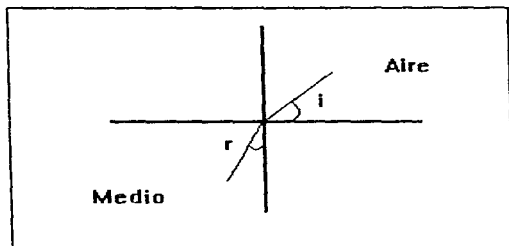
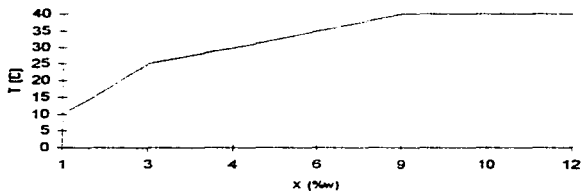


Figura No 2

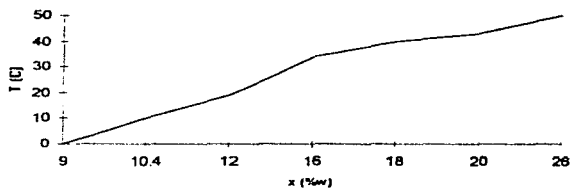
Debido a que el material contiene impurezas coloridas y las disoluciones que forma son oscuras, se utilizó un refractómetro Carl Zeiss 38188 para conocer el punto en que se llega a la saturación de la disolución. Esto sucede cuando después de haber agregado pequeñas cantidades del material en el disolvente el índice de refracción no cambia (Gráfica 21).

El comportamiento de esta mezcla de anhídridos con respecto a la temperatura se puede observar en las gráficas (24), (25), tomando como disolvente agua y metanol respectivamente, mientras que en las gráficas (26), (27), se muestra el comportamiento del anhídrido ftálico en los mismos disolventes, por último en la gráfica (28) se muestra el comportamiento del anhídrido maleico en agua

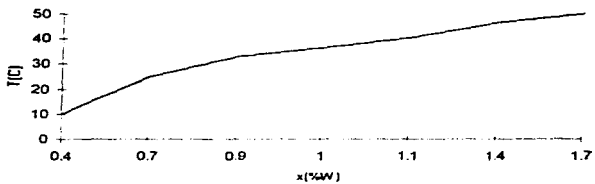
MEZCLA DE ANHIDRIDOS. DISOLVENTE: AGUA.
Gráfica 18.



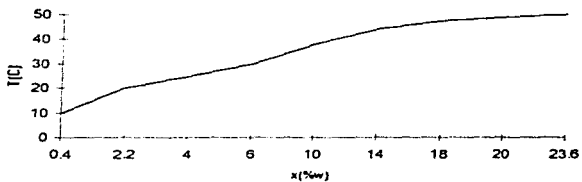
MEZCLA DE ANHIDRIDOS. DISOLVENTE: METANOL.
Gráfica 19.

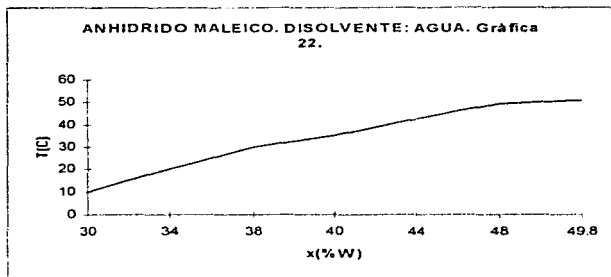


ANHIDRIDO FTALICO. DISOLVENTE: AGUA.
Gráfica 20.



ANHIDRIDO FTALICO. DISOLVENTE: METANOL.
Gráfica 21





Para mantener la temperatura constante en todas las mediciones efectuadas se utilizó un baño acoplado a un reactor de 165 mL. y éste a su vez se acopló al refractómetro (fig. 3)

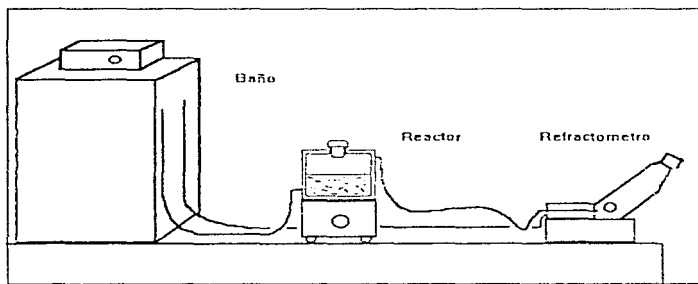


Figura 3

3.3) Floculación.

Cuando en una disolución a purificar existen impurezas pequeñas para obtener un proceso de eliminación eficiente por sedimentación basado sólo en la gravedad, es preciso llevar a cabo la unión de estas partículas en agregados de mayor tamaño para que sean más fácilmente decantables con el fin de obtener una separación satisfactoria por sedimentación.

Existen dos términos usados comúnmente que son coagulación y floculación. Según LaMer (1964), la coagulación se refiere a la desestabilización producida por compresión de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales, mientras que la floculación se refiere a la desestabilización por la adsorción de polímeros orgánicos y formación posterior de puentes partícula-polímero-partícula (30), aunque no considera el transporte. Estos procesos se usan para aumentar la velocidad con que se agregan los sistemas coloidales.

Para definir adecuadamente a un coloide es necesario considerar dos aspectos: su estructura y su tamaño. Estructura. En general un coloide es un sistema que consiste en una sustancia (fase dispersa -puede ser sólida, líquida o gas-) dividida y distribuida en una segunda (medio de dispersión o fase continua -sólida, líquida o gas-). Algunos ejemplos de coloides son el humo (partículas dispersas en el aire), la niebla (gotas de líquido dispersas en el aire) y los huesos (partículas de fosfato de calcio dispersos en una matriz sólida de colágeno).

Estos sistemas son clasificados dependiendo de la naturaleza de la fase dispersa y la continua como:

- Los *aerosoles* son sólidos o líquidos dispersos en un gas
- Las *emulsiones*, son líquidos dispersos en otros líquidos.
- Las *dispersiones coloidales* son sólidos dispersos en líquidos
- Los *geles* son macromoléculas en líquidos
- Los *coloides asociados* consisten de agregados moleculares que permiten que el sistema tenga simultáneamente características de una disolución molecular y de un sistema coloidal.

Tamaño. Las propiedades de los coloides se dan en sistemas en los cuales el tamaño de las partículas en la fase dispersa están entre 1-1000 nm aproximadamente

Para una desestabilización eficaz de la dispersión coloidal, la molécula del polímero que funciona como floculador (sparran) debe contener grupos químicos que puedan interactuar con los lugares de la superficie de la partícula coloidal, algunos de estos grupos se adsorben en la superficie de la partícula dejando el resto de la molécula prolongada hacia la disolución (reacción 1 en la figura 4). Si una segunda partícula con algunos lugares de adsorción vacantes se pone en contacto con estos segmentos prolongados puede ocurrir una fijación (reacción 2 en la fig 4) De este modo se forma un complejo partícula-floculador-partícula en la cual el floculador sirve de puente Si una segunda partícula no está disponible, con el tiempo, los segmentos prolongados pueden

adsorberse en otros lugares de la partícula original, de tal forma que el floculador ya no es capaz de servir como puente (reacción 3 en la figura 4) Las dosificaciones de floculador suficientemente grandes como para saturar las superficies coloidales producen un coloide reestabilizado, ya que no se dispone de lugares para la formación de puentes (reacción 4 en la figura 4)

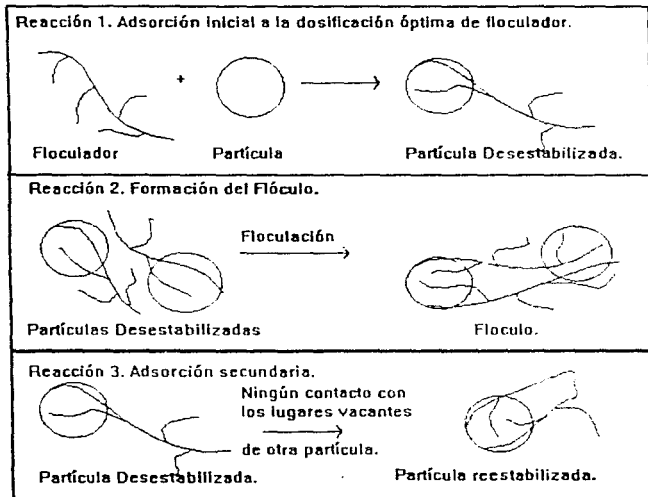


Figura No 4

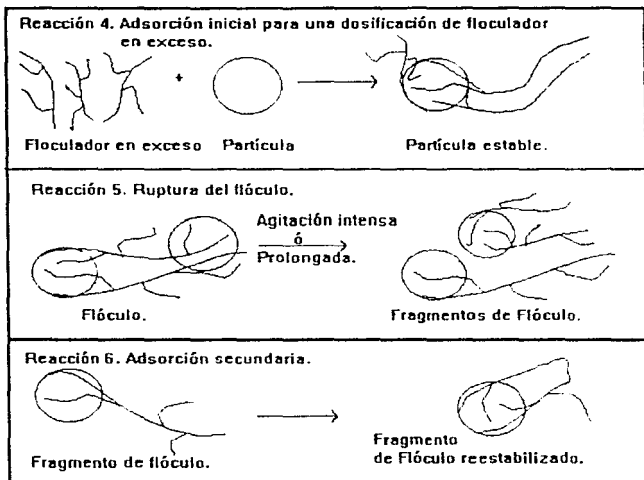
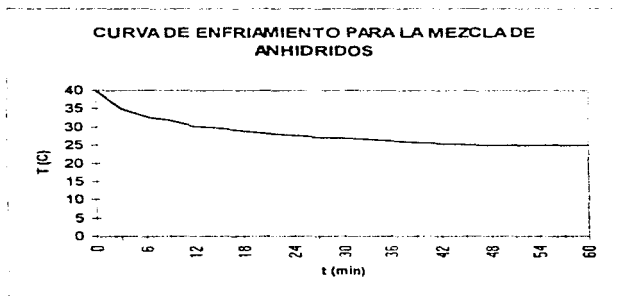


Figura No 4

3.4).Cristalización.

Si una disolución saturada es enfriada rápidamente, el compuesto puede precipitar en vez de cristalizar. Al precipitar puede contener impurezas atrapadas en la estructura cristalina, para evitar en lo posible este fenómeno se dejó enfriar la disolución hasta llegar a temperatura ambiente y se construyó la curva de enfriamiento para este material, (gráfica 29); donde se puede observar que se alcanza la temperatura ambiente al término de 1 hr. en este punto, se prepararon alícuotas de 20mL. para las diferentes pruebas que se realizaron



Gráfica No. 29

Se tomó la decisión de realizar una floculación antes de cristalizar la disolución debido a que los cristales obtenidos no presentaban realmente ningún avance en la purificación.

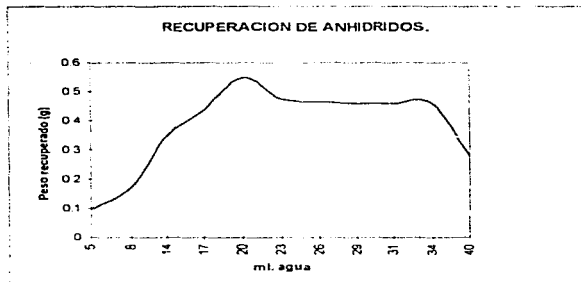
Por otra parte, la cantidad de agua que se incluye en la mezcla de anhídrido-metanol puede influir en la separación del material indeseable, para conocer esta influencia, se agregaron diferentes cantidades de agua a las alícuotas, manteniendo constante la cantidad de floculador utilizado y se filtró para separar la materia insoluble antes de cristalizar, una vez realizado lo anterior se llevó la disolución a 0°C.

Al inducir la cristalización es recomendable el uso de un matraz Erlenmeyer porque la boca estrecha de este matraz reduce la posibilidad de contaminación por polvo. La cristalización se puede inducir por medio del raspado de la superficie interior del matraz con una varilla de vidrio en forma vertical, esto provee a la disolución de pequeñas cantidades del material cristalizado a los lados del matraz, que funcionan como núcleos permitiendo que comience la cristalización. Si el matraz es introducido en un baño frío, la solubilidad del soluto se reduce y cristaliza. Por último, los cristales producidos se colectaron por medio de la filtración al vacío.

Los resultados de la recuperación del material con metanol e incluyendo la influencia de la cantidad de agua fueron las siguientes

Alicuota	ml Agua	Peso recuperado (g)
1	5	0.098
2	8	0.173
3	14	0.350
4	17	0.437
5	20	0.549
6	23	0.475
7	26	0.467
8	29	0.460
9	31	0.460
10	34	0.460
11	40	0.285

Al realizar la gráfica de la tabla anterior en la que se muestran como varían los gramos recuperados de la cristalización contra los mililitros agregados se puede observar un máximo en 20ml. de agua con 0.550g recuperados (gráfica 30). Después se puede observar que hay una disminución paulatina en la cantidad recuperada, lo que probablemente se deba a un efecto de disolución por el exceso de agua presente



Gráfica No. 30

A fin de formar cristales de una disolución dada, debe formarse una disolución sobresaturada. Esta sobresaturación puede producirse por enfriamiento, evaporación del disolvente o enriquecimiento artificial (agregándole una sustancia extraña que cause la cristalización del material). Una curva de solubilidad relativamente plana indica evaporación, mientras que una curva con pendiente grande indicará enfriamiento directo por cristalización.

Por medio de un diagrama de temperatura contra composición se puede conocer la curva de saturación de la disolución a diferentes temperaturas, esto es útil cuando se quiere inducir la cristalización y se tiene una disolución de composición y temperatura conocidas (x_1, T_1) (Figura 5) ya que al bajar la temperatura de la disolución, se pueden encontrar en la

zona de sobresaturación un intervalo de temperaturas en donde se favorece la cristalización del material (x_1 , T_2) (Figura 5)

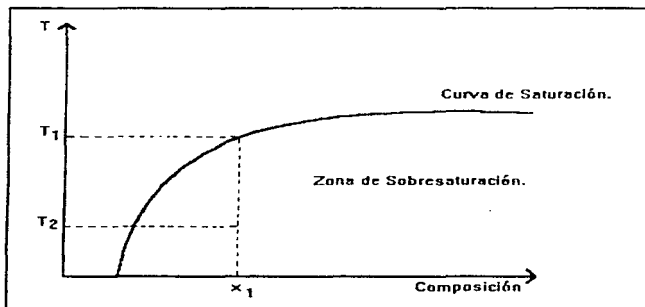


Figura No. 5

3.5) Valor Ácido.

Una vez recristalizados los anhídridos se determinó el número de ácido como medida de los ácidos libres, de acuerdo con la norma ASTM D-1980-67.

El valor ácido es el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos en un gramo de muestra

Reactivos.

Se utilizó alcohol etílico 95%

Disolución indicadora de fenolftaleína preparada con 1g de fenolftaleína en 100mL. de etanol.

Hidroxido de Potasio 0.5N en disolución alcohólica

Procedimiento.

Se pesan alrededor de 5g de muestra, se añaden 100mL. de alcohol etílico caliente y se agita para disolver completamente la muestra. Se añade 0.5mL de fenolftaleína como indicador y se titula hasta que el color rosa persista por más de 30s.

Cálculos.

El número de ácido se calcula como sigue:

$$\text{No. Ácido} = \frac{(VN * 56.1)}{S}$$

donde: V=Volúmen de KOH utilizado en mL.

N=Normalidad del KOH

S=Peso de la muestra en g.

Se deben hacer por lo menos tres determinaciones, y los resultados no deben diferir en más de 2 3 del valor del ácido

Durante el desarrollo experimental se utilizaron los reactivos propuestos en la norma con las siguientes características:

Se utilizó alcohol etílico 95%

Disolución indicadora de fenolftaleína preparada con 1g. de fenolftaleína en 100ml de etanol.

Hidróxido de potasio 0.70N en disolución alcohólica

Una vez elaboradas las titulaciones se encontraron valores de

Peso de la muestra (g)	Vol KOH (mL.)	Valor Ácido.
0.603	9.5	618.68
0.551	8.7	620.49
0.554	8.75	620.24

Para 1 g de los ácidos provenientes de la mezcla de anhídridos se necesitaron 0.624g de KOH para neutralizarlos, con estos datos es posible conocer el peso molecular promedio del recuperado

$$PM = \frac{56100}{V_{\text{ácido}}} \cdot F$$

donde :

PM= peso molecular promedio

F= Funcionalidad

Por lo tanto: $PM = 90.513 \cdot 6 = 543.075$

3.6) Cromatografía.

Todas las separaciones cromatográficas implican el transporte de los componentes de una muestra a través de dos fases, una de las cuales permanece estacionaria mientras la otra es móvil, de esta forma, los componentes de la mezcla se mueven a diferentes velocidades, distribuyéndose sobre las dos fases, así tienden a segregarse en diferentes zonas o bandas. La fase estacionaria puede ser un sólido con propiedades de adsorción, o un líquido en el caso de los métodos que originalmente fueron llamados cromatografía de partición. El líquido que forma la fase estacionaria está distribuido sobre un sólido inerte que sirve para dar una franca área de soporte. La fase móvil puede ser un líquido o un vapor. De esta forma tenemos cuatro posibilidades o sistemas de cromatografía:

I. Fase estacionaria sólida.

a) Con una fase móvil líquida "*Cromatografía sólido-líquido*". Este tipo de cromatografía ha sido utilizada ampliamente en análisis orgánicos y bioquímicos. En este inciso se puede agrupar la cromatografía en columna, en la cual se empaca una columna de vidrio con un adsorbente (generalmente sílica gel o alumina) y disolvente. La muestra se añade en lo alto de la columna, se agrega más disolvente para lavar y separar los componentes de la mezcla, de esta forma saldrán uno por uno al final de la columna.

El siguiente método que se puede incluir es la cromatografía en capa fina, que en vez de una columna utiliza una placa de vidrio cubierta por un lado con un adsorbente del mismo tipo que el método anterior; la muestra se coloca en uno de los extremos de la placa como

una gota usando un capilar y se coloca en forma vertical en un recipiente con un poco de disolvente, el disolvente sube por capilaridad llevando los componentes de la mezcla con él, como técnica analítica tiene ventajas sobre la anterior ya que es más simple, barata y requiere sólo una pequeña cantidad de muestra, este método es usado generalmente para determinar la pureza de una sustancia ó para determinar el número de componentes en una mezcla.

b) Con una fase móvil gaseosa "*Cromatografía sólido-gas*". Esta ha sido una técnica utilizada para purificar gases mas que como una técnica cromatográfica

II. Fase estacionaria líquida:

c) Con una fase móvil líquida "*Cromatografía líquido-líquido*". La fase estacionaria consiste en una capa fina de líquido soportada en un sólido inerte y poroso. La cromatografía en papel es considerada como cromatografía líquido-líquido debido a que el papel utilizado es casi celulosa pura que, bajo condiciones atmosféricas normales, adsorbe humedad del aire, aunque es posible utilizar otros disolventes. El método utilizado para "revelar" una muestra es muy semejante al utilizado en la cromatografía en capa fina, es sobre todo, una técnica muy barata y útil en la identificación de aminoácidos y de trazas de algunos compuestos.

d) Con una fase móvil gaseosa "*Cromatografía gas-líquido*". También es llamada *cromatografía de gases*, ó *cromatografía fase vapor*, esta es una técnica analítica usada

para la separación, identificación y determinación cuantitativa de compuestos volátiles ya sean gases o líquidos, los cuales pasan a través de una columna. La columna contiene un líquido de alto punto de ebullición que constituye la fase estacionaria que está soportada en un sólido inerte y constituye una gran superficie. El transporte de los constituyentes de la mezcla a través de la columna es afectado por un gas (fase móvil) que pasa a través de esa área, segmentándolos en bandas, este procedimiento cromatográfico está diseñado para detectar y caracterizar los componentes de la mezcla en determinados puntos, generalmente al final de la columna.

Todas las características antes mencionadas proporcionan un método de análisis muy apropiado para evaluar, en este caso, la eficiencia en la separación de las impurezas del material que nos ocupa.

DIAGRAMA BASICO EN LA CROMATOGRAFIA DE GASES

El gas transportador comprimido pasa a un controlador de flujo, que puede ser un medidor de flujo ó un control de presión que asegura la presión de entrada del gas a la columna con el propósito de mantener constante el flujo del mismo, de ahí, pasa al principio de la columna, hacia el inyector donde es introducida la muestra a ser analizada, el gas transportador eluye los componentes de la mezcla a través de la columna, al final de esta se encuentra el detector, el cual identifica los componentes separados de la mezcla como salen de la columna uno a uno, esto se realiza al mezclar el gas transportador con un flujo constante de hidrogeno quemándolos posteriormente en una pequeña flama junto a la cual está colocado un electrodo, en ausencia de un vapor orgánico, la corriente es

extremadamente pequeña pero cuando existe la presencia de un vapor de esta naturaleza causa un gran incremento en la conductividad. ésta es registrada en papel continuo. Así, cuando no hay ningún vapor se produce una línea recta, mientras que cuando emergen vapores de la columna producen deflexiones de la línea. La línea correspondiente al gas transportador puro se conoce como línea base y las deflexiones ocasionadas por los vapores presentes son conocidos como picos y la gráfica completa se llama cromatograma (Figuras 6 y 7). Si el cromatograma contiene más de un pico, la muestra contiene más de un componente, lo cual es utilizado para comprobar la pureza de una sustancia.

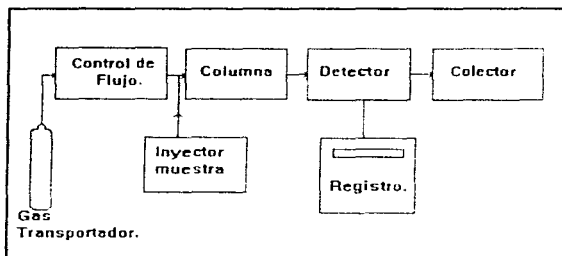


Figura 6 : Diagrama de bloques para una cromatografía gas-liquido.

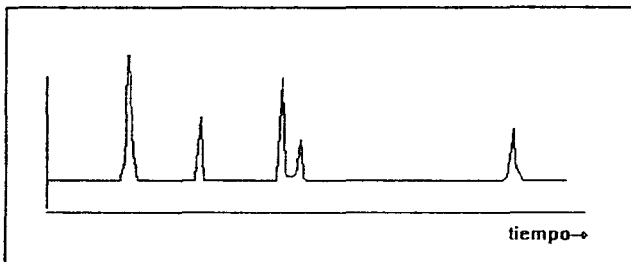


Figura 7 . Representación de un cromatograma

La cromatografía tiene ciertas ventajas como lo son el hecho de que no se pierden ó crean nuevos compuestos en la mezcla a ser analizada por reacciones químicas, como consecuencia, si una sustancia es separada por éste método, es cierto que estaba presente en la muestra original.

En el laboratorio, los principales usos de la cromatografía sin importar la clasificación son:

- 1 Como método analítico para identificar cualitativa ó cuantitativamente los constituyentes de una mezcla.
- 2 Como método de investigación para determinar ciertas características como el coeficiente de partición y las isothermas de adsorción.

3 Como procedimientos de preparación para separar componentes ó grupos de componentes en mezclas

LA COLUMNA.

Dimensiones. El diámetro interno de la columna generalmente está entre los 4 y 8mm, al incrementarse el diámetro por unidad de longitud la eficiencia disminuye. La longitud de las columnas puede ser de 1 a 20 metros, al incrementarse la longitud, el poder de separación mejora, aunque no proporcionalmente, debido a otras variables de operación (como gastos y presiones)

Materia Existen dos tipos de columnas, empacadas y capilares, las primeras son más fáciles de fabricar y más baratas, sin embargo, las columnas capilares tienen menor caída de presión. Cuando las columnas son cortas generalmente se hacen de vidrio, las más largas se fabrican en cobre, aluminio ó acero inoxidable.

Temperatura. Es una regla general que la separación mejora a una temperatura baja, considerando un rango de 100°C entre los puntos de ebullición de la mezcla y el tiempo de elución suele estar entre 10 y 30 minutos aproximadamente

Soporte Un sólido para que trabaje como un soporte adecuado deberá tener las siguientes características: Ofrecer una gran superficie, tener estabilidad térmica, ser químicamente inerte y sin propiedades de adsorción, la fase líquida deberá crear una capa uniforme y delgada. Los materiales más comunes son derivados diatomáceos ó sílices

FASE ESTACIONARIA

El líquido que forma parte de la fase estacionaria esta soportado en la columna por un sólido inerte. Este líquido no debe ser volátil a la temperatura de la columna, así el líquido escogido dependerá de la composición aproximada de la muestra, de hecho casi cualquier líquido con un alto punto de ebullición puede ser empleado como los aceites de silicon, ésteres de alto punto de ebullición, parafínicos y polímeros líquidos. Existen diferentes líquidos que pueden ser empleados en la columna en la fase estacionaria alrededor de los 150°C o hasta 300°C.

EL GAS TRANSPORTADOR

Este gas es el que se encarga de llevar los componentes de la mezcla a través de la columna, por lo tanto deberá ser inerte, la pureza es crítica debido a que aún trazas de impurezas causan marcas en el cromatograma y además razonablemente barato. Los gases más empleados para estos casos suelen ser el nitrógeno, argón, helio o dióxido de carbono.

TIEMPO DE RETENCION.

Es el tiempo que le toma a un compuesto en pasar a través de la columna desde que se inyectó hasta el detector. El tiempo de retención es función de la presión de vapor del compuesto, el flujo del gas, la temperatura, la composición, longitud y diámetro de la columna.

IDENTIFICACION DE LOS COMPONENTES

Todos los componentes de una mezcla tienen un tiempo o volumen de retención característico.

Existen dos métodos principales para la identificación de los componentes de una mezcla problema

(1) Si en una mezcla se tiene algún compuesto que se sospeche corresponda a un cierto pico en el cromatograma se agrega éste a la mezcla y se corre un nuevo cromatograma, si la suposición es correcta, el pico correspondiente se verá incrementado, de lo contrario aparecerá un nuevo pico, este método presenta la desventaja de que usualmente dos compuestos no son idénticos

(2) Primero se corre un cromatograma con una muestra de composición conocida e inmediatamente después se corre uno con la muestra desconocida. Las condiciones de operación deben ser exactamente las mismas en ambos casos

Como paso inicial en el procedimiento experimental se realizó un cromatograma utilizando una columna capilar carbowax PEG 600/ATM de 25m x 0.25mm x 0.2µm. La temperatura del inyector y detector fue de 280°C aumentando 10°C por minuto, se utilizó esta temperatura debido a que los ésteres correspondientes son más volátiles. Se obtuvieron como resultados un 17.98% de anhídrido maleico, 2.49% de anhídrido citracónico y 2.15% de anhídrido ftálico en peso.

Al realizar la cromatografía del material original, se encontró que además de los ácidos ftálico, maleico y citracónico se podían encontrar el ácido fumarico, restos de o-xileno y algo de ácido isoftálico y tereftálico. Cuando se obtuvieron los cristales procedentes de las diferentes alcuotas se cromatografiaron para observar más claramente el avance de la purificación del material original, de modo de organizar toda la información proveniente de los diferentes cromatogramas, se realizó un cuadro en el que se toman en cuenta los diferentes tiempos de retención para el material original, las muestras y los estándares empleados.

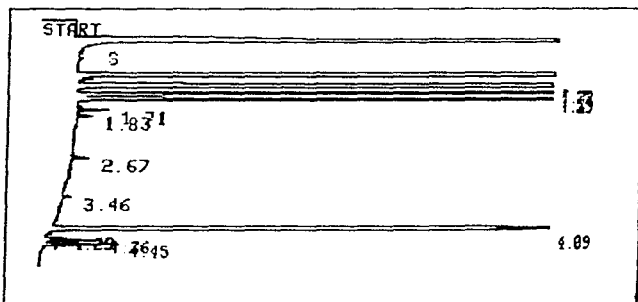
Retenc	Material original	Alicuota 1	Alicuota 2	Alicuota 3	Alicuota 4	Alicuota 5	Estándares	Observaciones
0.28								Disolv
0.56								
1.01								
1.11								
1.22								
1.39								Maleico
1.47								Citrac
1.71								
1.83								
2.67								
3.46								
4.09								Frúlico
4.29								
4.36								
4.45								
		18	20	26	31	40		ml Agua



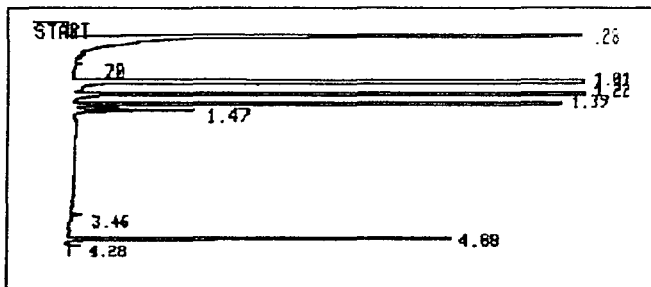
Material presente en el cromatograma

Del análisis del cuadro anterior, tomando las cantidades recuperadas (gráfica No.30) y de los cromatogramas, se puede deducir que la mejor opción de recuperación sucede con 26ml de agua agregados. Si bien hay una disminución en la cantidad total recuperada, en este punto se encuentra un máximo en la calidad y la concentración de los anhídridos recuperados.

A continuación se presentan los cromatogramas del material original y el cromatograma de la alicuota No 3 que presenta los mejores resultados



Cromatograma de la mezcla original de Anhídridos.



Cromatograma de la alicuota No. 3

CAPITULO 4

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

La mezcla original es un sólido café grisáceo, que de acuerdo con el análisis realizado cuenta con un contenido aproximado del 16% de anhídrido maleico, 2% de anhídrido citraconico, 4% de anhídrido ftálico en peso y un 2% de humedad. El resto lo constituyen compuestos no deseados.

La separación de la mezcla de anhídridos de los compuestos no deseados requirió la elección de un disolvente, se experimentó con agua, acetona, etanol y metanol, de todos éstos disolventes el metanol resultó ser el más adecuado como disolvente puro, con un valor de saturación del 18% en peso. Tiene la ventaja de poseer la estructura de un tensoactivo, esto le proporciona la habilidad de disminuir los efectos de incrustación y adhesión de los materiales.

Debido a que el material contiene impurezas coloridas y las soluciones que forma son oscuras, se utilizó un refractómetro para conocer el punto en que se llega a la saturación de la disolución. Esto sucede cuando después de haber agregado pequeñas cantidades del material en el disolvente el índice de refracción no cambia.

En la búsqueda de las mejores condiciones de composición-temperatura para el sistema, se observó que a temperatura ambiente hay tiempos muy largos de disolución (aproximadamente 70min), y la cantidad de material incorporado a la disolución es mínima, al aumentar la temperatura los tiempos de disolución disminuyen considerablemente hasta reducirse a 15min aproximadamente. La temperatura de operación se fijó en 40°C considerando que a esta temperatura hay una disolución óptima ya que con temperaturas mayores la pérdida de disolvente resulta significativa. También se

consideró que el anhídrido maleico sublima. Para mantener la temperatura constante durante la disolución y las mediciones efectuadas se utilizó un baño acoplado a un reactor y éste a su vez se acopló al refractómetro

Posteriormente se realizaron pruebas con la disolución saturada de anhídridos en metanol-agua en diferentes proporciones para disminuir las pérdidas de disolvente por evaporación y aumentar la eficiencia tanto en la calidad como en la cantidad del recuperado. Esta mezcla de disolventes resulta bastante favorable ya que promueve la humectación y como consecuencia existe una mayor incorporación de los componentes de la mezcla al medio acuoso.

La disolución obtenida contiene impurezas que no permiten realizar un proceso de eliminación eficiente basado en sedimentación, por lo que se tomó la decisión de realizar una floculación antes de cristalizar debido a que los cristales obtenidos mediante una recristalización simple no presentaban realmente ningún avance en la purificación. La utilización de la floculación como medio de separación de las impurezas se justifica debido a que éstas partículas se unen sin perder su identidad y después de un cierto tiempo los floculos se separan por gravedad y son fácilmente retirados por filtración, dejando una disolución bastante más clara.

Una vez conocida la cantidad de agua más apropiada para la separación, se mantuvo esta cantidad constante y se procedió a variar la cantidad de floculador para estimar el valor más apropiado. Para esto, se tomo en consideración que no hubiera adsorción de cristales, que la cantidad de materia atrapada fuera satisfactoria y la apreciación a simple vista en el color de los cristales recuperados.

El tiempo en la floculación, es otra variable importante a considerar, en este caso, el tiempo para la formación de floculos estables fue de 7hrs porque con tiempos menores, la disolución mantiene todavía materia indeseable dispersa, y si se utilizan tiempos mayores hay una adsorción de cristales sobre los floculos, por otro lado, en este tiempo se logra un crecimiento adecuado del floculo que facilita su eliminación por filtración.

Los mejores resultados se obtuvieron al utilizar una mezcla de la disolución saturada de anhídridos con una disolución metanol-agua en una relación 3:4 a esta relación se adicionó 1% de floculante sin diluir. La cinética de cristalización depende de la velocidad de enfriamiento, por esto, se recomienda una disminución más drástica en temperatura (quench) para obtener una cristalización más eficiente.

Para dar un seguimiento adecuado a la purificación de la mezcla de anhídridos por medios más finos que el índice de refracción, se decidió cromatografiar los cristales obtenidos de las diferentes pruebas realizadas para las diferentes combinaciones de soluciones anhídridos en metanol-agua.

Al realizar un cromatograma de este tipo de compuestos es probable que se encuentren presentes los ácidos correspondientes a los anhídridos y debido a que los ácidos libres de este tipo son polares e interactúan fuertemente consigo mismos y con la mayoría de los materiales de soporte, son responsables de producir demasiados picos los cuales se convierten finalmente en cromatogramas difíciles de decifrar, por lo tanto, se convirtieron a los ésteres correspondientes antes de cromatografiarlos. La técnica de esterificación para elaborar el cromatograma consistió en la alcoholisis de los anhídridos correspondientes con metanol en exceso, BF_3 y H_2SO_4 para acelerar la reacción.

Por último, cabe mencionar que actualmente hay un consumo importante de estos anhídridos principalmente en la fabricación de resinas, por lo que la recuperación de los anhídridos vía cristalización reduce la generación de contaminantes y puede crear ventajas económicas. La calidad obtenida en los cristales puede emplearse en la producción de resinas.

BIBLIOGRAFIA.

1. Adamson W. Arthur

Physical Chemistry of surfaces

Interscience Publishers

USA 1982

2. Anuario Estadístico de la Industria Química.

Asociación Nacional de la Industria Química A. C.

México D F 1995

3. Charlot G. & Tremillon B

Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus.

Gauthier Villars Editeur

Paris 1963

4. Fessenden

Techniques and experiments for organic chemistry

5. Holmes Gwendolyn

Enviromental Engeneering

6. Hydrocarbon Processing 58,194 (11, 1979)

7. Hydrocarbon Processing Vol 56, 208, 209 (11, 1979)

8. Hydrocarbon Processing Marzo 1991, pag 164

9. Hydrocarbon Processing Noviembre 1980 pag 149

10 Jorgensen, S.E.

Principles of environmental Science & Tecnology

Elsevier

USA 1989

11 Journal of Chemical Education Vol 39, No 4 Abril 1962 pag 187

12 Kirk-Othmer

Encyclopedia of Chemical Tecnology

3rd. Ed. Uthea

USA 1982.

13. Keuleman's A.I.M.

Gas Chromatography

Reinhold Publishing Corp.

USA 1964

**14 Lange's
Handbook of Chemistry**

**15 Littlewood A B
Gas Chromatography
Academic Press
USA 1970**

**16 Manahan E. John
Encyclopedia of Environmental Chemistry
Lewis Publishers
USA 1993**

**17 McNair H M.
Basic Gas Chromatography
Ed Varian
USA 1969**

**18 McKetta John
Encyclopedia of Chemical Processing and Design
USA 1984**

19 Merck Index

An Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals

19 ed 1989

20 Myers Drew

Surfaces, Interfaces and Colloids

VCH Publishers Inc

USA 1991

21 Norma ASTM-D-1331-56

22 Norma ASTM-D-1980-67

23 Pavia, Donald L

Introduction to Organic Laboratory Techniques

Saunders College Publishing

USA 1988

24 Peesok R C

Modern Methods of Chemical Analysis

John Wiley & Sons

USA 1969

25 Ross R. D

La Industria y la contaminación del aire

Ed Diana

México 1974

26 Thimmermans J

Physics-Chemical constants of pure organic compounds

Vol 1

Interscience Publishers

27 Thorpe

Enciclopedia de Química Industrial

28 Ullman's

Encyclopedia of Industrial Chemistry VolA7

USA 1988

29 Vázquez Alba B

Impacto Ambiental

UNAM

México D.F. 1993

30 Webber Walter J Jr

Control de la calidad del agua Procesos Fisicoquimicos

Ed. Reverte S A

España 1979