

120668995

29-XII-78
109

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE Q. INDUSTRIAL

7/1156

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO EN
COLUMNA DE RELLENO :
INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE
COPOLIMEROS BLOCK SOBRE LA
TRANSFERENCIA DE MATERIA

Memoria presentada por el
Licenciado JOSE M^a MORAGA BORRELL
para aspirar al Grado de Doctor
en Ciencias.

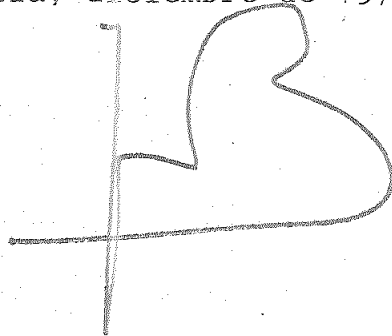
Sevilla, diciembre de 1978

Fdo: J. M^a Moraga Borrell

JUAN PEREDA MARIN, Catedrático,
Director del Departamento de Q.
Industrial de la Facultad de
Ciencias de la Universidad de
Sevilla :

DECLARO que esta Tesis
ha sido realizada bajo mi Direc-
ción y cumple todos los requisi-
tos legales exigidos.

Sevilla, diciembre de 1978

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of a vertical line on the left and a large, rounded, looped shape on the right.

A G R A D E C I M I E N T O

Quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a :

D. Juan Pereda Marín, Catedrático de Q. Industrial de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, por su Dirección y constante ayuda en la realización del presente trabajo.

D. Juan M. Martínez Moreno, Catedrático de Q. Técnica de la Facultad de Ciencias de Sevilla y D. Vicente Flores Luque, Catedrático de Q. Técnica de la Facultad de Ciencias de Cádiz, por su desinteresada ayuda.

D. Francisco Carranza Mora, Profesor Ayudante del Departamento de Q. Industrial de la Facultad de Ciencias de Sevilla, por su importante colaboración en la realización práctica del trabajo.

Todos los miembros de los Departamentos de Q. Técnica y Q. Industrial de la Facultad de Ciencias de Sevilla, por su colaboración en la realización del trabajo y sobre todo por su inestimable apoyo en todo momento.

D. Carlos Gómez Herrera, del Instituto de la Grasa y sus Derivados, por sus valiosos consejos.

D. Aurelio Verde Carmona, de "BASF Española S.A.", por las muestras de tensioactivos facilitadas.

INDICE

| | <u>pág.</u> |
|---|-------------|
| 0.- INTRODUCCION | 1 |
| 1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS | |
| 1.1.- EL SISTEMA ACETONA-BENCENO-AGUA | |
| 1.1.1.- Equilibrio | 4 |
| 1.1.2.- Propiedades físicas | 4 |
| 1.2.- TENSIOACTIVOS TIPO COPOLIMEROS "BLOCK" | |
| 1.2.1.- Definición y clasificación | 5 |
| 1.2.2.- Copolímeros "block" de óxido de etileno-óxido de propileno | |
| 1.2.2.1.- Definición y obten- ción | 7 |
| 1.2.2.2.- Propiedades | 9 |
| 1.3.- INUNDACION | 25 |
| 1.4.- TRANSFERENCIA DE MATERIA | |
| 1.4.1.- Estudio general | 36 |
| 1.4.2.- Fenómenos interfaciales..... | 57 |
| 1.4.3.- Influencia de los tensioactivos | 68 |
| 2.- PARTE EXPERIMENTAL | |
| 2.1.- APARATOS Y TECNICAS | |
| 2.1.1.- Características de los productos utilizados | 82 |
| 2.1.2.- Métodos analíticos | |
| 2.1.2.1.- Análisis de mezclas con acetona, benceno y agua. | 85 |

| | |
|--|-----|
| 2.1.2.2.- Análisis de soluciones con tensioactivos. | 86 |
| 2.1.3.- Determinación de los datos de equilibrio. | |
| 2.1.3.1.- Isoterma de saturación | 88 |
| 2.1.3.2.- Rectas de reparto | 90 |
| 2.1.4.- Determinación de las propiedades físicas del medio | |
| 2.1.4.1.- Preparación de las muestras | 91 |
| 2.1.4.2.- Medida de las propiedades físicas de las fases | 92 |
| 2.1.5.- Extracción líquido-líquido. | |
| 2.1.5.1.- Sistema empleado | 94 |
| 2.1.5.2.- Descripción de la instalación | 95 |
| 2.1.5.3.- Procedimiento experimental para las pruebas de inundación | 100 |
| 2.1.5.4.- Procedimiento experimental para el estudio de transferencia de materia | 101 |
| 2.1.5.5.- Limpieza del equipo .. | 103 |

2.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

| | |
|---|-----|
| 2.2.1.- Métodos analíticos | |
| 2.2.1.1.- Refractometría | 104 |
| 2.2.1.2.- Espectrofotometría .. | 111 |
| 2.2.2.- Datos de equilibrio | 126 |
| 2.2.3.- Propiedades físicas del medio . | 130 |
| 2.2.4.- Inundación | 151 |
| 2.2.5.- Transferencia de materia | 161 |
| 3.- TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES. | |
| 3.1.- Cálculos sobre inundación | 172 |
| 3.2.- Cálculos sobre transferencia de materia | 174 |
| 3.3.- Resultados de los cálculos | |
| 3.3.1.- Inundación | 176 |
| 3.3.2.- Transferencia de materia | 185 |
| 4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS | |
| 4.1.- Métodos analíticos | |
| 4.1.1.- Refractometría | 201 |
| 4.1.2.- Espectrofotometría | 201 |
| 4.2.- Datos de equilibrio | 202 |
| 4.3.- Propiedades físicas del medio | 203 |
| 4.4.- Inundación | 204 |
| 4.5.- Transferencia de materia | |
| 4.5.1.- Sistema de componentes puros .. | 206 |
| 4.5.2.- Sistemas con tensioactivos | 210 |

| | <u>pág.</u> |
|--------------------------------|-------------|
| 5.- CONCLUSIONES | 237 |
| 6.- CITAS BIBLIOGRAFICAS | 239 |
| 7.- NOMENCLATURA | 254 |

0.- INTRODUCCION

0.1.- Justificación del trabajo.

Dentro de la variada gama de extractores líquido-líquido existentes son de reconocida importancia industrial las columnas de relleno. Para su diseño es fundamental, entre otros factores, el conocimiento de las condiciones de inundación y de las características de la transferencia de materia.

Aunque se han realizado numerosos trabajos sobre inundación en columnas de relleno, la mayoría de los datos se han obtenido sin transferencia de soluto y sin embargo, es fundamental su existencia y la dirección de la misma sobre el comportamiento de los sistemas líquidos cosa que prácticamente no ha sido considerada.

Por otra parte, entre los factores que influyen sobre la transferencia de materia se encuentran las sustancias tensioactivas, que en concentraciones pequeñas reducen la velocidad de transferencia en proporción considerable. Como las propiedades tensioactivas (reducción de tensión interfacial, principalmente) las poseen la mayoría de las sustancias orgánicas con grupos polares, se puede comprender la importancia de este efecto sobre la transferencia de materia en procesos basados en la difusión, como es el caso de la extracción líquido-líquido. Los procesos industriales, en general, utilizan disolventes técnicos que aportan un contenido mayor o menor de impurezas, con propiedades tensioactivas en la mayoría de los casos.

Por todo ello, se ha considerado de gran interés el estudio de la influencia de los tensioactivos sobre las condiciones de inundación y la transferencia de materia en extracción líquido-líquido en columnas de relleno.

Para dicho estudio se eligió el sistema acetona-benceno-agua, por presentar las siguientes ventajas:

1º) La curva de solubilidad presenta un máximo elevado, lo que permite buenas separaciones.

2º) No forma fases isopícnicas, por lo que la columna puede operar por gravedad; además, la diferencia de densidades no es muy acusada aumentando el tiempo de residencia.

3º) Es muy poco sensible a los cambios de temperatura.

En cuanto a los tensioactivos se consideró interesante el empleo de los copolímeros "block" porque disminuyen la tensión interfacial y saturan la interfase a concentraciones mucho más pequeñas que los no iónicos clásicos, permitiendo así un mejor estudio de los efectos que la reducción de la tensión interfacial y la fracción de interfase ocupada por ellos tienen sobre la transferencia de materia.

0.2.- Plan de trabajo.-

El plan de trabajo seguido fue el siguiente:

1. Completar y actualizar el estudio bibliográfico.
2. Poner a punto los métodos analíticos.
3. Determinar la influencia de los tensioactivos sobre el equilibrio del sistema acetona-benceno-agua.
4. Determinar la influencia de los tensioactivos sobre las propiedades físicas del citado sistema.
- 5.- Montar una instalación adecuada para el estudio de la extracción en columna de relleno.

6. Determinar experimentalmente las condiciones de inundación sin y con tensioactivos.

7. Estudiar experimentalmente la transferencia de materia en ausencia y en presencia de tensioactivos, con el fin de explicar el mecanismo mediante el que éstos influyen sobre aquélla.

Los resultados encontrados permiten afirmar que, en las condiciones del presente trabajo, la transferencia de materia y la presencia de tensioactivos no influyen significativamente sobre las velocidades de inundación respecto al caso de ausencia de transferencia.

Además se ha encontrado que aunque los tensioactivos aumentan algo el área interfacial, su principal efecto consiste en la reducción del coeficiente global de transferencia, introduciendo una resistencia adicional a la misma que es de carácter hidrodinámico.

A las concentraciones a que se ha trabajado el efecto de barrera interfacial ejercido por los tensioactivos es insignificante.

1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

1.1.- EL SISTEMA ACETONA-BENCENO-AGUA.-

1.1.1.- Equilibrio.-

Los datos de equilibrio correspondientes al sistema ternario Acetona-Benceno-Agua, aparecen en la bibliografía con cierta frecuencia (1, 2, 3, 4). No obstante, la información sobre el posible efecto de los tensioactivos en las condiciones de equilibrio de sistemas líquido-líquido es escasa e incluso contradictoria.

Mientras que algunos autores (5), afirman que la presencia de tensioactivos no modifica la distribución en el equilibrio de un soluto entre dos disolventes inmiscibles, otros (6) observan que la presencia de tales sustancias sí afecta a la citada distribución.

En general, la mayoría de los autores aplican a los sistemas con tensioactivos los mismos valores de equilibrio de los sistemas puros, sin hacer ninguna comprobación previa.

1.1.2.- Propiedades físicas.-

En la revisión bibliográfica efectuada, no se han encontrado datos de densidad, viscosidad y tensión interfacial para el sistema que nos ocupa en las condiciones operatorias del presente trabajo.

1.2.- TENSIOACTIVOS TIPO COPOLIMEROS "BLOCK".-

1.2.1.- Definición y clasificación.-

Definición.-

Los copolímeros "block" son macromoléculas compuestas de cadenas, químicamente diferentes, conectadas por sus extremos.

La secuencia de disposición de estas cadenas puede variar desde estructuras tipo A-B, pasando por copolímeros block tipo A-B-A, hasta sistemas multiblock tipo $(-A-B-)_n$ siendo A y B cadenas de distinta naturaleza (7).

Copolímeros A-B-A.-

Según la naturaleza de las cadenas A y B pueden agruparse en tres grandes categorías: copolímeros block de hidrocarburos, en que las tres cadenas son hidrocarburos; copolímeros block poliacrílicos y de polivinilpiridina con una o más cadenas acrílicas y de vinilpiridina y copolímeros block con heteroátomos con una o más cadenas que tienen al menos un átomo distinto del C en el extremo de la unidad que se repite. Estos heteroátomos incluyen O, S, N y Si que se encuentran en forma de éter, éster, sulfuro, amida, uretano y siloxano (7).

Copolímeros A-B-A con heteroátomos.*

Tipo éter-éter.-

Los copolímeros block de esta categoría contienen

tres cadenas todas las cuales son poliéteres. Las cadenas se derivan de monómeros de epóxido, aldehído, tetrahidrofurano u oxietano.

Los más importantes de este grupo son los de óxido de olefina-óxido de olefina (7).

Tipo éter-vinilo.-

Los de este grupo contienen bien un segmento de poliéter entre dos segmentos de polivinilo o bien un segmento de polivinilo entre dos segmentos de poliéter. Los segmentos de poliéter son preparados a partir de monómeros de epóxido, aldehído, tetrahidrofurano y cetonas fluoradas. Los segmentos de polivinilo se derivan de estireno, α -metilestireno, metilmetacrilato, acrilonitrilo, vinilpiridina, butadieno e isopreno.

Los más importantes de este tipo son: de óxidos de olefina, aldehídos, óxido de tetrametileno y éteres perfluorados (7).

Tipo ésteres.-

Contienen uno o dos segmentos de un poliéster o uno o dos segmentos de poliéter o polivinilo (7).

Tipo sulfuros.-

Los de esta categoría contienen al menos un segmento de poli (sulfuro de alquileo) derivado de un monómero de episulfuro o de un monómero de tiocarbonilo. En algunas de las composiciones, ambos bloques A y B son poli (sulfuros de alquileo). Otros contienen segmentos de poli (sulfuro de alquileo) y segmentos de

polivinilo tales como los derivados de monómeros de estireno, α -metilestireno, vinilpiridina, dieno, metilmetacrilato o acrilonitrilo.

Los más importantes son: sulfuro de olefina-sulfuro de olefina, sulfuro de olefina-estireno, sulfuro de olefina-vinilo, sulfuros perfluorados (7).

Tipo amidas.-

Contienen al menos un segmento de poliamida. Los otros segmentos pueden ser poliamida, poliéter, poliéster, poliuretano y polivinilo (7).

Tipo siloxanos.-

Contienen uno o más segmentos de poli (dialquilsiloxano), siendo los grupos alquilo, metilo o fenilo.

Esta categoría incluye los grupos: siloxano-siloxano, siloxano-vinilo y siloxano-amida (7).

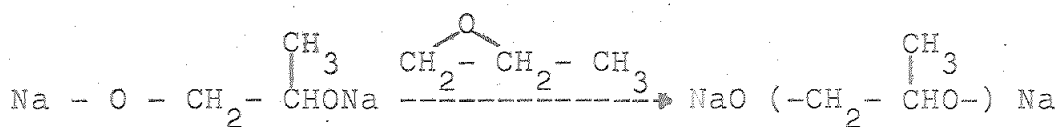
1.2.2.- Copolímeros "block" de óxido de etileno (OE)- -óxido de propileno (OP).-

1.2.2.1.- Definición y obtención.-

Pertenecen a la categoría de copolímeros block A-B-A de heteroátomos tipo óxido de olefina-óxido de olefina.

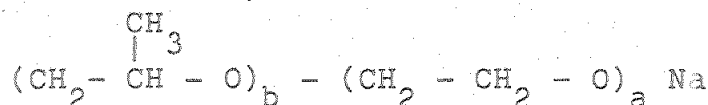
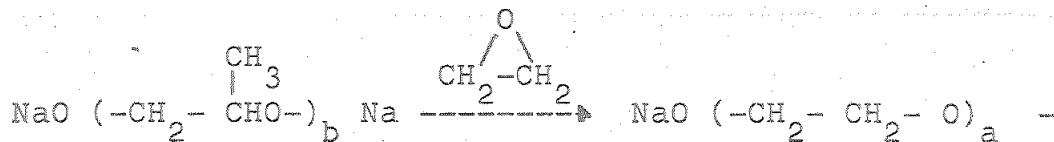
Dado que los tensioactivos a utilizar en el presente estudio pertenecen a este tipo, se tratará, someramente de su obtención.

Se obtienen por condensación de óxido de etileno y de propileno, moléculas ciertamente muy reactivas, que se abren, en ciertas ocasiones gracias a un catalizador, para fijarse fácilmente sobre otras moléculas reactivas que les sirven de soporte. Estas moléculas suelen ser iniciadores difuncionales para propagar la reacción en dos direcciones simultáneamente. Por ejemplo, la polimerización del óxido de propileno puede iniciarse a partir de la sal disódica del propilenglicol a 120°C:

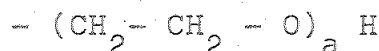
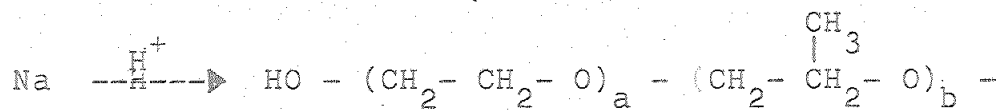
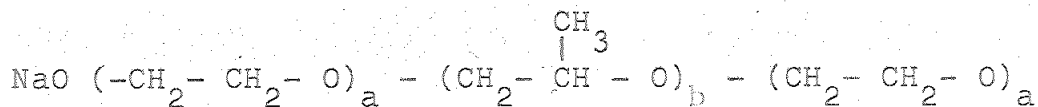


El proceso puede controlarse de modo que el poli (óxido propileno) (POP) resultante puede tener cualquier longitud deseada con un peso molecular comprendido entre 800 y varios miles.

A continuación se añade el óxido de etileno que se polimeriza a ambos lados del poli (oxipropileno), pudiéndose controlar asimismo la longitud de la cadena de poli (oxietileno) (POE):



Una neutralización posterior da el producto A-B-A terminado en dos grupos hidroxilo:



De esta manera el contenido en óxido de etileno de los productos resultantes varía entre el 10 y 80% y sus pesos moleculares entre 1000 y 16000 (7,8).

1.2.2.2.- Propiedades.

Mientras el OE y sus condensados son hidrófilos el OP y sus condensados de peso molecular \gg 800 son lipófilos. El antagonismo de estos dos caracteres es una de las causas de la riqueza de propiedades que se encuentran en los condensados que contienen ambos óxidos simultáneamente.

Dichas propiedades varían ampliamente de unos a otros, en incrementos sistemáticos y controlados, prácticamente en función de sólo dos parámetros: la longitud de la cadena de POE y la longitud de la cadena de POP.

Propiedades químicas.-

Son estables a la mayoría de los ácidos, álcalis e iones metálicos. No obstante, se degradan cuando se almacenan en contacto con agentes oxidantes (7).

Pueden modificarse químicamente mediante las reacciones típicas de los alcoholes (7).

Forman complejos con los compuestos fenólicos (17).

Estado físico.-

Varía desde líquidos móviles a sólidos duros en función de la cantidad de POE para una misma porción hidrófoba. Cuando el contenido está entre 30 y 50% de POE, los de bajo peso molecular son líquidos y los de más alto peso molecular (> 3000) son pastas. Cuando el contenido en POE $> 70\%$ son sólidos.

Solubilidad.-

La solubilidad en agua de estos compuestos aumenta con el contenido en POE para una misma porción hidrófoba, variando desde casi insolubles en los de menor contenido en POE hasta muy solubles en los de mayor porcentaje de POE.

De la misma forma la solubilidad en agua aumenta al disminuir el peso molecular del POP hidrófobo, para un mismo contenido en POE.

Son más solubles en agua fría que en agua caliente, debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre el H_2O y los átomos de oxígeno de los tensioactivos. Al aumentar la temperatura, la solubilidad disminuye.

Son más solubles en soluciones de pH ácido que en agua debido a la formación de iones oxonio.

Los copolímeros de alto contenido en POE forman más fácilmente soluciones homogéneas en presencia de electrolitos que los de bajo contenido en POE.

Cuando se preparan soluciones acuosas de estos compuestos, deben añadirse ellos sobre el agua y no al revés, para eliminar la posibilidad de que se formen geles.

En general, estos condensados de OE/OP son solubles en disolventes aromáticos, como benceno, tolueno y xileno; en disolventes clorados como Cl_4C , dicloroetileno, tricloroetileno y percloroetileno; en acetona, metiletilcetona y ciclohexanona y en alcohol etílico e isopropílico.

Aunque son solubles en tetrahidrofurano, propileno, hexilenglicol, butoxietoxipropanol, butil-Cellosolve y butil-Carbitol, son generalmente insolubles en etilenglicol, glicerina, keroseno y aceites minerales.

Como es de esperar, la solubilidad en estos disolventes varía con la estructura, dependiendo de su contenido en POE.

Los que son insolubles en disolventes orgánicos pueden a menudo ser solubilizados mediante el uso de otro disolvente (7,8).

Gelificación.

Algunos de estos copolímeros forman geles, en frío o en caliente, en soluciones acuosas concentradas (>20%),

como resultado de la formación de hidratos y enlaces de hidrógeno en los segmentos de POP (7).

Tensioactividad.-

Debido al doble carácter hidrófilo-lipófilo conferido por sus porciones de POE y POP, respectivamente, estos productos tienen carácter de tensioactivos, es decir, se adsorben preferentemente en las superficies o interfases de las soluciones en que están presentes y rebajan la tensión superficial o interfacial de dichas soluciones.

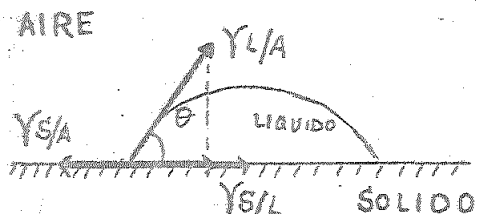
En soluciones acuosas de concentración entre 0'001 y 0'1% a 25°C, presentan valores de tensión superficial entre 33 y 59 mN . m⁻¹ y valores de tensión interfacial (frente a Nujol) entre 3 y 30 mN . m⁻¹, medidos con un tensiómetro du Nouy.

El más alto grado de actividad superficial se observa en los copolímeros con segmentos relativamente largos de POP y segmentos cortos de POE (7,8).

Mojado.-

Es el desplazamiento, por un fluido, de otro que recubre una superficie.

Cuando una gota de un líquido se coloca sobre una superficie sólida puede extenderse completamente sobre ella, o más probablemente, puede permanecer como tal gota teniendo un determinado ángulo de contacto con la superficie sólida, φ en la fig. El sólido es completamente mojado por el líquido si $\varphi = 0^\circ$.



El líquido no moja en absoluto al sólido si $\phi = 180^\circ$; y lo moja parcialmente si $0 < \phi < 180^\circ$.

Suponiendo que las diversas fuerzas superficiales puedan representarse por las tensiones superficiales (interfaciales) que actúan en la dirección de las superficies, entonces en el equilibrio debe cumplirse:

$$\gamma_{S/A} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/A} \cos \phi$$

Un buen agente humectante será pues aquel que disminuya $\gamma_{S/L}$ y $\gamma_{L/A}$ con lo que $\cos \phi$ deberá aumentar y ϕ tenderá a 0, mojado perfecto (9).

Los condensados de OE/OP varían en su capacidad para funcionar como agentes humectantes siendo ésta máxima para aquellos de larga cadena de POP y bajo contenido en POE. Estas moléculas poco hidrófilas tienen en consecuencia fuerte tendencia a emigrar y concentrarse en la superficie de las soluciones y en las interfases sólido-líquido, rebajando la tensión superficial de la solución y la tensión interfacial sólido-líquido (8,10).

Detergencia.-

La detergencia es la teoría y la práctica de la eliminación de la suciedad de las superficies sólidas por medios químicos superficiales.

Un detergente satisfactorio debe poseer las siguientes propiedades:

1.- Buenas características de mojado con el fin de que pueda ponerse en contacto íntimo con la superficie a limpiar.

2.- Capacidad para eliminar o ayudar a eliminar la suciedad de la superficie del sólido y llevarla a la masa del líquido.

3.- Capacidad para solubilizar o dispersar la suciedad eliminada y evitar que se redeposite sobre la superficie limpia (9).

Los condensados de OE/OP varían ampliamente en sus características como detergentes. El máximo de poder de detergente corresponde a los de cadena de POP de tamaño medio (p.m = 1.750 - 2.000) y contenido en POE 40-50%.

Emulsificación.-

Una emulsión es un sistema disperso en el que las fases que lo forman son líquidos parcial o totalmente inmiscibles. Los glóbulos de la fase dispersa tienen generalmente un diámetro comprendido entre 0'1 y 1 mm.

En casi todas las emulsiones, una de las fases es acuosa y la otra es (en el más amplio sentido de la palabra) oleosa. Si la oleosa es la fase dispersa, la emulsión se llama de aceite en agua (O/W); si el medio acuoso es la fase dispersa, la emulsión se denomina de agua en aceite (W/O).

Probablemente la propiedad física más importante de

una emulsión es su estabilidad. El término estabilidad de una emulsión puede usarse con referencia a tres fenómenos esencialmente diferentes: cremado (o sedimentado), floculación y rotura de la emulsión debida a la coalescencia de las gotas.

El cremado es el resultado de una diferencia de densidad entre las dos fases y no va acompañado necesariamente por la floculación, aunque ésta facilita el proceso.

La colisión entre las gotas puede producir floculación, que a su vez puede llevar a la coalescencia en glóbulos mayores. Eventualmente, la fase dispersa puede convertirse en una fase continua, separada del medio disperso por una interfase simple.

La estabilidad de una emulsión puede afectarse por muchos detalles, algunos casi triviales. Estos incluyen además del emulsionante, el equipo de mezcla, el orden en que son añadidos los ingredientes, la velocidad y duración del proceso, los cambios de temperatura y la concentración de los diversos componentes.

Las funciones del agente emulsionante son facilitar la emulsificación y promover la estabilidad de la emulsión. El emulsionante forma una película adsorbida alrededor de las gotas dispersas que ayuda a prevenir la floculación y coalescencia (9,11).

Los mejores emulsionantes no son ni completamente hidrófilos ni completamente lipófilos, sino una combinación de ambos. Porque es el equilibrio de los grupos polares en una molécula el que determina su capacidad para

formar emulsiones del tipo W/O o del tipo O/W, de acuerdo con la regla de Bancroft: "el emulsionante es siempre más soluble en la fase continua que en la fase dispersa". Así, un emulsionante en que predomina el carácter hidrófilo estabilizará mejor las emulsiones O/W, mientras que emulsionantes fundamentalmente lipófilos lo harán mejor en las emulsiones W/O.

Existe un parámetro, el balance hidrófilo-lipófilo (HLB), que nos indica la proporción relativa de parte hidrófila y lipófila de la molécula y sirva para evaluar la capacidad de un tensioactivo como emulsionante.

El HLB de los condensados de OE/OP varía entre 0'5 y 30, mientras que no pasa de 20 en los tensioactivos no iónicos clásicos. Los productos que poseen un HLB

6 son normalmente hidrófobos mientras que los de $8 < \text{HLB} < 30$ son de carácter fundamentalmente hidrófilo. Sin embargo, es difícil delimitar las regiones de poder emulsionante y desemulsionante, ya que esta propiedad depende además de otros factores distintos del HLB. De todos modos para las emulsiones del tipo O/W habrá que utilizar preferentemente emulsionantes con $15 < \text{HLB} < 30$ y para la desemulsión los de HLB bajo. Por el contrario para las emulsiones del tipo W/O han de elegirse emulsionantes de HLB alrededor de 5, mientras que la rotura de dichas emulsiones se provocará con sustancias de HLB próximo a 15-20 (8,10).

Formación y control de espuma.-

Una espuma es una dispersión de burbujas gaseosas en un líquido, en que dichas burbujas están separadas

por películas líquidas delgadas, que presentan una cierta estabilidad.

La espuma es un fenómeno tensioactivo que se produce por la agitación de la interfase entre un líquido y un gas. Los líquidos puros no forman espuma, de manera que cuando aparece la espuma ello indica la presencia de una sustancia extraña en el fluido.

Los productos que nos ocupan son bajos o moderados agentes espumantes. Los de más bajo contenido en OE producen tan poca espuma que se consideran normalmente como antiespumantes. En general, los que contienen 40-70% de OE producen el máximo de espuma. Debido a que las soluciones acuosas de estos tensioactivos forman películas de baja viscosidad que drenan rápidamente, cualquier espuma producida será relativamente frágil.

Pueden actuar también como rompedores de espuma (eliminando la ya formada) y como inhibidores de la misma.

Viscosidad.-

Cuando soluciones concentradas de estos productos se diluyen con agua o sus soluciones acuosas, se hacen más viscosas, aproximándose a su punto de gelificación. Este comportamiento los hace recomendables como agentes espesantes.

Una serie de estudios (12) realizados sobre las viscosidades de sus soluciones acuosas mostraron que los de porción hidrófoba de peso molecular 950 alcanzan un máximo de viscosidad (hasta 500 cp), a concentra

ciones del 90%. Los resultados fueron similares para los de porción hidrófoba de peso molecular 1200, pero la curva de viscosidad para el de porción hidrofoba de peso molecular 1750 y 40% de OE mostró un comportamiento diferente. El máximo de viscosidad se alcanzó a una concentración aproximada del 60% y la curva no era gradual como en los otros compuestos previamente citados, sino que se disparaba rápidamente hacia arriba y caía casi tan rápidamente.

Dispersabilidad.-

Aunque el uso de agentes dispersantes es común a muchos de los procesos industriales, la naturaleza de su acción no está completamente aclarada.

En su acción defloculante, algunos agentes dispersantes comunican cargas eléctricas a la superficie de las partículas, produciendo una despolarización dieléctrica, invirtiendo así la tendencia de las partículas a formar agregados.

Aquellos copolímeros que poseen buenas características dispersantes se cree que operan eliminando o reduciendo la carga presente sobre la superficie de las partículas aglomeradas. Esto puede explicarse mediante un enlace molecular del tensioactivo con la superficie de las partículas mediante fuerzas de Van der Waals (8).

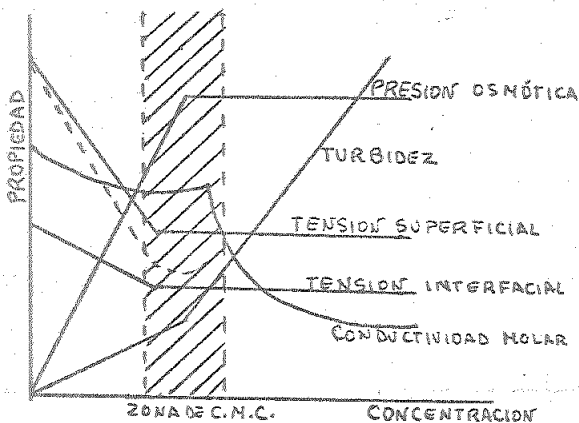
Se ha informado (13) que en una serie donde la porción hidrófoba es fija y el grupo hidrófilo varía, cambiando así el contenido de OE, el dispersante óptimo

surge a relaciones porción hidrófila-porción hidrófila específicas.

Los productos con porción hidrófoba con peso molecular 1200 y 40% de OE, porción hidrófoba de peso molecular 1750 y 80% de OE y porción hidrófoba de peso molecular 3250 y 30% de OE son agentes dispersantes excelentes de jabones cálcicos.

Formación de micelas y solubilización.-

Las soluciones de sustancias altamente tensioactivas presentan propiedades físicas anormales. En soluciones diluidas se comportan normalmente, pero a concentraciones bien definidas tienen lugar cambios en varias propiedades físicas tales como la presión osmótica, conductancia, turbidez y tensión superficial.

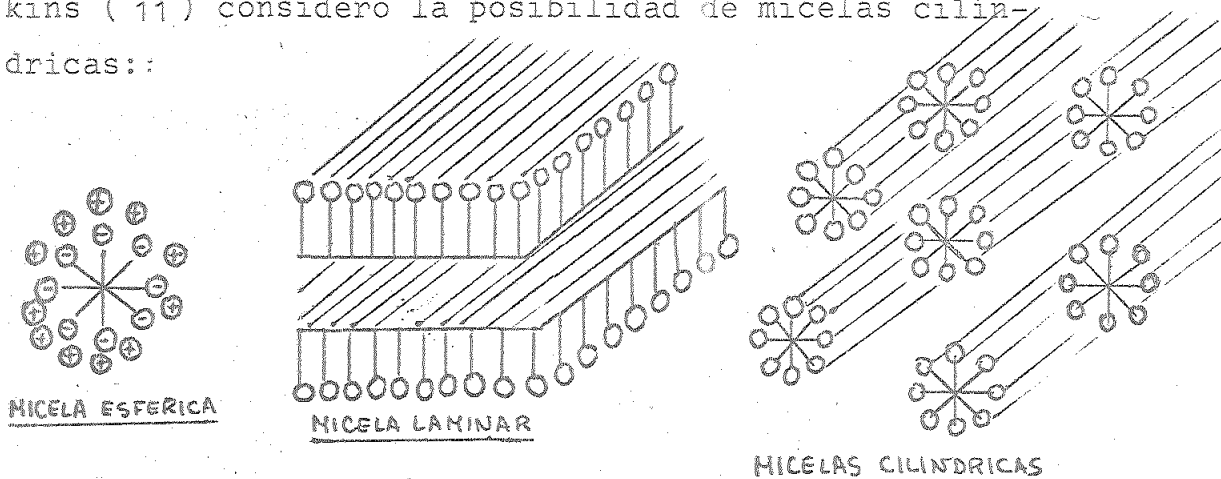


Mc Bain (11) señaló que este comportamiento al parecer anómalo puede explicarse en función de agregados organizados, o micelas de los iones o moléculas del tensioactivo en que las cadenas de hidrocarburos lipófilos se orientan hacia el interior de la micela,

dejando a los grupos hidrófilos en contacto con el medio acuoso. La zona de concentraciones a partir de la que la formación de micelas se hace apreciable se denomina zona de concentración micelar crítica (z.c.m.c.)

La micelación es, por tanto, un mecanismo alternativo de adsorción mediante el cual la energía interfacial de una solución de tensioactivo puede disminuir.

La teoría micelar se ha desarrollado de forma algo incierta y está aún, en algunos aspectos, abierta a discusión. Hartley (11) propuso una forma esférica y sugirió que las micelas son esencialmente gotitas líquidas de dimensiones coloidales con los grupos polares situados en la superficie; la mayor parte de las pruebas existentes favorecen este modelo. Además, Mc Bain creyó que existe también una forma laminar y Harkins (11) consideró la posibilidad de micelas cilíndricas::

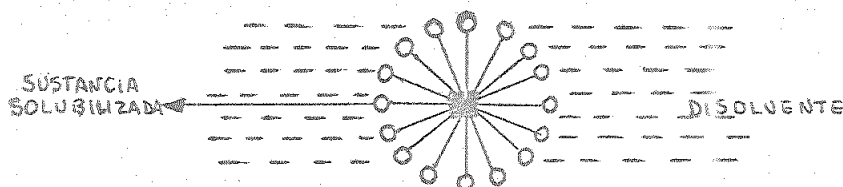


Algunas de las pruebas experimentales en favor de la existencia de micelas líquidas esféricas pueden resumirse como siguen:

1.- Las c.m.c. dependen casi enteramente de la naturaleza de la porción liofóbica del tensioactivo. Si la estructura de la micela fuera de algún tipo de red cristalina la naturaleza del grupo liofílico sería también importante.

2.- Las micelas tienen un tamaño determinado y fijo, que depende casi por completo de la naturaleza de la porción liófila de las moléculas del tensioactivo. Los radios de las micelas calculados de datos de difusión y dispersión de la luz confirman estas afirmaciones.

3.- Las soluciones de tensioactivos de concentraciones superiores a la c.m.c. pueden solubilizar sustancias insolubles en el disolvente incorporándolas al interior de las micelas.



Por razones de difusión, la solubilización no tendría realmente lugar si las micelas fueran sólidas. Aunque los otros modelos fueron aceptados durante algún tiempo, basados fundamentalmente en pruebas a base de rayos X, se sabe ahora que la prueba de los rayos X es ambigua ya que puede atribuirse a una ordenación de las micelas esféricas producidas por fuerzas electrostáticas repulsivas. De todas formas si las micelas (laminares o cilíndricas) existen probablemente es sólo en soluciones concentradas ($> 10\%$)

Aunque los condensados de OE/OP han sido empleados comercialmente durante muchos años, sólo se han hecho referencias aisladas a su naturaleza micelar, e incluso los pocos resultados publicados son contradictorios.

Así Mankovich, en un estudio (14) sobre la determinación de pesos moleculares micelares de tensioactivos, mediante métodos de dispersión de la luz, llegó a la conclusión de que no se forman micelas. Obtuvo con un glicol de POE/POP de peso molecular de 7200 a 7700, un peso molecular micelar de 8400 que indicaba un número de agregación de 1'1 aproximadamente.

La segunda referencia a la incapacidad de los condensados de OE/OP para formar micelas se debe a Bell (15), quien estudió la variación de la tensión superficial, por el método de Nouy, de soluciones de un copolímero de peso molecular 2000 y 40% OE a concentraciones entre 10^{-3} y 10^{-1} %. Informó que la tensión superficial continuaba disminuyendo con la concentración y concluyó negando la formación de micelas.

La ultracentrífuga analítica también ha sido utilizada en una investigación sobre el carácter micelar de soluciones de tensioactivos no iónicos. Dwiggin y cols. (16) informaron que el copolímero de peso molecular 2900 y 40% OE no presentaba el fenómeno de formación de micelas, mientras que otros no iónicos investigados simultáneamente, cada uno de los cuales tenía un peso molecular inferior a la cuarta parte del copolímero, tenían propiedades micelares. Informaron así mismo que no observaban cambio brusco en la curva de tensión superficial frente a concentración.

Aunque algunos investigadores (17,18) atribuyeron los fenómenos de solubilización de los condensados de OE/OP a la formación de micelas, el primero que men-

cionó que los tensioactivos de este tipo formaban micelas fue Becher (19). Afirmó, utilizando un método de solubilización del yodo, que el mismo tensioactivo utilizado por Dwiggins y cols. tenía una c.m.c. de 0'026% aproximadamente.

Poco después Ross y Olivier (20), utilizando la misma técnica, informaron que la c.m.c. del copolímero de peso molecular 2200 y 20% OE aparecía a una concentración de 2'4%. Es interesante señalar que esta c.m.c. es mucho mayor que la de los otros 10 no iónicos investigados. Debe hacerse notar sin embargo que a la temperatura ambiente una solución al 2'4% del copolímero es ligeramente opalescente ya que su punto de enturbiamiento es de 26°C.

Más tarde Schmolka y Raymond (21) empleando un método sugerido por Becher (22), basado en medidas de absorbancia diferencial de disoluciones de tensioactivos no iónicos en presencia de un colorante, encontraron que los valores de la c.m.c. de copolímeros de peso molecular comprendido entre 1100 y 16000 aproximadamente, variaban entre $1'4 \times 10^{-3}\%$ (para el polímero de HLB más bajo) y $7'3 \times 10^{-3}\%$ (para el compuesto mas hidrófilo). Datos obtenidos a partir de medidas de tensión superficial corroboraron estos resultados.

Casi simultáneamente Saski y Shah (23) encontraron, por el método de solubilización del yodo, valores de c.m.c. muchos más altos (de hasta 2'4%) para el tensioactivo menos hidrófilo de los estudiados y una relación inversa entre los valores de c.m.c. y el carácter hidrófilo.

Recientemente Anderson (24) ha estudiado copolímeros de peso molecular 1750 de su porción hidrófoba y 10, 20, 80% OE. A partir de las inflexiones de las curvas tensión superficial-concentración determinó valores de c.m.c. que oscilaban entre $1.6 \times 10^{-4}\%$ para el más hidrófobo. Estos valores son significativamente más bajos que los encontrados por Schmolka y Raymond y muchos más bajos que los de Saski y Shah. Además intentó la determinación de las c.m.c. por los métodos de absorbancia diferencial usados por Schmolka y Raymond y Saski y Shah, llegando a la conclusión de que no son satisfactorios y afirmando que las relaciones no lineales entre absorbancia diferencial y el logaritmo de la concentración resultantes y de las que ellos obtienen sus conclusiones, no son una evidencia de la formación de micelas.

Principales aplicaciones.-

Además de las propiedades citadas, otras también importantes como su estabilidad, no ser corrosivos, ser casi insípidos, ser inodoros, y de bajísima o nula toxicidad hacen que estos compuestos tengan un gran número de aplicaciones. Citaremos tan sólo los más relevantes.

Entran a formar parte en la formulación de: limpiadores para la preparación de metales, coadyuvantes de enjuagados en lavavajillas, detergentes, productos cosméticos (dentríficos, bronceadores, perfumes, champús, geles de baño, etc.) y farmacéuticos (inyectables intravenosos a base de emulsiones grasas, tabletas, supo

sitorios, etc.), tratamiento de aguas, fluidos para corte y molienda, colorantes y aditivos de quitamanchas en la industria textil, limpiadores de maquinaria de imprenta, etc.

1.3.- INUNDACION

Un rasgo característico de las columnas de extracción a contracorriente, es que para cada velocidad de flujo de uno de los líquidos hay una velocidad máxima posible para el otro, gobernada por las propiedades de los líquidos, el diseño del aparato y la fuerza que impulsa el movimiento de los líquidos, ya sea gravitatoria o centrífuga.

Si se intenta sobrepasar la velocidad máxima del segundo líquido, éste será expulsado del equipo, que entonces se dice que se ha inundado.

Con el fin de prever el funcionamiento eficaz de una columna de extracción evitando que se alcance la inundación, se han realizado experiencias con diferentes tipos de columnas y rellenos y diversos sistemas líquido-líquido.

Las investigaciones en este sentido comenzaron de manera sistemática en 1.942 con Blanding y Elgin (25). Utilizaron estos autores columnas de 2'39 in de diámetro interior. Estas columnas tenían en unos casos ensanchamiento en la parte superior y en la inferior, en otros sólo en la superior y en los demás no tenían dicho ensanchamiento. Usaron tres tipos diferentes de relleno, tres diferentes distribuidores de la fase dispersa y cuatro sistemas líquidos. Hicieron un estudio comparativo de columnas con y sin relleno. Correlacionaron los datos obtenidos por ellos con relleno según la ecuación:

$$V_D^{1/2} + K' V_C^{1/2} = K'' (V_0)^{1/2}$$

que es la misma a que llegarían mediante análisis teórico de columnas de relleno Elgin y Browning (26,27).

Posteriormente, Dell y Pratt (28) determinaron las velocidades de inundación utilizando columnas de 3 in y 6 in de diámetro interior y doce rellenos diferentes: anillos Raschig, anillos Lessing, y monturas Berl de distintos tamaños. Emplearon agua y siete disolventes orgánicos diferentes, cubriendo un intervalo de densidades de 0'20 a 0'60 g.cm⁻³. El procedimiento experimental fue análogo al empleado por Blanding y Elgin. En algunos casos encuentran resultados no^{re} producibles, fundamentalmente con el relleno de monturas Berl. El resto de los rellenos dio resultados satisfactorios.

Mediante consideraciones fluidodinámicas llegaron a una ecuación teórica que relaciona las velocidades de flujo de las fases en la inundación:

$$1 + 0'835 \left(\frac{\rho_D}{\rho_C} \right)^{1/4} \left(\frac{v_D}{v_C} \right)^{1/2} = C_2 \left[\left(\frac{v_C^2}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{4\mu} \right) \gamma \right]^{-1/4}$$

La constante C_2 depende del tipo de relleno y su valor es para anillos Raschig = 0'68 para tamaños inferiores a 1/2 in, 0'77 para tamaños entre 1/2 y 3/4 in y 0'82 para 1 in; para anillos Lessing 0'80 y para monturas Berl = 0'68 para 1/4 in y 0'88 para tamaños entre 1/2 y 1 in.

Justifican estos autores el que las velocidades de las fases no aparezcan en la correlación afirmando que la resistencia al flujo de las fases se debe a fuerzas de arrastre más que viscosas.

Breckenfeld y Wilke (29) dedican especial atención al estudio de la influencia de las propiedades físicas sobre la velocidad de inundación. Trabajan con una columna del tipo de la de Elgin y Blanding de 2'6 in de diámetro interior y 4 ft de longitud. La mayor parte de las experiencias fueron hechas con anillos Raschig de carbón de 1/4 in y unas cuantas con monturas Berl de porcelana de 1/2 in. La correlación propuesta por estos autores fue:

$$v_C^{1/2} + v_D^{1/2} = \frac{69'3 (\Delta P)^{0'49} \quad 0'99}{\gamma^{0'13} \quad \mu^{0'15} \quad a_s^{0'41}}$$

Ballard y Piret (30) trabajaron con una columna de 3'75 in de diámetro interior con relleno de anillos Raschig de porcelana de 1/2 in. Los sistemas empleados fueron: éter de petróleo, tetracloruro de carbono y mezclas de las dos como fase dispersa, con agua como fase continua. Emplearon así mismo, metiletílcetona y acetato de etilo. Basándose en el análisis dimensional y utilizando los números de Froude = $\frac{V^2}{gL}$, de Reynolds = $\frac{L\rho V}{\mu}$ y Weber = $\frac{V^2 \rho L}{\gamma}$, llegaron a la siguiente correlación:

$$\frac{0'55 g^{0'275} (\Delta\rho)^{0'465}}{V_C^{0'5} \rho_C^{0'415} \mu_C^{0'05}} \left(\frac{\epsilon}{a_s^{0'65}} \right)^{0'5} \cdot \left(\frac{\sigma_{wa} + \sigma_{sa}}{\gamma_{ws}} \right)^{0'2} =$$

$$= 1'0 + 1'7 \left(\frac{V_D}{V_C} \right)^{0'5} \cdot \left(\frac{\rho_D}{\rho_C} \right)^{0'3}$$

Los datos de la velocidad de inundación, usando anillos Raschig de porcelana de 1/4 in, no se ajustaron a esta correlación que está basada en anillos Raschig de porcelana de 1/2 in.

Crawford y Wilke (31) aportan datos sobre inundación en unatorre con relleno de 12 in de diámetro interior. Utilizaron tres tipos de relleno. anillos Raschig de carbón de diversos tamaños, monturas Berl de porcelana, también de diferentes tamaños y esferas de arcilla de 1/2 in. Estudiaron los sistemas agua-gasolina, agua-tetracloruro de carbono y agua-metilsobutilcetona.

Confirmaron las observaciones de Breckenfeld y Wilke y Elgin y Foust (32) de que la suma de las raíces cuadradas de las velocidades superficiales de las fases es esencialmente constante para un sistema y relleno dados.

Las correlaciones a que llegaron fueron:

- para números de Reynolds menores que 50:

$$\left(v_C^{1/2} + v_D^{1/2} \right)^2 = 147.000 \frac{(\Delta p)^{1.33} \epsilon^2}{\rho_C^{0.73} a_s^{1.10} \mu_C^{0.33} \gamma^{0.27}}$$

- para números de Reynolds mayores que 50:

$$\left(v_C^{1/2} + v_D^{1/2} \right)^2 = 19.800 \frac{\Delta p \epsilon^{1.5}}{\rho_C^{0.8} a_s^{0.5} \gamma^{0.2}}$$

Sakiadis y Johnson (33) obtienen una ecuación puramente teórica, considerando dos puntos arbitrarios en la columna y aplicando el teorema de Bernoulli a cada fase separadamente. La ecuación fue utilizada para correlacionar la mayoría de los datos publicados sobre columnas de pulverización y de relleno.

Para el caso de columnas de extracción líquido-líquido con relleno la ecuación fue:

$$1 + 0.835 \left[\left(\frac{\rho_D}{\rho_C} \right)^{1/4} \left(\frac{v_D}{v_C} \right)^{1/2} \right] = C_P \left[\frac{v_C^2 a}{g \epsilon^3} \cdot \frac{\rho_C}{\Delta p} \mu_C^{1/4} \right]^{-1/4}$$

La constante C_p es función de la superficie específica del lecho relleno, de su porosidad y de la tensión interfacial del sistema líquido-líquido.

Hoffing y Lockhart (34) determinaron las condiciones de inundación en una columna de 6 in de diámetro y 12 in de altura con anillos Raschig de porcelana de 1/2, 3/4 y 1 in. Las propiedades físicas de ambas fases variaron en tre amplios límites. El procedimiento seguido para conseguir la inundación fue el mantener constante el caudal de una de las fases variando el de la otra.

Obtuvieron la siguiente correlación:

$$v_C = \left[\frac{\left[f \left(\frac{v_D}{v_C} \right) \right] (\Delta \rho)^{0.50}}{3.33 \times 10^{-5} e_D^{0.22} e_C^{0.10} \mu_D^{0.08} \mu_C^{0.10} \left(\frac{\sigma_{ws}}{\sigma_{wa}} \right)^{0.5} \left(\frac{a_s}{\epsilon^{1.2}} \right)^{0.67}} \right]^{1.25} \left(\frac{v_D}{v_C} \right)^{0.25}$$

que puede simplificarse según Treybal (35) a:

$$v_C = \frac{C (\Delta \rho)^{0.625}}{e_D^{0.275} e_C^{0.125} \mu_D^{0.10} \mu_C^{0.125} \left(\frac{\sigma_{ws}}{\sigma_{wa}} \right)^{0.625} \left(\frac{a_s}{\epsilon^{1.2}} \right)^{0.838}}$$

* donde $C = 3440 \left(\frac{v_C}{v_D} \right)^{0.564}$ para $0.005 < \frac{v_C}{v_D} < 1.4$

$$C = 4560 \left(\frac{v_C}{v_D} \right)^{0.295} \quad \text{para } 1.4 < \frac{v_C}{v_D} < 100$$

Para sus datos, la desviación media entre la velocidad calculada mediante la correlación y la velocidad experimental fue del 13'3%. Los datos de Crawford y Wilke, y Breckenfeld y Wilke se ajustaron muy bien a esta correlación. Sin embargo, los obtenidos por Ballard y Piret tuvieron una desviación media del 12'3%.

Venkataraman y Laddha (36) estudiaron las velocidades de inundación en sistemas líquidos binarios en una columna de extracción en contracorriente rellena con anillos Raschig, monturas Berl, anillos Lessing y esferas. Sugirieron una correlación generalizada incluyendo sus resultados experimentales y datos publicados por otros investigadores previamente. La correlación citada fue:

$$\left[1 + 0.835 \left(\frac{\rho_D}{\rho_C} \right)^{1/4} \left(\frac{v_D}{v_C} \right)^{1/2} \right] \left[\left(\frac{v_C^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{\Delta \rho} \right) \right]^{1/4} = C_1 \left[\frac{a_s \epsilon \gamma}{\rho_C v_C^2} \right]^n$$

C_1 y n son constantes para cada tipo de relleno y sus valores son:

| | <u>C₁</u> | <u>n</u> |
|-----------------|----------------------|----------|
| anillos Raschig | 0'894 | -0'078 |
| monturas Berl | 0'082 | -0'052 |
| anillos Lessing | 0'853 | -0'046 |
| esferas | 0'839 | -0'029 |

Si todos los datos de su trabajo eran reunidos con los de los otros investigadores incluyendo todos los tipos y tamaños de relleno, los diferentes diámetros de columna y los diversos sistemas líquidos, resultaban unos valores de C_1 y n generalizados de 0'812 y -0'048 respectivamente. Con estos valores la desviación máxima de todos los puntos fue $\pm 12'6\%$.

Nemunaitis y col. (37) realizaron experiencias con columnas de 6'24 y 60 in de longitud, rellenas con anillos Raschig, anillos Pall, monturas Berl y monturas Intalox de diversos materiales y tamaños. Variaron también el tamaño de los orificios de entrada de la fase dispersa.

Revisaron las correlaciones existentes sobre la velocidad de inundación y realizaron un estudio comparativo con sus resultados experimentales. Encontraron que sus resultados se ajustaban mejor a la correlación de Crawford y Wilke modificada por ellos sustituyendo el grupo $(a_s/\epsilon)^{1'5}$ por $(F\epsilon^2)^{1'5}$, donde F es un factor característico del relleno.

La sustitución es realizada con el fin de generalizar la correlación, ya que, según ellos, a_s/ϵ no es representativo más que de la capacidad de los anillos Raschig. El

factor del relleno, F , puede relacionarse con los grupos a_s/ξ^3 y a_s/ξ de la siguiente forma:

$$F = C_1 (a_s/\xi^3) \quad \text{y} \quad F = C_2 (a_s/\xi)^{1.37}$$

En cuanto a la influencia de los orificios de entrada de la fase dispersa encontraron que cuanto más pequeños eran éstos y más alta era por tanto la velocidad de entrada de las gotas en la columna, se producía una inundación prematura. A causa de esto los datos correspondientes a orificios más pequeños se desviaron más de la correlación de Crawford y Wilke que los correspondientes a pruebas con orificios más grandes.

Más recientemente Watson y Mc Neese (38) centraron su atención en líquidos cuya alta diferencia de densidad hace que sus velocidades de inundación en columnas con relleno no se ajusten a las correlaciones desarrolladas con líquidos de pequeña diferencia de densidad. Estudiaron concretamente la hidrodinámica del flujo en contracorriente de mercurio y agua en columnas de vidrio de 2 ft y 1 ó 2 in de diámetro interior, rellenas de anillos Raschig y cilindros macizos de polietileno o teflón (que no son mojados por el mercurio) con diámetros comprendidos entre 1/8 y 1/2 in.

Los datos de inundación fueron adecuadamente predichos mediante la ecuación:

$$V_{CF}^{1/2} + V_{DF}^{1/2} = V_S^{1/2}$$

donde V_s era la velocidad superficial de deslizamiento que se mantenía constante para un relleno dado y era más apropiada que una velocidad característica $V_o = V_s / 1 - x$, usada previamente para describir la retención en los sistemas convencionales. Recalaron la ventaja de poder correlacionar las velocidades de inundación con un parámetro tan simple como V_s y encontraron que la velocidad de deslizamiento era proporcional a la porosidad del lecho y al diámetro del relleno.

Alvarez y Alonso publicaron en 1.973 (39) un resumen bibliográfico de las correlaciones para velocidades de inundación encontradas hasta la fecha. Además comenzaron el estudio de velocidades de inundación en una columna de extracción en contracorriente similar a la de Breckenfeld y Wilke, con algunas modificaciones, rellena con anillos de 0.745 cm. Como fase continua emplearon agua del suministro corriente de ciudad y como fase dispersa gasolina de 86 octanos, benceno y tolueno comerciales. En una primera publicación (40) compararon sus datos con las correlaciones de Blanding y Elgin y Crawford y Wilke. Posteriormente (41) publicaron las propiedades físicas de las fases y su medida, modificando las densidades y viscosidades de los líquidos antes citados mediante la adición de distintas concentraciones de glicerina y las tensiones interfaciales mediante la adición de un detergente comercial. Finalmente (42), aplicaron los datos obtenidos en la columna y las propiedades físicas citadas, a las correlaciones de Dell y Pratt y Sakiadis y Johnson, obteniendo a su vez una nueva correlación que se ajusta mejor a condiciones de flujo laminar. Correlacionaron los datos mediante una recta que resulta de la represen-

tación gráfica en escala doblemente logarítmica de

$$1 + 0.835 \left[\left(\frac{v_D}{v_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4} \text{ frente a } \left(\frac{v_C^2 a}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{\Delta \rho} \right) \left(\frac{v_C e_C}{a \mu_C} \right)^{1/4} \mu_C^3$$

Houlihan y Landau (43) han efectuado una revisión posterior a la de Alvarez y Alonso de las correlaciones existentes sobre inundación de columnas de relleno en procesos de extracción. Publicaron, así mismo, una considerable cantidad de datos experimentales sobre velocidades de inundación y propusieron diversas correlaciones para dichos datos. Comprobaron las correlaciones utilizando un mismo conjunto de resultados experimentales y discutieron las desviaciones de las mismas.

1.4.- TRANSFERENCIA DE MATERIA

1.4.1.- Estudio general.

Cuando se pone en contacto una solución líquida con un disolvente inmiscible con ella para extraer el soluto de la solución, la transferencia de materia del soluto tiene lugar a través de la interfase que separa los líquidos. Esta transferencia sólo cesará cuando el potencial químico del soluto (referido al mismo estado normal) sea el mismo en ambas fases y por tanto se llegue al equilibrio.

Es interesante señalar que las concentraciones del soluto en las dos fases en el equilibrio no serán iguales, aunque en cada fase serán uniformes.

Durante el proceso de transferencia de materia habrá, no obstante, una caída de concentración desde la masa de la solución (refinado) a la interfase, en virtud de la cual el soluto llega a la interfase y otra caída desde la interfase a la masa del disolvente (extracto), lo cual significa en general una discontinuidad de la concentración en la interfase.

La situación que se acaba de describir se representa en la figura 1.4.1 esquemáticamente.

Los líquidos están de ordinario en movimiento, a menudo turbulento, por lo que la difusión por remolinos mantiene la concentración de soluto francamente uniforme en la masa principal del líquido. Suponiendo flujo laminar cerca de la interfase (aunque esto no es modo alguno una necesidad), la caída principal en concentra-

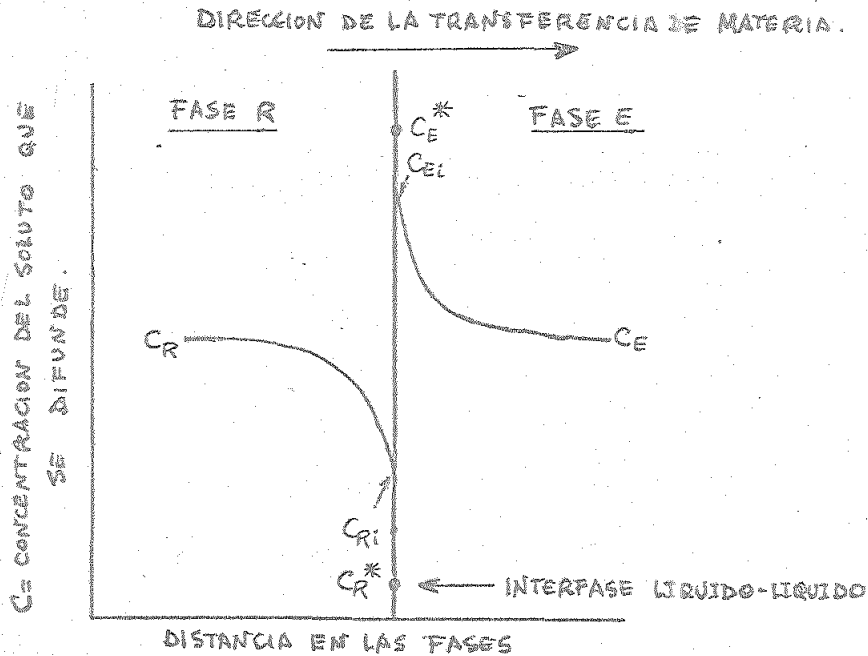


FIG. 1.4.1

ción ocurre cerca de la interfase.

Por razones que se infieren de la discusión anterior no puede considerarse como fuerza impulsora para la transferencia de materia entre las dos fases la diferencia $C_R - C_E$. Sin embargo, dentro de cada fase se puede aplicar una expresión para la velocidad de transferencia del soluto como:

$$N_A = k_R A (C_R - C_{Ri}) \quad \text{y} \quad N_A = k_E A (C_{Ei} - C_E) \quad (1.4.1.)$$

donde k_R y k_E son los coeficientes de transferencia de materia para las fases respectivas.

Si permanece el estado estacionario, la velocidad del soluto al llegar a la interfase desde la fase R es

igual a la velocidad de entrada en la fase E y por tanto:

$$k_R A (C_R - C_{Ri}) = k_E A (C_{Ei} - C_E)$$

Whitman (44,45) sugirió que las concentraciones interfaciales C_{Ri} y C_{Ei} son concentraciones de equilibrio y que las resistencias a las transferencias de materia en las dos fases, medidas por los valores inversos de k respectivos, son aditivas. Considerar equilibrio en la interfase significa valores iguales del potencial químico en los líquidos en la superficie de separación y, por consiguiente, ninguna resistencia a la transferencia de materia en toda la interfase. Esta es llamada teoría de la doble resistencia.

El significado de lo anteriormente expuesto se muestra en la fig. 1.4.2 en un diagrama de distribución:

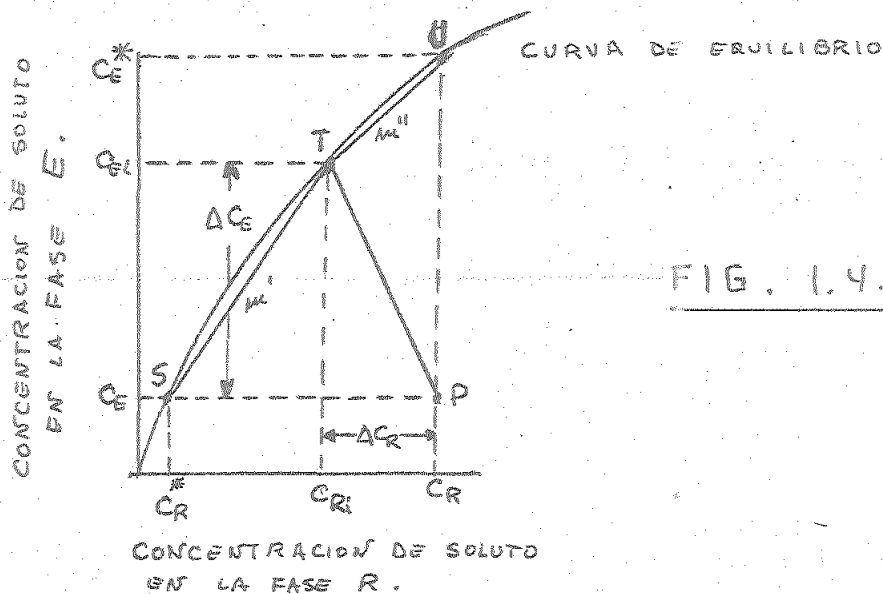


FIG. 1.4.2.

El punto P representa las concentraciones del soluto en el seno de los líquidos. El punto T representa las concentraciones interfaciales en equilibrio. La pendiente de la línea PT es

$$-\frac{C_{Ei} - C_E}{C_R - C_{Ri}} = -\frac{k_R}{k_E}$$

La dificultad para medir C_{Ri} y C_{Ei} y calcular k_R y k_E hace que en general no sean útiles las ecuaciones 1.4.1. Se recurre por ello a un método aproximado, sustituyendo las fuerzas impulsoras reales por otras que pueden representarse y que se determinan fácilmente.

La velocidad de transferencia del soluto desde el seno de la fase R al seno de la fase E, puede escribirse así:

$$N_A = K_E A (C_E^* - C_E) = K_R A (C_R - C_R^*) \quad (1.4.2)$$

donde C_E^* es la concentración en equilibrio con C_R y C_R^* la concentración en equilibrio con C_E y K_E y K_R son los coeficientes globales de transferencia de materia aplicables al sistema de dos fases.

Por otra parte el área de transferencia, A , suele expresarse en función de la superficie específica de transferencia, a , o área de transferencia por unidad de volumen del equipo extractor. Es decir, $a = \frac{A}{V_T}$ de donde $A = aV_T$.

Las ecuaciones 1.4.1 y 1.4.2 se escribirían así:

$$N_A = k_E a V_T (C_{Ei} - C_E) = k_R a V_T (C_R - C_{Ri}) \quad (1.4.3)$$

$$N_{\bar{A}} = K_E a V_T (C_E^* - C_E) = K_R a V_T (C_R - C_R^*) \quad (1.4.4)$$

En muchos casos, ante la imposibilidad práctica de evaluar a por separado, se evalúan los productos $k_E a$, $k_R a$, $K_E a$ y $K_R a$ que se conocen como coeficientes volumétricos de transferencia de materia.

Si, en la fig. 1.4.2, m' y m'' son las pendientes de las líneas ST y TU, respectivamente, entonces:

$$C_E^* - C_E = (C_{Ei} - C_E) + m'' (C_R - C_{Ri})$$

de donde, sustituyendo los valores de las ecuaciones 1.4.3 y 1.4.4

$$\frac{N_A}{K_E a V_T} = \frac{N_A}{k_E a V_T} + \frac{m'' N_A}{k_R a V_T}$$

y simplificando

$$\frac{1}{K_E a} = \frac{1}{k_E a} + \frac{m''}{k_R a} \quad (1.4.5)$$

Análogamente

$$C_R - C_R^* = (C_R - C_{Ri}) + \frac{C_{Ei} - C_E}{m'}$$

y sustituyendo los valores de las ecuaciones 1.4.3 y 1.4.4

$$\frac{N_A}{K_R a V_T} = \frac{N_A}{k_R a V_T} + \frac{N_A}{m' k_E a V_T}$$

y simplificando

$$\frac{1}{K_R a} = \frac{1}{k_R a} + \frac{1}{m' k_E a} \quad (1.4.6)$$

Las ecuaciones 1.4.5 y 1.4.6 representan el principio de aditividad de resistencias de Whitman y demuestran que los coeficientes globales de transferencia de materia de las ecuaciones 1.4.2 pueden obtenerse a partir de los coeficientes individuales de transferencia de materia en cada fase.

Si la distribución de equilibrio del soluto es fuertemente a favor de la fase E, m' será muy grande y $K_R a$ será aproximadamente igual a $k_R a$ y puede afirmarse que la principal resistencia a la transferencia de materia reside en la fase R. Además $C_R - C_R^*$ será casi igual que $C_R - C_{Ri}$, por lo que la velocidad de transferencia de materia puede expresarse con bastante exactitud como

$$N_A = K_R a V_T (C_R - C_R^*)$$

De forma análoga, si la distribución de soluto en el equilibrio favorece a la fase R, m'' será muy pequeña y $K_E a$ será prácticamente igual que $k_E a$, afirmándose que la principal resistencia a la transferencia reside en la fase E. Además, en este caso, $C_E^* - C_E$ será aproximadamente

igual que $C_{Ei} - C_E$, pudiéndose expresar la velocidad de transferencia de materia como

$$N_A = K_E a V_T (C_E^* - C_E)$$

En ciertos casos, la curva de distribución es recta, de modo que, $m' = m'' = m$ y los coeficientes globales se relacionan como $K_R = m K_E$ (35,46).

Numerosos intentos se han realizado para calcular los valores de k y K , bien separados o bien combinados con el área interfacial como ka y Ka , y su dependencia de las características geométricas del equipo de extracción y de las propiedades físicas e hidrodinámicas de las fases. Citaremos sólo los más representativos de extracción en columnas con relleno.

Appel y Elgin (47) estudiaron el funcionamiento de una columna de extracción de 2'03 in de diámetro interior y 5 ft de altura total, rellena con monturas Berl de cerámica de 0'5 in. Extrajeron ácido benzoico con agua desde soluciones del ácido en tolueno. En la mayoría de las operaciones la fase toluénica fue dispersada y el agua fue la fase continua.

Encontraron que la capacidad de la columna evaluada mediante el coeficiente global de transferencia basado en la fase acuosa, $K_w a$, dependía de la velocidad de la fase dispersa y sólo ligeramente de la velocidad de la fase continua, variando inapreciablemente con el tamaño de las gotas producidas por la boquilla de alimentación de la fase dispersa.

Sherwood, Evans y Longcor (48) realizaron estudios de extracción con soluciones acuosas de ácido como alimentación y benceno o metilsobutilcetona, en una columna de vidrio de 1'74 in de diámetro interior y 60 in de alto.

Los resultados obtenidos confirmaron las conclusiones de Appel y Elgin en varios puntos. Como estos autores recalcaron, las variaciones del área interfacial, a , parecen enmascarar las variaciones del coeficiente global, K , y el valor de Ka para cualquier sistema dado es influido primariamente por el valor de a . Ka aumenta en proporción al valor de la velocidad de la fase dispersa, siendo la coalescencia más apreciable con la variación de la velocidad de la fase continua que con la variación de la velocidad de la fase dispersa. El tamaño de las gotas en el relleno, y de aquí el valor de Ka , depende más del relleno que del tamaño inicial de las gotas que entran en el mismo. La coalescencia a altos valores de la velocidad de la fase continua tiende a compensar la gran retención y Ka pasa por un máximo al aumentar aquélla.

Comings y Briggs (49) trabajaron con cuatro columnas de diferentes dimensiones de 0'47 a 7'45 in de diámetro y 4'6 a 46'5 in de longitud rellenas con anillos Raschig y monturas Berl de 1/2, 3/4 y 1 in. Tres solutos, ácido benzoico, anilina y ácido acético se transfirieron en ambas direcciones entre benceno y agua.

Sus resultados concordaron con los de Appel y Elgin y Sherwood, Evans y Longcor en cuanto al mayor efecto de la velocidad de la fase dispersa sobre el coeficiente

global de transferencia. No obstante, no encontraron un valor máximo de dicho coeficiente a velocidades por debajo del punto de inundación. Los cambios en la velocidad superficial de una fase produjeron el mismo porcentaje de cambio en la resistencia individual en cada fase, por ello, para cualquier disolvente y para una columna determinada expresaron el coeficiente global de transferencia como:

$$K_a = \alpha V_D^r V_C^s$$

donde V_D y V_C son las velocidades superficiales de las fases.

Colburn y Welsh (50) determinaron las alturas individuales de unidad de transferencia de materia, HTU, que son inversamente proporcionales a los coeficientes de transferencia (35,46), para el sistema binario isobutanol-agua en una columna de vidrio de 3 11/16 in de diámetro interior rellena hasta una altura de 26 in con anillos Raschig de arcilla de 1/2 in. Variaron sistemáticamente las velocidades de flujo de ambas fases y a su vez las dos fueron usadas como fase dispersa. La $(HUT)_D$ fue prácticamente independiente de ambas velocidades de flujo, mientras que la $(HTU)_C$ aumentaba con el flujo de la fase continua y disminuía al aumentar el flujo de la fase dispersa. Ambos valores resultaron ser funciones lineales del cociente entre las velocidades de las fases.

Pratt y Glover (51) estudiaron la transferencia de acetona o acetaldehído desde acetato de vinilo a agua

en una columna de 1'78 in de diámetro interno, rellena al azar con anillos Raschig de 10 mm. Correlacionaron los datos de coeficientes globales mediante la teoría de la doble resistencia y considerando los coeficientes individuales de transferencia y el área interfacial proporcionales al producto de potencias de las velocidades de las fases, obteniendo expresiones de la forma:

$$\frac{1}{K_R a} = \frac{\alpha}{V_R^m V_E^n} + \frac{\beta}{V_R^p V_E^q}$$

Laddha y Smith (52) evaluaron la resistencia a la transferencia en función de alturas de unidad de transferencia. Estudiaron los sistemas binarios isobutilaldehído y 3-pentanol-agua, en una columna de 2 in de diámetro interior, rellena con anillos Raschig de 1/4 y 3/8 in.

Encontraron que la HTU para la fase discontinua era casi independiente de las variaciones de las velocidades de flujo de ambas fases y del tamaño del relleno. Sin embargo, la HTU de la fase continua era afectada por ambas velocidades y podía ser correlacionada mediante una expresión del tipo

$$(H.T.U.)_C = \beta \left(\frac{L_C}{L_D} \right)^n$$

donde L_C y L_D son las velocidades máxicas de flujo de las fases continua y dispersa respectivamente. Los valores de β variaron de 0'50 a 2'5 y los de n de 0'54 a 0'96 se-

gún cual de los líquidos fue dispersado, achacando estas variaciones a diferencias en las propiedades físicas.

Pratt y White (53) encontraron que el área interfacial aproximada de contacto entre las fases era directamente proporcional a la velocidad de flujo de la fase dispersa e independiente de la retención. Suponiendo que los coeficientes de transferencia de materia eran independientes de las velocidades de las fases, concluyeron que los valores de $(HTU)_C$ son proporcionales a las velocidades de flujo de las fases y que $(HTU)_D$ es independiente de dichas velocidades, confirmando los resultados de Laddha y Smith. Expresaron los valores de HTU como:

$$(HTU)_D = \frac{V_D}{k_D A} = \frac{\bar{a} D_o V_K}{6 k_D} \text{ y } (HTU)_C = \frac{V_C}{k_C a} = \frac{\bar{a} D_o V_K V_C}{6 k_C V_D}$$

Pratt (54) y Gayler y Pratt (55) en uno de sus trabajos pertenecientes a una serie sobre extracción líquido-líquido determinaron los coeficientes individuales de transferencia para el sistema acetato de etilo-agua en una columna de 4 in de diámetro rellena con anillos Raschig de 0.5 in.

Según ellos, ninguno de los dos coeficientes es afectado por la velocidad del flujo de la fase continua. La velocidad de la fase dispersa tiene poco efecto a valores altos, pero a velocidades más bajas se produce un fuerte aumento en ambos coeficientes. Indicaron, además, que al parecer la transferencia tiene lugar mediante di

fusión turbulenta más que por difusión molecular.

Obtuvieron la siguiente correlación:

$$\frac{k_C \phi_D^{(0.95 - 2.4 d_p)}}{V_C} = 5.3 \times 10^{-5} \left(\frac{d_{Do} V_K P_C}{C} \right)$$

$$\left(1 + \frac{V_C \phi_D}{V_D (1 - \phi_D)} \right)$$

que está corregida del efecto de mezcla axial.

Esta ecuación resultó útil para la transferencia desde agua a un disolvente orgánico, pero dio bajos valores de k_C para la transferencia en dirección inversa.

Leibson y Beckmann (56) dirigieron su investigación al estudio del efecto del tamaño del relleno y diámetro de la columna sobre la transferencia de materia en extracción líquido-líquido en contracorriente. Trabajaron con anillos Raschig de porcelana de seis tamaños diferentes entre 1/4 y 1 in y tres columnas de 3, 4 y 6 in de diámetro interior. La transferencia tuvo lugar desde una solución acuosa de dietilamina como fase continua a tolueno como fase dispersa.

Mediante el estudio fotográfico del comportamiento de las gotas de la fase dispersa en el interior de la columna, observaron que el tamaño de las gotas era independiente del tamaño del relleno para rellenos iguales o mayores que 1/2 in y que además las gotas eran más grandes para anillos de 1/4 in que para cualquiera

de los otros.

Correlacionaron gráficamente los valores de la altura global de una unidad de transferencia para la fase continua, $(HTU)_{OC}$, con el factor de extracción, $m \frac{V_C}{V_D}$, para las distintas columnas y rellenos, obteniendo en todos los casos una relación lineal. Encontraron también que el coeficiente global de transferencia basado en la fase continua, K_C , variaba linealmente con la velocidad de la fase dispersa y era prácticamente independiente de la velocidad de la fase continua.

Smith y Beckmann (57) investigaron los coeficientes individuales de transferencia de materia para dos sistemas binarios, metilisobutilcarbinol-agua y metiletilcetona agua, en una columna de 4 in de diámetro rellena con anillos Raschig de 1/2 in.

Encontraron que el valor de $(HTU)_D$ era constante, C_1 , para un sistema y una columna dados. Los valores de $(HTU)_C$ fueron correlacionados mediante la ecuación:

$$(HTU)_C = C_2 \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^n$$

donde n varía entre 2'54 y 0'98.

Los intentos para correlacionar $(HTU)_D$ con las propiedades del sistema y las características del extractor fallaron y sugirieron relaciones empíricas provisionales para C_2 y n . El fracaso se debió posiblemente al hecho de que los datos no están corregidos de mezcla axial y por consiguiente son más altos que los verdaderos valores.

Thornton (58) en dos trabajos sucesivos estudió el comportamiento de las gotas de fase dispersa en columnas con relleno para comprender mejor la transferencia de materia en este tipo de extractores. Obtuvo una correlación para el diámetro medio de las gotas, para un amplio rango de sistemas disolventes orgánicos-agua, después de pasar a través de 3 ft de relleno:

$$\left(\frac{\bar{d}_D \Delta \rho \gamma}{\mu_C^2} \right) = 1.42 \left(\frac{\Delta \rho \gamma^3}{\mu_C^4 g} \right)^{0.475} \left(\frac{V_K \epsilon \phi_D}{V_D} \right)$$

que puede transformarse en

$$\bar{d}_D = 0.92 \left(\frac{\gamma}{\Delta \rho g} \right)^{0.50} \left(\frac{V_K \epsilon \phi_D}{V_D} \right)$$

Definió además un diámetro crítico, $d_{crit.}$, de las gotas por debajo del cual las gotas no se rompen al chocar con los elementos del relleno, haciéndolo por encima de él. El valor de $d_{crit.}$ puede calcularse por la ecuación:

$$1.70 d_{crit.}^2 \Delta \rho g + d_{crit.} + v_t^2 \rho_D = 3.12$$

v_t es la velocidad con que una gota choca con un elemento del relleno y es función de la retención y de la velocidad de la fase continua:

$$v_t = \alpha_1 v_c - \frac{v_c}{\epsilon (1 - \phi_D)}$$

Señala además que en el interior de una columna de relleno las gotas pueden experimentar una o varias de las siguientes situaciones:

a) Pueden subir libremente a través de los intersticios del relleno.

b) Pueden chocar con un elemento del relleno y romperse en gotas más pequeñas.

c) Pueden chocar con un elemento del relleno y desviarse sin llegar a romperse.

d) Pueden distorsionarse cuando son estrujadas al atravesar el relleno.

e) Los intersticios del relleno pueden ser tan pequeños que detengan las gotas y éstas coalezcan antes de que se produzca una gota suficientemente grande que pueda redispersarse en nuevas gotitas.

Cada una de estas cinco situaciones contribuirá de manera diferente al proceso global de transferencia.

Las gotas que se muevan libremente dentro del relleno, (a), se comportarán como gotas simples.

Cuando las gotas se rompen, (b), produciéndose un aumento del área interfacial, la mejora en el proceso de transferencia es sólo pequeña. Esto era de esperar, pues para que las gotas se rompan han de ser mayores que un diámetro crítico y por tanto existe circulación en su interior. Si las gotas chocan sin romperse, (c), la velocidad de transferencia aumenta pero de nuevo ligeramente.

Sin embargo, los efectos de distorsión (d) y coalescencia-redispersión (e) pueden dar lugar a una considerable mejora en la velocidad de transferencia debi

do a la turbulencia adicional que se produce en el interior de las gotas y al completo remezclado que tiene lugar durante el ciclo coalescencia-redispersión.

Es claro que las columnas de relleno pueden reducir la resistencia a la transferencia de materia en el interior de las gotas en virtud de los mecanismos (d) y (e), además de producir un flujo que sea más verdadero en contracorriente, minimizando la recirculación de la fase continua.

Degaleesan y Laddha (59,60,61) señalaron el pronunciado efecto de la presencia y dirección de la transferencia de un soluto sobre el proceso de transferencia de materia. Basándose en el análisis de los datos experimentales obtenidos para la transferencia de acetona entre una fase acuosa continua y una amplia gama de disolventes orgánicos como fase dispersa observaron:

a) La velocidad característica de las gotas, V_K , definida por la relación, $V_r = V_K (1 - \phi_D)$, es más baja para la transferencia de acetona en la dirección fase continua \rightarrow fase dispersa (C \rightarrow D) que para la transferencia en sentido opuesto.

b) La dirección de transferencia influye sobre el tamaño de las gotas de la fase dispersa. El diámetro medio de gotas es mayor cuando el soluto se transfiere en la dirección D \rightarrow C que en sentido contrario.

c) La retención de la fase dispersa, ϕ_D , es mayor para la dirección C \rightarrow D, para un conjunto de velocidades de flujo de las fases y características del relleno dados.

Correlacionan los datos de transferencia con las variables físicas del sistema de extracción según la expresión:

$$\bar{k}_D a = \beta \phi_D (1 - \phi_D) \left[\left(\frac{a_s}{\varepsilon^3 g} \frac{\rho_c}{\Delta \rho} \frac{\gamma}{\Delta \rho g} \right) \right]^{-1/2}$$

donde β es una constante que depende de las propiedades físicas del sistema líquido empleado.

Skelland (62) en un trabajo publicado en 1.971 efectuó una completa revisión de los problemas principales relacionados con la extracción líquido-líquido.

Nemunaitis, Eckert, Foote y Rollison (37), evaluaron la eficacia de diversas columnas de relleno, afirmando que un 20-40 % de la transferencia de materia ocurre a una distancia muy corta de la salida de la fase dispersa y que la HTU aumenta con la altura del relleno, por disminuir el área interfacial y la turbulencia del sistema. El relleno suministra, según estos autores, suficiente agitación y mezcla para ayudar a vencer la resistencia a la difusión en el interior de las gotas.

En cuanto a la influencia de las velocidades de las fases señalaron que, para una determinada velocidad de la fase dispersa, la HTU disminuye al aumentar V_C . Además, para valores pequeños de V_C al aumentar V_C aumenta la HTU casi linealmente y para valores grandes de V_C es prácticamente independiente de V_D .

Chen (63) estudió la transferencia de ácido acético entre benceno y agua en ambas direcciones en una

columna rellena con cilindros de malla metálica, llegando a los siguientes resultados: la variación del coeficiente global basado en la fase bencénica, $K_B a$, con V_B representada en coordenadas doblemente logarítmicas dio rectas de pendiente 0'9. El incremento de $K_B a$ fue achacado al aumento de retención con la velocidad de la fase dispersa. El aumento de V_w no afectó esencialmente al valor de $K_B a$, excepto para valores muy altos de aquélla.

Encontró además, confirmando resultados de investigadores precedentes, que la velocidad de transferencia de materia es superior en la dirección fase continua \rightarrow fase dispersa a la de la dirección opuesta, debido al aumento del área interfacial.

Verma y Sharma (64) investigaron la transferencia de materia en columnas rellenas con anillos Raschig, anillos Pall y monturas Intalox de diversos materiales y tamaños, para sistemas binarios compuestos de agua desionizada, n-butanol, formiato de n-butilo y benceno como fase dispersa. Analizaron la influencia de las diversas variables sobre el coeficiente global de transferencia de materia, $K_C a$, y sobre el área interfacial efectiva.

No encontraron influencia del diámetro de la columna sobre $K_C a$. Una disminución en el tamaño del relleno aumentó los valores de $K_C a$, según ellos, debido al aumento de retención de la fase dispersa. La velocidad de la fase continua no afectó a los valores de $K_C a$ para velocidades pequeñas de la fase dispersa, aumentando algo con aquélla para valores altos de la

velocidad de ésta. $K_C a$ aumentó casi linealmente al aumentar V_D , para un valor determinado de V_C . La variación de la viscosidad de la fase dispersa tuvo un efecto insignificante sobre el valor de $K_C a$. A igualdad de otras condiciones, al aumentar la tensión interfacial $K_C a$ disminuyó. Esto se atribuyó al aumento del diámetro de las gotas, que a su vez disminuye el área interfacial. Además el aumento de diámetro de las gotas disminuye la velocidad de renovación superficial, disminuyendo K_C . Al disminuir K_C y a con el aumento de la tensión interfacial lógicamente disminuyó $K_C a$. Confirmaron además los resultados anteriores de Degaleesan y Laddha encontrando que $K_C a$ está relacionado con la retención de la fase dispersa de la forma:

$$K_C a = \beta_1 \phi_D (1 - \phi_D)$$

En cuanto al área interfacial, a , señalaron que prácticamente no es afectada por V_C y varía casi linealmente con V_D . Tampoco encontraron ningún efecto sobre ella del diámetro de la columna. Al disminuir el tamaño del relleno aumentó el valor de a . Las propiedades físicas tuvieron el siguiente efecto sobre a : la viscosidad de la fase dispersa no le afectó; los valores de a aumentaron al aumentar la viscosidad y la densidad de la fase continua o la diferencia de densidades entre las fases; a disminuyó al aumentar la tensión interfacial.

Komasawa e Ingham (65,66) estudiaron en un primer trabajo el tamaño medio de gota, la retención de la fase dispersa y la mezcla axial en una columna de 72 mm de diámetro, rellena con anillos Raschig de 8 mm utili-

zondo los sistemas tolueno-acetona-benceno y metilso-butylcetona (MIBK)-ácido-acético-agua como ejemplo de sistemas con relativamente alta y baja tensión interfacial, respectivamente.

Para ambos sistemas, el tamaño medio de gota fue relativamente independiente del flujo de la fase dispersa en ausencia de soluto. Para el sistema con MIBK la presencia de ácido acético como soluto y la dirección de transferencia tuvieron efectos significativos sobre aquél. Con la transferencia de soluto en la dirección fase dispersa \rightarrow fase continua (D \rightarrow C), el tamaño medio de la gota aumentó. Este efecto puede ser atribuido al aumento de la tendencia a la coalescencia de las gotas provocado por la transferencia. Con la transferencia de soluto en la dirección opuesta (C \rightarrow D) la tendencia a la coalescencia es retardada, produciéndose gotas más pequeñas que en ausencia de transferencia. El tamaño medio de las gotas para el sistema tolueno-acetona-agua, de mayor tensión interfacial, fue mayor que para el otro sistema e independiente de la presencia de soluto y de la dirección de transferencia. Esto es debido a que los tamaños de relleno empleados fueron menores que el tamaño crítico de relleno para este sistema. El tamaño crítico de relleno define la condición para el cual el tamaño medio de gota es igual al tamaño de los huecos en el interior del relleno. Así el tamaño del relleno representa una condición limitante para este sistema, en el cual el tamaño de las gotas es determinado únicamente por el tamaño de los huecos del relleno e independiente de la transferencia de materia.

Para ambos sistemas correlacionaron la retención libre representando en coordenadas doblemente logarítmicas $(\phi_D/1 + 0.023 V_C)$ frente a V_D . En todos los casos, excepto uno, la variación fue lineal. El caso excepcional fue el de transferencia de acetona desde agua a tolueno, en que la retención aumentó mucho más al aumentar V_D .

En un trabajo posterior estudiaron la transferencia de materia para gotas simples ascendiendo libremente en el fase acuosa y para enjambres de gotas en el interior de una columna de relleno usando los dos sistemas líquidos citados anteriormente. Variando la fuerza impulsora de concentración no encontraron influencia de la dirección de transferencia sobre el coeficiente global de transferencia K_D . Como antes se señaló, para este sistema, en que el diámetro de relleno es menor que el diámetro crítico, el proceso de transferencia pareció estar dominado por el comportamiento de las gotas, que a su vez es determinado por la acción del relleno. El coeficiente de transferencia aumentó con la concentración de soluto en la alimentación.

Para el sistema MIBK-ácido-acético-agua, en que el diámetro del relleno es mayor que el diámetro crítico del mismo, al transferir el soluto en la dirección $C \rightarrow D$, K_D resultó independiente de la fuerza impulsora de concentración. Para la transferencia en la dirección opuesta, K_D aumentó al aumentar la fuerza impulsora de concentración.

Concluyeron que la transferencia de materia en columnas con relleno está más determinada por los efectos

de la inestabilidad interfacial sobre la hidrodinámica de la fase dispersa, que por el aumento de la velocidad de transferencia resultante de la citada inestabilidad interfacial a movimiento en escala micro del líquido en las proximidades de la interfase.

Aunque la teoría de la doble resistencia de Whitman ha sido demostrada experimentalmente en gran variedad de casos y se aplica con mucha frecuencia, no obstante, existen circunstancias en que las ecuaciones no son aplicables a causa de que la resistencia global observada, $(1/K)$, es considerablemente mayor o menor que la que se calcularía a partir de los valores individuales de K .

Algunas de las circunstancias a que nos hemos referido son cambios de temperatura en la interfase, rigidez de la superficie, turbulencia interfacial, resistencia interfacial debida a sustancias adsorbidas en pequeñas cantidades, interacción entre estas sustancias y el soluto que se transfiere y reacción química.

Todas tienen su origen en la interfase o son específicas de ella y las estudiaremos a continuación bajo el nombre general de fenómenos interfaciales.

1.4.2.- Fenómenos interfaciales.-

Como hemos estudiado en el apartado anterior, se supone en general que la resistencia a la transferencia de soluto a través de la interfase (resistencia interfacial) es despreciable y que las resistencias en cada fase, bien por separado o en conjunto, son las controlantes de la velocidad de transferencia. Puede observarse también en la

bibliografía citada que frecuentemente los coeficientes de transferencia en cada fase han sido estimados de correlaciones de la forma general:

$$Sh_1 = \alpha Re_1^m Sc_1^n$$

donde el subíndice 1 se refiere a la fase cuyo coeficiente de transferencia se calcula.

Inherente a la correlación es la suposición de que el valor ^{del} nº de Reynolds en la interfase es representado adecuadamente por el nº de Reynolds de la masa total de la fase. En ocasiones, cuando se espera que exista interacción, entre las fases, se ha llegado a introducir en la expresión anterior el nº de Reynolds de la fase adyacente, Re_2 , elevado a una potencia.

Las limitaciones del modelo son evidentes, incluso suponiendo que exista renovación superficial, porque supone que en la interfase las fases están en equilibrio. Este estado de equilibrio se refiere no solamente a equilibrio térmico y de concentración, sino también a la existencia de equilibrio entre las fuerzas que actúan en la interfase. Una de estas fuerzas, la tensión interfacial, es una característica importante de la interfase y al ser su valor afectado localmente por el proceso de transferencia, el equilibrio de fuerzas será alterado y pueden producirse movimientos en la interfase. Tales movimientos, que llamaremos convección interfacial espontánea, son transferidos a las subcapas adyacentes y a su vez afectan a la velocidad de transferencia. Por todo ello, el nº de Reynolds global

de la fase, no puede usarse para representar adecuadamente las condiciones hidrodinámicas existentes en las proximidades de la interfase. En consecuencia las correlaciones del tipo citado no describen el proceso de transferencia de materia satisfactoriamente.

El primero en señalar la existencia de convección interfacial espontánea fue Thomson en 1855 (67). Poco después Marangoni (68) publicó un folleto sobre la extensión de gotas de un líquido sobre la superficie de otro. Pero no fue hasta muchos años después que Ward y Brooks (69) señalaron que los fenómenos de este tipo acompañaban a la transferencia de materia a través de una interfase libre. Cuando determinaban difusividades moleculares, observaron que se producía espontáneamente una agitación local muy intensa en la transferencia de algunos ácidos orgánicos entre agua y tolueno.

Fueron Lewis y Pratt (70) quienes suministraron el punto de partida para los trabajos posteriores sobre este tema. En un intento de determinar la variación de la tensión interfacial en el curso de la transferencia de materia por el método de la gota pendiente, observaron una agitación violenta de la superficie de la gota acompañada por erupciones periódicas y respingos de la gota. Estos fenómenos fueron erróneamente atribuidos por ellos a los efectos del calor de solución sobre la tensión interfacial. Este error fue subsanado por investigadores posteriores y los citados fenómenos fueron correctamente atribuidos a cambios locales en la tensión interfacial, resultantes de los cambios de concentración que acompañan a la transferencia de materia.

A partir del trabajo de Lewis y Pratt se reconoció que tales fenómenos deben afectar significativamente a la velocidad de transferencia de materia a través de interfases. El estudio de su naturaleza, condiciones en que se producen y efecto sobre los procesos de transferencia se convirtió así en una cuestión de capital importancia y ha dado lugar a numerosas investigaciones (71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81).

Estos fenómenos interfaciales pueden afectar predominantemente, bien al coeficiente de transferencia de materia o bien al área interfacial. El primer caso se da cuando las profundidades de las fases, entre las que tiene lugar la transferencia son grandes en comparación con el espesor de las capas líquidas sujetas a la influencia de los movimientos interfaciales. Los cambios locales en la curvatura de la interfase, que acompañan a los movimientos interfaciales en tal caso, no afectan significativamente a la magnitud del área interfacial. No obstante, cuando la profundidad de una de las fases es, al menos localmente, más pequeña que la profundidad de penetración de los movimientos interfaciales, es el área interfacial quien puede cambiar de tamaño.

La convección interfacial resultante de los cambios locales de tensión interfacial puede manifestarse de varias formas. Las más frecuente^{mente} citadas y estudiadas son repliegue de la interfase, erupciones locales y convección en forma de células. En general, pueden dividirse en dos grandes categorías: convección interfacial de tipo ordenado (inestabilidades de flujo ordenado o inestabilidades Marangoni) y convección interfacial desordena-

da (perturbaciones transitorias). Un ejemplo característico del primer grupo es la convección celular (también llamada inestabilidad convectiva o inestabilidad estacionaria) y las llamadas erupciones son un ejemplo representativo del segundo grupo.

Cada una de las dos categorías de convección interfacial puede asociarse con un estado hidrodinámico particular de la masa líquida. Así, el tipo de convección ordenada se asocia a líquidos en reposo y las perturbaciones transitorias se asocian a la presencia de turbulencia o convección forzada.

Sterling y Scriven (82) realizaron un análisis matemático de gran interés sobre la inestabilidad interfacial. Sawistowski (83) ha efectuado un estudio cualitativo de las circunstancias en que se producen estos fenómenos interfaciales y de los factores que influyen sobre ellos. La expondremos a continuación con algún detalle por su gran interés.

a) Convección interfacial ordenada.

Consideremos el caso de una fase 1, que inicialmente no contiene soluto, que es puesta en contacto con una fase 2 que contiene un soluto S. (ver fig. 1.4.2.1)

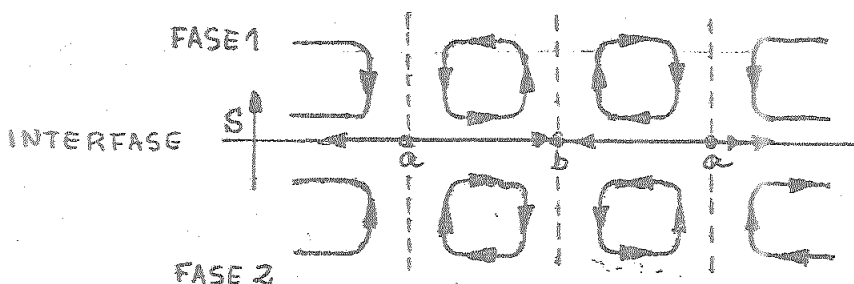


FIG. 1.4.2.1

Como resultado de las perturbaciones externas al azar el proceso de transferencia de materia no será completamente uniforme. Aparecerán zonas localizadas de tensión interfacial más baja, señaladas por a, que de acuerdo con el principio de Marangoni se extenderán. Las capas interfaciales adyacentes son puestas en movimiento, inicialmente paralelo a la interfase y luego emergiendo de ella en el punto b. Simultáneamente el líquido en a está siendo continuamente sustituido por líquido nuevo procedente del interior de cada fase. Esto lleva a la formación de células de convección en ambas fases de las que la fig. 1.4.2. 1. es una representación bidimensional.

Surge entonces la pregunta: ¿en qué condiciones las pequeñas perturbaciones iniciales se convertirán en células de convección y persistirán como tal?. El requisito previo esencial es la existencia de un gradiente de concentración (o de temperatura) entre a y b, que produzca un gradiente de tensión interfacial entre los dos puntos que a su vez refuerce el movimiento interfacial existente. Cualquier propiedad o parámetro que favorezca la existencia de tal gradiente favorecerá por consiguiente la aparición de convección interfacial ordenada (82).

La aparición de cualquier gradiente de tensión interfacial inducido por la concentración depende en gran extensión de la forma en que la tensión interfacial varía con la concentración del soluto. Será pues de gran importancia si $\frac{d\gamma}{dc_{sol}}$ es positiva o negativa. Además el valor de $\frac{d\gamma}{dc_{sol}}$ será también importante ya que afecta a la magnitud de la tensión interfacial entre a y b.

Ya que la tensión interfacial es una función de la concentración del soluto, debe también considerarse la dependencia de esta concentración con ciertas variables. La concentración de soluto en la parte inferior de la interfase (fig. 1.4.2.1.) en general disminuirá en la dirección de a hasta b y en el lado superior de la interfase aumentará en la citada dirección. De aquí las capas subinterfaciales de la fase inferior presentarán un gradiente de concentración negativo y las capas similares de la fase superior un gradiente positivo. Ya que la concentración de soluto en la interfase es la resultante de las concentraciones existentes a ambos lados de ella, el gradiente de concentración en la interfase será también el resultante de los gradientes de concentración a ambos lados de la misma.

Estos gradientes dependen primariamente de la facilidad relativa con la que el soluto es transportado hasta y desde la interfase mediante difusión molecular y, en este caso, de la convección celular. Por tanto la dirección del gradiente de concentración en la interfase dependerá de la relación de difusividades moleculares, D_1/D_2 (que Sterling y Scriven denominan r^2), y de la relación de viscosidades cinemáticas, ν_1/ν_2 (denominada como e^2). Los valores reales de D y ν , aunque no afectan al signo del gradiente, influirán sobre su magnitud.

Finalmente, la aparición del gradiente de tensión interfacial depende de la dirección de transferencia de soluto. Por ejemplo, un cambio en la dirección considerada invertirá los efectos previamente mencionados de las relaciones entre las difusividades moleculares y las vis

cosidades cinemáticas. De nuevo, la concentración de soluto en las dos fases y el coeficiente de distribución afectarán a la magnitud del gradiente sin tener influencia directa sobre su dirección.

Las consideraciones cualitativas precedentes indican que hay factores de importancia primaria para la aparición de inestabilidad convectiva y factores que sólo influyen en su magnitud o intensidad. Los primeros determinan la dirección del gradiente de tensión interfacial y los llamaremos factores primarios, por ser responsables de la amplificación o desaparición de las perturbaciones iniciales. A los segundos les llamaremos factores secundarios.

Los factores primarios son:

- dirección de la transferencia de materia.
- signo del gradiente de tensión interfacial con la concentración.

$$\frac{D_1}{D_2} = r^2$$

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = e^2$$

Los principales factores secundarios son:

- la magnitud del gradiente $d\psi/dC_{sol}$.
- concentración de soluto en las dos fases, C_1 y C_2 .
- valor del coeficiente de distribución, m .
- valores de las difusividades moleculares, D_1 y D_2 .
- valores de las viscosidades cinemáticas, ν_1 y ν_2 .

Los efectos de los factores primarios sobre la interfase pueden resumirse en el siguiente cuadro:

Dirección de transferencia de materia

| 1 \rightarrow 2 | 2 \rightarrow 1 | |
|-------------------|-------------------|--|
| $r^2 > e^2$ | $r^2 < e^2$ | Resultado |
| $<1 < 1$ | $>1 > 1$ | células de convección estable |
| $1 < 1$ | $1 > 1$ | estable u oscilaciones |
| $>1 < 1$ | $<1 > 1$ | celulas de convección estable |
| $1 >1$ | $1 <1$ | estable |
| $1 <1$ | $1 >1$ | células de convección estable |
| $<1 >1$ | $>1 <1$ | células de convección estable u oscilaciones |
| $>1 <1$ | $<1 >1$ | estable u oscilaciones |

El cuadro anterior trata solamente de los sistemas más comunes en que la tensión interfacial disminuye al aumentar la concentración de soluto.

b) Convección interfacial desordenada.

Se acostumbra a asociar la aparición de convección interfacial desordenada con la presencia de turbulencia o convección forzada. Supondremos la existencia de turbulencia, por tanto, para explicar el mecanismo de las erupciones -la forma mejor conocida de perturbaciones desordenadas-.

Refiriéndonos a la fig. q.4.2.2. consideremos un remolino que llega a la superficie desde la masa del refinado. En un sistema en que la tensión interfacial disminuye con la concentración, esto da lugar a una disminución local de la tensión interfacial en la zona afecta-

da A, suponiendo que el exceso de concentración se establece allí instantáneamente.

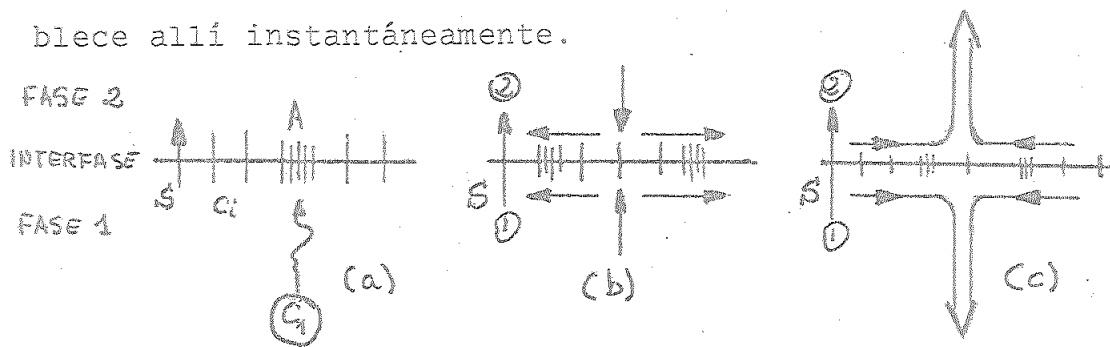


FIG. 1.4.2.2.

En la fig. 1.4.2.2 a la densidad de líneas que atraviesan la interfase es indicativa de la concentración superficial de soluto. Alta densidad de líneas indica gran presión interfacial, es decir, baja tensión interfacial.

En consecuencia la zona A se expandirá. No obstante, a diferencia de lo que ocurre durante la formación de células de convección, el movimiento del fluido fuera de A no es sustituido por un continuo suministro de material rico en soluto procedente de la masa del refinado. En lugar de eso, líquido de concentración subinterfacial más baja es llevado a la zona A de modo que la tensión interfacial allí se hará más alta que en la periferia del líquido que se expande hacia afuera de A (fig. 1.4.2.2.b). En el caso de solutos cuyas velocidades de desorción superficial sean relativamente lentas, este efecto puede ser ampliado por el efecto de compresión-dilatación. El movimiento hacia afuera produce efectos de compresión en la periferia de la célula superficial transitoria y dilataciones en su centro. La tensión interfacial dinámica resultante de la compresión es más baja que la tensión interfacial estática y la pro

ducida por la dilatación es más alta. Por consiguiente, la discontinuidad en la llegada de soluto y la aparición de la tensión interfacial dinámica producirán ambas un gradiente de tensión interfacial que actúa en la misma dirección: la tensión es baja en la periferia de la célula y alta en su centro.

El gradiente de tensión interfacial inducido junto con la fricción viscosa vencerán pronto al movimiento inicial y la dirección de éste será invertida (fig. 1.4.2.2). El flujo hacia el centro producirá una eyección de material rico en soluto, en forma de chorro normal a la interfase, hacia la masa del extracto (fase 2). Una eyección similar de material pobre en soluto tendrá lugar hacia la masa de refinado (fase 1). A este fenómeno de eyección se le denomina comúnmente erupción.

Hasta ahora nos hemos referido a gradientes de tensión interfacial inducidos por diferencias de concentración en la interfase. Recientemente se ha señalado también la existencia de gradientes de tensión interfacial inducidos por las diferencias de temperaturas provocadas en la interfase por el calor de disolución y mezcla del soluto (84, 85, 86, 87).

Todo lo apuntado anteriormente indica que la transferencia de materia puede tener lugar bajo una variedad de condiciones hidrodinámicas existentes en la interfase. Puede decirse que cada una de ellas constituye un régimen de transferencia. En general, tres regímenes son fácilmente distinguibles:

- régimen difusional.
- régimen turbulento.

c) régimen de transición.

En el régimen difusional existe una proporcionalidad entre el flujo de materia y la fuerza impulsora, es decir, el coeficiente de transferencia tiene un valor constante. En este caso el proceso de transferencia de materia sigue las leyes simples de la difusión.

La presencia de turbulencia interfacial es la característica del régimen turbulento. La velocidad de transferencia de materia es gobernada primariamente por la intensidad de la convección interfacial espontánea y menos por las condiciones hidrodinámicas de las fases.

En el régimen de transición, es decir, la región que separa los regímenes difusional y turbulento, ocurrirán ocasionalmente erupciones individuales sin llegar a la inestabilidad o aparición de turbulencia interfacial.

Han sido publicados numerosos trabajos que indican la influencia de la inestabilidad interfacial sobre la transferencia de materia, confirmando la importancia que sobre ella tiene la acción de los factores primarios y secundarios a que antes hemos aludido (88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95).

1.4.3.- Influencia de los tensioactivos.-

El estudio de la influencia de los tensioactivos sobre la transferencia de materia ha sido muy amplio en los últimos treinta años. Citaremos los trabajos más representativos, que han centrado su atención en la acción de aquéllos sobre el área interfacial de transferencia y

sobre el coeficiente de transferencia.

Hutchinson (96) estudiando el mecanismo de difusión molecular a través de la interfase agua-benceno de varios alcoholes en ausencia y en presencia de tensioactivos, encontró una disminución de la velocidad de difusión en presencia de éstos. Hizo responsable de esta disminución a la interacción en la interfase entre los solutos y el tensioactivo.

Chu, Taylor y Levi (6) indicaron que la velocidad de extracción aumenta linealmente al disminuir la tensión interfacial del sistema, cuando se utilizan sustancias fuertemente tensioactivas (que reducen fuertemente la tensión interfacial). Cuando el tensioactivo es débil, la velocidad de extracción pasa por un máximo al aumentar la concentración de aquél. Supusieron que la adsorción positiva del tensioactivo en la interfase ofrece una resistencia adicional a la transferencia del soluto de una fase a otra, además de aumentar el área interfacial en la columna de relleno. A muy bajas concentraciones de tensioactivo, la disminución de tensión interfacial (con el consiguiente aumento del área interfacial) es el factor controlante sobre la transferencia de materia. Más allá de una determinada concentración la resistencia difusional ofrecida por las moléculas orientadas en la interfase aumenta con la concentración a una velocidad mucho más alta que el área interfacial, siendo esa resistencia el factor controlante de la velocidad de transferencia.

West y col. (97) explicaron los resultados de sus investigaciones mediante la existencia de barreras in-

terfaciales que dificultan la transferencia de materia a través de la interfase. Tales barreras pueden surgir de una orientación más o menos regular de las moléculas de impurezas, presentes en pequeñas cantidades, a uno o ambos lados de aquélla. Las citadas barreras pueden ser atravesadas por moléculas de soluto que tengan muy alta energía cinética o por las que encuentren huecos en la superficie por entre la barrera. Las barreras compuestas de impurezas pueden actuar de dos maneras: ofreciendo una resistencia directa a la difusión o bien cambiando el mecanismo de extracción al interferir el libre movimiento de la interfase. En este último caso puede esperarse que las gotas de fase dispersa se comporten como esferas rígidas.

Garner y Skelland (98) encontraron que la fracción de ácido acético extraído con agua de disoluciones en nitrobenzono, en presencia de una serie de tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, disminuía en principio, pasaba por un mínimo y luego aumentaba al aumentar la concentración de tensioactivo. El coeficiente global de transferencia para la fase dispersa, K_D , varió de manera similar. Discuten el efecto de los tensioactivos, concluyendo que su acción es más debida a la modificación de las condiciones hidrodinámicas (eliminación de movimientos interfaciales de las gotas) que a una obstrucción de tipo mecánico en la interfase.

Terjesen y col. (99,100) en un principio afirmaron que los tensioactivos provocan una reducción de la transferencia que no puede explicarse en función de la turbulencia interfacial. La resistencia interfacial introdu-

cida por los tensioactivos es proporcional a la fracción de interfase cubierta. Concluyen además, que la resistencia interfacial y la tensión interfacial son dos manifestaciones diferentes del fenómeno de adsorción del tensioactivo en la interfase que no están relacionados entre sí. Sin embargo, posteriormente (101, 102) Terjesen afirmó al estudiar el efecto de los tensioactivos sobre la oscilación y velocidad terminal de las gotas y sobre la transferencia de materia, que la resistencia a la transferencia encontrada es el resultado de una modificación del mecanismo normal de transferencia. Señaló que los tensioactivos disminuyen la velocidad de las gotas, eliminando la circulación interna, las oscilaciones y el recorrido en zig-zag de éstas. Confirmó así el carácter hidrodinámico de su acción, sugerido previamente por Garner.

Linton y Sutherland (103) estudiaron el movimiento de las gotas de fase dispersa, la circulación en su interior y la influencia de ambos fenómenos sobre la transferencia de materia. Afirman que el interior de una gota que se mueve a través de un segundo líquido inmisible con ella, puede estar en circulación completa, parcial o no circular. Las gotas con baja tensión interfacial (sistemas disolventes polares-agua) presentan circulación interior, pero las gotas con tensión interfacial alta (disolventes no polares-agua) probablemente están estancadas. La circulación se reduce por los gradientes de tensión superficial que surgen en presencia de tensioactivos. Estos gradientes se producen como resultado de la diferencia de concentración del tensioactivo entre las partes posterior y anterior de las gotas

debido al flujo de fase continua existente en el exterior de ellas.

Blakker (104) afirmó que las altas velocidades de transferencia encontradas en algunos sistemas se deben a la existencia de turbulencia interfacial. Los experimentos con tensioactivos demostraron que generalmente no producen más que un aumento insignificante de la resistencia total a la transferencia. Concluye que esta disminución en la velocidad de transferencia debe ser achacada principalmente a la eliminación de la turbulencia interfacial y no a una resistencia apreciable provocada por el propio tensioactivo.

Griffith (105,106) señaló que la presencia de tensioactivos reduce la velocidad terminal de las gotas y el movimiento en su interior asemejándolas en su comportamiento a esferas sólidas.

Davies y Mayers (107,108,109) investigaron los coeficientes de transferencia de materia y la resistencia interfacial en ausencia y en presencia de tensioactivos solubles e insolubles. Encontraron una reducción máxima del coeficiente de transferencia del 78%, debida a la presencia del tensioactivo. Una pequeña cantidad de tensioactivo induce gradientes de tensión interfacial entre las diferentes partes de la interfase que reducen la velocidad de renovación superficial y en consecuencia retardan la transferencia del soluto a través de aquélla.

Berg y Acrivos (110) dedujeron un modelo matemático para predecir el efecto de los tensioactivos sobre

la inestabilidad interfacial. El modelo se ajusta al hecho experimental de que estas sustancias ejercen un profundo efecto estabilizador sobre la convección interfacial inducida por las diferencias de tensión interfacial.

Boyadjiev y Elenkov (111,112,113,114) estudiaron el efecto de los tensioactivos sobre la transferencia de materia en columnas de relleno con y sin pulsación. Señalaron la existencia de una concentración crítica a la cual la velocidad de transferencia es mínima, confirmando los resultados de otros investigadores. Explican el cambio en la velocidad de transferencia de materia por los cambios hidrodinámicos que se producen en las proximidades de la interfase. La causa más probable de los fenómenos observados -siempre según estos autores- es el cambio en la movilidad interfacial, determinada por las fuerzas tangenciales que se producen debido al gradiente de tensión interfacial y por las propiedades particulares de la capa adsorbida de moléculas de tensioactivo.

En el caso concreto de una columna de relleno señalaron que los tensioactivos producen gotas de diámetro más pequeño que en los sistemas puros por dos motivos: la disminución de la tensión interfacial y la reducción del proceso de coalescencia-redispersión. Ambas causas dan lugar a un aumento del área interfacial. Además frenan las oscilaciones y la circulación en la superficie de las gotas, disminuyendo el valor del coeficiente de transferencia.

Encontraron una relación entre el valor del coeficiente volumétrico global de transferencia en presencia

de tensioactivos y la concentración global de los mismos de la forma

$$K_{SAA} \cdot a = \frac{K_a}{A/Re}$$

10

donde K_{SAA} , a y K_a son los coeficientes de transferencia de materia en presencia y en ausencia de tensioactivo, respectivamente, A es un coeficiente que depende de la concentración del tensioactivo según $A = \alpha_1 C_{SAA}^{0.25}$, donde a su vez α_1 es una constante y C_{SAA} es la concentración global del tensioactivo en peso.

Ruckenstein y Bejan (115,116,117,118,119) analizaron, en investigaciones conjuntas y por separado, los factores que influyen sobre la transferencia de materia en presencia de tensioactivos. El primero señaló el carácter hidrodinámico del efecto de los tensioactivos, reduciendo la movilidad interfacial y la circulación en el interior de las gotas. La segunda crítica las teorías del efecto de barrera y efecto hidrodinámico tal como habían sido presentadas en trabajos previos de otros investigadores y a su vez propone una explicación que expondremos a continuación:

"Conforme a las teorías modernas de los procesos basados en la difusión se admite que la difusión del soluto de una fase a otra es facilitada por el movimiento continuo en la interfase (efecto Marangoni). En el caso de gotas, este movimiento (cualquiera que sea su forma) provoca una circulación en la interfase desde la parte delantera de las gotas hacia la parte posterior. Como

en la fase continúa por la que se mueven las gotas está presente un tensioactivo, éste se va adsorbiendo en la superficie de las gotas y a causa del movimiento general de la interfase se va acumulando en la parte posterior de las gotas extendiéndose hacia la parte delantera. Debido a esta concentración no uniforme del tensioactivo adsorbido, aparece un gradiente de concentración interfacial, $d\gamma/dc_{SAA}$, que da lugar a la aparición de una fuerza tangencial que tiende a desplazar a las moléculas adsorbidas en los puntos de menor tensión interfacial (parte posterior de las gotas) hacia los puntos de mayor tensión interfacial (parte delantera de las gotas), o sea en sentido inverso a la circulación normal en el interfase. La aparición de esta fuerza tangencial produce una reducción en la velocidad de transferencia de materia. Cuando $d\gamma/dc_{SAA}$ alcanza su valor máximo, lo que corresponde a una determinada fracción de superficie cubierta por las moléculas del tensioactivo, la velocidad interfacial y la velocidad de transferencia alcanzan su valor mínimo. Al continuar la acumulación de moléculas de tensioactivo en la interfase disminuye el valor de $d\gamma/dc_{SAA}$ y así mismo el valor de la fuerza tangencial que se opone al movimiento normal de la interfase, creciendo la velocidad superficial y la velocidad de transferencia de materia. Cuando la interfase de la gota se satura de moléculas de tensioactivo, el gradiente de tensión interfacial se hace 0 y la fuerza tangencial se anula en la interfase recuperándose la movilidad total. La adición de más tensioactivos en la fase continúa no tiene ya ninguna influencia sobre el movimiento en la interfase sa

turada de tensioactivo, Esto explica la forma de las curvas obtenidas por Garner con tensioactivos débiles, que presentan después el mínimo de transferencia una porción horizontal correspondiente a la superficie saturada".

Burnett y Himmelblau (120) estudiaron el comportamiento de tensioactivos solubles e insolubles en los procesos de transferencia de materia, con especial atención sobre la influencia de la estructura del tensioactivo. De la inspección de sus datos experimentales dedujeron varias reglas generales sobre el comportamiento de los tensioactivos:

1. Para películas insolubles con un grupo terminal y concentración superficial dados, la velocidad de transferencia disminuyó al aumentar la longitud de la cadena del tensioactivo.
2. Para películas insolubles con una concentración superficial dada, el efecto de los diversos grupos terminales dependió de la longitud de la cadena en cuestión. Para cadenas de muchos carbonos el grupo terminal tuvo poca influencia sobre la disminución de la velocidad de transferencia. Para cadenas de 18 átomos de carbono el efecto de disminución de la velocidad de transferencia fue alcohol > amina > amida.
3. En general, para soluciones de tensioactivos solubles a una presión superficial dada y para un determinado grupo terminal, la velocidad de transferencia aumentó al disminuir la longitud de la cadena.
4. Para un determinado tensioactivo soluble, al disminuir la presión superficial desde su valor máximo, la transferencia de materia podía aumentar inicialmente

pero al final disminuía.

5. Para tensioactivos solubles, a una presión superficial y longitud de la cadena hidrocarbonada dadas, el efecto del grupo terminal sobre la mejora de la transferencia de materia fue amina > alcohol > amida.

Beitel y Heideger (121) después de investigar el efecto de los tensioactivos sobre un sistema sujeto a convección interfacial inducida por gradientes de tensión interfacial, creyeron razonable explicar la transferencia de materia en presencia de tensioactivos de la siguiente forma: el tensioactivo se acumula en la interfase de la gota en un casquete esférico, cuya extensión es proporcional a la concentración inicial de tensioactivo en la fase dispersa. Al crecer este casquete, la tensión de cizalla superficial en la zona de aquél se hace excesiva y ocurre una ruptura de la capa de tensioactivo. Más allá de este punto, el crecimiento del casquete ocurre muy lentamente al aumentar la concentración del tensioactivo. Esto puede ocurrir mediante un ciclo repetido de crecimiento y ruptura de la película de tensioactivo de modo que se produce un aumento gradual en el área media al aumentar la cantidad de tensioactivo. Se puede entonces dividir la superficie de la gota en dos regiones distintas y uniformes internamente, una cubierta con tensioactivo y otra libre de él. Para la zona libre puede suponerse que el coeficiente de transferencia es muy alto a causa de la convección local en las proximidades de la interfase y del orden del obtenido en ausencia de tensioactivos. Para la región cubierta puede preverse

un coeficiente de transferencia mucho más pequeño, no sólo a causa de la eliminación de la inestabilidad local sino también por la probable inmovilización de la interfase. Este modelo simplificado sirve para explicar los efectos observados experimentalmente, sin embargo, es ciertamente posible que exista algo de tensioactivo distribuido en la zona considerada como libre de él. Análogamente la zona cubierta por el casquete puede no ser totalmente inmóvil.

Más recientemente, Skelland y Caenepeel (122) estudiaron los efectos de tensioactivos aniónicos y catiónicos sobre la transferencia de materia. Aquellos fueron muy pronunciados, reduciéndose la transferencia hasta un 10% de la de los sistemas puros, con un mínimo marcado a concentraciones intermedias de los tensioactivos.

Edge y Grant (123) concluyeron del estudio del movimiento de gotas de dicloroetano en soluciones acuosas de laurilsulfato sódico lo siguiente:

1. Cuando la concentración del tensioactivo era de 10^{-5} gl^{-1} el sistema fue suficientemente puro para que el movimiento de las gotas pudiera distinguirse del movimiento similar en ausencia de tensioactivos.

2. El movimiento para sistemas fuertemente contaminados (concentraciones de 10^{-2} y 10^{-1} gl^{-1}) indicó que la superficie de las gotas estaba inmóvil y que el líquido en su interior estaba estancado.

3. A concentraciones de 10^{-3} y 10^{-4} gl^{-1} el comportamiento de las gotas fue intermedio entre los dos ca-

sos anteriores.

Otto y col. (124) evaluaron el efecto de los tensioactivos sobre la transferencia de materia, midiendo la influencia de aquéllos sobre la constante de debilitamiento global inicial de la concentración de soluto en las gotas. Al aumentar la concentración de tensioactivo la constante decrece primero (fase I), pasa por un mínimo y aumenta (fase II), pasa por un máximo y disminuye de nuevo (fase III). Estas tres fases diferentes fueron achacadas a la reducción de inestabilidad interfacial (fase I), estimulación de la oscilación de las gotas (fase II) y formación de micelas en la interfase (fase III).

Ruskan (125) señaló a partir de los resultados experimentales obtenidos en su investigación, que la eficiencia de transferencia de materia es alterada por dos efectos distintos de la adsorción de los tensioactivos en una interfase líquido-líquido: aumento del área interfacial y reducción del coeficiente global de transferencia de materia. Estas dos manifestaciones deben considerarse independientemente ya que, de acuerdo con otros investigadores, pueden existir distintos regímenes en que cada una sea controlante. Puede ocurrir que el aumento del área interfacial con la concentración del tensioactivo sea el efecto dominante; entonces se producirán aumentos en las velocidades de transferencia de materia. En otras situaciones, puede ocurrir que la disminución del coeficiente global de transferencia de materia sea el factor controlante, disminuyendo las velocidades de transferencia de materia.

Mori y Sano (126) han vuelto a incidir sobre el hecho de que los tensioactivos reducen la movilidad interfacial y por ello la velocidad de transferencia de materia disminuye en su presencia.

Scholtens (127) ha señalado el efecto de disminución de la velocidad de transferencia en presencia de copolímeros, debido al anclaje de estos en la interfase líquido-líquido.

De toda la bibliografía comentada hasta ahora y de las recopilaciones de Brown (128), Gal-Or y cols. (129), Savistowski (83) y Heertjes y De Nie (130) podemos concluir a modo de resumen que la acción de los tensioactivos sobre la transferencia de materia se manifiesta, bien aumentando el área interfacial, o bien disminuyendo el valor del coeficiente global de transferencia de materia.

En el caso de tensioactivos que reduzcan fuertemente la tensión interfacial, el aumento del área interfacial predominará sobre la disminución del coeficiente de transferencia, aumentando la velocidad de transferencia. Sin embargo, cuando la reducción de la tensión interfacial sea pequeña, el aumento del área interfacial no será significativo frente a la disminución del coeficiente de transferencia; en este caso la velocidad de transferencia disminuirá.

Al aumentar la concentración de tensioactivo, el coeficiente global de transferencia disminuye, pasa por un valor mínimo (a una concentración determinada del tensioactivo que depende de su naturaleza) y posterior-

mente aumenta de nuevo hasta alcanzar en algunos casos el valor en ausencia de tensioactivos.

Este efecto ha querido explicarse suponiendo que las moléculas de tensioactivo se adsorben en la interfase actuando como una barrera mecánica (teoría de la barrera) que interacciona con el soluto y reduce su velocidad de transferencia.

Otros autores defienden la postura (teoría hidrodinámica) de que al suprimir los tensioactivos las características de las gotas no rígidas (oscilación, deformación y circulación interior) y asemejarlas a esferas sólidas, hacen disminuir el coeficiente de transferencia de materia. Además los tensioactivos afectan a las propiedades de la interfase de varias maneras. Reducen la tensión interfacial, haciéndola menos dependiente de la concentración de soluto. La compresibilidad interfacial disminuye (el módulo de compresibilidad también llamado módulo de elasticidad de Gibbs-Marangoni, $M = -A \frac{d\sigma}{dA}$, aumentará), afectando negativamente a la renovación superficial. Además de esto, la viscosidad interfacial aumentará frenando cualquier movimiento en la interfase. Por tanto sólo una pequeña cantidad de tensioactivo bastará para eliminar o reducir notablemente la convección interfacial, haciendo surgir una resistencia interfacial adicional.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1.- APARATOS Y TECNICAS.-

2.1.1.- Características de los productos utilizados.-

Todos los productos del sistema líquido-líquido fueron de elevada pureza para evitar que las posibles impurezas - presentes produjeran efectos anómalos, fundamentalmente en la tensión interfacial.

Se han usado los siguientes:

- Benceno CARLO ERBA-RPE-99'5% mínimo (CGL).
- Acetona CARLO ERBA-RPE-99'8% mínimo (CGL).
- Agua destilada.

Sus propiedades físicas se dan en la tabla 2.1.1.1.

Como tensioactivos se han utilizado dos pertenecientes a una serie denominada Pluronic, fabricada por la BASF Wyandotte Chemicals Corporation de Michigan. Los Pluronic son copolímeros block del tipo A-B-A, donde A es una cadena de poli (oxietileno), POE, y B una cadena de poli (oxipropileno), POP. Los nombres comerciales de los dos tensioactivos son Pluronic F-108 y Pluronic L-101. En adelante nos referiremos a ellos simplemente como F-108 y L-101.

El F-108 es un sólido que tiene un 80% de POE y un 20% de POP, estando compuesta su porción hidrófila de unas 296 unidades de óxido de etileno y su porción hidrófoba de unas 56 unidades de óxido de propileno.

Como puede notarse, ambos tensioactivos pertenecen a los extremos de un mismo grupo cuya porción hidrófoba posee un peso molecular de 3250 y en el que varía la longitud de la porción hidrófila.

TABLA 2.1.1.1.-

PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA LIQUIDO-LIQUIDO.

| Peso molecular | Punto de ebullición $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. | ρ kg.m^{-3} a 25°C . | $\mu \times 10^3$ N.s.m^{-2} a 25°C . | n_D a 30°C |
|----------------|--|--|--|------------------------------------|
| ACETONA 58'08 | 56'0 | 785 | 1'32 | 1'3529 |
| BENCENO 78'12 | 80'1 | 873 | 0'63 | 1'4940 |
| AGUA 18'00 | 100'0 | 997 | 0'89 | 1'3313 |

TABLA 2.1.1.2.-

PROPIEDADES FISICAS DE LOS TENSIOACTIVOS.

| Peso molecular medio | P.F. $^{\circ}\text{C}$ | ρ kg.m^{-3} | n_D a 25°C | Tensión interfacial frente a Nujol $\times 10^3$, N.m^{-1} . <u>Concentración en peso</u> | | |
|----------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|-------------|-------------|
| | | | | $10^{-3}\%$ | $10^{-2}\%$ | $10^{-1}\%$ |
| F-108 16.000 | 57 | 1060(77 $^{\circ}\text{C}$) | - | 22'0 | 14'3 | 10'0 |
| L-101 3.600 | -- | 1020(25 $^{\circ}\text{C}$) | 1'4524 | 11'1 | 3'5 | -- |

TABLA 2.1.1.3.--

SOLUBILIDAD DE LOS TENSIOACTIVOS EN DIVERSOS DISOLVENTES A TEMPERATURA AMBIENTE.

| | Acetona | Etanol (95%) | Agua | Benceno | Tolueno | Xileno | Percloro- etileno. |
|-------|---------|-----------------|---------------|---------|---------|--------|-----------------------|
| F-108 | Insol. | > 10 | > 10 | > 10(1) | Insol. | Insol. | Insol. |
| L-101 | > 10 | > 10 | Insol. (2) | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 |

Insol. indica una solubilidad menor de 1 g/100 ml disolvente.

> 10 indica una solubilidad mayor de 10/100 ml disolvente.

(1) Sin embargo, es insoluble en benceno saturado con agua.

(2) La presencia de acetona en concentraciones superiores a 45% lo hace soluble en agua.

Las propiedades físicas de ambos tensioactivos se incluyen en las tablas 2.1.1.2. y 2.1.1.3.

Para el análisis del F-108 se empleó el colorante Benzopurpurina 4B-BE de SCHARLAU para microscopía y reactivo de metales.

2.1.2.- Métodos analíticos.

2.1.2.1.- Análisis de mezclas con acetona, benceno y agua.

Tanto las mezclas binarias de dichos componentes como las ternarias se analizaron mediante refractometría.

Para ello se utilizó un refractómetro Bausch and Lomb, modelo 3L, de prismas termostatables, graduado en 5×10^{-4} unidades del índice de refracción.

El refractómetro iba conectado a un termostato Heto, modelo OSE623, de circulación exterior que mantenía la temperatura de los prismas en $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ y que sirvió además para termostatar las muestras previamente a la determinación de su índice de refracción.

Se midieron los índices de refracción a 30°C de mezclas binarias de acetona y agua de concentración 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100% en acetona; de mezclas acetona-benceno de concentración 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100% en acetona y de mezclas ternarias acetona-benceno-agua correspondientes a la curva de saturación del sistema a 25°C .

2.1.2.2.- Análisis de soluciones con tensioactivos.-

Para el análisis del F-108 en fase acuosa en la columna de extracción, se utilizó el método sugerido por Becher (22). Está basado en la medida del cambio en el espectro de absorción de un colorante que se produce como consecuencia de la formación de un complejo entre el colorante y el tensioactivo. El colorante usado fue la Benzopurpurina 4B.

La adición de un tensioactivo no iónico a una solución acuosa de Benzopurpurina 4B produce un cambio de color desde rojo oscuro a naranja rojizo. No obstante, el examen del espectro de absorción total en el visible muestra que aunque existe un cambio en el mismo, es demasiado pequeño para ser observado con precisión. En cambio, si el espectro de la solución de tensioactivo se determina utilizando la solución acuosa del colorante como referencia (en vez de agua destilada), dicho espectro muestra marcadas diferencias en función de la concentración del tensioactivo.

Se observó además por nosotros, que la presencia de acetona modifica el espectro de absorción de las soluciones de F-108 en agua, no ocurriendo así con la presencia de benceno. Por esta causa, se estudió el espectro de absorción de las soluciones de F-108 en ausencia de acetona y en presencia de diversas concentraciones de ella.

El procedimiento seguido para ello fue el siguiente:

Se preparó una solución al 0.5% de Benzopurpurina 4B en agua destilada y se guardó protegida de la luz. Se preparó una nueva solución cada semana.

Se prepararon también por pesada soluciones de F-108 en agua de concentraciones 1 , 10^{-1} y 10^{-2} g F-108/100 g de agua.

Tomando por pesada partes alícuotas de estas soluciones de tensioactivo, añadiendo los pesos de acetona necesarios, 1 g de la solución de Benzopurpurina 4B al 0'5% y añadiendo el peso necesario de agua hasta completar 100 g de la misma, se obtuvieron soluciones de F-108 con concentraciones de 1 , 10^{-1} , 10^{-2} , 3×10^{-3} , 10^{-3} , $2'5 \times 10^{-4}$ y 10^{-4} g F-108/100 g de agua, sin acetona y con 2'5, 5'0, 7'5, 10'0 y 15'0% de acetona en cada caso.

Las soluciones fueron agitadas, guardadas en la oscuridad a 25°C toda la noche y estudiadas al día siguiente.

Las medidas de absorbancia diferencial fueron realizadas a 25°C en un espectrofotómetro Spectronic 20 de la casa Bausch and Lomb (131), en cubetas de 1 cm y a diferentes longitudes de onda entre 475 y 600 nm, tomando siempre como referencia una solución de Benzopurpurina 4B al 0'005% en agua.

La escala del espectrofotómetro permite apreciar 0'005 unidades de la absorbancia.

Los resultados reseñados corresponden a valores medios de 4 determinaciones con unos límites de confianza para el 95% de $\pm 0'008$.

Para el análisis posterior del tensioactivo contenido en el refinado de la columna de extracción, conocida su concentración en acetona, se tomó cada vez una muestra de 25 g del mismo, se añadió 0'5 g de solución de Benzopurpurina 4B al 0'5% en agua, la cantidad de acetona necesaria

para obtener una concentración igual a la más próxima utilizada como patrón y se completó hasta 50 g la cantidad de agua presente.

El análisis del L-101 en la fase bencénica se consideró superfluo, ya que al ser el coeficiente de distribución del L-101 entre benceno y agua mayor que 100, aunque pasara algo del mismo a la fase acuosa a lo largo de la columna, su concentración a la salida de la misma disminuiría en menos de un 1% respecto al valor de la concentración a la entrada.

Por tanto se consideró razonablemente que la concentración de L-101 en la fase bencénica permanecía constante a lo largo de la columna y que su presencia en la fase acuosa era despreciable.

Este último punto se confirmó experimentalmente al no modificarse el espectro de absorción de los refinados en las pruebas en presencia de L-101.

2.1.3.- Determinación de los datos de equilibrio.-

2.1.3.1.- Isoterma de saturación.-

Para la determinación de la curva de solubilidad se consideraron tres zonas en la misma: zona rica en agua, zona intermedia correspondiente al vértice y zona rica en benceno.

Para la determinación de la primera se prepararon, en erlenmeyers de 100 ml, siete mezclas de unos 50 g de acetona y agua de concentraciones aproximadas 0, 10, 20, 24,

34, 39 y 49% en acetona, de peso y composición exactamente conocidas y se añadió benceno desde una bureta a cada una de ellas hasta la aparición de turbidez.

Para la determinación de la zona intermedia se prepararon, en erlenmeyers de 100 ml, cuatro mezclas bifásicas de benceno y agua de unos 30 g con concentraciones en benceno de 10%, 35%, 65% y 85% aproximadamente, de peso y composición exactamente conocidas y se añadió acetona a cada una desde una bureta hasta la aparición de turbidez (desaparición de las dos fases).

Finalmente, para la zona rica en benceno se prepararon, en erlenmeyers de 100 ml, seis mezclas de unos 50 g de acetona y benceno de concentraciones aproximadas 0, 10, 20, 30, 41 y 52% en acetona, cuyo peso y composición se conocían perfectamente y se añadió agua a cada una desde una bureta hasta la aparición de turbidez.

Todas las adiciones se realizaron con las muestras sumergidas en un baño termostático transparente mantenido a $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Con el peso y composición de las mezclas de partida y el peso del tercer componente añadido en cada caso, se calculó la composición porcentual de las mezclas finales.

Situando en un diagrama triangular los diecisiete puntos representativos de estas mezclas se dibujó la isoterma de saturación.

La determinación se realizó dos veces, concordando bien los resultados de ambas.

2.1.3.2.- Rectas de reparto.-

Para su determinación se prepararon siete mezclas ternarias de acetona, benceno y agua, situadas en la zona bifásica del sistema, manteniendo constante la proporción agua/benceno y variando la proporción de acetona.

Para ello los puntos representativos de las mezclas en un diagrama triangular, pertenecían a la recta que pasa por el vértice correspondiente a la acetona y por el punto crítico (o de pliegue). La composición de las mezclas quedó así identificada por el tanto por ciento en peso de acetona, C_{pp} , y por tener unas concentraciones de agua y benceno cuya relación es la misma que la de la mezcla del punto crítico, es decir, 7/3.

Las siete mezclas preparadas tenían valores de $C_{pp} = 5'1, 9'9, 16'8, 22'2, 33'6, 45'5$ y $53'5\%$.

Una vez preparadas, las mezclas se introdujeron en embudos de decantación perfectamente cerrados y éstos a su vez se sumergieron en un baño termostático a $25 \pm 0'5^{\circ}\text{C}$, donde se separaban en dos fases.

Para estar seguros de que las dos fases separadas alcanzaban el equilibrio, se mantuvieron los embudos sumergidos en el baño durante unas 12 horas, agitando las muestras cada hora.

Una vez transcurrido este tiempo se analizaron ambas fases por separado mediante refractometría, obteniéndose las concentraciones de los siete pares de fases conjugadas correspondientes a siete rectas de reparto.

La composición del punto crítico se estimó gráficamente mediante el método de Treybal (35).

Con todos estos valores se dibujó el diagrama de distribución.

Cada determinación fue realizada dos veces, no considerándose necesario efectuarla más veces pues los resultados de las dos primeras concordaban aceptablemente.

Para comprobar la influencia de los tensioactivos sobre el equilibrio se repitieron las mismas operaciones, disolviendo en las mezclas de partida el F-108 en el agua o el L-101 en el benceno. La concentración de tensioactitivo empleada fue de 0'1 de tensioactivo/100 g de disolvente.

2.1.4.- Determinación de las propiedades físicas del me dio.-

2.1.4.1.- Preparación de las muestras.-

Para la determinación de las densidades y viscosidades en ausencia de tensioactivos se prepararon ocho mezclas de acetona, benceno y agua de $C_{pp} = 0, 9'9, 16'8, 22'2, 33'6, 45'5, 53'5$ y $60'7\%$ y se permitió la separación de las fases en equilibrio como se ha descrito en el apartado anterior.

Posteriormente se analizaron por separado las fases acuosa y bencénica mediante refractometría y se midieron sus densidades y viscosidades. Para comprobar la influencia de los tensioactivos, se preparó otra serie de mezclas análogas y una vez separadas las fases se disolvió el F-108 en la fase acuosa y el L-101 en la fase bencénica

en concentraciones para ambos casos de 0'1 g de tensioactivo/100 g de disolvente, midiéndose a continuación sus densidades y viscosidades.

Para la determinación de las tensiones interfaciales en ausencia de tensioactivos, se prepararon mezclas ternarias de $C_{pp} = 0, 9'9, 22'2, 33'6$ y $45'5\%$. Una vez separadas, las fases en equilibrio se analizaron y se midió la tensión interfacial de una frente a la otra.

Para las medidas con tensioactivo se preparó otra serie de mezclas de la misma composición y una vez separadas las fases en equilibrio se disolvió el tensioactivo en cada una de ellas, acuosa o bencénica, dependiendo de su solubilidad.

Las diversas concentraciones de tensioactivos empleadas en cada caso se incluyen en la respectiva sección de resultados experimentales (tablas 2.2.3.6. a 2.2.3.13.).

Tanto para la medida de densidades y viscosidades como para la de las tensiones interfaciales los tensioactivos se disolvieron poco antes de efectuar la medida, con objeto de evitar alteraciones de estas propiedades por envejecimiento de las soluciones.

2.1.4.2.- Medida de las propiedades físicas de las fases.

Las densidades de las fases, con o sin tensioactivo, se han determinado empleando un picnómetro de 25

ml introducido en un baño termostático mantenido a $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ y enrasado a esa temperatura.

Las viscosidades se midieron mediante el método de caída de bola, en un viscosímetro de Hceppler (11) de tubo inclinado.

El tubo tiene un diámetro de 15.932 mm y una longitud de 100 mm.

La bola utilizada es de vidrio con un diámetro de 15.80 mm, un peso de 4.945 g y una densidad de 2.392 g.cm^{-3} .

Para medir el tiempo de caída de la bola se empleó un cronómetro de 1/5 de segundo de precisión.

Las medidas de tensión interfacial fueron realizadas por el método del volumen de la gota (132) empleando para ello un tensiómetro del tipo descrito por Aickin y Donan (133), modificado por F. Comelles (134) de la casa Anorsa, modelo X-105-106.

Las medidas se efectuaron con el aparato sumergido en un baño termostático transparente mantenido a $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

El procedimiento experimental para la medida de las tres propiedades físicas se describe con detalle en (135).

Todas las medidas de las propiedades físicas fueron realizadas tres veces, tomándose el valor medio de dichas determinaciones.

2.1.5.- Extracción líquido-líquido.-

2.1.5.1.- Sistema empleado.-

En las experiencias para los estudios de inundación y transferencia de materia se utilizó siempre como fase dispersa benceno, saturado con agua y como fase continua una solución de acetona al 35% en agua saturada con benceno. Con la saturación de las fases se aseguró la transferencia únicamente de la acetona.

En las pruebas con tensioactivo, el F-108 se disolvió siempre en la fase acuosa -alimentación- y el L-101 en el benceno -disolvente- en concentraciones para ambos casos de 10^{-3} , 3×10^{-3} , 5×10^{-3} y 10^{-2} g tensioactivo/100 g disolvente. Estas concentraciones equivalen para el F-108 a 6.1×10^{-7} , 1.8×10^{-6} , 3.1×10^{-6} y 6.1×10^{-6} mol F-108/l de agua y para el L-101 a 2.4×10^{-6} , 7.2×10^{-6} , 1.2×10^{-5} y 2.4×10^{-5} moles L-101/l de benceno.

Las disoluciones de tensioactivo fueron preparadas poco antes de su utilización para evitar su envejecimiento y la subsiguiente alteración de propiedades.

La elección del 35% de acetona en la alimentación se debió a una doble circunstancia. Por un lado disoluciones diluidas de acetona daban lugar a refinados con muy baja concentración en la misma, produciéndose grandes errores en su análisis y en el balance global de soluto, como se confirmó en varias experiencias previas.

Se pensó por ello en utilizar concentraciones elevadas de acetona para minimizar los citados errores,

pero surgió el problema de que a concentraciones superiores al 45% en acetona, el L-101 se disuelve en la fase acuosa, transfiriéndose a ésta desde la fase bencénica, como también se comprobó experimentalmente.

Además con una alimentación del 35% en acetona, se trabaja en una zona de concentraciones en la columna en la que el coeficiente de distribución permanece razonablemente constante, como se verá más adelante.

2.1.5.2.- Descripción de la instalación.-

Se empleó una columna con relleno. Un esquema de la instalación aparece en la figura 2.1.5.1.

La columna -1- era de vidrio Quickfit de 50 cm de longitud total incluyendo las dos bocas de ajuste esmerilado), siendo su longitud útil para el relleno de 45 cm, y su diámetro interno de 5 cm. Su sección transversal era de $19.64 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ y el volumen efectivo de $8.84 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

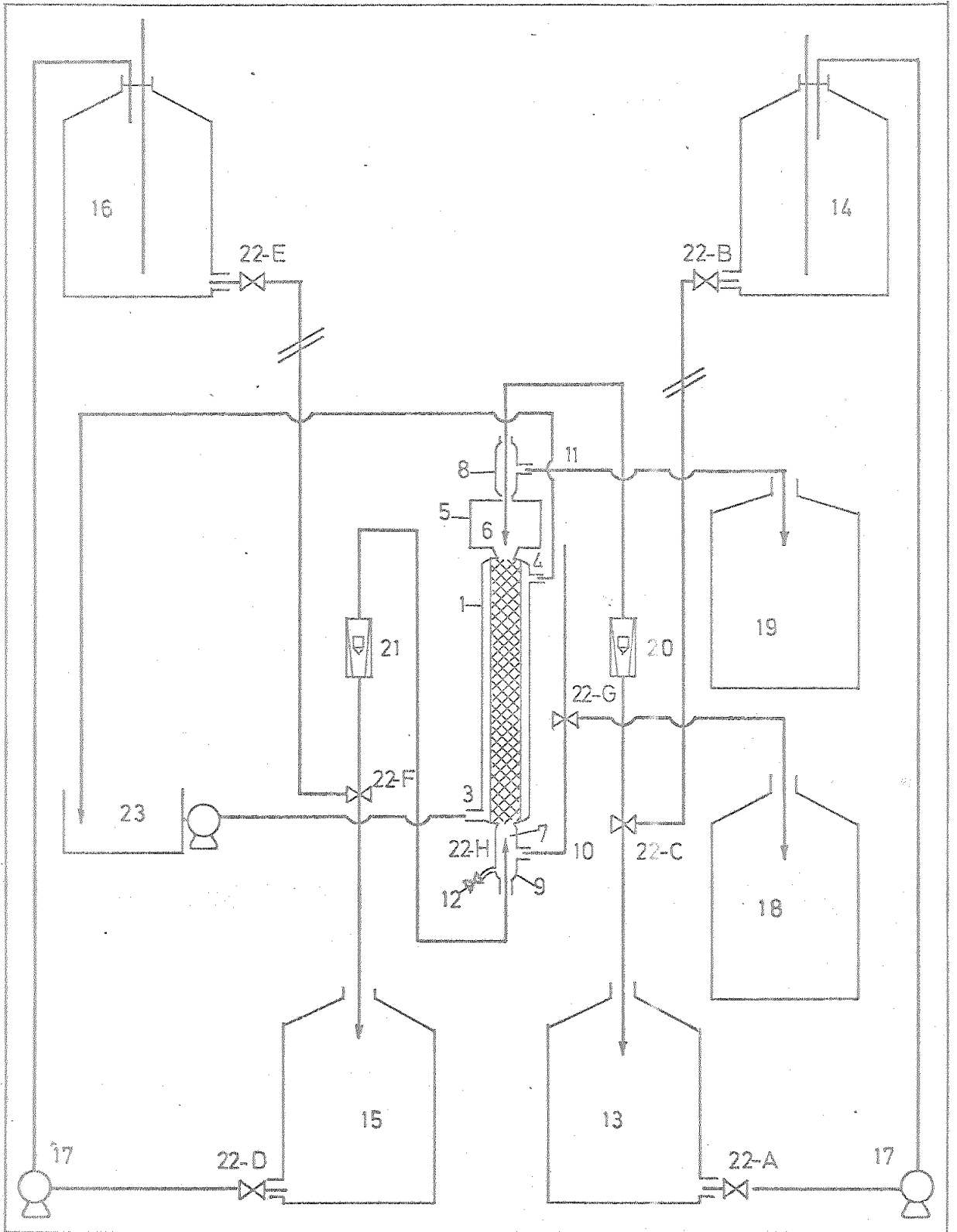
La columna estaba rodeada de un tubo concéntrico de vidrio de 7 cm de diámetro exterior a modo de camisa, con dos olivas -3 y 4- en los extremos opuestos para entrada y salida del agua de termostatación.

En la parte interior inferior de la columna, se colocó una placa de tubo de vidrio arrollado en espiral que sirvió de soporte al relleno.

Este -2- era de anillos Rashig de vidrio, colocados al azar cuyas dimensiones medias, obtenidas de una muestra de 100 anillos tomados al azar, eran diámetro exterior de 5 mm, diámetro interior de 3 mm, longitud 6 mm. La relación diámetro de la columna/diámetro del

FIG. 2.1.5.1.

ESQUEMA DE LA INSTALACION DE EXTRACCION.



- 1.- Columna encamisada.
- 2.- Relleno.
- 3.- Entrada de agua de termostatación.
- 4.- Salida de agua de termostatación.
- 5.- Decantador.
- 6.- Boquilla de entrada de la alimentación.
- 7.- Boquilla de entrada del disolvente.
- 8.- Adaptador con dos bocas.
- 9.- Adaptador con tres bocas.
- 10.- Tubo para salida del refinado y ajuste del nivel de la interfase.
- 11.- Tubo para salida del extracto.
- 12.- Tubo para descarga de la columna.
- 13.- Depósito inferior para la alimentación.
- 14.- Frasco de Mariotte para la alimentación.
- 15.- Depósito inferior para disolvente.
- 16.- Frasco de Mariotte para el disolvente.
- 17.- Bombas para subir alimentación y disolvente a los frascos de Mariotte.
- 18.- Depósito para recogida del refinado.
- 19.- Depósito para recogida del extracto.
- 20.- Rotámetro para medir el caudal de la alimentación.
- 21.- Rotámetro para medir el caudal del disolvente.
- 22.- Llaves Rotaflo.
- 23.- Baño termostático con bomba para circulación exterior.

relleno fue 10.

La altura del lecho fue de 45 cm y su porosidad y superficie específica, determinadas experimentalmente, de 0'67 y $770 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de lecho respectivamente.

En la parte superior de la columna iba ajustado un decantador -5- de 12 cm de diámetro interior y 8 cm de altura y por tanto con un volumen de 905 cm^3 , capaz para permitir la coalescencia de la fase dispersa durante 5 minutos a razón de 6 l/h.

Estas dimensiones tienen la finalidad de permitir un tiempo de residencia de la fase dispersa suficiente para que coalezca totalmente antes de abandonar el equipo de extracción.

La alimentación se introdujo por la parte superior de la columna mediante un tubo de vidrio de 7'5 mm de diámetro interior, que atravesaba el decantador y terminaba en su extremo en una boquilla -6- de 2'5 mm de diámetro interior que liberaba a la alimentación justamente sobre el relleno.

El disolvente se introducía en la columna por la parte inferior, justamente bajo el soporte del relleno, mediante un tubo igual al anteriormente citado -de 7'5 mm de diámetro interior-, acabado en su extremo en una boquilla -7- también de vidrio de 2'5 mm de diámetro interior.

El conjunto tubo-boquilla se fijaba en las partes superior e inferior de la columna mediante dos adaptadores de ajuste esmerilado. Ambos tenían 9 cm de longitud y 4 cm de diámetro exterior. El superior -8- tenía

además del ajuste esmerilado dos bocas roscadas, una para sujetar el tubo de entrada de la alimentación y la otra para sujetar el tubo de salida del extracto -11-. El inferior -9- tenía tres bocas roscadas, una para sujetar el tubo de entrada del disolvente, otra para sujetar el tubo de salida del refinado -10- y la tercera para sujetar el tubo de descarga de la columna -12-.

Los rotámetros eran de vidrio, marca Quickfit modelo G 18.08 y fueron calibrados experimentalmente antes de su utilización, el -20- con disolución de acetona al 35% en agua y el -21- con benceno puro, en ambos casos a 25°C. Con el -20- se podían medir hasta 7'5 l/h de solución acetónica y con el -21- hasta 10 l/h de benceno. La precisión de los dos fue de $\pm 0'5$ l/h.

Los depósitos de preparación de alimentación -13- y disolvente -15-, los frascos de Mariotte para alimentación -14- y disolvente -16- y los depósitos de recogida de refinado -18- y extracto -19- eran de vidrio Quickfit y 20 l de capacidad.

Las llaves -22- eran Rotafió de teflón, tipo TF 2/18 las bombas -17- eran centrífugas, marca Loher GmbH modelo eA 63b-2, con una potencia de 0'25 kw, de carcasa y conexiones de vidrio y rotor de teflón.

El resto de los componentes del equipo en contacto con las fases era de vidrio Quickfit.

Las conexiones entre los diversos componentes fueron de goma de silicona en las zonas en que circulaba la

fase bencénica.

2.1.5.3.- Procedimiento experimental para las pruebas de inundación.-

El punto de inundación se determinó por el siguiente procedimiento:

Una vez preparados la alimentación y el disolvente en los depósitos 13 y 15 respectivamente, se subieron a los frascos de Mariotte 14 y 16 respectivamente, mediante las bombas 17.

Abriendo las llaves 22-B se permitió el paso de la fase acuosa a la columna por la boquilla 6, midiéndose el flujo de la misma en el rotámetro 20 y fijándose en el valor deseado mediante ajuste fino con la llave 22-C.

Una vez llena la columna con la fase continua, se abrió la llave 22-E para permitir el paso de la fase dispersa a la columna por la boquilla 7. El flujo de fase dispersa fue aumentado progresivamente ajustándolo mediante la llave 22-F. Al mismo tiempo el nivel de la interfase fue mantenido lo más constante posible en el decantador -5- a unos 5 cm por encima del relleno, mediante la llave 22-G.

A medida que aumentaba el flujo de la fase dispersa y se aproximaba el punto de inundación, las gotas de esta fase coalescían cada vez más, observándose poco movimiento de ellas en la columna. Posteriormente, apareció bajo el soporte del relleno una segunda interfase, formándose una capa de fase bencénica que iba creciendo hasta llegar a la salida del refinado 10.

El momento de aparición de la interfase inferior fue considerado como punto de inundación. Se leyó entonces el flujo de la fase dispersa en el rotámetro 21.

Acabada la operación se cerraron las llaves 22-C, 22-F, 22-B, 22-E y 22-G y se vació la columna mediante el tubo de salida 12 abriendo la llave 22-H.

2.1.5.4.- Procedimiento experimental para el estudio de la transferencia de materia.-

Una vez preparados el disolvente y la alimentación en los depósitos inferiores, -15-y-13, respectivamente, se subieron a los frascos de Mariotte, -16- y -14-.

Montada la columna, se hizo circular por la camisa exterior a-gua a 25°C procedente del termostato 23. A continuación se llenó aquélla, por la boquilla 6, con la fase pesada (acuosa), abriendo la llave 22-B y ajustando el flujo deseado, que se leía en el rotámetro 20, mediante la llave 22-C.

El nivel de la fase continua (acuosa) se situó a 5 cm sobre la parte superior de la columna, en el decantador -5-, manteniéndose lo más fijo posible en esta posición mediante la llave 22-G.

En este momento se tomó una muestra de la alimentación y se analizó.

Después de desplazado todo el aire de las conducciones y la columna, se permitió la entrada de la fase bencénica (ligera) por la boquilla 7, abriendo la llave 22-E y ajustando el rotámetro 21 al flujo deseado mediante la llave 22-F.

La fase bencénica ascendió entonces a través de la columna en forma de gotas dispersas hasta llegar a la interfase situada en el decantador. El nivel de ésta fue de nuevo ajustado en los casos necesarios, para mantenerlo en la posición primitiva.

En el decantador se formó una fase extracto de volumen creciente que abandonaba el equipo al llegar a la salida 11. Simultáneamente por el tubo 10 abandonó el equipo el refinado.

Se continuó este procedimiento, tomándose muestras del extracto, a partir de los 50 minutos desde el comienzo, cada 10 minutos. Las muestras se analizaron por refractometría. Cuando tres muestras sucesivas tenían el mismo índice de refracción se consideró alcanzado el estado estacionario. El tiempo empleado en ello osciló, según las pruebas, entre 60 y 90 minutos.

Durante todo el proceso se vigiló cuidadosamente, y corrigió en los casos necesarios, la constancia de los flujos de fase acuosa y fase bencénica y el nivel de la interfase en el decantador.

Alcanzado el estado estacionario se tomaron muestras del refinado y de la alimentación y se midieron, mediante una probeta y un cronómetro los flujos de salida de extracto y refinado.

Acabada la operación se cerraron las llaves 22-C, 22-F, 22-B, 22-E y 22-G y se vació la columna mediante el tubo de salida 12 abriendo la llave 22-H.

2.1.5.5.- Limpieza del equipo.-

Tras las pruebas de inundación y transferencia de materia, se desmontaron la columna, decantador y además partes móviles, procediéndose a su limpieza.

Esta se realizó en primer lugar con agua y detergentes abundantes, después se aclaró con agua y finalmente se efectuó un lavado con etanol de 96°. El relleno se limpió de la misma forma.

La columna, el relleno y demás material de vidrio fueron secados en una estufa a 105°C.

Las partes fijas de la instalación fueron lavadas haciendo circular por ellas primero abundante agua con detergente, luego agua limpia hasta desaparición de la espuma y finalmente etanol de 96°, dejándose secar a la temperatura ambiente.

2.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.-2.2.1.- Métodos analíticos.-2.2.1.1.- Refractometría.-

TABLA 2.2.1.1.1.

INDICES DE REFRACCION

SISTEMA: Acetona (C) - Benceno (B) - Agua (A) .

TEMPERATURA: $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| <u>% C</u> | <u>% B</u> | <u>% A</u> | <u>n_D^{30}</u> |
|------------|------------|------------|------------------------------|
| 0,0 | 0,1 | 99,9 | 1,3316 |
| 10,0 | 0,2 | 89,8 | 1,3394 |
| 20,0 | 0,4 | 79,6 | 1,3463 |
| 30,0 | 0,9 | 69,1 | 1,3526 |
| 40,0 | 1,8 | 58,2 | 1,3582 |
| 50,0 | 4,1 | 45,9 | 1,3638 |
| 54,5 | 6,0 | 39,5 | 1,3650 |
| 57,0 | 8,0 | 45,0 | 1,3680 |
| 58,5 | 10,0 | 31,5 | 1,3685 |
| 61,5 | 13,0 | 25,5 | 1,3730 |
| 62,3 | 15,0 | 22,7 | 1,3760 |
| 64,0 | 20,0 | 16,0 | 1,3830 |
| 64,1 | 23,8 | 12,1 | 1,3869 |
| 60,0 | 32,8 | 7,2 | 1,3980 |
| 50,0 | 46,3 | 3,7 | 1,4169 |
| 40,0 | 58,0 | 2,0 | 1,4316 |
| 30,0 | 69,1 | 0,9 | 1,4470 |
| 24,5 | 75,0 | 0,5 | 1,4595 |
| 20,0 | 79,5 | 0,5 | 1,4622 |
| 17,5 | 82,0 | 0,5 | 1,4695 |
| 14,5 | 85,0 | 0,5 | 1,4730 |
| 10,0 | 89,8 | 0,2 | 1,4777 |
| 7,3 | 92,5 | 0,2 | 1,4835 |
| 2,4 | 97,5 | 0,1 | 1,4925 |
| 0,0 | 99,9 | 0,1 | 1,4940 |

FIG. 2.2.1.1.1.

INDICES DE REFRACCION DE MEZCLAS
RICAS EN AGUA.

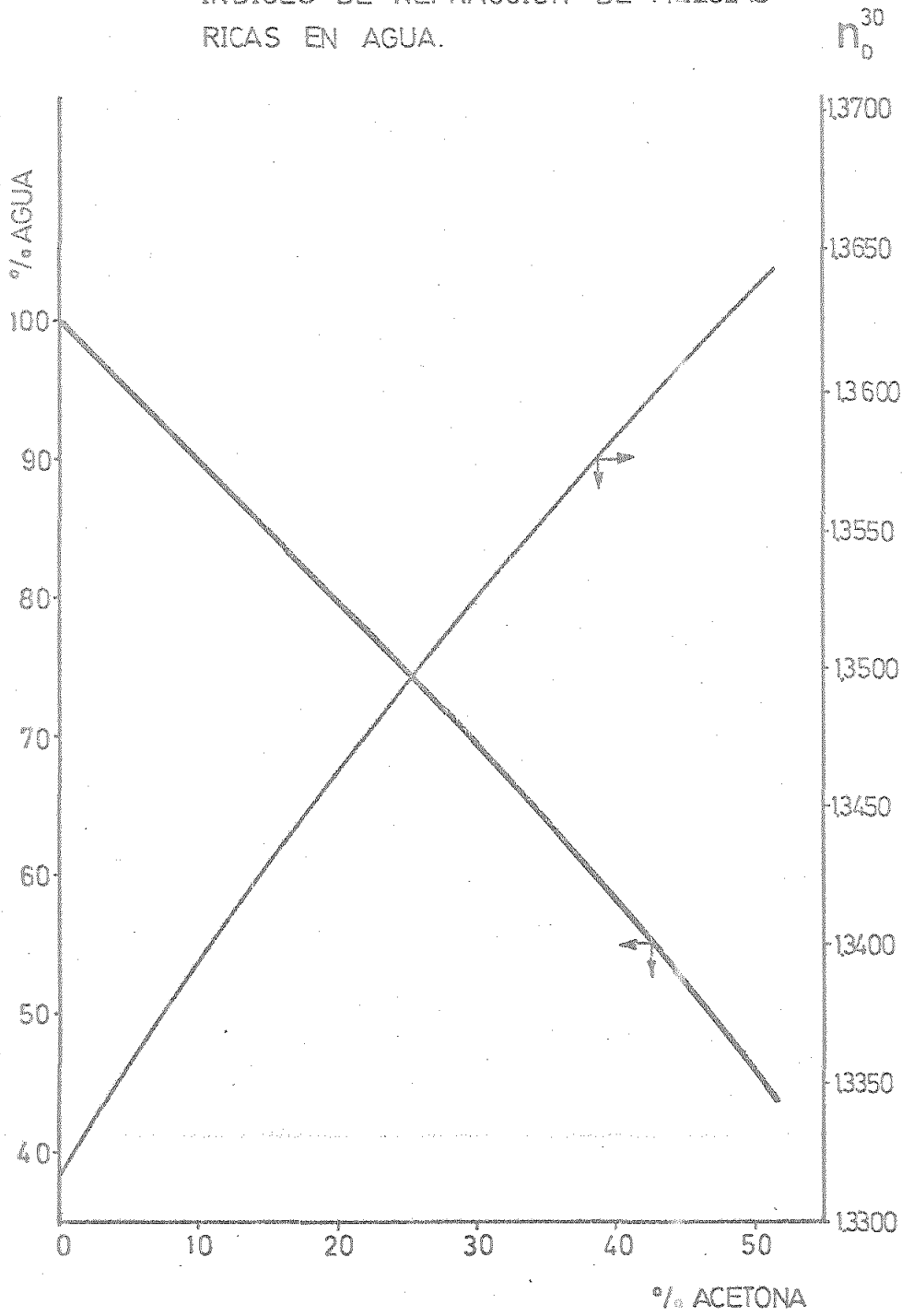


FIG. 2.2.1.1.2.

INDICES DE REFRACCION DE MEZCLAS INTERMEDIAS.

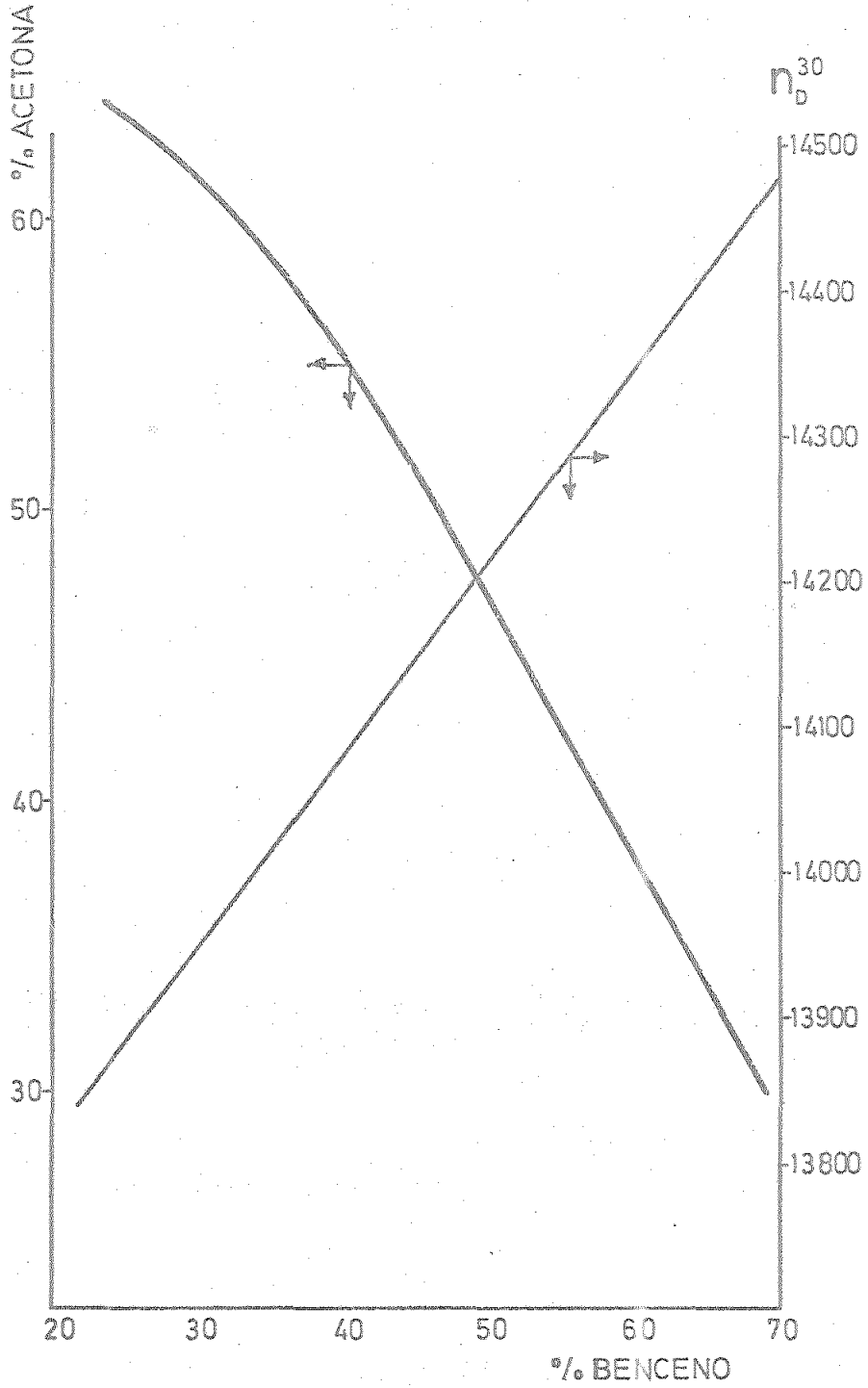


FIG. 2.2.1.1.3.

INDICES DE REFRACCION DE MEZCLAS RICAS EN BENCENO.

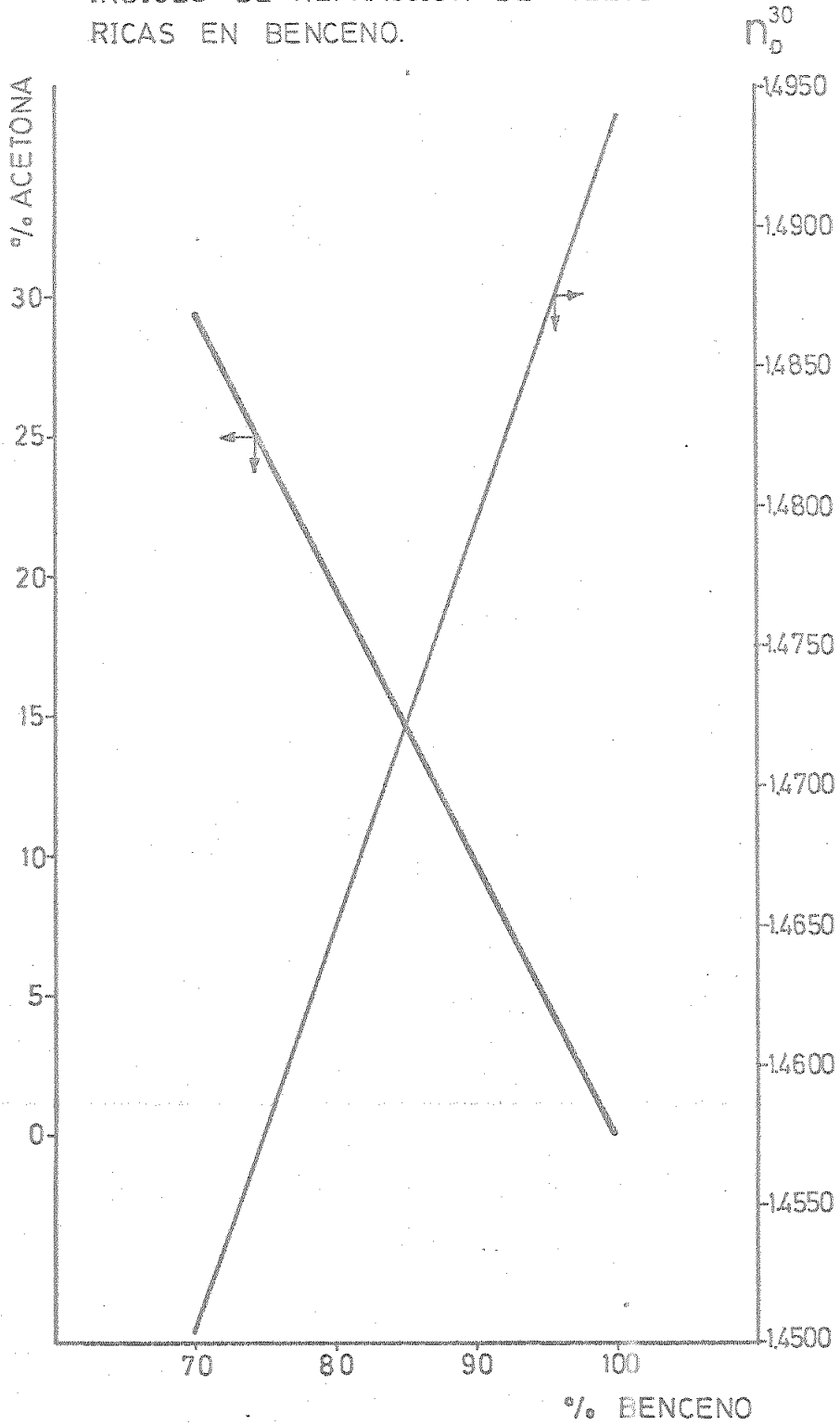


TABLA 2.2.1.1.2.

INDICES DE REFRACCION.

SISTEMA : Acetona (C) - Agua (A).

TEMPERATURA : $30 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| <u>% C</u> | <u>n_D^{30}</u> |
|------------|------------------------------|
| 0 | 1.3313 |
| 10 | 1.3382 |
| 20 | 1.3439 |
| 30 | 1.3491 |
| 40 | 1.3537 |
| 50 | 1.3575 |
| 60 | 1.3599 |
| 70 | 1.3605 |
| 80 | 1.3600 |
| 90 | 1.3572 |
| 100 | 1.3529 |

TABLA 2.2.1.1.3.

INDICES DE REFRACCION.

SISTEMA : Acetona (C) - Benceno (E).

TEMPERATURA : $30 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| <u>% C</u> | <u>n_D^{30}</u> |
|------------|------------------------------|
| 0 | 1.4940 |
| 10 | 1.4795 |
| 20 | 1.4635 |
| 30 | 1.4498 |
| 40 | 1.4360 |
| 50 | 1.4222 |
| 60 | 1.4084 |
| 70 | 1.3945 |
| 80 | 1.3807 |
| 90 | 1.3670 |
| 100 | 1.3529 |

FIG. 2.2.1.1.4.

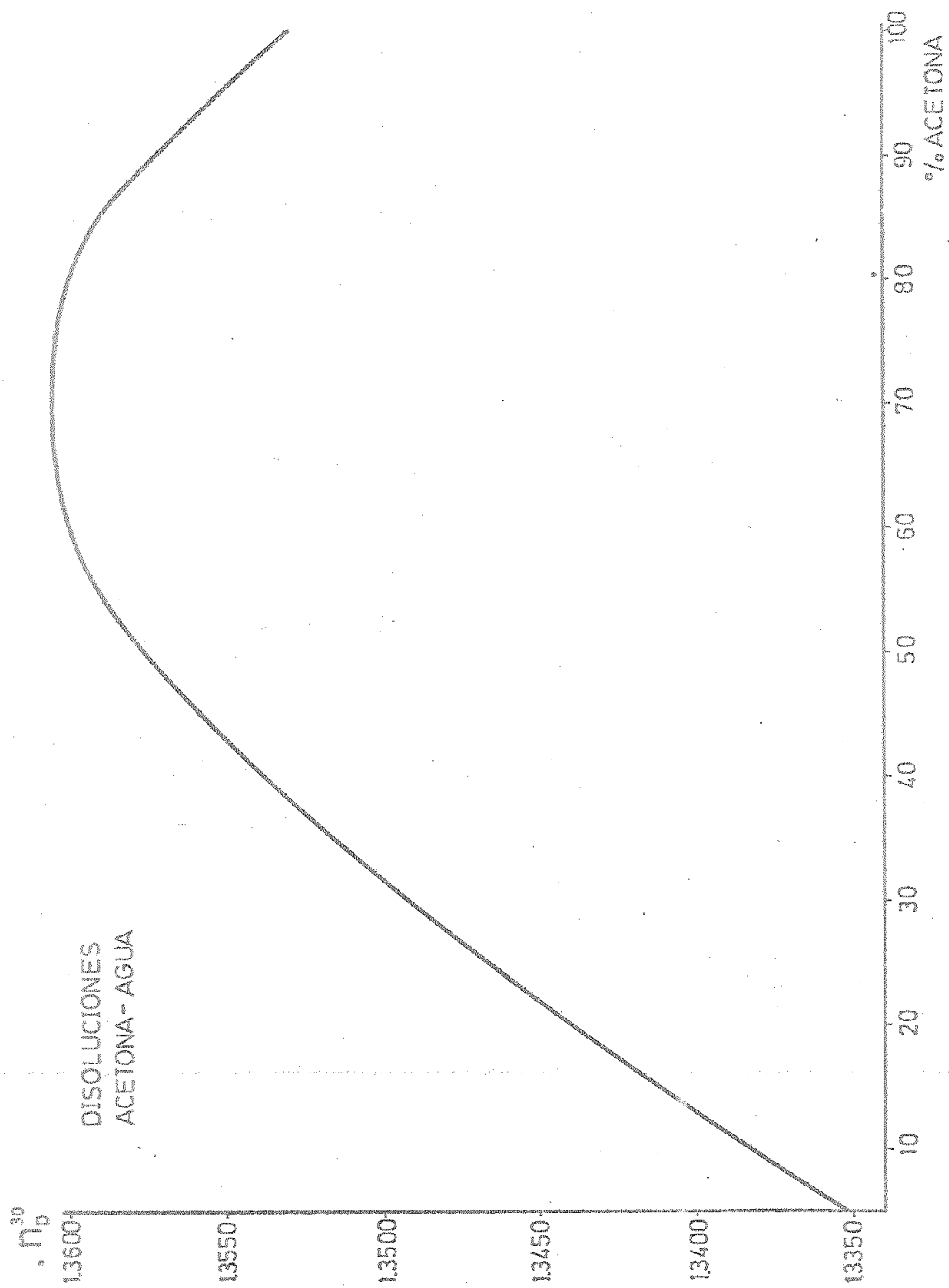
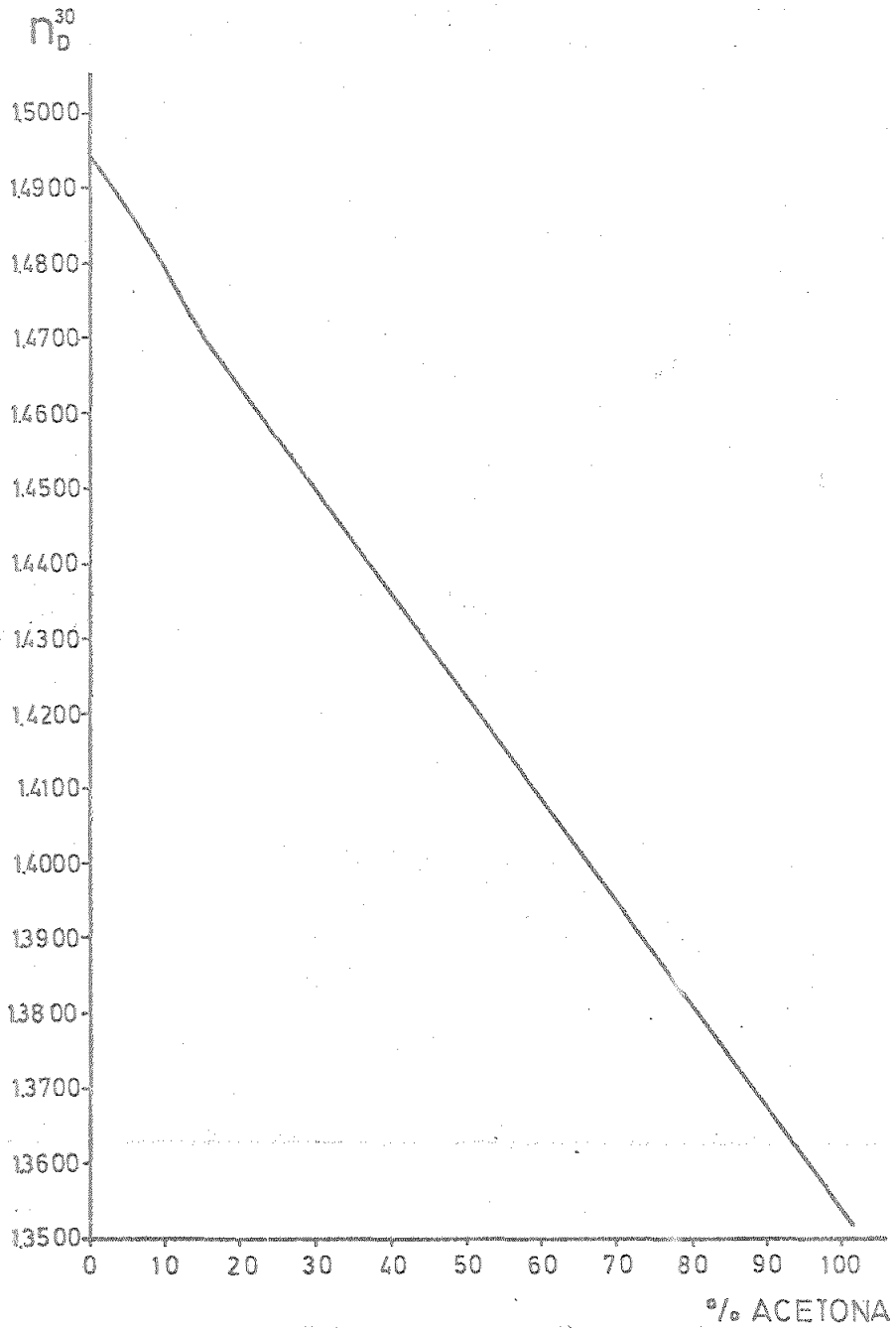


FIG. 2.2.1.1.5.

DISOLUCIONES ACETONA-BENCENO.



2.2.1.2.- Espectrofotometría.

TABLA 2.2.1.2.1.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F-108 EN AGUA
FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0,005 % EN AGUA.

TEMPERATURA : $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

SIN ACETONA.

Concentración de tensioactivo, mol F-108/l agua.

| λ nm | 6,1 $\times 10^{-8}$ | 1,5 $\times 10^{-7}$ | 3,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-7}$ | 1,8 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-5}$ | 6,1 $\times 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 475 | -0,055 | ----- | -0,050 | -0,045 | ----- | -0,080 | -0,120 | -0,135 |
| 500 | -0,050 | ----- | -0,050 | -0,035 | ----- | -0,040 | ----- | ----- |
| 510 | -0,035 | ----- | -0,050 | -0,030 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 520 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 0,005 | 0,120 | 0,215 |
| 530 | -0,040 | -0,040 | -0,040 | -0,025 | -0,010 | 0,030 | 0,155 | 0,260 |
| 540 | -0,030 | ----- | -0,035 | -0,020 | ----- | 0,045 | 0,165 | 0,245 |
| 550 | -0,025 | ----- | -0,020 | -0,010 | ----- | 0,040 | 0,125 | 0,165 |
| 575 | -0,010 | ----- | -0,010 | -0,005 | ----- | -0,005 | 0,005 | -0,005 |
| 600 | 0,000 | ----- | 0,000 | -0,005 | ----- | -0,010 | -0,015 | -0,020 |

FIG. 2.2.1.2.1.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F108
 EN AGUA FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0.005 %
 EN AGUA.

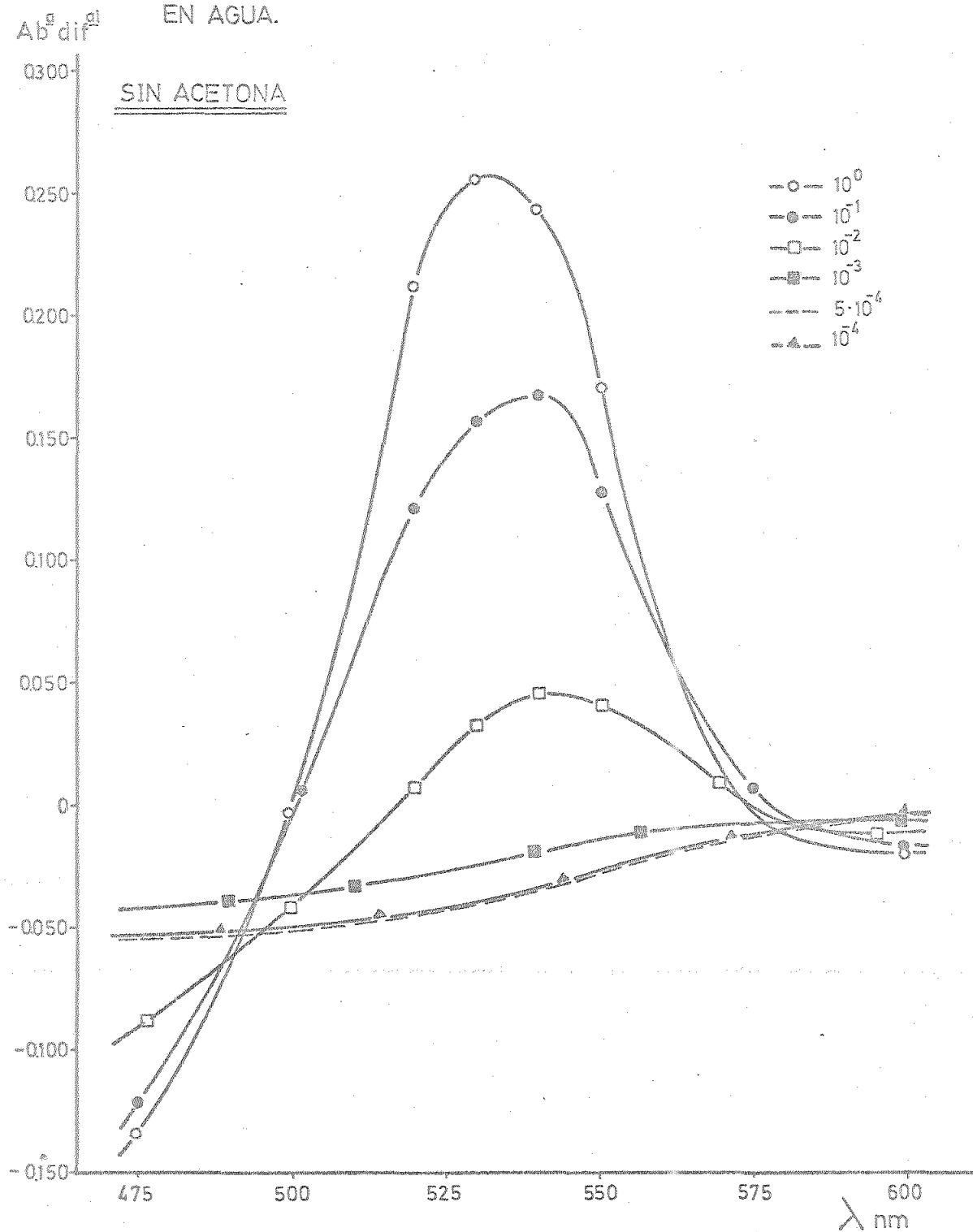


TABLA 2.2.1.2.2.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F-108 EN AGUA
FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0,005 % EN AGUA.

TEMPERATURA : $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

CONCENTRACION DE ACETONA : 2,5 %.

Concentración de tensioactivo, mol F-108/l agua.

| λ nm | 6,1 $\times 10^{-8}$ | 3,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-5}$ | 6,1 $\times 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 500 | 0,020 | 0,025 | 0,025 | -0,015 | 0,010 | 0,040 |
| 510 | 0,030 | 0,035 | 0,035 | 0,015 | 0,080 | 0,135 |
| 525 | 0,035 | 0,040 | 0,045 | 0,050 | 0,160 | 0,260 |
| 530 | 0,035 | 0,040 | 0,045 | 0,060 | 0,170 | 0,275 |
| 535 | 0,030 | 0,035 | 0,040 | 0,065 | 0,180 | 0,285 |
| 540 | 0,025 | 0,035 | 0,040 | 0,070 | 0,180 | 0,270 |
| 550 | 0,015 | 0,020 | 0,020 | 0,050 | 0,130 | 0,185 |
| 575 | -0,010 | -0,010 | -0,005 | -0,005 | -0,005 | 0,000 |

TABLA 2.2.1.2.3.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F-108 EN AGUA
FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0,005 % EN AGUA.

TEMPERATURA : $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

CONCENTRACION DE ACETONA : 5 %.

Concentración de tensioactivo, mol F-108/l agua.

| λ nm | 6,1 $\times 10^{-8}$ | 3,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-5}$ | 6,1 $\times 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 500 | 0,020 | 0,045 | 0,050 | 0,015 | 0,010 | 0,040 |
| 510 | 0,040 | 0,060 | 0,060 | 0,050 | 0,075 | 0,150 |
| 525 | 0,050 | 0,065 | 0,070 | 0,085 | 0,160 | 0,280 |
| 530 | 0,050 | 0,065 | 0,070 | 0,090 | 0,185 | 0,300 |
| 535 | 0,045 | 0,060 | 0,065 | 0,085 | 0,180 | 0,300 |
| 540 | 0,035 | 0,050 | 0,055 | 0,085 | 0,175 | 0,275 |
| 550 | 0,010 | 0,025 | 0,030 | 0,060 | 0,130 | 0,190 |
| 575 | -0,020 | -0,015 | -0,010 | -0,010 | -0,005 | -0,005 |

FIG. 2.2.1.2.3.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F108 EN AGUA FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0005% EN AGUA.

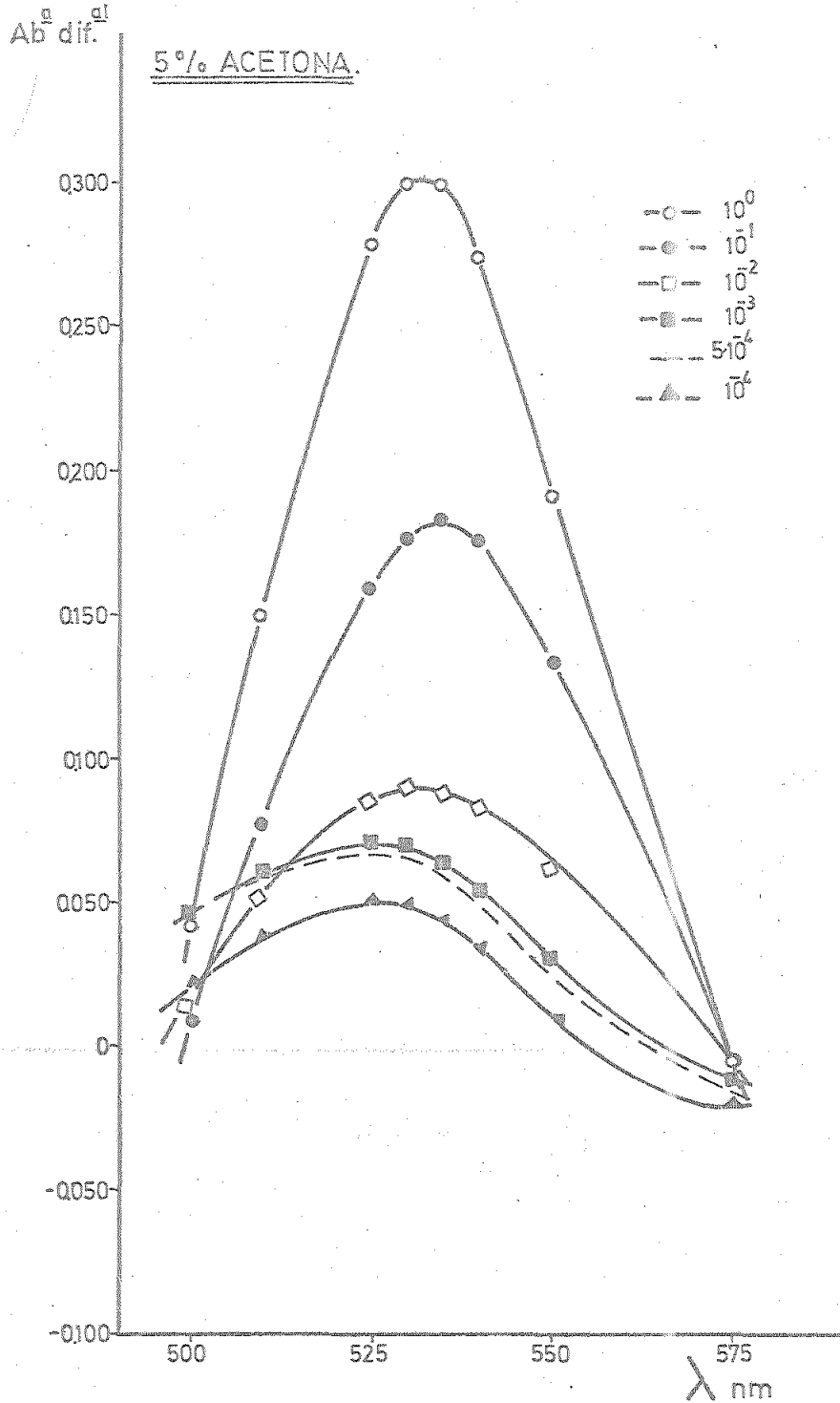


TABLA 2.2.1.2.4.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F-108 EN AGUA
FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0,005 % EN AGUA.

TEMPERATURA : $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

CONCENTRACION DE ACETONA : 7,5 %.

Concentración de tensioactivo, mol F-108/l agua.

| λ nm | 6,1 $\times 10^{-8}$ | 3,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-5}$ | 6,1 $\times 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 500 | 0,040 | 0,040 | 0,040 | 0,015 | 0,010 | 0,040 |
| 510 | 0,065 | 0,065 | 0,065 | 0,050 | 0,095 | 0,160 |
| 525 | 0,075 | 0,075 | 0,080 | 0,090 | 0,175 | 0,290 |
| 530 | 0,065 | 0,070 | 0,075 | 0,095 | 0,195 | 0,300 |
| 535 | 0,055 | 0,060 | 0,065 | 0,090 | 0,190 | 0,300 |
| 540 | 0,045 | 0,050 | 0,050 | 0,085 | 0,180 | 0,275 |
| 550 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,050 | 0,120 | 0,170 |
| 575 | -0,025 | -0,020 | -0,020 | -0,020 | -0,010 | -0,010 |

FIG. 2.2.1.2.4.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F108
 EN AGUA FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0005%
 EN AGUA.

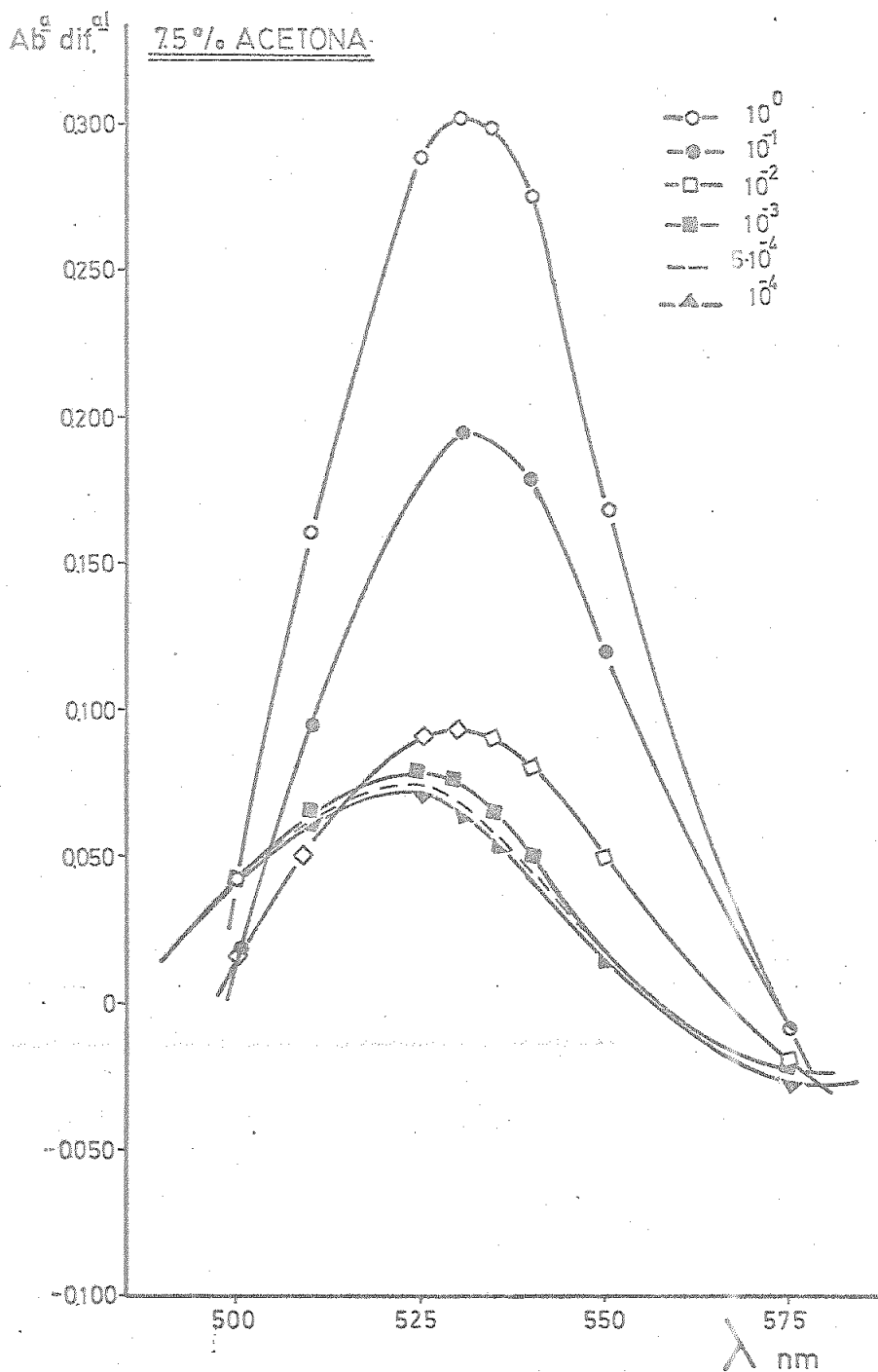


TABLA 2.2.1.2.5.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F-108 EN AGUA
FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0,005 % EN AGUA.

TEMPERATURA : $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

CONCENTRACION DE ACETONA : 10 %.

Concentración de tensioactivo, mol F-108/1 agua.

| λ nm | 6,1 $\times 10^{-8}$ | 3,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-5}$ | 6,1 $\times 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 500 | 0,030 | 0,045 | 0,050 | 0,025 | 0,030 | 0,050 |
| 510 | 0,060 | 0,080 | 0,085 | 0,070 | 0,110 | 0,170 |
| 525 | 0,075 | 0,100 | 0,105 | 0,110 | 0,195 | 0,300 |
| 530 | 0,075 | 0,090 | 0,095 | 0,105 | 0,205 | 0,305 |
| 535 | 0,060 | 0,075 | 0,080 | 0,100 | 0,200 | 0,305 |
| 540 | 0,040 | 0,060 | 0,060 | 0,080 | 0,190 | 0,280 |
| 550 | 0,000 | 0,010 | 0,015 | 0,040 | 0,125 | 0,185 |
| 575 | -0,050 | -0,045 | -0,040 | -0,035 | -0,015 | -0,010 |

FIG. 2.2.1.2.5.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F₁₀₈
 EN AGUA FRENTE A BEZOPURPURINA 4B AL 0005%
 EN AGUA.

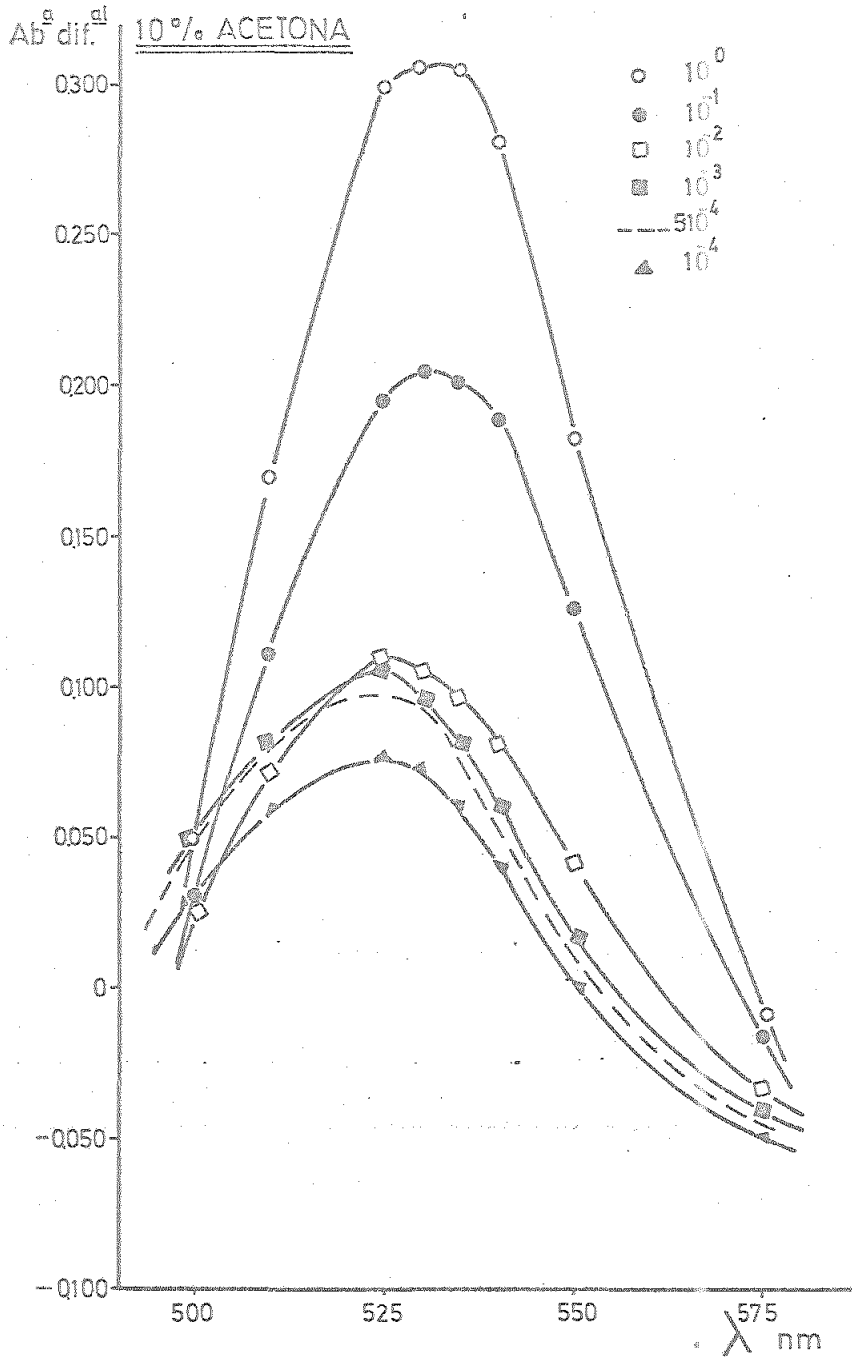


TABLA 2.2.1.2.6.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F-108 EN AGUA
FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0,005 % EN AGUA.

TEMPERATURA : $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

CONCENTRACION DE ACETONA : 15 %.

Concentración de tensioactivo, mol F-108/l agua.

| λ nm | 6,1 $\times 10^{-8}$ | 3,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-5}$ | 6,1 $\times 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 500 | 0,040 | 0,055 | 0,060 | 0,025 | 0,020 | 0,045 |
| 510 | 0,080 | 0,090 | 0,095 | 0,100 | 0,125 | 0,185 |
| 525 | 0,130 | 0,145 | 0,150 | 0,155 | 0,210 | 0,300 |
| 530 | 0,120 | 0,130 | 0,135 | 0,140 | 0,220 | 0,305 |
| 535 | 0,100 | 0,105 | 0,110 | 0,115 | 0,200 | 0,300 |
| 540 | 0,065 | 0,070 | 0,075 | 0,080 | 0,160 | 0,250 |
| 550 | -0,005 | 0,000 | 0,000 | 0,010 | 0,090 | 0,155 |
| 575 | -0,070 | -0,070 | -0,070 | -0,065 | -0,030 | -0,025 |

FIG. 2.2.1.2.6.

ABSORBANCIA DIFENCIAL DE SOLUCIONES DE F108
 EN AGUA FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0005%
 EN AGUA.

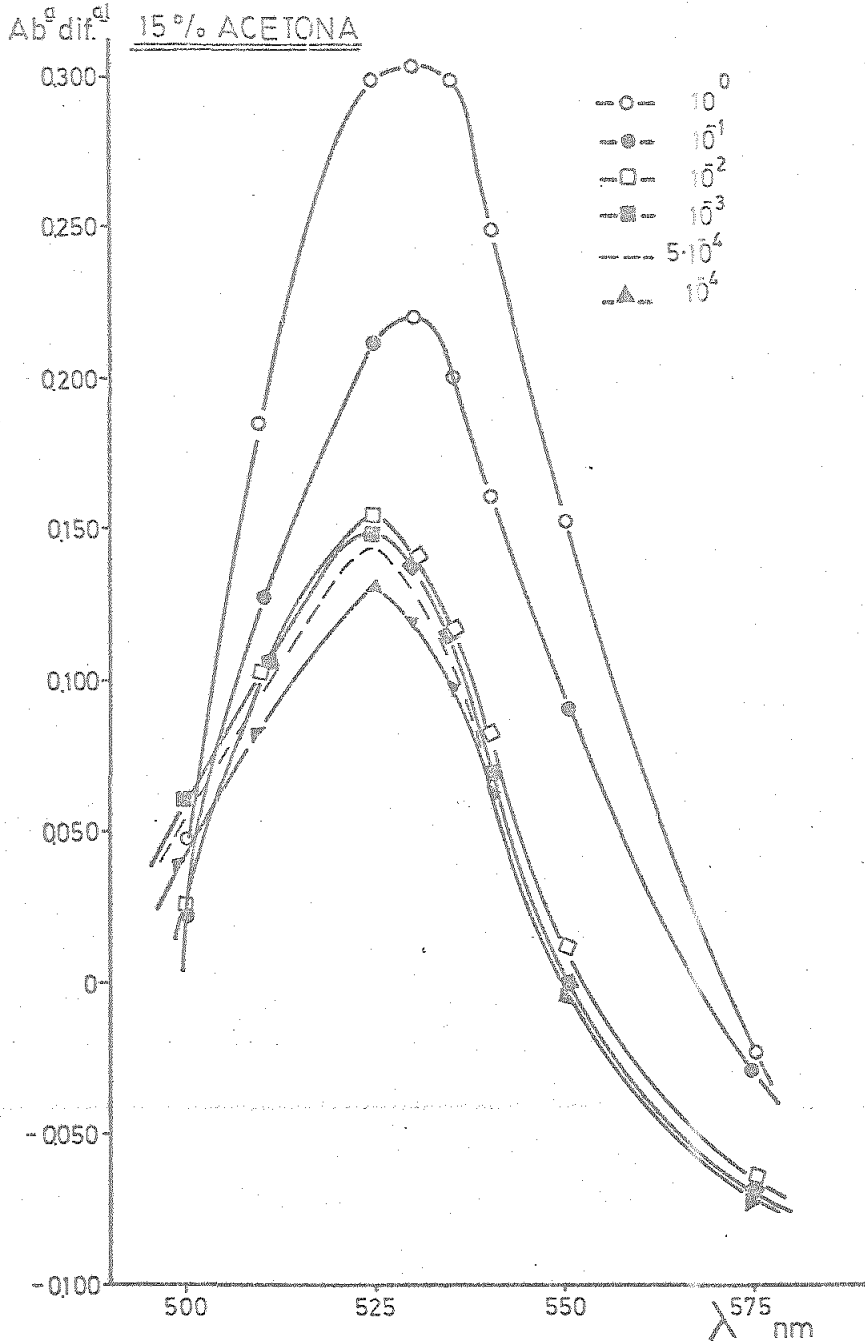


TABLA 2.2.1.2.7.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F-108 EN AGUA
FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0,005 % EN AGUA.

TEMPERATURA : $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

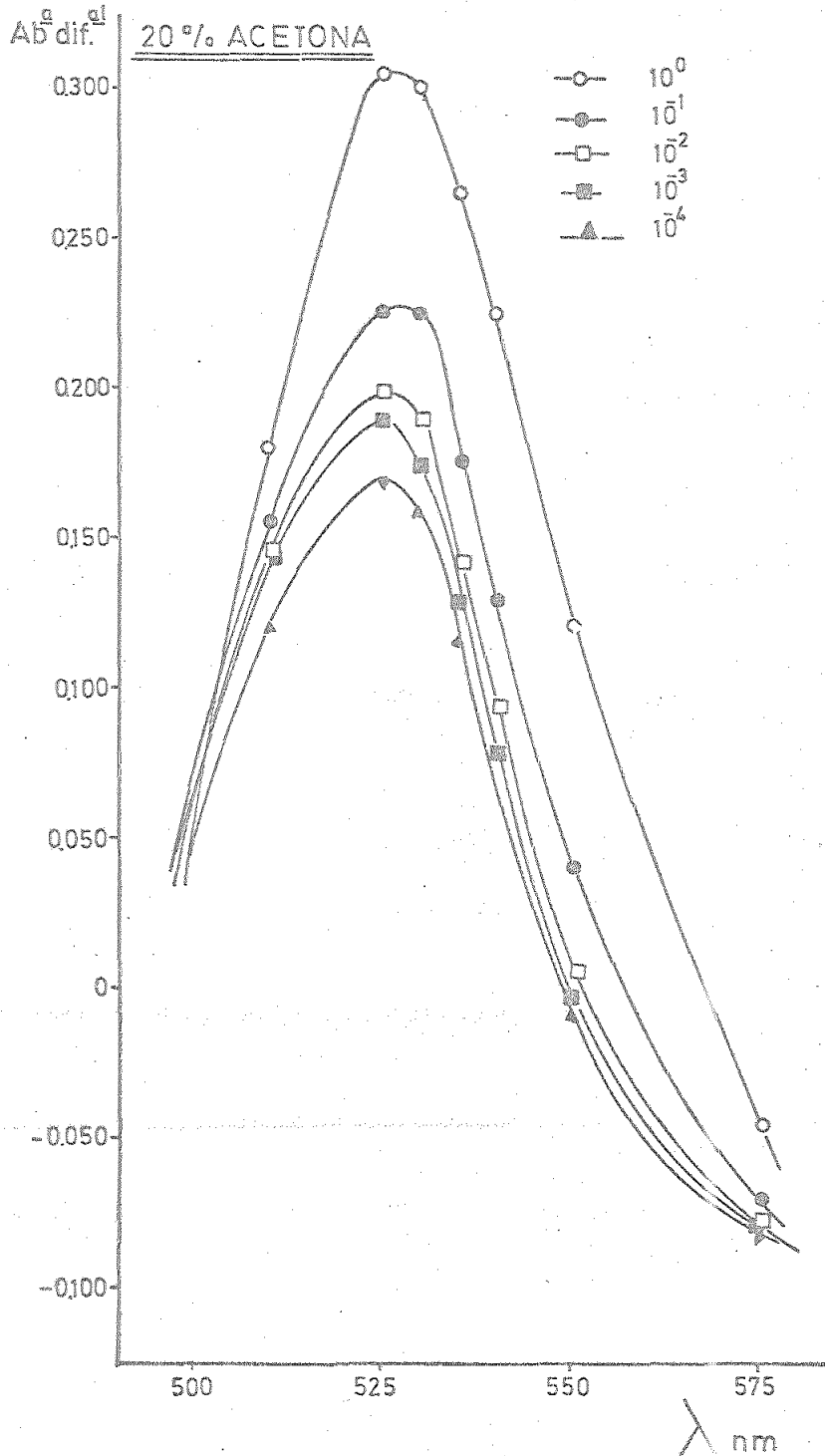
CONCENTRACION DE ACETONA : 20 %.

Concentración de tensioactivo, mol F-108/l agua.

| λ nm | 6,1 $\times 10^{-8}$ | 3,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-7}$ | 6,1 $\times 10^{-6}$ | 6,1 $\times 10^{-5}$ | 6,1 $\times 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 500 | 0,050 | 0,070 | 0,070 | 0,065 | 0,065 | 0,055 |
| 510 | 0,120 | 0,140 | 0,140 | 0,145 | 0,155 | 0,180 |
| 525 | 0,170 | 0,190 | 0,190 | 0,200 | 0,225 | 0,305 |
| 530 | 0,160 | 0,170 | 0,175 | 0,190 | 0,225 | 0,300 |
| 535 | 0,115 | 0,130 | 0,130 | 0,140 | 0,175 | 0,265 |
| 540 | 0,080 | 0,090 | 0,090 | 0,095 | 0,130 | 0,225 |
| 550 | -0,010 | -0,005 | -0,005 | 0,005 | 0,040 | 0,120 |
| 575 | -0,080 | -0,080 | -0,080 | -0,080 | -0,070 | -0,045 |

FIG. 2.2.1.2.7.

ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE SOLUCIONES DE F108
EN AGUA FRENTE A BENZOPURPURINA 4B AL 0.005%
EN AGUA.



2.2.2.- Datos de equilibrio.-

Los porcentajes de acetona, benceno y agua que se recogen en las tablas varían con un 95% de probabilidad dentro de unos límites de $\pm 0'8 \%$.

TABLA 2.2.2.1.

ISOTERMA DE SATURACION.

SISTEMA : Acetona (C) - Benceno (B) - Agua (A).

TEMPERATURA : $25 \pm 0'5^{\circ}\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| <u>% C</u> | <u>% B</u> | <u>% A</u> |
|------------|------------|------------|
| 0,0 | 0,1 | 99,9 |
| 10,0 | 0,2 | 89,8 |
| 20,0 | 0,4 | 79,6 |
| 23,5 | 0,6 | 75,9 |
| 33,6 | 1,2 | 65,2 |
| 38,7 | 1,7 | 59,6 |
| 47,8 | 3,0 | 49,2 |
| 54,1 | 6,0 | 39,9 |
| 61,9 | 13,7 | 24,4 |
| 64,2 | 23,8 | 12,0 |
| 60,0 | 33,3 | 6,7 |
| 50,0 | 46,5 | 3,5 |
| 40,0 | 58,2 | 1,8 |
| 30,0 | 69,2 | 0,8 |
| 20,0 | 79,5 | 0,5 |
| 10,0 | 89,8 | 0,2 |
| 0,0 | 99,9 | 0,1 |

TABLA 2.2.2.2.

RECTAS DE REPARTO.

SISTEMA : Acetona (C) - Benceno (B) - Agua (A).

TEMPERATURA : $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| C_{pp} % | <u>Fase acuosa</u> | | | <u>Fase bencénica</u> | | |
|------------|--------------------|------|-----|-----------------------|------|------|
| | % A | % C | % B | % A | % C | % B |
| 5,1 | 94,9 | 5,0 | 0,1 | 0,1 | 5,5 | 94,4 |
| 9,9 | 90,3 | 9,5 | 0,2 | 0,2 | 11,6 | 88,2 |
| 16,8 | 84,5 | 15,2 | 0,3 | 0,5 | 20,8 | 78,7 |
| 22,2 | 80,1 | 19,5 | 0,4 | 0,7 | 28,2 | 71,1 |
| 32,6 | 71,0 | 28,2 | 0,8 | 2,6 | 43,2 | 54,2 |
| 45,5 | 60,4 | 38,0 | 1,6 | 5,2 | 56,4 | 38,4 |
| 53,5 | 50,7 | 46,3 | 3,0 | 9,9 | 62,6 | 27,5 |

Punto crítico estimado: 60,7% C, 27,3% A, 12,0% B.

TABLA 2.2.2.3.

DATOS CURVA DE DISTRIBUCION.

SISTEMA: Acetona (C) - Benceno (B) - Agua (A).

TEMPERATURA: $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| <u>Fase bencénica</u> | <u>Fase acuosa</u> | Coeficiente de distribución $m = C_E/C_R$ |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| Concentración acetona, mol/l C_E | Concentración acetona, mol/l C_R | |
| 0,8 | 0,8 | 1,0 |
| 1,7 | 1,6 | 1,1 |
| 3,1 | 2,6 | 1,2 |
| 4,1 | 3,2 | 1,3 |
| 6,2 | 4,6 | 1,4 |
| 8,1 | 6,1 | 1,3 |
| 9,0 | 7,3 | 1,2 |

FIG. 2.22.1.

SISTEMA ACETONA BENCENO AGUA. TEMPERATURA = 25°C.

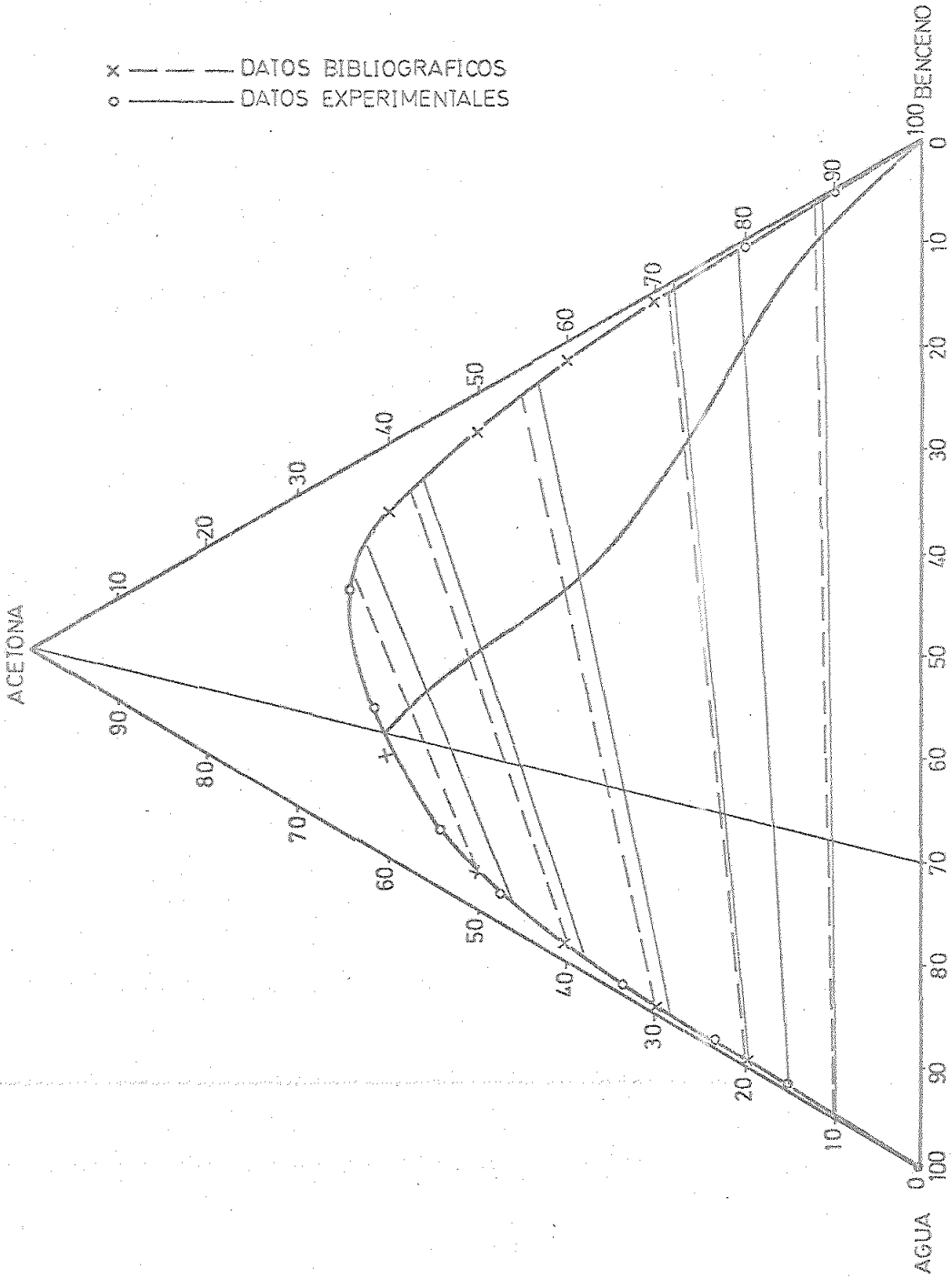
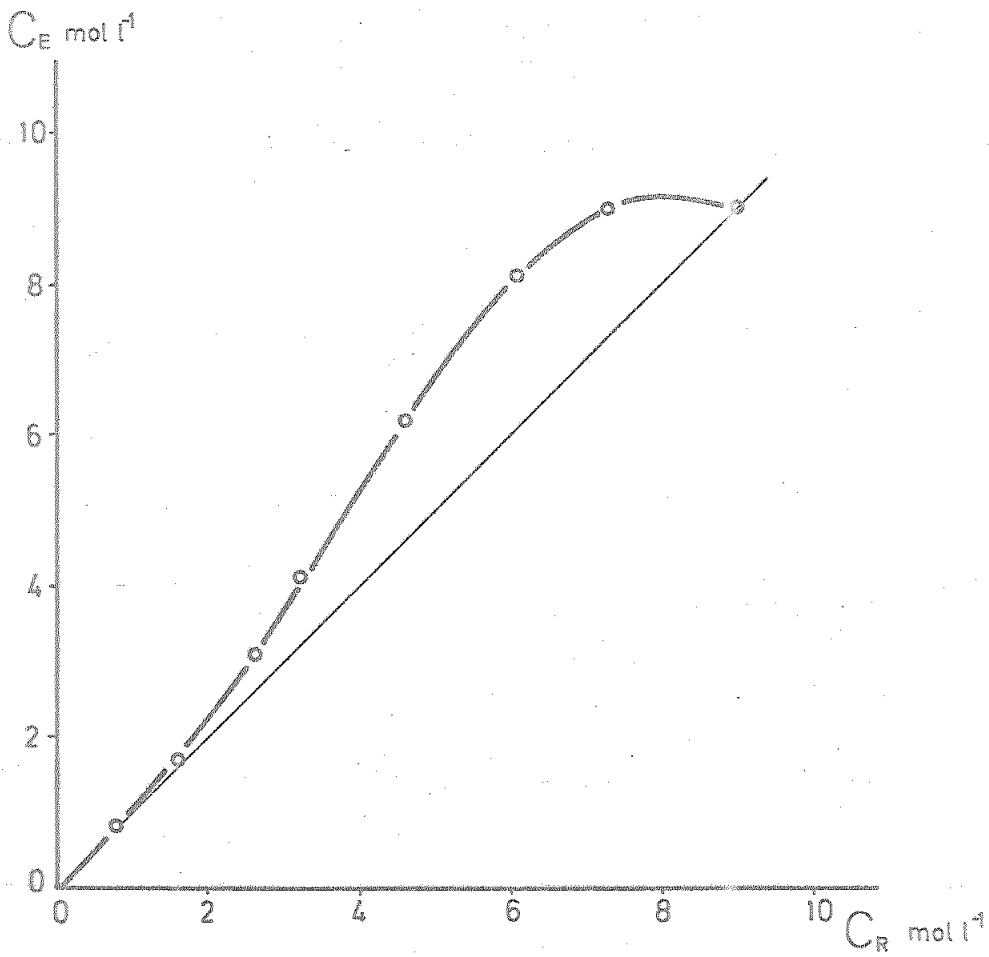


FIG. 2.2.2.2.

DISTRIBUCION DE ACETONA ENTRE
BENCENO Y AGUA A 25 °C.



2.2.3.- Propiedades físicas del medio.

En las tablas siguientes se recogen los valores de densidad, viscosidad y tensión interfacial para el sistema acetona-benceno-agua, sin tensioactivo (sistema de componentes puros) y en presencia de los tensioactivos F-108 y L-101.

Los límites de variación de las magnitudes tabuladas son los siguientes:

densidad : $\pm 5 \%$.

viscosidad : $\pm 5 \%$.

tensión interfacial : $\pm 0'5 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$

TABLA 2.2.3.1.

DENSIDADES Y VISCOSIDADES DE LAS FASES RICAS EN AGUA

SISTEMA: Acetona (C)-Benceno (B)-Agua (A)

TEMPERATURA: $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| % C | ρ kgm^{-3} | $\mu \times 10^{+3}$ Nsm^{-2} |
|------|-----------------------------|---|
| 0'0 | 997 | 0'90 |
| 9'5 | 983 | 1'13 |
| 15'2 | 975 | 1'24 |
| 19'5 | 968 | 1'32 |
| 28'2 | 950 | 1'37 |
| 38'0 | 930 | 1'34 |
| 46'3 | 910 | 1'21 |

TABLA 2.2.3.2.

DENSIDADES Y VISCOSIDADES DE LAS FASES RICAS EN BEN-
CENO.

SISTEMA: Acetona (C)-Benceno (B)-Agua (A).

TEMPERATURA: $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

SIN TENSIOACTIVO.

| % C | ρ kgm^{-3} | $\mu \times 10^3$ Nsm^{-2} |
|------|-----------------------------|--|
| 0'0 | 873 | 0'63 |
| 11'6 | 862 | 0'55 |
| 20'8 | 854 | 0'51 |
| 28'2 | 848 | 0'49 |
| 43'2 | 836 | 0'45 |
| 56'4 | 830 | 0'45 |
| 62'6 | 834 | 0'50 |

PUNTO CRITICO: $\rho = 865 \text{ kgm}^{-3}$; $\mu = 0.88 \times 10^{-3} \text{ Nsm}^{-2}$

TABLA 2.2.3.3.

DENSIDADES Y VISCOSIDADES DE LAS FASES RICAS EN AGUA.

SISTEMA: Acetona (C)-Benceno (B)-Agua (A) con tensio activo.

CONCENTRACION DE F108 : $6'1 \times 10^{-5}$ mol/l agua

TEMPERATURA : $25 \pm 0'5^{\circ}\text{C}$.

| % C | ρ kgm^{-3} | $\mu \times 10^3$ Nsm^{-2} |
|------|-----------------------------|--|
| 0'0 | 997 | 0'92 |
| 9'5 | 983 | 1'14 |
| 15'2 | 975 | 1'25 |
| 19'5 | 968 | 1'32 |
| 28'2 | 950 | 1'39 |
| 38'0 | 930 | 1'35 |
| 46'3 | 910 | 1'21 |

TABLA 2.2.3.4.

DENSIDADES Y VISCOSIDADES DE LAS FASES RICAS EN BEN-
CENO.

SISTEMA: Acetona (C)-Benceno (B)-Agua (A). con tensio-
activo.

CONCENTRACION DE L101: $2'4 \times 10^{-4}$ mol/l benceno.

TEMPERATURA: $25 \pm 0'5^{\circ}\text{C}$.

| % C | ρ kgm^{-3} | $\mu \times 10^3$ Nsm^{-2} |
|------|-----------------------------|--|
| 0'0 | 873 | 0'63 |
| 11'6 | 862 | 0'57 |
| 20'8 | 854 | 0'51 |
| 28'2 | 848 | 0'48 |
| 43'2 | 836 | 0'45 |
| 56'4 | 830 | 0'44 |
| 62'6 | 834 | 0'50 |

FIG. 2.2.3.1.

DENSIDADES DE MEZCLAS ACETONA-BENCENO-AGUA A 25°C.

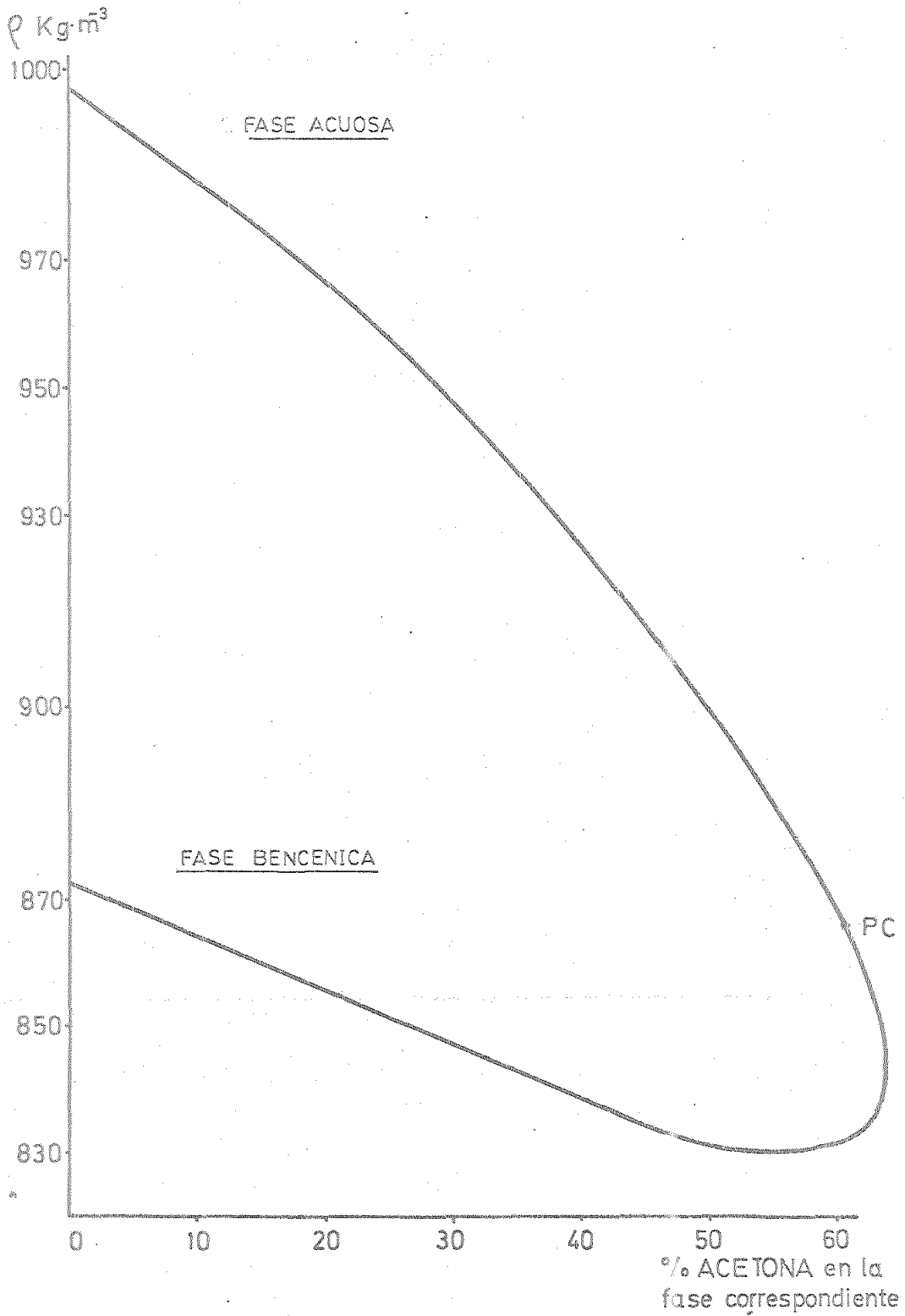


FIG. 2.2.3.2.

VISCOSIDADES DE MEZCLAS ACETONA-BENCENO-AGUA
A 25°C.

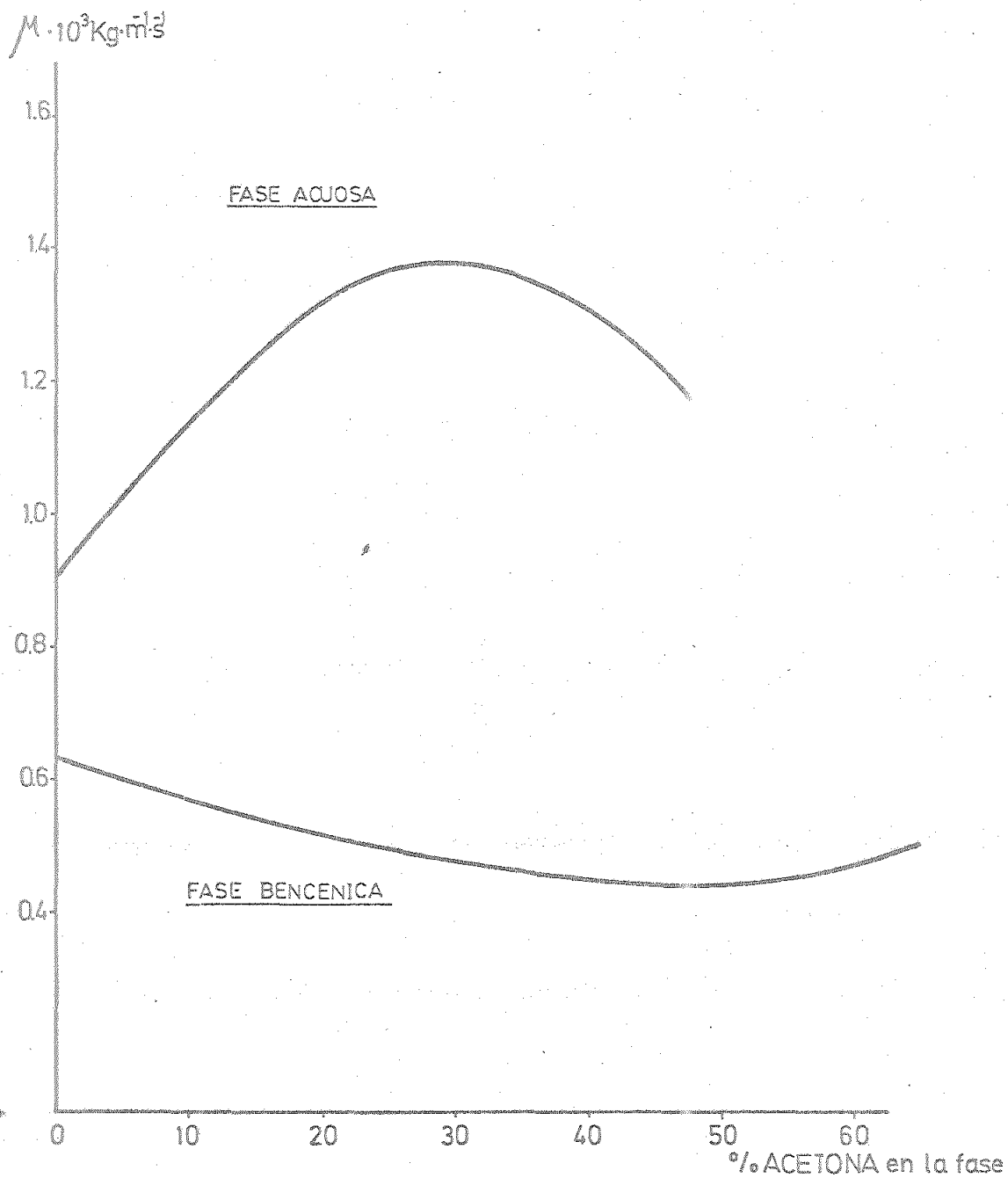


TABLA 2.2.3.5.

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Acetona (C)-Benceno (B) Agua-(A)

SIN TENSIOACTIVO.

TEMPERATURA: $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

| $\% C_{pp}$ | $\gamma \times 10^3$ Nm^{-1} |
|-------------|--|
| 0 | 34.7 |
| 9.9 | 14.9 |
| 22.2 | 7.0 |
| 33.6 | 2.9 |
| 45.5 | 0.9 |
| 60.7 | 0.0 |

FIG. 2.2.3.3.

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA ACETONA-BENCENO-AGUA A 25°C.

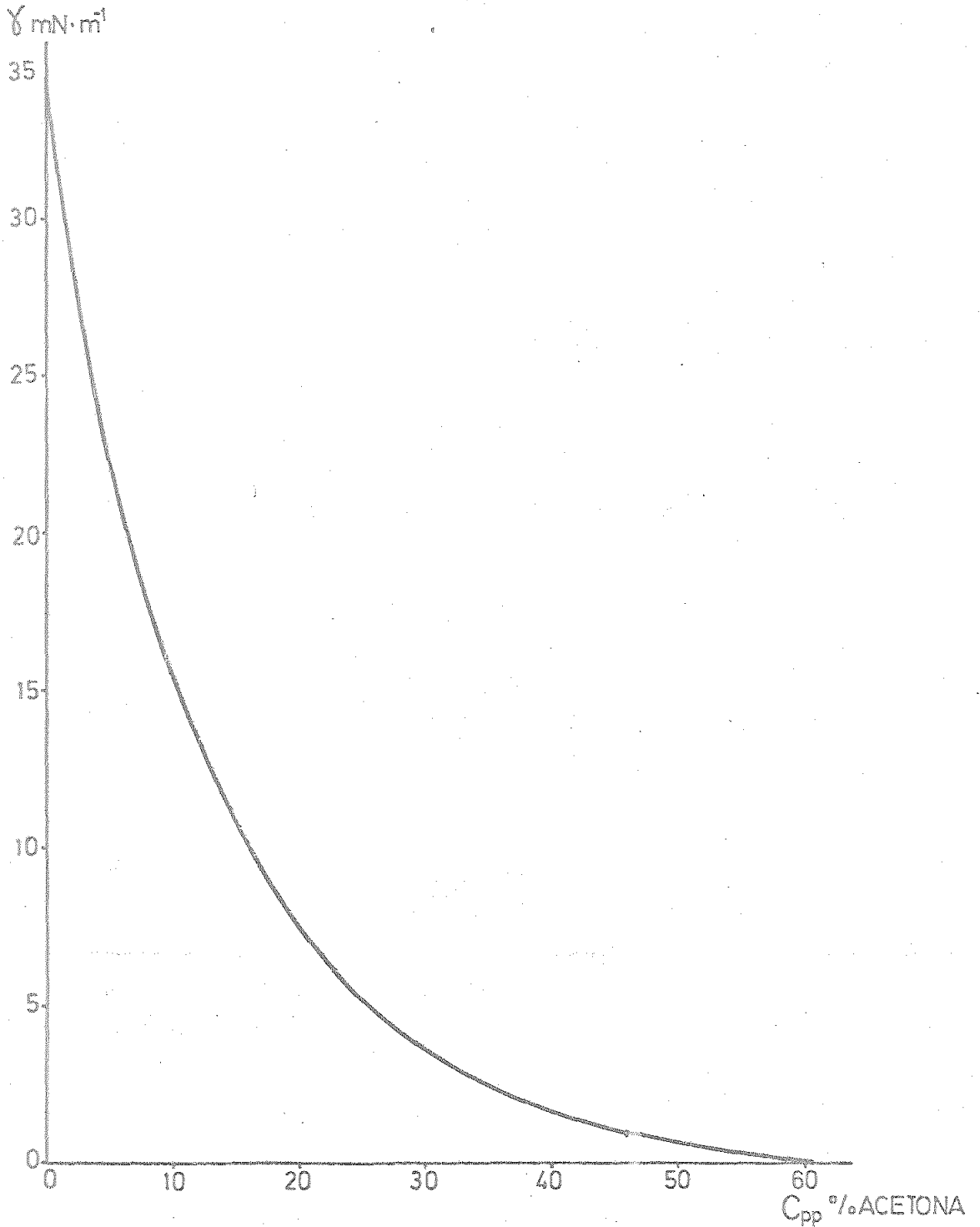


TABLA 2.2.3.6.

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Benceno-Agua

TENSIOACTIVO: F-108

TEMPERATURA: $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Concentración

F108

 $\times 10^6$

mol/l agua

 $\gamma \times 10^3$
N . m⁻¹

| | |
|-------|------|
| 0.18 | 34.4 |
| 0.31 | 32.7 |
| 0.61 | 26.1 |
| 1.84 | 15.7 |
| 6.14 | 11.3 |
| 61.40 | 10.7 |

TABLA 2.2.3.7.

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Acetona-Benceno-Agua.

C_{pp} DE ACETONA: 9'9%.

TENSIOACTIVO: F-108

TEMPERATURA: 25 ± 0'5°C.

| Concentración F-108 x 10 ⁶ mol/l agua | γ x 10 ³ N. m. ⁻¹ |
|---|---|
| 0'61 | 14'6 |
| 1'84 | 11'6 |
| 6'14 | 8'3 |
| 18'40 | 7'3 |
| 61'40 | 6'2 |
| 246'00 | 5'9 |
| 614'00 | 5'8 |

TABLA 2.2.3.8.

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Acetona-Benceno-Agua

C_{pp} DE ACETONA: 22'2%.

TENSIOACTIVO: F-108.

TEMPERATURA: 25 ± 0'5°C.

| Concentración F-108 x 10 ⁶ mol/l agua | γ x 10 ³ N . m ⁻¹ |
|---|---|
| 0'61 | 7'0 |
| 6'14 | 5'0 |
| 24'60 | 4'2 |
| 61'40 | 3'7 |
| 184'00 | 3'7 |

TABLA 2.2.3.9.

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Acetona-Benceno-Agua.

C_{pp} DE ACETONA: 33'6%

TENSIOACTIVO: F-108

TEMPERATURA: 25 ± 0'5°C.

Concentración
F-108
x 10⁶
mol/l agua

$\gamma \times 10^3$
N . m⁻¹

| | |
|--------|-----|
| 0'61 | 2'9 |
| 6'14 | 1'9 |
| 61'40 | 1'4 |
| 246'00 | 1'4 |

FIG. 2.23.4

VARIACION DE LA TENSION INTERFACIAL CON LA CONCENTRACION DE TENSIOLACTIVO.

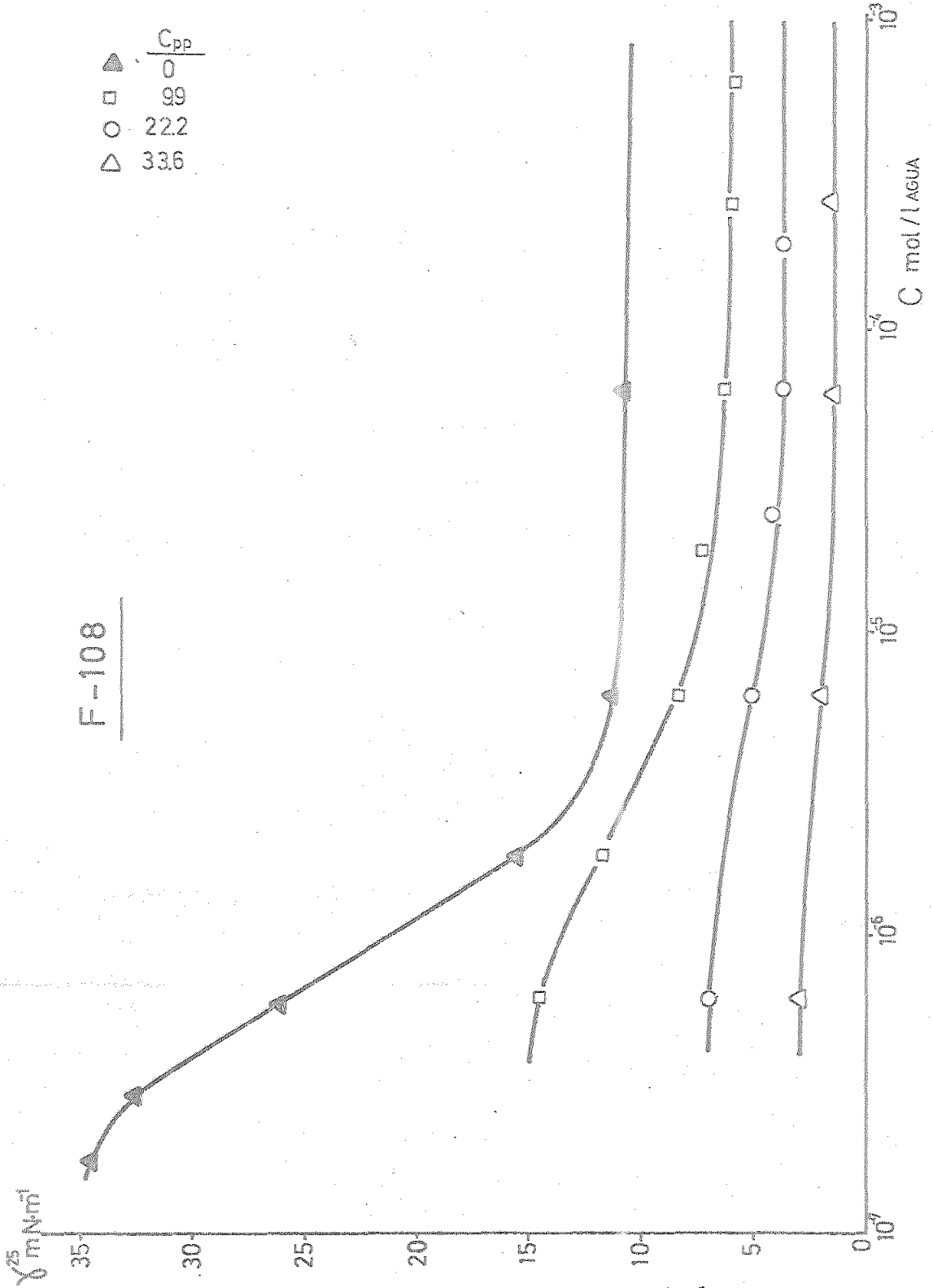


TABLA 2.2.3.10

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Benceno-Agua.

TENSIOACTIVO: L-101.

TEMPERATURA: $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

| Concentración L-101 $\times 10^5$ mol/l benceno | $\gamma \times 10^3$ N . m ⁻¹ |
|--|---|
| 0'24 | 27'9 |
| 2'42 | 18'3 |
| 24'20 | 14'2 |
| 242'00 | 10'0 |

TABLA 2.2.3.11

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Acetona-Benceno-Agua.

C_{pp} DE ACETONA: 9'9%.

TENSIOACTIVO: L-101.

TEMPERATURA: 25 ± 0'5°C.

| Concentración L-101 x 10 ⁵ mol/l benceno | $\gamma \times 10^3$ N . m ⁻¹ |
|--|---|
|--|---|

| | |
|------|------|
| 0'24 | 14'9 |
|------|------|

| | |
|------|------|
| 2'42 | 12'6 |
|------|------|

| | |
|-------|------|
| 24'20 | 10'6 |
|-------|------|

| | |
|--------|-----|
| 242'00 | 8'2 |
|--------|-----|

TABLA 2.2.3.12

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Acetona-Benceno-Agua.

C_{pp} DE ACETONA: 22'2%.

TENSIOACTIVO: L-101.

TEMPERATURA: 25 ± 0'5°C.

Concentración
L-101
x 10⁵
mol/l benceno

$\gamma \times 10^3$
N . m⁻¹

| | |
|--------|-----|
| 0'24 | 7'0 |
| 2'42 | 6'7 |
| 24'20 | 6'4 |
| 242'00 | 6'0 |

TABLA 2.2.3.13

TENSIONES INTERFACIALES.

SISTEMA: Acetona-Benceno-Agua.

C_{PP} DE ACETONA: 33'6%.

TENSIOACTIVO: L-101.

TEMPERATURA: 25 ± 0'5°C.

| Concentración L-101 x 10 ⁵ mol/l benceno | $\gamma \times 10^3$ N . m ⁻¹ |
|--|---|
|--|---|

| | |
|------|-----|
| 0'24 | 2'9 |
|------|-----|

| | |
|------|-----|
| 2'42 | 2'9 |
|------|-----|

| | |
|-------|-----|
| 24'20 | 2'9 |
|-------|-----|

| | |
|--------|-----|
| 242'00 | 2'9 |
|--------|-----|

FIG. 2.2.3.5.

VARIACION DE LA TENSION INTERFACIAL CON LA CONCENTRACION DE TENSIOLACTIVO.

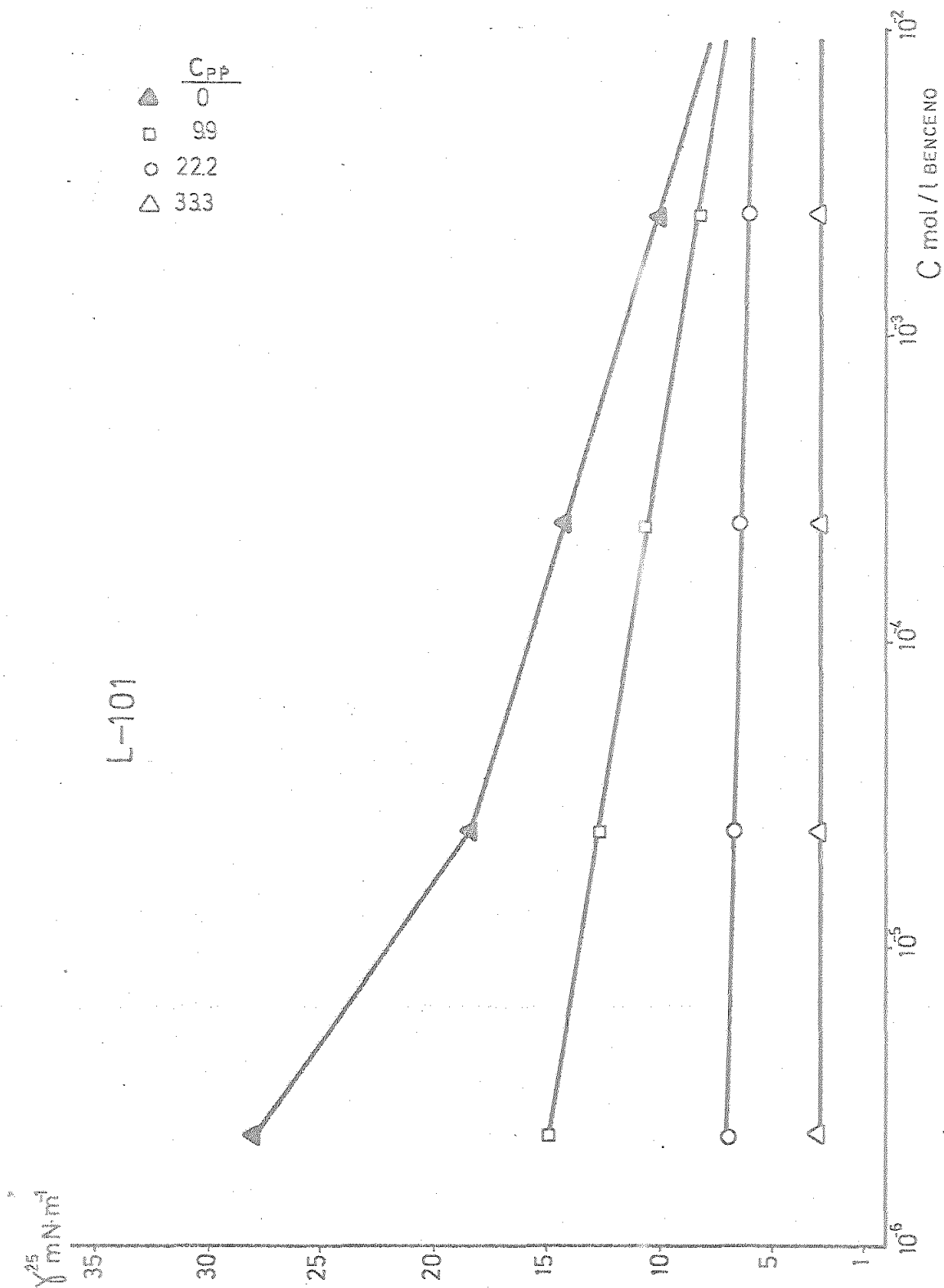


FIG. 2.23.6.

VARIACION DE LA TENSION INTERFACIAL CON LA CONCENTRACION DE ACETONA EN PRESENCIA DE DIVERSAS CONCENTRACIONES DE F108 EN AGUA.

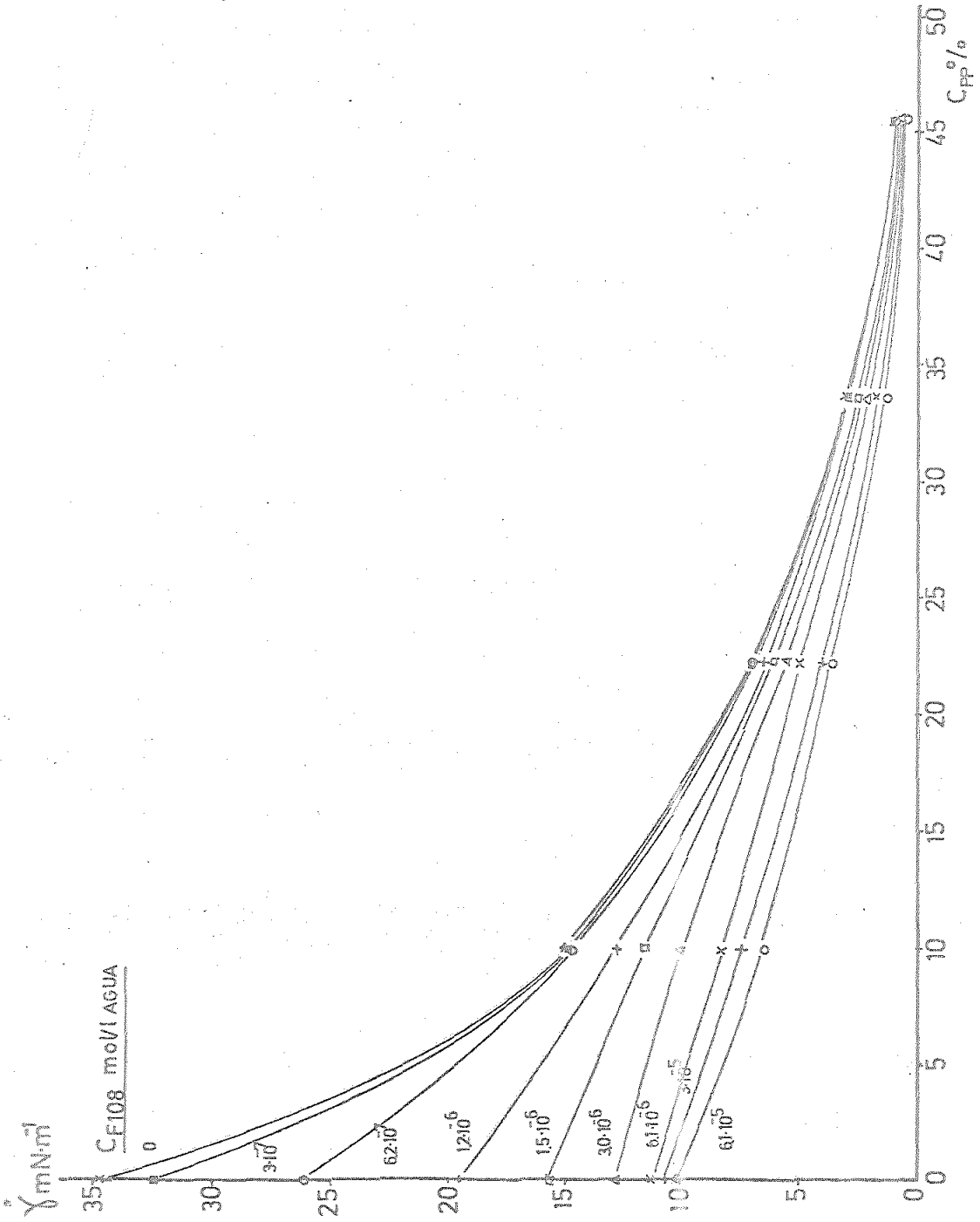
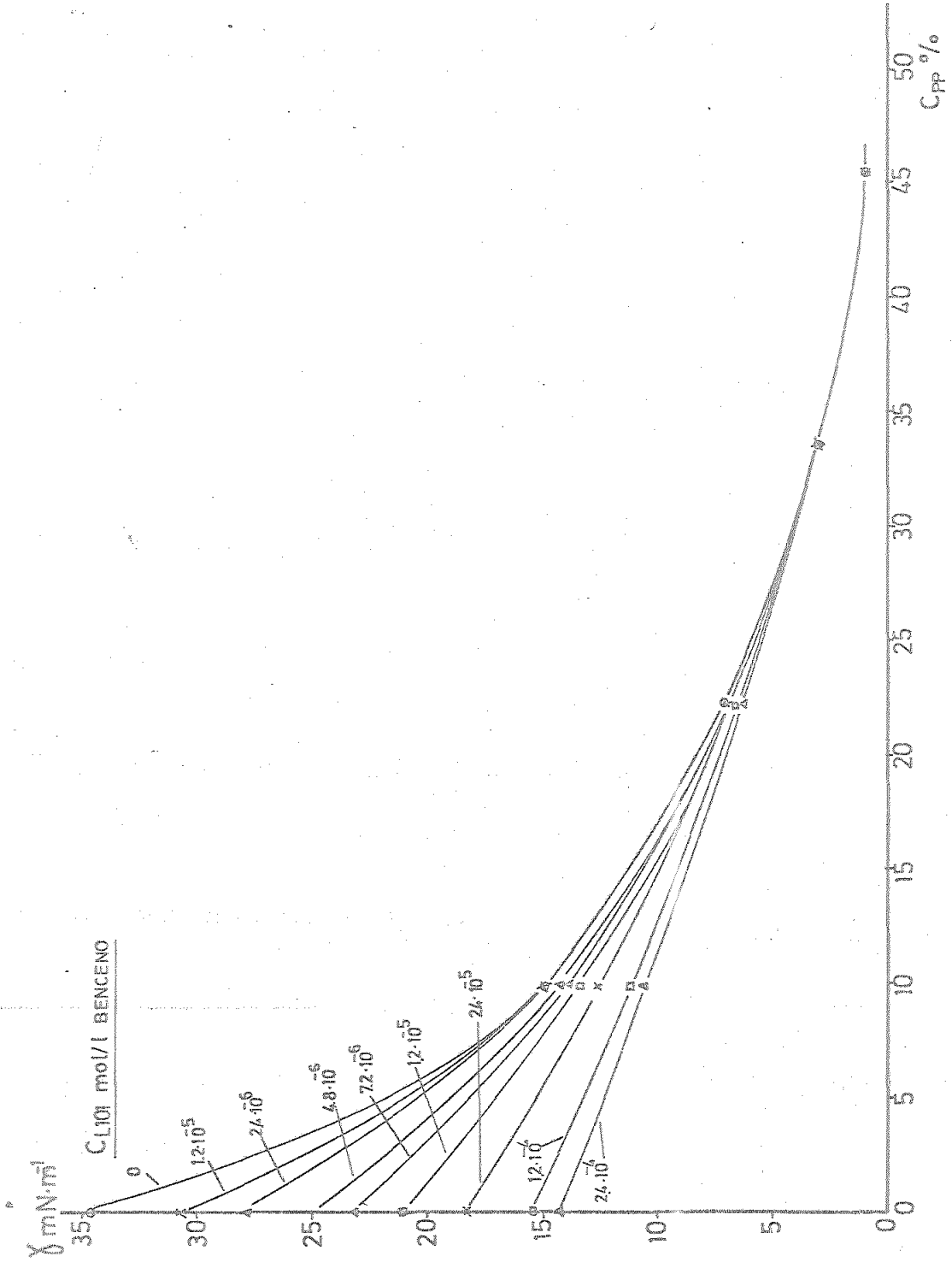


FIG. 2.23.7

VARIACION DE LA TENSION INTERFACIAL CON LA CONCENTRACION DE ACETONA EN PRESENCIA DE DIVERSAS CONCENTRACIONES DE L101 EN BENCENO.



2.2.4.- Inundación.

En las tablas siguientes se reflejan los resultados directamente medidos en el laboratorio de las velocidades de inundación.

La serie denominada como IP corresponde a experiencias con el sistema acetona-benceno-agua en ausencia de tensioactivos. La serie denominada como IF corresponde a experiencias con el sistema líquido-líquido citado en presencia de distintas concentraciones de F-108 en la fase acuosa. La serie designada como IL corresponde a experiencias con el mismo sistema líquido-líquido y diversas concentraciones de L-101 en la fase bencénica.

Cada prueba fue realizada tres veces.

Las velocidades y propiedades físicas de las fases corresponden a valores medios de los extremos de la columna.

Los caudales de inundación varían en un intervalo de $\pm 0'3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Las velocidades de las fases en la inundación varían entre $\pm 0'4 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Los errores relativos de las propiedades físicas de las fases son los siguientes:

densidad : $\pm 5 \%$.

viscosidad : $\pm 5 \%$.

tensión interfacial : $\pm 6 \%$.

2.2.4.1. SISTEMA DE COMPONENTES PUROS.TABLA 2.2.4.1.1.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IP 1 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IP 2 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IP 3 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IP 4 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IP 5 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.1.2.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | γ $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| IP 1 | 970 | 870 | 100 | 1,13 | 0,61 | 25,5 |
| IP 2 | 964 | 865 | 99 | 1,23 | 0,58 | 14,1 |
| IP 3 | 964 | 864 | 100 | 1,24 | 0,57 | 9,3 |
| IP 4 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,6 |
| IP 5 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,9 |

2.2.4.2.- En presencia de F-108.

TABLA 2.2.4.2.1.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO : $6,1 \times 10^{-7}$ mol/l agua.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IF 1 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IF 2 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IF 3 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IF 4 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IF 5 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.2.2.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | $\gamma \times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|--|
| IF 1 | 963 | 870 | 93 | 1,26 | 0,62 | 18,4 |
| IF 2 | 960 | 866 | 94 | 1,31 | 0,60 | 11,5 |
| IF 3 | 959 | 864 | 95 | 1,34 | 0,59 | 9,0 |
| IF 4 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,6 |
| IF 5 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,9 |

TABLA 2.2.4.2.3.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $1,8 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IF 6 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IF 7 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IF 8 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IF 9 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IF 10 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.2.4.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | γ $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| IF 6 | 960 | 870 | 90 | 1,31 | 0,62 | 14,1 |
| IF 7 | 958 | 867 | 91 | 1,34 | 0,59 | 9,7 |
| IF 8 | 955 | 861 | 94 | 1,36 | 0,55 | 7,3 |
| IF 9 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 5,7 |
| IF 10 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,0 |

TABLA 2.2.4.2.5.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $3,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IF 11 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IF 12 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IF 13 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IF 14 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IF 15 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.2.6.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | γ $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| IF 11 | 963 | 870 | 93 | 1,26 | 0,62 | 11,9 |
| IF 12 | 959 | 867 | 92 | 1,32 | 0,59 | 8,0 |
| IF 13 | 956 | 863 | 93 | 1,33 | 0,58 | 6,7 |
| IF 14 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 5,2 |
| IF 15 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 5,5 |

TABLA 2.2.4.2.7.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^\circ\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO : $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IF 16 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IF 17 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IF 18 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IF 19 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IF 20 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.2.8.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | $\gamma \times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|--|
| IF 16 | 965 | 870 | 95 | 1,23 | 0,62 | 9,6 |
| IF 17 | 961 | 866 | 95 | 1,29 | 0,59 | 7,5 |
| IF 18 | 957 | 864 | 93 | 1,32 | 0,58 | 6,2 |
| IF 19 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 4,7 |
| IF 20 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 4,9 |

2.2.4.3.- En presencia de L-101.-

TABLA 2.2.4.3.1.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO : $2,4 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IL 1 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IL 2 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IL 3 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IL 4 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IL 5 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.3.2.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | γ $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| IL 1 | 972 | 870 | 102 | 1,21 | 0,61 | 25,0 |
| IL 2 | 966 | 863 | 103 | 1,25 | 0,58 | 16,8 |
| IL 3 | 964 | 861 | 103 | 1,28 | 0,55 | 12,5 |
| IL 4 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,6 |
| IL 5 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,9 |

TABLA 2.2.4.3.3.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO : $7,3 \times 10^{-6}$ mol/l benceno

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IL 6 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IL 7 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,9 |
| IL 8 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IL 9 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IL 10 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.3.4.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | γ $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| IL 6 | 971 | 870 | 101 | 1,26 | 0,62 | 24,0 |
| IL 7 | 963 | 863 | 100 | 1,28 | 0,60 | 16,5 |
| IL 8 | 963 | 865 | 98 | 1,30 | 0,56 | 12,3 |
| IL 9 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,5 |
| IL 10 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,8 |

TABLA 2.2.4.3.5.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^\circ\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO : $1,2 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ m^3h^{-1} | $Q_D \times 10^3$ m^3h^{-1} | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|--|--|---|---|
| IL 11 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IL 12 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IL 13 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IL 14 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IL 15 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.3.6.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | γ $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| IL 11 | 975 | 870 | 105 | 1,23 | 0,61 | 23,8 |
| IL 12 | 965 | 865 | 100 | 1,25 | 0,60 | 16,4 |
| IL 13 | 960 | 863 | 97 | 1,30 | 0,57 | 12,2 |
| IL 14 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,5 |
| IL 15 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,8 |

TABLA 2.2.4.3.7.

VELOCIDADES DE INUNDACION.

TEMPERATURA : $25 \pm 2^\circ\text{C}$.CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO : $2,4 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | $Q_C \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $V_C \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_D \times 10^4$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|
| IL 16 | 1,0 | 5,5 | 1,4 | 7,8 |
| IL 17 | 2,0 | 3,5 | 2,8 | 5,0 |
| IL 18 | 3,0 | 2,5 | 4,2 | 3,6 |
| IL 19 | 4,0 | 2,0 | 5,7 | 2,8 |
| IL 20 | 5,0 | 1,5 | 7,1 | 2,1 |

TABLA 2.2.4.3.8.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES EN LA INUNDACION.

| Prueba | ρ_C $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | ρ_D $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\Delta\rho$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | μ_C $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | μ_D $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ | γ $\times 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| IL 16 | 973 | 871 | 102 | 1,21 | 0,62 | 21,8 |
| IL 17 | 965 | 865 | 100 | 1,28 | 0,58 | 15,1 |
| IL 18 | 964 | 864 | 100 | 1,31 | 0,58 | 12,1 |
| IL 19 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,4 |
| IL 20 | 945 | 873 | 72 | 1,40 | 0,63 | 6,7 |

2.2.5.- Transferencia de materia.

En las tablas siguientes se recogen los resultados de las experiencias de extracción en las siguientes condiciones:

La serie de experiencias P son las realizadas con el sistema de componentes puros, acetona-benceno-agua.

La serie de experiencias F son las realizadas con el sistema acetona-benceno-agua y distintas concentraciones de F-108 disuelto en la fase acuosa.

La serie de experiencias L son las realizadas con el sistema acetona-benceno-agua y distintas concentraciones de L-101 disuelto en la fase bencénica.

En todas las experiencias la temperatura en la columna de extracción se mantuvo en $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Cada prueba fue realizada el número de veces necesario para que los errores en el balance de materia del soluto fuera inferior a $\pm 10\%$. Las que no cumplieron esta condición fueron rechazadas.

Las propiedades físicas de las fases corresponden a valores medios en las condiciones de los extremos de la columna.

Los límites de variación de las magnitudes tabuladas son los siguientes:

- flujos máxicos de alimentación, disolvente, refinado y extracto : $\pm 0'3 \text{ kg.h}^{-1}$.

- razones en peso de alimentación, refinado y extracto : $\pm 0'008$.

- densidades de las fases : $\pm 5 \%$.
- viscosidades de las fases : $\pm 5 \%$.
- tensiones interfaciales : $\pm 0.5 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$

El % de error en el balance de soluto ha sido calculado como

$$\frac{\text{soluto que entra} - \text{soluto que sale}}{\text{soluto que entra}} \times 100$$

El análisis del F-108 contenido en los refinados dio como resultado que en todos los casos la concentración en ellos era la misma que la de la alimentación. Es decir, que prácticamente no pasa nada del F-108 a la fase bencénica.

Así mismo tampoco se detectó la presencia del L-101 en la parte superior de la columna, pudiéndose afirmar como se previó que prácticamente no pasa ningún L-101 a la fase acuosa.

En resumen, podemos afirmar que la concentración de ambos tensioactivos, cada uno en la fase en que va disuelto, permanece constante a lo largo de la columna.

2.2.5.1.- Sistema de componentes puros.-

TABLA 2.2.5.1.1.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

| | F | X _F | S | Y _S | R | X _R | E | Y _E | % error balance soluto |
|--------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|------------------------------|
| Prueba | kg.h ⁻¹ | | kg.h ⁻¹ | | kg.h ⁻¹ | | kg.h ⁻¹ | | |
| P 1 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,6 | 0,083 | 1,2 | 0,345 | + 6,2 |
| P 2 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,6 | 0,067 | 2,0 | 0,154 | - 3,1 |
| P 3 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,6 | 0,008 | 3,0 | 0,132 | + 6,2 |
| P 4 | 1,9 | 0,524 | 0,9 | 0 | 1,4 | 0,127 | 1,4 | 0,575 | + 3,1 |
| P 5 | 1,9 | 0,562 | 1,8 | 0 | 1,3 | 0,102 | 2,3 | 0,320 | 0,0 |
| P 6 | 1,9 | 0,567 | 2,6 | 0 | 1,3 | 0,078 | 3,2 | 0,225 | - 1,4 |
| P 7 | 1,9 | 0,575 | 3,5 | 0 | 1,3 | 0,067 | 4,1 | 0,169 | - 2,9 |
| P 8 | 2,8 | 0,527 | 1,8 | 0 | 2,0 | 0,102 | 2,5 | 0,417 | - 5,1 |
| P 9 | 2,8 | 0,552 | 2,6 | 0 | 1,9 | 0,072 | 3,5 | 0,317 | - 3,0 |

TABLA 2.2.5.1.2.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m ⁻³ | ρ_D kg.m ⁻³ | μ_C x 10 ³ N.s.m ⁻² | μ_D x 10 ³ N.s.m ⁻² | γ x 10 ³ N.m ⁻¹ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| P 1 | 965 | 862 | 1,24 | 0,56 | 12,1 |
| P 2 | 966 | 867 | 1,22 | 0,59 | 17,8 |
| P 3 | 970 | 868 | 1,16 | 0,59 | 20,8 |
| P 4 | 962 | 858 | 1,29 | 0,54 | 8,6 |
| P 5 | 963 | 863 | 1,25 | 0,56 | 11,7 |
| P 6 | 966 | 865 | 1,23 | 0,58 | 15,5 |
| P 7 | 966 | 867 | 1,22 | 0,59 | 16,4 |
| P 8 | 964 | 861 | 1,26 | 0,55 | 10,4 |
| P 9 | 965 | 863 | 1,22 | 0,56 | 13,5 |

2.2.5.2.- Sistemas con F-108.-

TABLA 2.2.5.2.1.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO : $6,1 \times 10^{-7}$ mol/l agua.

| Prueba | F | X_F | S | Y_S | R | X_R | E | Y_E | % error balance soluto |
|--------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|------------------------|
| | kg.h ⁻¹ | | kg.h ⁻¹ | | kg.h ⁻¹ | | kg.h ⁻¹ | | |
| F 1 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,200 | 1,1 | 0,230 | 0,0 |
| F 2 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,7 | 0,167 | 2,0 | 0,126 | 0,0 |
| F 3 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,7 | 0,150 | 2,8 | 0,084 | - 3,1 |
| F 4 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,7 | 0,133 | 3,7 | 0,066 | - 3,1 |
| F 5 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,5 | 0,230 | 1,2 | 0,379 | - 7,6 |
| F 6 | 1,9 | 0,537 | 1,8 | 0 | 1,5 | 0,205 | 2,1 | 0,206 | - 7,6 |
| F 7 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,4 | 0,180 | 3,0 | 0,153 | - 7,6 |
| F 8 | 1,9 | 0,537 | 3,5 | 0 | 1,4 | 0,154 | 3,9 | 0,117 | - 9,1 |
| F 9 | 2,8 | 0,527 | 1,8 | 0 | 2,2 | 0,211 | 2,3 | 0,286 | - 7,2 |
| F 10 | 2,8 | 0,527 | 2,6 | 0 | 2,1 | 0,157 | 3,2 | 0,229 | - 8,2 |

TABLA 2.2.5.2.2.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C | ρ_D | μ_C x 10 ³ | μ_D x 10 ³ | γ x 10 ³ |
|--------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | kg.m ⁻³ | kg.m ⁻³ | N.s.m ⁻² | N.s.m ⁻¹ | N.m ⁻¹ |
| F 1 | 958 | 865 | 1,33 | 0,57 | 10,8 |
| F 2 | 960 | 868 | 1,31 | 0,59 | 14,7 |
| F 3 | 961 | 869 | 1,30 | 0,60 | 17,1 |
| F 4 | 962 | 870 | 1,28 | 0,61 | 18,7 |
| F 5 | 957 | 861 | 1,35 | 0,55 | 8,6 |
| F 6 | 958 | 865 | 1,33 | 0,57 | 11,1 |
| F 7 | 960 | 867 | 1,32 | 0,59 | 13,2 |
| F 8 | 961 | 868 | 1,30 | 0,60 | 16,6 |
| F 9 | 958 | 864 | 1,34 | 0,57 | 9,1 |
| F 10 | 961 | 865 | 1,30 | 0,57 | 11,4 |

TABLA 2.2.5.2.3.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $1,8 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | F kg.h ⁻¹ | X _F | S kg.h ⁻¹ | Y _S | R kg.h ⁻¹ | X _R | E kg.h ⁻¹ | Y _E | % error balance soluto |
|--------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|------------------------------|
| F 11 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,233 | 1,1 | 0,207 | 0,0 |
| F 12 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,7 | 0,217 | 2,0 | 0,109 | 0,0 |
| F 13 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,7 | 0,200 | 2,8 | 0,076 | -3,1 |
| F 14 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,7 | 0,182 | 3,7 | 0,060 | 0,0 |
| F 15 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,6 | 0,270 | 1,2 | 0,356 | 0,0 |
| F 16 | 1,9 | 0,537 | 1,8 | 0 | 1,5 | 0,246 | 2,1 | 0,200 | -1,5 |
| F 17 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,5 | 0,213 | 3,0 | 0,149 | -1,5 |
| F 18 | 1,9 | 0,537 | 3,5 | 0 | 1,5 | 0,197 | 3,9 | 0,114 | -1,5 |
| F 19 | 2,8 | 0,538 | 1,8 | 0 | 2,3 | 0,251 | 2,3 | 0,297 | +1,0 |
| F 20 | 2,8 | 0,538 | 2,6 | 0 | 2,2 | 0,164 | 3,2 | 0,233 | -6,1 |

TABLA 2.2.5.2.4.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m ⁻³ | ρ_D kg.m ⁻³ | μ_C x 10 ³ N.s.m ⁻² | μ_D x 10 ³ N.s.m ⁻² | γ x 10 ³ N.m ⁻¹ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| F 11 | 956 | 866 | 1,35 | 0,58 | 7,6 |
| F 12 | 957 | 868 | 1,34 | 0,60 | 11,1 |
| F 13 | 958 | 869 | 1,33 | 0,61 | 12,2 |
| F 14 | 959 | 870 | 1,32 | 0,62 | 13,1 |
| F 15 | 955 | 862 | 1,37 | 0,56 | 6,1 |
| F 16 | 956 | 866 | 1,36 | 0,58 | 8,5 |
| F 17 | 958 | 867 | 1,34 | 0,59 | 10,0 |
| F 18 | 958 | 868 | 1,33 | 0,60 | 11,0 |
| F 19 | 958 | 863 | 1,36 | 0,56 | 7,2 |
| F 20 | 959 | 865 | 1,34 | 0,57 | 8,9 |

TABLA 2.2.5.2.5.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $3,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | F kg.h ⁻¹ | X _F | S kg.h ⁻¹ | Y _S | R kg.h ⁻¹ | X _R | E kg.h ⁻¹ | Y _E | % error balance soluto |
|--------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|------------------------------|
| F 21 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,200 | 1,1 | 0,218 | -3,1 |
| F 22 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,7 | 0,167 | 2,0 | 0,126 | 0,0 |
| F 23 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,7 | 0,150 | 2,9 | 0,088 | +1,9 |
| F 24 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,7 | 0,133 | 3,8 | 0,069 | +2,2 |
| F 25 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,5 | 0,238 | 1,2 | 0,414 | -3,0 |
| F 26 | 1,9 | 0,549 | 1,8 | 0 | 1,4 | 0,190 | 2,2 | 0,223 | -7,5 |
| F 27 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,4 | 0,180 | 3,1 | 0,164 | -1,5 |
| F 28 | 1,9 | 0,537 | 3,5 | 0 | 1,4 | 0,156 | 4,0 | 0,129 | -1,5 |
| F 29 | 2,8 | 0,527 | 1,8 | 0 | 2,3 | 0,205 | 2,3 | 0,283 | -7,2 |
| F 30 | 2,8 | 0,527 | 2,6 | 0 | 2,2 | 0,196 | 3,2 | 0,214 | -5,2 |

TABLA 2.2.5.2.6.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m ⁻³ | ρ_D kg.m ⁻³ | μ_C x 10 ³ N.s.m ⁻² | μ_D x 10 ³ N.s.m ⁻² | γ x 10 ³ N.m ⁻¹ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| F 21 | 958 | 865 | 1,33 | 0,58 | 7,6 |
| F 22 | 960 | 868 | 1,31 | 0,60 | 9,4 |
| F 23 | 961 | 869 | 1,30 | 0,60 | 10,8 |
| F 24 | 962 | 870 | 1,28 | 0,61 | 11,1 |
| F 25 | 956 | 861 | 1,35 | 0,55 | 6,0 |
| F 26 | 959 | 865 | 1,32 | 0,58 | 7,7 |
| F 27 | 960 | 867 | 1,32 | 0,59 | 8,9 |
| F 28 | 961 | 868 | 1,31 | 0,59 | 9,2 |
| F 29 | 959 | 863 | 1,33 | 0,57 | 6,7 |
| F 30 | 960 | 865 | 1,32 | 0,58 | 7,4 |

TABLA 2.2.5.2.7.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | F kg.h ⁻¹ | X _F | S kg.h ⁻¹ | Y _S | R kg.h ⁻¹ | X _R | E kg.h ⁻¹ | Y _E | % error balance soluto |
|--------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|------------------------------|
| F 31 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,167 | 1,1 | 0,253 | 0,0 |
| F 32 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,7 | 0,133 | 2,0 | 0,137 | 0,0 |
| F 33 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,7 | 0,117 | 2,9 | 0,092 | 0,0 |
| F 34 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,7 | 0,100 | 3,8 | 0,074 | 0,0 |
| F 35 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,5 | 0,213 | 1,2 | 0,414 | -6,1 |
| F 36 | 1,9 | 0,512 | 1,8 | 0 | 1,4 | 0,161 | 2,2 | 0,223 | -6,2 |
| F 37 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,4 | 0,148 | 3,1 | 0,176 | -3,0 |
| F 38 | 1,9 | 0,549 | 3,5 | 0 | 1,4 | 0,132 | 4,1 | 0,154 | +4,5 |
| F 39 | 2,8 | 0,538 | 1,8 | 0 | 2,2 | 0,208 | 2,3 | 0,314 | -5,1 |
| F 40 | 2,8 | 0,538 | 2,6 | 0 | 2,2 | 0,197 | 3,2 | 0,218 | -4,1 |

TABLA 2.2.5.2.8.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m ⁻³ | ρ_D kg.m ⁻³ | μ_C x 10 ³ N.s.m ⁻² | μ_D x 10 ³ N.s.m ⁻² | γ x 10 ³ N.m ⁻¹ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| F 31 | 960 | 864 | 1,31 | 0,57 | 6,5 |
| F 32 | 962 | 867 | 1,28 | 0,59 | 7,7 |
| F 33 | 963 | 869 | 1,27 | 0,60 | 8,9 |
| F 34 | 964 | 870 | 1,25 | 0,61 | 9,3 |
| F 35 | 958 | 861 | 1,34 | 0,55 | 5,9 |
| F 36 | 961 | 865 | 1,30 | 0,58 | 6,8 |
| F 37 | 961 | 866 | 1,29 | 0,58 | 7,6 |
| F 38 | 963 | 867 | 1,28 | 0,59 | 8,0 |
| F 39 | 958 | 863 | 1,34 | 0,56 | 6,5 |
| F 40 | 958 | 865 | 1,33 | 0,58 | 6,9 |

2.2.5.3.- Sistemas con L-101.-

TABLA 2.2.5.3.1.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $2,4 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | F kg.h^{-1} | X_F | S kg.h^{-1} | Y_S | R kg.h^{-1} | X_R | E kg.h^{-1} | Y_E | % error balance soluto |
|--------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|------------------------------|
| L 1 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,100 | 1,1 | 0,306 | 0,0 |
| L 2 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,6 | 0,083 | 2,0 | 0,154 | -3,1 |
| L 3 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,6 | 0,067 | 2,9 | 0,107 | 0,0 |
| L 4 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,6 | 0,050 | 3,8 | 0,083 | 0,0 |
| L 5 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,4 | 0,131 | 1,3 | 0,517 | -4,5 |
| L 6 | 1,9 | 0,537 | 1,8 | 0 | 1,4 | 0,115 | 2,2 | 0,269 | -7,6 |
| L 7 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,3 | 0,098 | 3,1 | 0,191 | -7,6 |
| L 8 | 1,9 | 0,537 | 3,5 | 0 | 1,3 | 0,082 | 4,0 | 0,149 | -6,1 |
| L 9 | 2,8 | 0,527 | 1,8 | 0 | 2,1 | 0,151 | 2,4 | 0,366 | -5,2 |
| L 10 | 2,8 | 0,527 | 2,6 | 0 | 2,1 | 0,141 | 3,3 | 0,258 | -3,1 |

TABLA 2.2.5.3.2.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m^{-3} | ρ_D kg.m^{-3} | μ_C $\times 10^3$ N.s.m^{-2} | μ_D $\times 10^3$ N.s.m^{-2} | γ $\times 10^3$ N.m^{-1} |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| L 1 | 964 | 864 | 1,28 | 0,57 | 9,6 |
| L 2 | 965 | 868 | 1,26 | 0,59 | 10,1 |
| L 3 | 968 | 869 | 1,25 | 0,59 | 14,8 |
| L 4 | 970 | 870 | 1,23 | 0,60 | 19,0 |
| L 5 | 962 | 859 | 1,30 | 0,57 | 8,6 |
| L 6 | 963 | 859 | 1,26 | 0,58 | 10,8 |
| L 7 | 965 | 862 | 1,25 | 0,58 | 12,3 |
| L 8 | 967 | 864 | 1,24 | 0,59 | 13,0 |
| L 9 | 961 | 861 | 1,30 | 0,56 | 9,6 |
| L 10 | 961 | 864 | 1,29 | 0,57 | 10,7 |

TABLA 2.2.5.3.3.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $7,3 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | F kg.h ⁻¹ | X _F | S kg.h ⁻¹ | Y _S | R kg.h ⁻¹ | X _R | E kg.h ⁻¹ | Y _E | % error balance soluto |
|--------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|------------------------------|
| L 11 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,133 | 1,1 | 0,276 | 0,0 |
| L 12 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,7 | 0,117 | 2,0 | 0,143 | 0,0 |
| L 13 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,7 | 0,100 | 2,9 | 0,099 | 0,0 |
| L 14 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,6 | 0,083 | 3,8 | 0,077 | 0,0 |
| L 15 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,4 | 0,123 | 1,4 | 0,551 | -1,5 |
| L 16 | 1,9 | 0,537 | 1,8 | 0 | 1,4 | 0,115 | 2,2 | 0,280 | -6,1 |
| L 17 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,4 | 0,107 | 3,1 | 0,191 | -4,5 |
| L 18 | 1,9 | 0,537 | 3,5 | 0 | 1,3 | 0,098 | 4,3 | 0,136 | -4,5 |
| L 19 | 2,8 | 0,538 | 1,8 | 0 | 2,1 | 0,125 | 2,5 | 0,411 | -2,0 |
| L 20 | 2,8 | 0,538 | 2,6 | 0 | 2,0 | 0,104 | 3,4 | 0,282 | -4,1 |

TABLA 2.2.5.3.4.

PROPIEDADES FISTICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m ⁻³ | ρ_D kg.m ⁻³ | μ_C x 10 ³ N.s.m ⁻² | μ_D x 10 ³ N.s.m ⁻² | γ x 10 ³ N.m ⁻¹ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| L 11 | 962 | 864 | 1,28 | 0,57 | 11,3 |
| L 12 | 963 | 867 | 1,27 | 0,59 | 15,5 |
| L 13 | 964 | 869 | 1,25 | 0,60 | 15,9 |
| L 14 | 965 | 870 | 1,24 | 0,61 | 17,2 |
| L 15 | 963 | 858 | 1,27 | 0,54 | 7,8 |
| L 16 | 963 | 864 | 1,27 | 0,57 | 10,7 |
| L 17 | 964 | 866 | 1,26 | 0,58 | 12,7 |
| L 18 | 964 | 868 | 1,25 | 0,59 | 14,4 |
| L 19 | 963 | 861 | 1,28 | 0,55 | 9,3 |
| L 20 | 963 | 864 | 1,27 | 0,56 | 9,7 |

TABLA 2.2.5.3.5.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $1,2 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | F kg.h^{-1} | X_F | S kg.h^{-1} | Y_S | R kg.h^{-1} | X_R | E kg.h^{-1} | Y_E | % error balance soluto |
|--------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|------------------------------|
| L 21 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,100 | 1,1 | 0,299 | 0,0 |
| L 22 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,6 | 0,083 | 2,0 | 0,154 | -3,1 |
| L 23 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,6 | 0,067 | 2,9 | 0,107 | 0,0 |
| L 24 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,6 | 0,050 | 3,8 | 0,083 | 0,0 |
| L 25 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,4 | 0,107 | 1,4 | 0,540 | -4,5 |
| L 26 | 1,9 | 0,537 | 1,8 | 0 | 1,4 | 0,098 | 2,2 | 0,274 | -9,1 |
| L 27 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,3 | 0,090 | 3,1 | 0,187 | -9,1 |
| L 28 | 1,9 | 0,537 | 3,5 | 0 | 1,3 | 0,082 | 4,0 | 0,143 | -9,1 |
| L 29 | 2,8 | 0,538 | 1,8 | 0 | 2,1 | 0,148 | 2,4 | 0,371 | -6,1 |
| L 30 | 2,8 | 0,538 | 2,6 | 0 | 2,1 | 0,137 | 3,3 | 0,256 | -4,5 |

TABLA 2.2.5.3.6.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m^{-3} | ρ_D kg.m^{-3} | μ_C $\times 10^3$ N.s.m^{-2} | μ_D $\times 10^3$ N.s.m^{-2} | γ $\times 10^3$ N.m^{-1} |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| L 21 | 964 | 864 | 1,27 | 0,58 | 9,2 |
| L 22 | 965 | 868 | 1,26 | 0,59 | 10,4 |
| L 23 | 966 | 869 | 1,25 | 0,59 | 14,8 |
| L 24 | 967 | 870 | 1,21 | 0,61 | 16,1 |
| L 25 | 963 | 858 | 1,26 | 0,54 | 8,8 |
| L 26 | 964 | 964 | 1,25 | 0,57 | 10,6 |
| L 27 | 965 | 866 | 1,25 | 0,58 | 12,1 |
| L 28 | 966 | 866 | 1,24 | 0,60 | 13,3 |
| L 29 | 961 | 861 | 1,29 | 0,55 | 8,7 |
| L 30 | 961 | 864 | 1,28 | 0,57 | 10,3 |

TABLA 2.2.5.3.7.

DATOS DE OPERACION EN LA COLUMNA.

CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO: $2,4 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | F kg.h ⁻¹ | X _F | S kg.h ⁻¹ | Y _S | R kg.h ⁻¹ | X _R | E kg.h ⁻¹ | Y _E | % error balance soluto |
|--------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|------------------------------|
| L 31 | 0,9 | 0,541 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,150 | 1,1 | 0,264 | 0,0 |
| L 32 | 0,9 | 0,541 | 1,8 | 0 | 0,7 | 0,133 | 2,0 | 0,137 | 0,0 |
| L 33 | 0,9 | 0,541 | 2,6 | 0 | 0,7 | 0,117 | 2,9 | 0,095 | 0,0 |
| L 34 | 0,9 | 0,541 | 3,5 | 0 | 0,7 | 0,100 | 3,8 | 0,074 | 0,0 |
| L 35 | 1,9 | 0,537 | 0,9 | 0 | 1,4 | 0,139 | 1,3 | 0,529 | -6,1 |
| L 36 | 1,9 | 0,537 | 1,8 | 0 | 1,4 | 0,131 | 2,2 | 0,274 | -3,0 |
| L 37 | 1,9 | 0,537 | 2,6 | 0 | 1,4 | 0,115 | 3,1 | 0,187 | -4,5 |
| L 38 | 1,9 | 0,537 | 3,5 | 0 | 1,4 | 0,107 | 4,3 | 0,133 | -3,0 |
| L 39 | 2,8 | 0,519 | 1,8 | 0 | 2,2 | 0,172 | 2,3 | 0,326 | -7,3 |
| L 40 | 2,8 | 0,538 | 2,6 | 0 | 2,1 | 0,169 | 3,2 | 0,233 | -7,1 |

TABLA 2.2.5.3.8.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FASES.

| Prueba | ρ_C kg.m ⁻³ | ρ_D kg.m ⁻³ | μ_C x 10 ³ N.s.m ⁻² | μ_D x 10 ³ N.s.m ⁻² | γ x 10 ³ N.m ⁻¹ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|
| L 31 | 961 | 868 | 1,29 | 0,60 | 9,0 |
| L 32 | 962 | 868 | 1,28 | 0,59 | 11,5 |
| L 33 | 963 | 869 | 1,27 | 0,60 | 14,5 |
| L 34 | 964 | 870 | 1,25 | 0,61 | 18,0 |
| L 35 | 962 | 858 | 1,29 | 0,54 | 6,8 |
| L 36 | 963 | 864 | 1,28 | 0,57 | 9,8 |
| L 37 | 963 | 866 | 1,27 | 0,58 | 11,6 |
| L 38 | 964 | 868 | 1,26 | 0,59 | 13,5 |
| L 39 | 960 | 862 | 1,32 | 0,56 | 7,3 |
| L 40 | 960 | 865 | 1,31 | 0,57 | 8,5 |

3.- TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.- Cálculos sobre inundación.

La manera más simple de correlacionar los datos de inundación es la de Elgin y Blanding (25), quienes encontraron que en la inundación se cumple la relación:

$$V_C^{1/2} + V_D^{1/2} = \text{cte.}$$

Para comprobar esta relación con nuestros datos experimentales se calcularon los valores de $V_C^{1/2}$, $V_D^{1/2}$ y su suma y se representaron gráficamente.

Posteriormente se abordó el problema de la correlación de las velocidades de inundación con las propiedades físicas de las fases y las características del lecho relleno.

En una primera revisión de la bibliografía se observó que los datos experimentales se ajustaban mejor a la correlación de Dell y Pratt ((28), aunque con diferencias notables.

Las citadas diferencias se achacaron a las condiciones de flujo, pues la correlación se ajustaba a condiciones de flujo turbulento.

Se calcularon, para ambas fases, los nº de Reynolds modificados como $Re = V\rho / \mu a_s$, pudiéndose observar que corresponden claramente a condiciones de flujo laminar.

Se pensó entonces que deberían ajustarse mejor a la correlación de Alvarez y col. (42) válida para estas condiciones de flujo:

$$\tau + 0,835 \left[\left(\frac{v_D}{v_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4} =$$

$$= 0,89 \left[\left(\frac{v_C^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{e_C}{\Delta p} \right) \left(\frac{v_C e_C}{a_s \mu_C} \right) Y^{1/4} \mu_C^3 \right]^{-1/4}$$

Se calcularon los valores de las expresiones de ambos miembros y de su representación gráfica en coordenadas doblemente logarítmicas se obtuvo la ecuación que correlaciona los datos de inundación del presente trabajo. La ecuación debe usarse con las magnitudes expresadas en el S.I.

Con fines de comparación se transformó la correlación de Alvarez y col. para su uso en el citado sistema de unidades.

Las magnitudes tabuladas varían dentro de los límites:

- los caudales de inundación: $\pm 0'5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- las raíces cuadradas de las velocidades de las fases: $\pm 4 \times 10^{-3} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$
- los números de Reynolds de las fases: $\pm 0'05$
- los valores de X: $\pm 0'5 \times 10^{-14}$
- los valores de Y: $\pm 0'04$

3.2.- Cálculos sobre transferencia de materia.-

Para el estudio de la transferencia de materia se han calculado los coeficientes globales de transferencia, K_{Ca} , basados en las concentraciones de soluto en la fase acuosa, dado que en dicha fase debe residir la mayor resistencia a la transferencia.

Previamente se han calculado los valores de K_{Xa} , coeficiente global basado en concentraciones expresadas como razones en peso de soluto y disolvente y definido como:

$$K_{Xa} = \frac{W (X_F - X_R)}{V_T (X - X^*)_M} \frac{\text{kg C}}{\text{h.m}^3 \cdot \frac{\text{kg C}}{\text{kg W}}}$$

donde kg C y kg W son los pesos de acetona y agua respectivamente y $(X - X^*)_M$ es el valor medio de la fuerza impulsora en los extremos de la columna, calculado mediante integración gráfica entre X_F y X_R de la representación de $X - X^*$ frente a X.

El expresar para los cálculos las concentraciones como razones en peso simplifica enormemente aquéllos, debido a que al estar basadas éstas en corrientes de peso ~~prácticamente constante~~, las líneas de operación son rectas de ecuación

$$Y = - \frac{W}{B} (X - X_R) \quad (. 35)$$

Para obtener K_{Ca} , basta dividir K_{Xa} por el tanto por uno de agua en la fase y por la densidad de la misma. En

efecto:

$$K_{Ca} = \frac{K_{Xa}}{X_W \cdot \rho_{CM}} \cdot \frac{\text{kg C}}{\text{h} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{\text{kg C}}{\text{kg W}} \times \frac{1}{\frac{\text{kg W}}{\text{kg R}} \times \frac{\text{kg R}}{\text{m}^3}} = \frac{K_{Xa}}{X_W \cdot \rho_{CM}}$$

$$\frac{\text{kg C}}{\text{h} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{\text{kg C}}{\text{m}^3}$$

En las tablas correspondientes, los valores de K_{Ca} han sido expresados en unidades del S.I., es decir, en

$$\frac{\text{mol C}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{\text{mol C}}{\text{m}^3} \quad \text{o} \quad \text{s}^{-1}$$

Se incluyen así mismo en ellas los valores de la resistencia global a la transferencia, $1/K_{Ca}$.

Por otra parte se calcularon también las velocidades superficiales de las fases, V_C y V_D y se representaron gráficamente los valores de K_{Ca} frente a dichas velocidades para observar la relación entre ellos.

Las velocidades de las fases varían con unos límites de $\pm 0.4 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Los coeficientes de transferencia de materia varían entre unos límites de $\pm 0.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Las resistencias globales a la transferencia varían entre unos límites de $\pm 100 \text{ s}$.

3.3.- Resultados de los cálculos.-

3.3.1.- Inundación.-

TABLA 3.3.1.1.-

CORRELACION DE ELGIN Y BLANDING.

SISTEMAS SIN TENSIOACTIVO, CON F-108 y con L-101.

| $Q_C \times 10^3$ $m^3 \cdot h^{-1}$ | $Q_D \times 10^3$ $m^3 \cdot h^{-1}$ | $V_C^{1/2}$ $(m \cdot s^{-1})^{1/2}$ | $V_D^{1/2}$ $(m \cdot s^{-1})^{1/2}$ | $V_C^{1/2} + V_D^{1/2}$ $(m \cdot s^{-1})^{1/2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 5,5 | 0,012 | 0,028 | 0,040 |
| 2,0 | 3,5 | 0,017 | 0,022 | 0,039 |
| 3,0 | 2,5 | 0,020 | 0,019 | 0,039 |
| 4,0 | 2,0 | 0,024 | 0,017 | 0,041 |
| 5,0 | 1,5 | 0,027 | 0,014 | 0,041 |

TABLA 3.3.1.2.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

SISTEMA DE COMPONENTES PUROS.

| Prueba | Re_C | Re_D |
|--------|--------|--------|
| IP 1 | 0,16 | 1,45 |
| IP 2 | 0,29 | 0,96 |
| IP 3 | 0,43 | 0,70 |
| IP 4 | 0,50 | 0,51 |
| IP 5 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.3.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE F-108: $6,1 \times 10^{-7}$ mol/l agua.

| Prueba | Re _C | Re _D |
|--------|-----------------|-----------------|
| IF 1 | 0,14 | 1,42 |
| IF 2 | 0,27 | 0,93 |
| IF 3 | 0,40 | 0,68 |
| IF 4 | 0,50 | 0,51 |
| IF 5 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.4.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE F-108: $1,8 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | Re _C | Re _D |
|--------|-----------------|-----------------|
| IF 6 | 0,13 | 1,42 |
| IF 7 | 0,26 | 0,95 |
| IF 8 | 0,39 | 0,72 |
| IF 9 | 0,50 | 0,51 |
| IF 10 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.5.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE F-108: $3,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | Re _C | Re _D |
|--------|-----------------|-----------------|
| IF 11 | 0,14 | 1,42 |
| IF 12 | 0,27 | 0,95 |
| IF 13 | 0,40 | 0,69 |
| IF 14 | 0,50 | 0,51 |
| IF 15 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.6.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE F-108: $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | Re _C | Re _D |
|--------|-----------------|-----------------|
| IF 16 | 0,14 | 1,42 |
| IF 17 | 0,27 | 0,95 |
| IF 18 | 0,40 | 0,69 |
| IF 19 | 0,50 | 0,51 |
| IF 20 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.7.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE L-101: $2,4 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | Re_C | Re_D |
|--------|--------|--------|
| IL 1 | 0,15 | 1,45 |
| IL 2 | 0,28 | 0,96 |
| IL 3 | 0,42 | 0,72 |
| IL 4 | 0,50 | 0,51 |
| IL 5 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.8.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE L-101: $7,2 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | Re_C | Re_D |
|--------|--------|--------|
| IL 6 | 0,14 | 1,42 |
| IL 7 | 0,28 | 0,93 |
| IL 8 | 0,41 | 0,71 |
| IL 9 | 0,50 | 0,51 |
| IL 10 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.9.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE L-101: $1,2 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | Re_C | Re_D |
|--------|--------|--------|
| IL 11 | 0,15 | 1,44 |
| IL 12 | 0,28 | 0,93 |
| IL 13 | 0,41 | 0,70 |
| IL 14 | 0,50 | 0,51 |
| IL 15 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.10.-

Nº DE REYNOLDS MODIFICADO DE LAS FASES.

CONCENTRACION DE L-101: $2,4 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | Re_C | Re_D |
|--------|--------|--------|
| IL 16 | 0,15 | 1,42 |
| IL 17 | 0,28 | 0,96 |
| IL 18 | 0,41 | 0,69 |
| IL 19 | 0,50 | 0,51 |
| IL 20 | 0,62 | 0,38 |

TABLA 3.3.1.11.-

CORRELACION ALVAREZ Y COL.

SISTEMA DE COMPONENTES PUROS.

$$X = \left(\frac{v_c^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{e_c}{\Delta e} \right) \left(\frac{v_c e_c}{a_s \mu_c} \right) Y^{1/4} \mu_c^3$$

$$Y = 1 + 0,835 \left[\left(\frac{v_D}{v_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4}$$

| Prueba | X x 10 ¹⁴ | Y |
|--------|----------------------|------|
| IP 1 | 0,5 | 2,10 |
| IP 2 | 3,8 | 1,80 |
| IP 3 | 11,5 | 1,66 |
| IP 4 | 43,1 | 1,58 |
| IP 5 | 85,2 | 1,51 |

TABLA 3.3.1.12.-

CORRELACION DE ALVAREZ Y COL.

SISTEMAS CON F-108.

$$X = \left(\frac{V_C^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{\Delta \rho} \right) \left(\frac{V_C \rho_C}{a_s \mu_C} \right) Y^{1/4} \mu_C^3$$

$$Y = 1 + 0,835 \left[\left(\frac{V_D}{V_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4}$$

| Prueba | X x 10 ¹⁴ | Y |
|--------|----------------------|------|
| IF 1 | 0,6 | 2,07 |
| IF 2 | 4,3 | 1,79 |
| IF 3 | 14,0 | 1,65 |
| IF 4 | 43,1 | 1,58 |
| IF 5 | 85,2 | 1,51 |
| IF 6 | 0,6 | 2,06 |
| IF 7 | 4,4 | 1,78 |
| IF 8 | 13,7 | 1,64 |
| IF 9 | 41,6 | 1,58 |
| IF 10 | 82,3 | 1,51 |
| IF 11 | 0,5 | 2,07 |
| IF 12 | 4,0 | 1,79 |
| IF 13 | 13,0 | 1,65 |
| IF 14 | 40,6 | 1,58 |
| IF 15 | 80,5 | 1,51 |
| IF 16 | 0,5 | 2,08 |
| IF 17 | 3,7 | 1,79 |
| IF 18 | 12,5 | 1,65 |
| IF 19 | 39,6 | 1,58 |
| IF 20 | 78,2 | 1,51 |

TABLA 3.3.1.13.-

CORRELACION DE ALVAREZ Y COL.

SISTEMAS CON L-101.

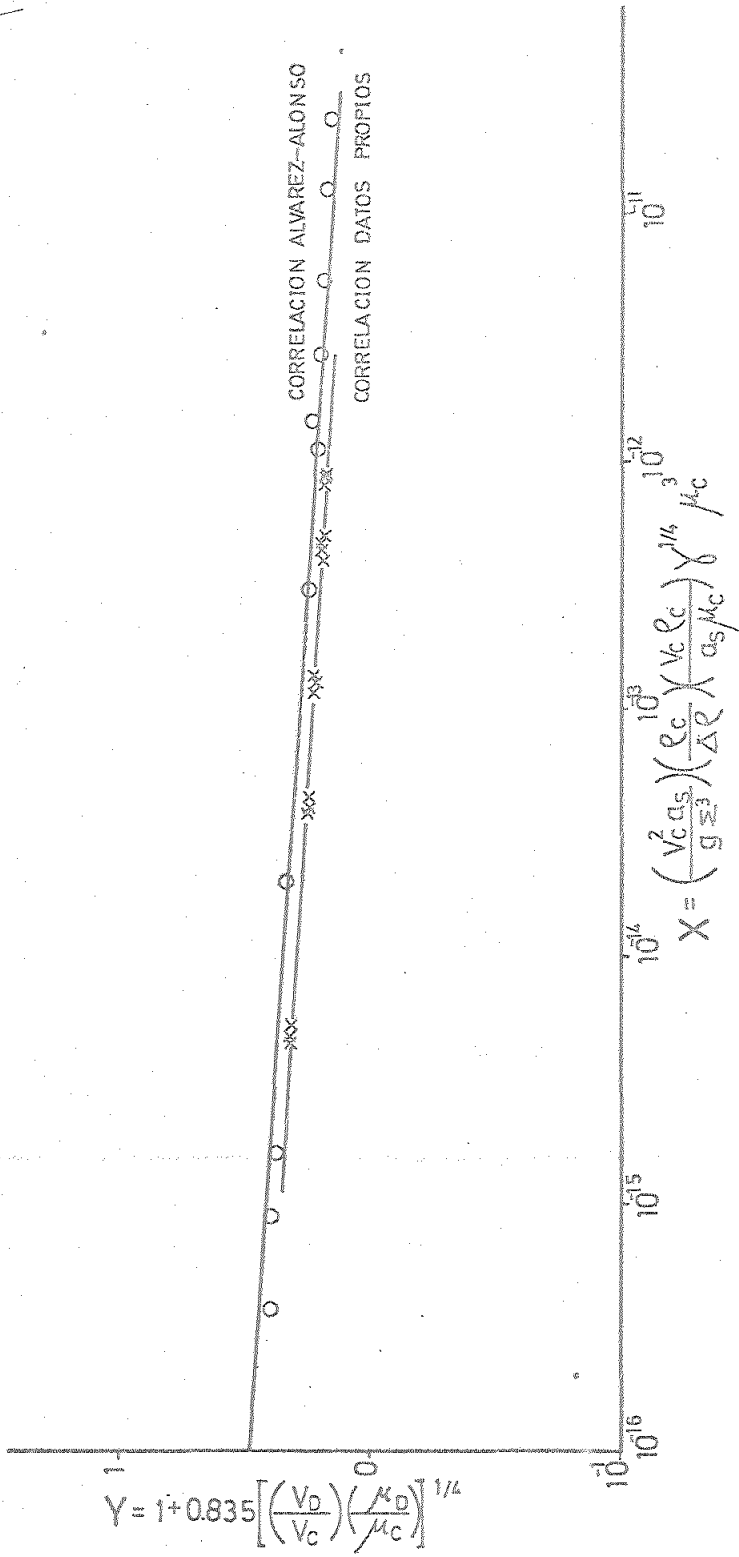
$$X = \left(\frac{V_C^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{\Delta \rho} \right) \left(\frac{V_C \rho_C}{a_s \mu_C} \right) Y^{1/4} \mu_C^3$$

$$Y = 1 + 0,835 \left[\left(\frac{V_D}{V_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4}$$

| Prueba | X x 10 ¹⁴ | Y |
|--------|----------------------|------|
| IL 1 | 0,5 | 2,08 |
| IL 2 | 3,9 | 1,79 |
| IL 3 | 12,9 | 1,65 |
| IL 4 | 43,1 | 1,58 |
| IL 5 | 85,2 | 1,51 |
| IL 6 | 0,6 | 2,07 |
| IL 7 | 4,2 | 1,80 |
| IL 8 | 13,9 | 1,65 |
| IL 9 | 43,0 | 1,58 |
| IL 10 | 84,9 | 1,51 |
| IL 11 | 0,5 | 2,07 |
| IL 12 | 4,0 | 1,80 |
| IL 13 | 13,9 | 1,65 |
| IL 14 | 43,0 | 1,58 |
| IL 15 | 84,9 | 1,51 |
| IL 16 | 0,5 | 2,08 |
| IL 17 | 4,2 | 1,79 |
| IL 18 | 13,8 | 1,65 |
| IL 19 | 42,8 | 1,58 |
| IL 20 | 84,6 | 1,51 |

FIG. 3.3.1.1.

VELOCIDADES DE INUNDACION.



3.3.2.- Transferencia de materia.-

TABLA 3.3.2.1.-

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

SISTEMA DE COMPONENTES PUROS.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_{Ca} \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_{Ca}}$ s |
|--------|--|--|---|-------------------------|
| P 1 | 1,2 | 1,7 | 6,5 | 1500 |
| P 2 | 1,2 | 3,1 | 6,5 | 1500 |
| P 3 | 1,1 | 4,6 | 6,2 | 1600 |
| P 4 | 2,4 | 1,8 | 12,8 | 800 |
| P 5 | 2,4 | 3,3 | 13,0 | 800 |
| P 6 | 2,3 | 4,8 | 12,9 | 800 |
| P 7 | 2,3 | 6,2 | 13,3 | 800 |
| P 8 | 3,6 | 3,4 | 19,2 | 500 |
| P 9 | 3,5 | 5,0 | 19,8 | 500 |

FIG. 3.3.2.1.

VARIACION DE K_{ca} CON V_c Y V_D .
SISTEMA DE COMPONENTES PUROS.

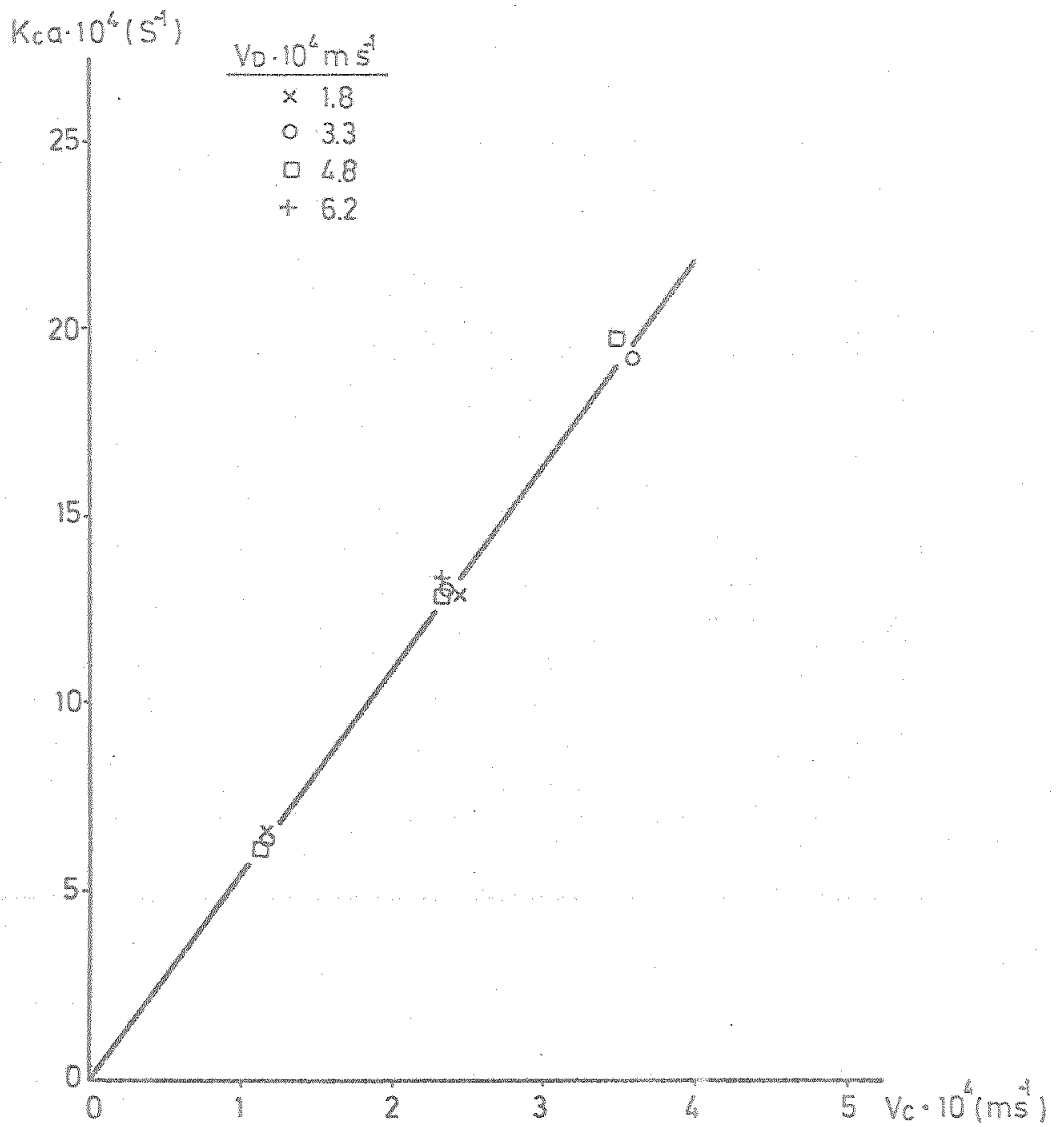


TABLA 3.3.2.2.-

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

CONCENTRACION DEL F-108: $6,1 \times 10^{-7}$ mol/l agua.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_C a \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_C a}$ s |
|--------|--|--|--|------------------------|
| F 1 | 1,2 | 1,6 | 3,3 | 3000 |
| F 2 | 1,2 | 3,0 | 3,3 | 3000 |
| F 3 | 1,2 | 4,4 | 3,4 | 2900 |
| F 4 | 1,2 | 5,9 | 3,5 | 2900 |
| F 5 | 2,5 | 1,7 | 6,5 | 1500 |
| F 6 | 2,5 | 3,2 | 6,6 | 1500 |
| F 7 | 2,4 | 4,6 | 6,6 | 1500 |
| F 8 | 2,4 | 6,0 | 7,1 | 1400 |
| F 9 | 3,8 | 3,3 | 9,9 | 1000 |
| F 10 | 3,8 | 4,8 | 11,2 | 900 |

TABLA 3.3.2.3.-

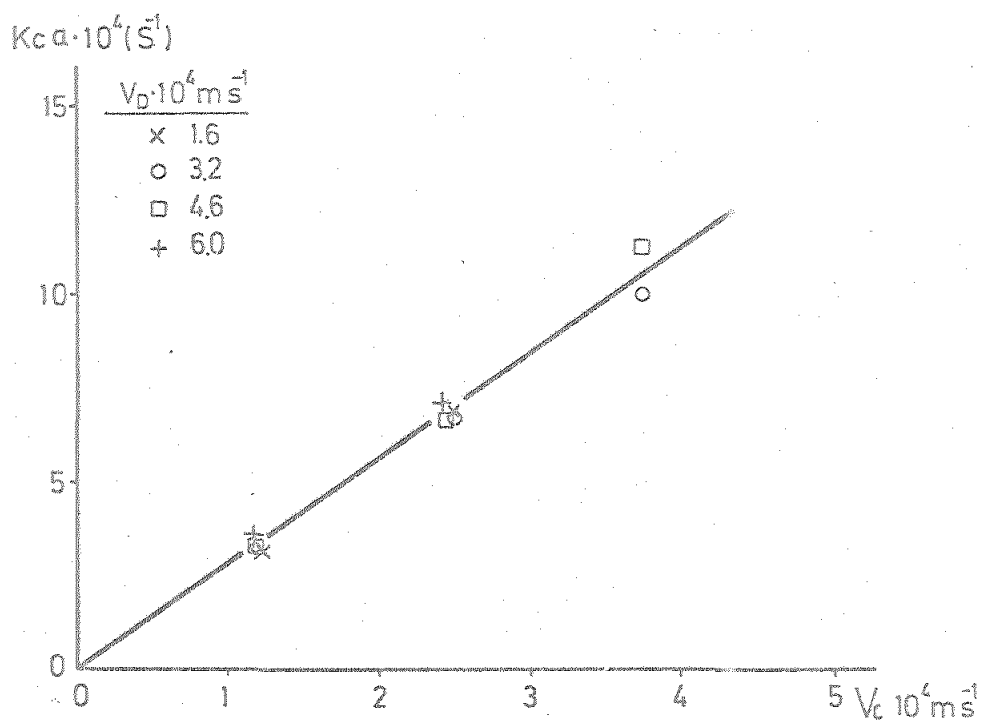
COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

CONCENTRACION DE F-108: $1,8 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_C^a \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_C^a}$ s |
|--------|--|--|--|------------------------|
| F 11 | 1,2 | 1,6 | 2,8 | 3600 |
| F 12 | 1,2 | 3,0 | 2,7 | 3700 |
| F 13 | 1,2 | 4,4 | 2,8 | 3600 |
| F 14 | 1,2 | 5,9 | 2,8 | 3600 |
| F 15 | 2,6 | 1,7 | 5,4 | 1800 |
| F 16 | 2,5 | 3,2 | 5,2 | 1900 |
| F 17 | 2,5 | 4,6 | 5,7 | 1800 |
| F 18 | 2,5 | 6,0 | 5,9 | 1700 |
| F 19 | 3,8 | 3,3 | 8,4 | 1200 |
| F 20 | 3,8 | 4,8 | 9,8 | 1000 |

FIG. 3.3.2.2.

VARIACION DE K_{ca} CON V_c Y V_D .
 SISTEMA CON $6,1 \cdot 10^{-7}$ mol F108/l AGUA.



SISTEMA CON $18 \cdot 10^{-6}$ mol F108/l AGUA.

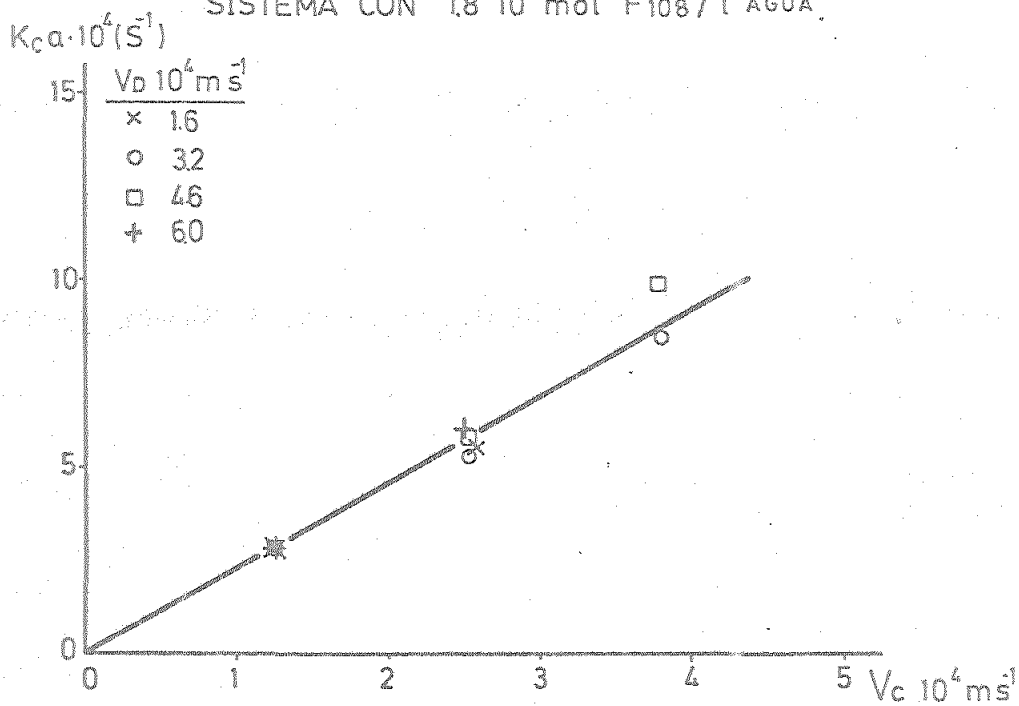


TABLA 3.3.2.4.-

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

CONCENTRACION DE F-108: $3,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_{Ca} \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_{Ca}}$ s |
|--------|--|--|---|-------------------------|
| F 21 | 1,2 | 1,6 | 3,3 | 3000 |
| F 22 | 1,2 | 3,0 | 3,4 | 2900 |
| F 23 | 1,2 | 4,4 | 3,4 | 2900 |
| F 24 | 1,2 | 5,9 | 3,5 | 2900 |
| F 25 | 2,5 | 1,7 | 6,8 | 1500 |
| F 26 | 2,4 | 3,2 | 6,9 | 1400 |
| F 27 | 2,4 | 4,6 | 6,6 | 1500 |
| F 28 | 2,4 | 6,1 | 7,0 | 1400 |
| F 29 | 3,8 | 3,3 | 10,3 | 1000 |
| F 30 | 3,8 | 4,8 | 10,7 | 900 |

TABLA 3.3.2.5.-

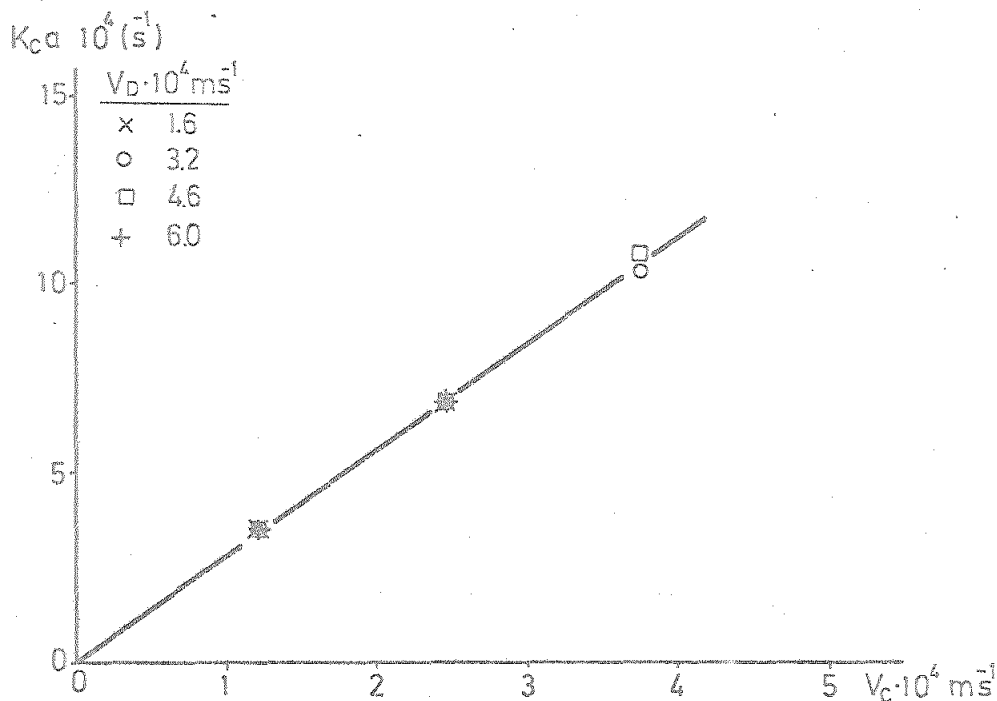
COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

CONCENTRACION DE F-108: $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_C a \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_C a}$ s |
|--------|--|--|--|------------------------|
| F 31 | 1,2 | 1,6 | 3,9 | 2600 |
| F 32 | 1,2 | 3,1 | 3,9 | 2600 |
| F 33 | 1,2 | 4,5 | 3,9 | 2600 |
| F 34 | 1,2 | 5,9 | 4,0 | 2500 |
| F 35 | 2,5 | 1,7 | 7,7 | 1300 |
| F 36 | 2,4 | 3,2 | 7,6 | 1300 |
| F 37 | 2,4 | 4,7 | 7,7 | 1300 |
| F 38 | 2,4 | 6,2 | 8,0 | 1200 |
| F 39 | 3,7 | 3,3 | 11,4 | 900 |
| F 40 | 3,7 | 4,8 | 11,8 | 800 |

FIG. 3.3.2.3.

VARIACION DE K_{ca} CON V_c Y V_D .
 SISTEMA CON $3.0 \cdot 10^{-6}$ mol F108/l AGUA



SISTEMA CON $6.1 \cdot 10^{-6}$ mol F108/l AGUA

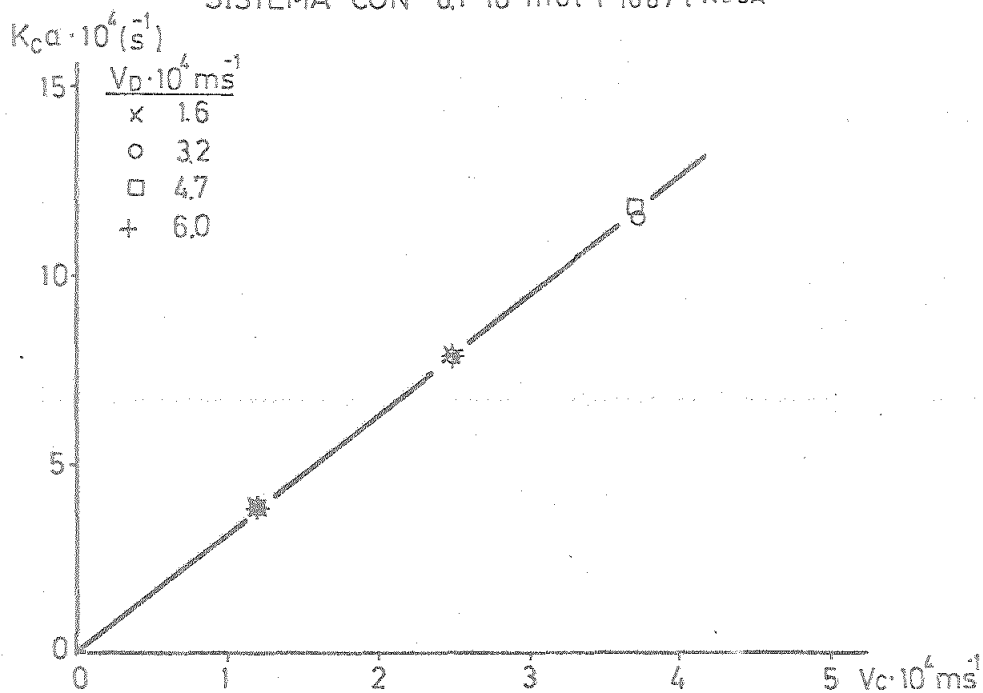


TABLA 3.3.2.6.-

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

CONCENTRACION DE L-101: $2,4 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_C a \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_C a}$ s |
|--------|--|--|--|------------------------|
| L 1 | 1,2 | 1,6 | 5,0 | 2000 |
| L 2 | 1,2 | 3,1 | 4,9 | 2000 |
| L 3 | 1,2 | 4,5 | 4,8 | 2100 |
| L 4 | 1,2 | 5,9 | 4,8 | 2100 |
| L 5 | 2,4 | 1,8 | 9,9 | 1000 |
| L 6 | 2,4 | 3,3 | 9,8 | 1000 |
| L 7 | 2,4 | 4,7 | 9,7 | 1000 |
| L 8 | 2,4 | 6,1 | 9,8 | 1000 |
| L 9 | 3,7 | 3,4 | 14,6 | 700 |
| L 10 | 3,6 | 4,8 | 14,6 | 700 |

TABLA 3.3.2.7.-

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

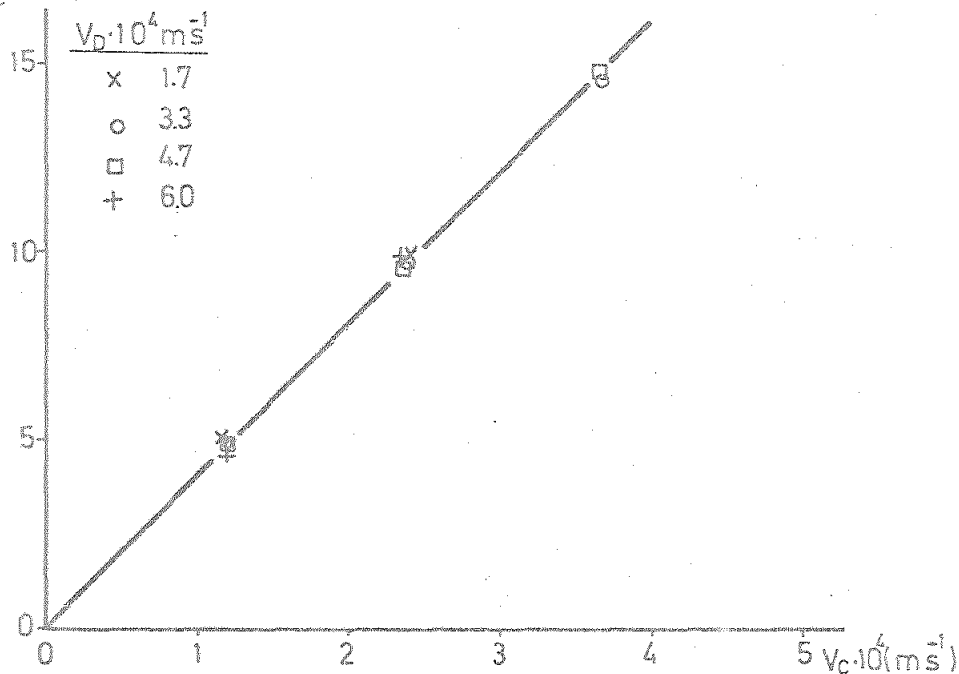
CONCENTRACION DE L-101: $7,2 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_C a \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_C a}$ s |
|--------|--|--|--|------------------------|
| L 11 | 1,2 | 1,6 | 4,7 | 2100 |
| L 12 | 1,2 | 3,1 | 4,6 | 2200 |
| L 13 | 1,2 | 4,5 | 4,6 | 2200 |
| L 14 | 1,2 | 5,9 | 4,7 | 2100 |
| L 15 | 2,4 | 1,8 | 9,4 | 1100 |
| L 16 | 2,4 | 3,3 | 9,3 | 1100 |
| L 17 | 2,4 | 4,7 | 9,3 | 1100 |
| L 18 | 2,4 | 6,5 | 9,4 | 1100 |
| L 19 | 3,6 | 3,5 | 14,0 | 700 |
| L 20 | 3,6 | 4,9 | 14,1 | 700 |

FIG. 3.3.2.4

VARIACION DE K_{ca} CON V_c Y V_D

$K_{ca} \cdot 10^4 (s^{-1})$ SISTEMA CON $2.4 \cdot 10^{-6}$ mol L101/l BENCENO



$K_{ca} \cdot 10^4 (s^{-1})$ SISTEMA CON $7.2 \cdot 10^{-6}$ mol L101/l BENCENO

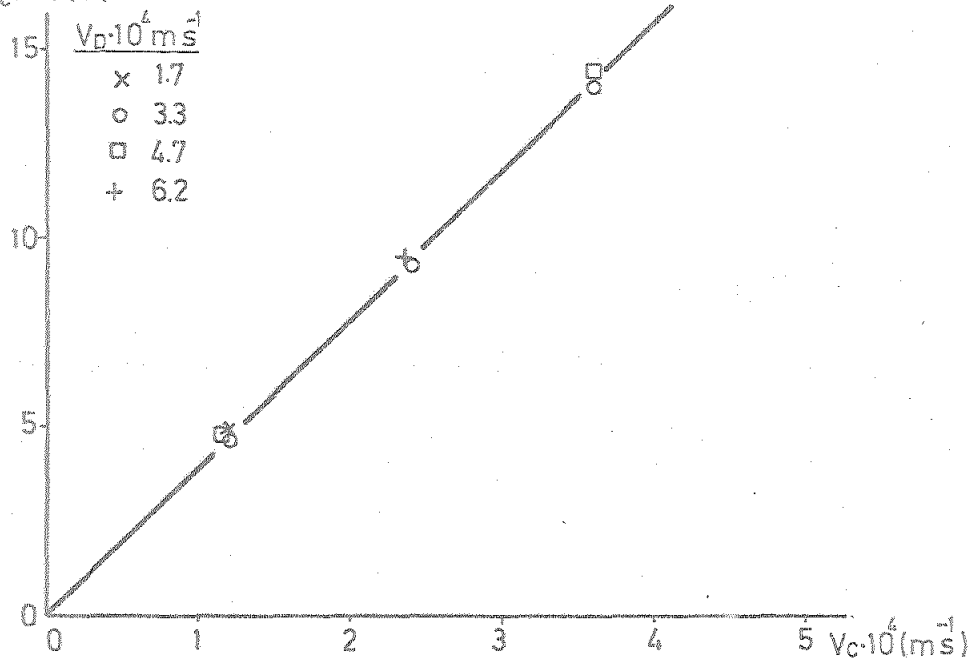


TABLA 3.3.2.8.-

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

CONCENTRACION DE L-101: $1,2 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_{Ca} \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_{Ca}}$ s |
|--------|--|--|---|-------------------------|
| L 21 | 1,2 | 1,6 | 4,9 | 2000 |
| L 22 | 1,2 | 3,1 | 4,9 | 2000 |
| L 23 | 1,2 | 4,5 | 4,8 | 2100 |
| L 24 | 1,2 | 5,9 | 4,8 | 2100 |
| L 25 | 2,4 | 1,8 | 9,7 | 1000 |
| L 26 | 2,4 | 3,3 | 9,7 | 1000 |
| L 27 | 2,4 | 4,7 | 9,7 | 1000 |
| L 28 | 2,4 | 6,1 | 9,7 | 1000 |
| L 29 | 3,6 | 3,4 | 14,5 | 700 |
| L 30 | 3,6 | 4,8 | 14,6 | 700 |

TABLA 3.3.2.9.-

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

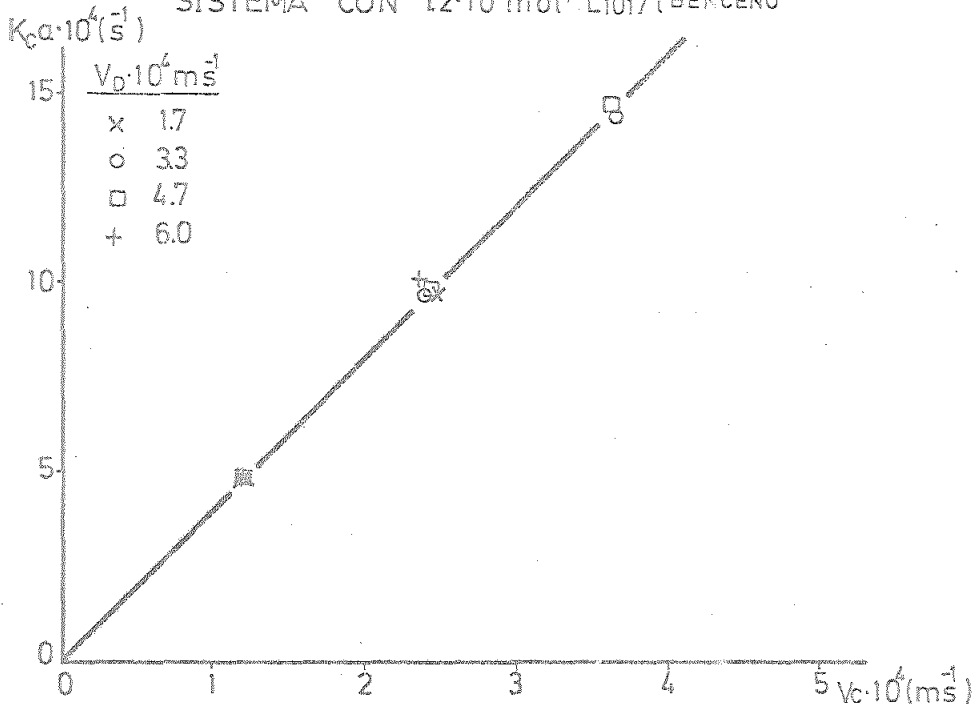
CONCENTRACION DE L-101: $2,4 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | $V_C \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $V_D \times 10^4$ m.s ⁻¹ | $K_C a \times 10^4$ s ⁻¹ | $\frac{1}{K_C a}$ s |
|--------|--|--|--|------------------------|
| L 31 | 1,2 | 1,6 | 5,1 | 2000 |
| L 32 | 1,2 | 3,1 | 5,2 | 1900 |
| L 33 | 1,2 | 4,5 | 5,2 | 1900 |
| L 34 | 1,2 | 5,9 | 5,1 | 2000 |
| L 35 | 2,4 | 1,8 | 10,4 | 1000 |
| L 36 | 2,4 | 3,3 | 10,4 | 1000 |
| L 37 | 2,4 | 4,7 | 10,5 | 1000 |
| L 38 | 2,4 | 6,5 | 10,4 | 1000 |
| L 39 | 3,7 | 3,3 | 15,6 | 600 |
| L 40 | 3,7 | 4,8 | 16,2 | 600 |

FIG. 3.3.2.5.

VARIACION DE K_{ca} CON V_c Y V_D .

SISTEMA CON $12 \cdot 10^{-5}$ mol L101/l BENCENO



SISTEMA CON $24 \cdot 10^{-5}$ mol L101/l BENCENO

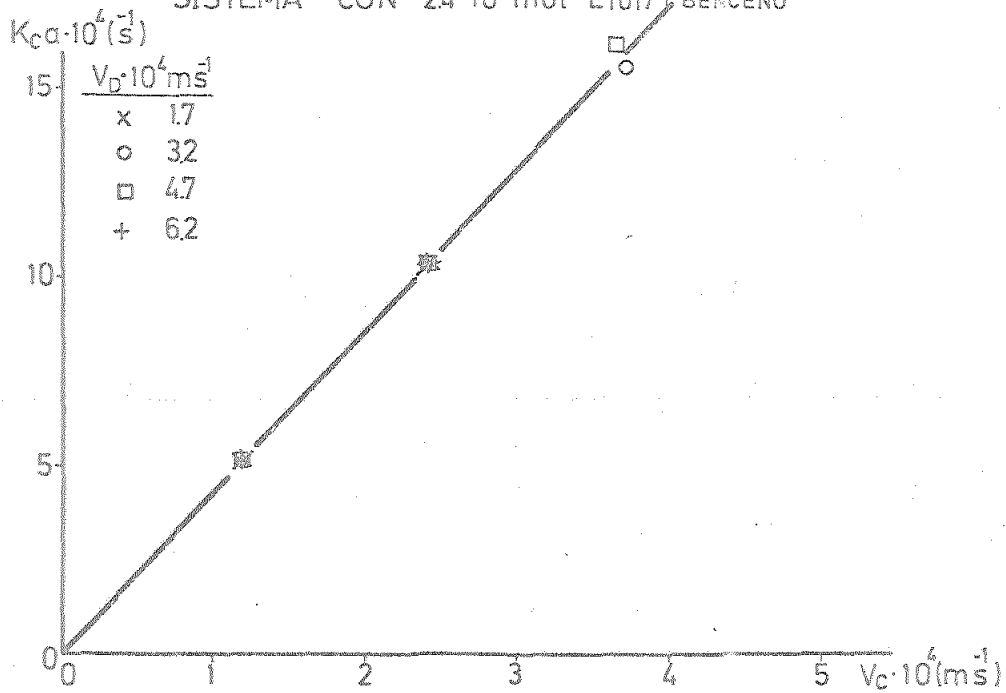


FIG. 33.2.6.

VARIACION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CON C_{F108}

| $V_c \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$ | |
|-----------------------------------|-----|
| x | 1.2 |
| o | 2.5 |
| + | 3.8 |

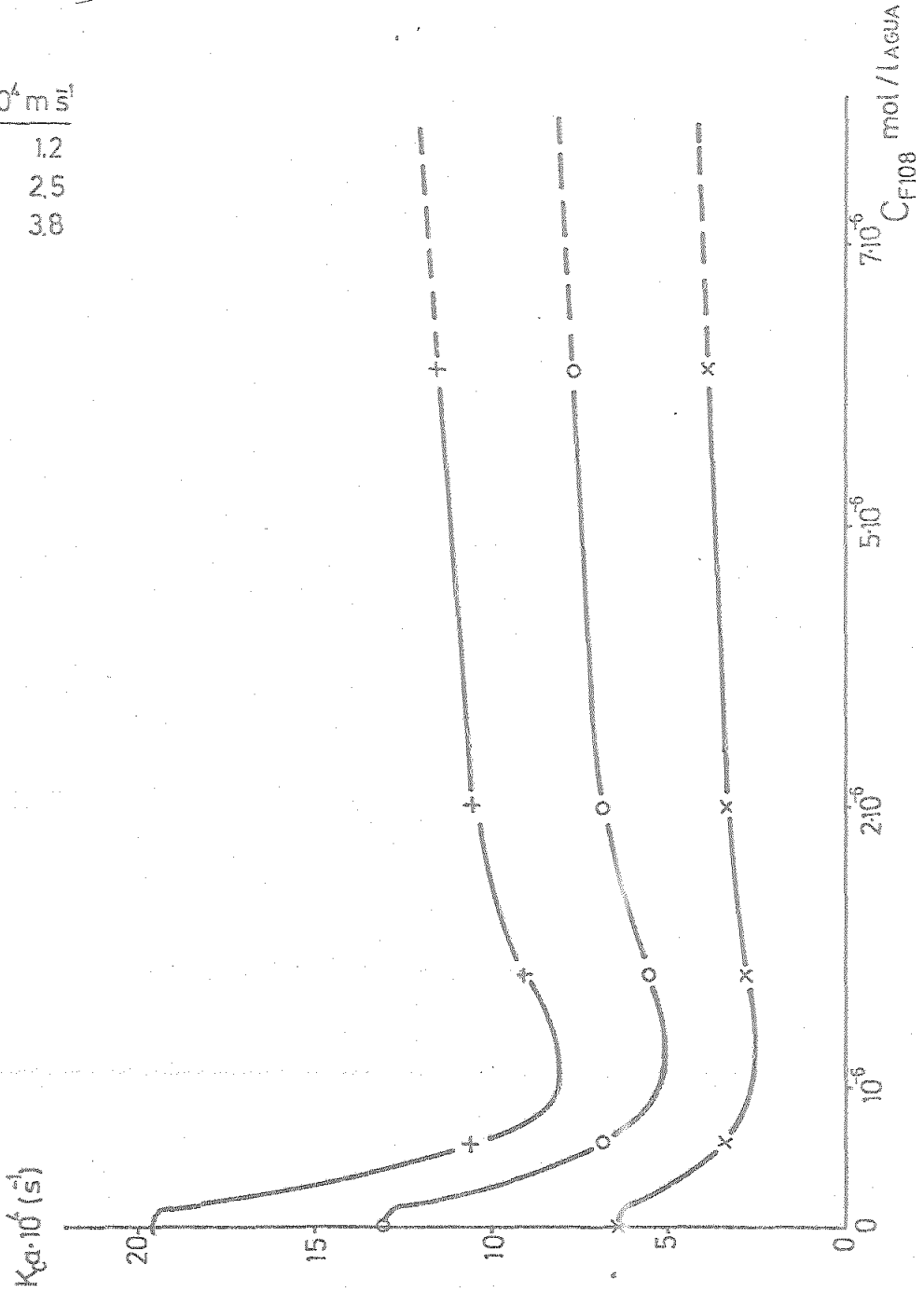


FIG. 33.2.7.

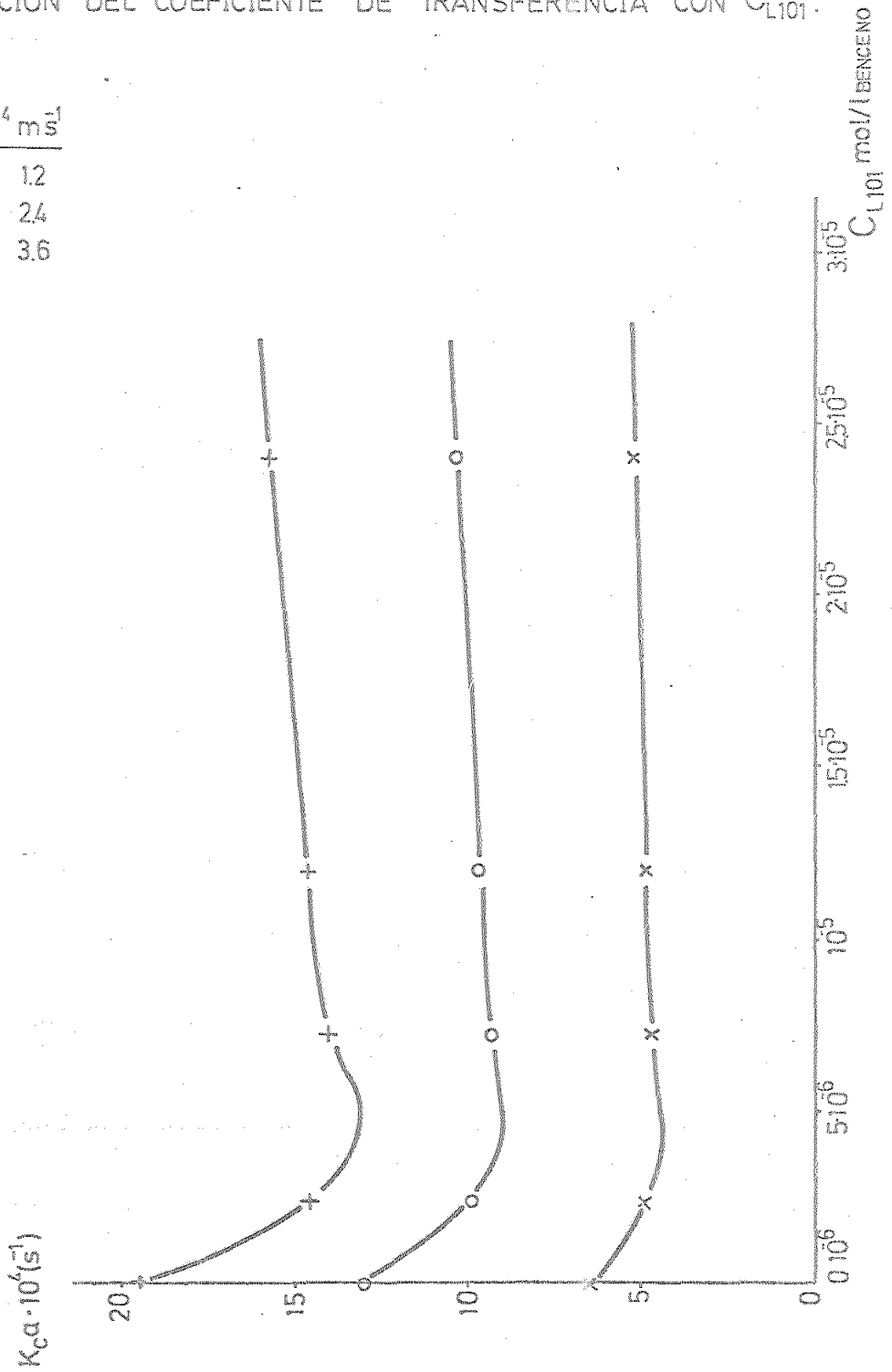
VARIACION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CON C_{L101} .

$V_c \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$

x 12

o 24

+ 36



4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

4.1.- Métodos analíticos.-

4.1.1.- Refractometría.-

Los resultados obtenidos para los índices de refracción a 30°C de las mezclas ternarias acetona-benceno-agua coinciden con los datos de la bibliografía (3).

No se han observado diferencias en los valores de los índices citados en presencia de los tensioactivos hasta concentraciones de $6,1 \times 10^{-5}$ mol/l agua para el F-108 y $2,4 \times 10^{-4}$ mol/l benceno para el L-101.

4.1.2.- Espectrofotometría.-

Del estudio de la absorbancia diferencial de soluciones acuosas de F-108 y de las mismas disoluciones en presencia de las concentraciones de acetona y benceno que pueden estar presentes en la columna de extracción se ha observado que:

La presencia de benceno en la fase acuosa no modifica la absorbancia diferencial, lo que era de esperar dadas las bajas concentraciones presentes.

Sin embargo, la presencia de acetona modifica la absorbancia diferencial de forma notable.

En las disoluciones sin acetona, hasta una concentración del F-108 de $3,0 \times 10^{-7}$ mol/l agua, no hay variación de la absorbancia diferencial. A partir de esta concentración y hasta $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua hay un ascenso de la absorbancia que se hace mucho más pronunciado a partir de esta última concentración.

Dado que la absorbancia es provocada por una asociación de la Benzopurpurina 4B y las micelas (22); puede afirmarse que para concentraciones inferiores a $3,0 \times 10^{-7}$ mol/l agua no existen micelas. Estas empiezan a formarse a partir de dicha concentración y su número en la masa principal de la fase acuosa aumenta de manera considerable a partir de $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua cuando ya la interfase está prácticamente saturada. Esto confirma los resultados obtenidos en las medidas de tensión interfacial (ver fig. 2.2.3.4) , observándose las mismas zonas de variación que en aquel caso.

En las disoluciones en que la acetona está presente se observa una subida gradual de la absorbancia desde un principio hasta concentraciones algo mayores que $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua y posteriormente la brusca subida debida a la abundante formación de micelas en la zona próxima a la saturación de la interfase, como en el caso antes citado.

4.2.- Datos de equilibrio.

En los resultados obtenidos tanto para la curva de solubilidad como para las rectas de reparto no han aparecido discrepancias con la bibliografía (3).

Así mismo la presencia de los dos tensioactivos en concentraciones de hasta $6,1 \times 10^{-5}$ mol/l agua para el F-108 y $2,4 \times 10^{-4}$ mol/l benceno para el L-101 -correspondientes en ambos casos a 0,1% en peso- no afectó a los citados datos de equilibrio.

Las discrepancias encontradas en la bibliografía

sobre este punto (5,6), pueden explicarse porque los tensioactivos modifican la velocidad a que se alcanza el equilibrio y si no se tienen en contacto las fases suficiente tiempo se obtienen resultados erróneos (5).

4.3.- Propiedades físicas del medio.-

Tampoco los valores de las densidades y viscosidades se alteraron por la presencia de los tensioactivos en las concentraciones mencionadas en el apartado anterior.

Lógicamente las tensiones interfaciales disminuyeron al aumentar la concentración de ambos tensioactivos, siendo esta disminución menor al aumentar la concentración global de acetona en las fases.

Como puede verse al observar las figs. 2.2.3.4 y 2.2.3.5, en el caso del F-108 existen, para concentraciones de acetona inferiores ^{al} 35%, zonas de concentración micelar crítica.

Las citadas zonas están situadas en concentraciones del tensioactivo comprendidas entre 3×10^{-6} mol/l agua y 2×10^{-5} mol/l agua, que coinciden con los valores encontrados por Scholka y Raymond y que son notablemente inferiores a las de otros tensioactivos no iónicos de peso molecular semejante considerados como clásicos (21).

En cambio, para el L-101 no aparecen las mencionadas zonas de concentración micelar crítica.

4.4.- Inundación.-

De la representación de los valores de $V_D^{1/2}$ frente a $V_C^{1/2}$ se obtuvo una recta de ecuación:

$$V_D^{1/2} + 0,9 V_C^{1/2} = 0,040$$

para la que

coeficiente de correlación = $-0,99726$ ($P < 0,01$)

error típico de la pendiente = $0,04$

id. de la ordenada en el origen = $0,0003$

id. de los valores estimados de $V_D^{1/2} = 0,0004$

correspondientes a una desviación media con respecto a los valores experimentales de $\pm 5,3\%$.

En cuanto a la representación de los valores de

$$Y = 1 + 0,835 \left[\left(\frac{V_D}{V_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4} \quad \text{frente a los}$$

valores de

$$X = \left(\frac{V_C^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{\Delta \rho} \right) \left(\frac{V_C \rho_C}{a_s \mu_C} \right) Y \mu_C^3 \quad \text{en coordenadas}$$

doblemente logarítmicas se obtuvo una recta de ecuación:

$$\log Y = -0,062 \log X - 0,569$$

para la que

coeficiente de correlación = $-0,99428$ ($P < 0,01$)

error típico de la pendiente = $0,001$

id. de la ordenada en el origen = $0,0008$

id. de los valores estimados de $\log Y = 0,005$, correspondiente a una desviación media respecto de los valores experimentales de $\pm 2,9 \%$. Ver fig. 3.3.11E.

La ecuación puede ponerse en forma potencial:

$$1 + 0,835 \left[\left(\frac{v_D}{v_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4} = 0,27 \left[\left(\frac{v_C^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{\Delta \rho} \right) \left(\frac{v_C \rho_C}{a_s \mu_C} \right) \gamma \mu_C^3 \right]^{-0,062}$$

que concuerda aceptablemente con la correlación obtenida por Alvarez y col. (42):

$$1 + 0,835 \left[\left(\frac{v_D}{v_C} \right) \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right) \right]^{1/4} = 0,28 \left[\left(\frac{v_C^2 a_s}{g \epsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_C}{\Delta \rho} \right) \left(\frac{v_C \rho_C}{a_s \mu_C} \right) \gamma \mu_C^3 \right]^{-0,065}$$

Dado que las características de la columna son in variables y las densidades y viscosidades de ambas fa ses son prácticamente las mismas en todas las pruebas, la única propiedad física que podría influir en las condiciones de inundación es la tensión interfacial que varía apreciablemente. Pero al ir elevada a un ex ponente tan pequeño ($-0,062 \times 0,25 = -0,016$) su in fluencia es también mínima. En efecto, las variaciones extremas de la tensión interfacial en nuestro caso ha rán variar el segundo miembro de la correlación en un factor de 0,98 como máximo.

Por consiguiente para una columna y sistema dados, la inundación sólo depende de las velocidades de las fa ses.

Esto justifica que para una velocidad de la fase continua dada, la velocidad de la fase dispersa a la que se inunda la columna sea la misma en todos los casos y confirma la correlación de los datos experimentales según la expresión de Blanding y Elgin (25).

4.5.- Transferencia de materia.-

4.5.1.- Sistema de componentes puros.-

Al representar los valores del coeficiente de transferencia frente a la velocidad de la fase continua (fig.) para distintos valores de la velocidad de la fase dispersa, se observa que para una misma velocidad de la fase continua no hay influencia de la velocidad de la fase dispersa. En cambio, para una misma velocidad de la fase dispersa, cualquiera que ésta sea, el coeficiente de transferencia varía con la velocidad de la fase continua según una recta de ecuación:

$$K_C a = 5,5 V_C + 0,1 \times 10^{-4}$$

para la que

coeficiente de correlación = 0,997375 (P 0'01)

error típico de la pendiente = 0,15

id. de la ordenada en el origen = $0,1 \times 10^{-4}$

id. del coeficiente de transferencia estimado =

$$= 0,4 \times 10^{-4},$$

correspondiente a una desviación respecto a los resultados experimentales de $\pm 3,6\%$.

Como puede observarse el valor del segundo término del segundo miembro es muy pequeño en comparación con

el valor del coeficiente de transferencia (representa en el caso más desfavorable un 1,6% de éste) y puede desprejarse, quedando la expresión como

$$K_C a = 5,5 V_C$$

con una desviación de los valores calculados del coeficiente de transferencia respecto a los experimentales de $\pm 3,2\%$.

Dicha expresión es del tipo de la encontrada por Comings y Briggs (49), siendo en el caso que nos ocupa $r = 0$ y $s = 1$.

Por otra parte, si consideramos la resistencia global como la suma de las resistencias individuales en las fases (44,45):

$$\frac{1}{K_C a} = \frac{1}{k_C a} + \frac{1}{m k_D a}$$

y expresamos los coeficientes individuales y el área interfacial en función de las velocidades de las mismas (51):

$$k_C a = \alpha_1 V_C^m V_D^n \quad \text{y} \quad k_D a = \beta_1 V_C^p V_D^q$$

podemos escribir:

$$\frac{1}{K_C a} = \frac{\alpha}{V_C^m V_D^n} + \frac{\beta}{V_C^p V_D^q} \quad (4.5.1.1)$$

Representando gráficamente la resistencia global a la transferencia frente a la inversa de la velocidad de la fase continua (fig.4.5.1.1) resulta una recta de ecuación:

$$\frac{1}{k_C a} = \frac{0'18}{V_C}$$

que nos da los valores de la resistencia global a la transferencia con una desviación máxima de los resultados experimentales de $\pm 10,0\%$ y que coincide con la encontrada anteriormente para el coeficiente global de transferencia.

De la comparación de esta última expresión con la ecuación (4.5.1.1) sabemos que $m = 1$; $\alpha / V_D^n = \text{cte.}$; lo que indica que $n = 0$ y $\beta / V_C^p V_D^q \rightarrow 0$. Como V_C^p / V_D^q tiene un valor finito (51), esto quiere decir que $\beta \rightarrow 0$ y $\beta_1 \rightarrow \infty$

De todo lo anteriormente expuesto podemos afirmar que:

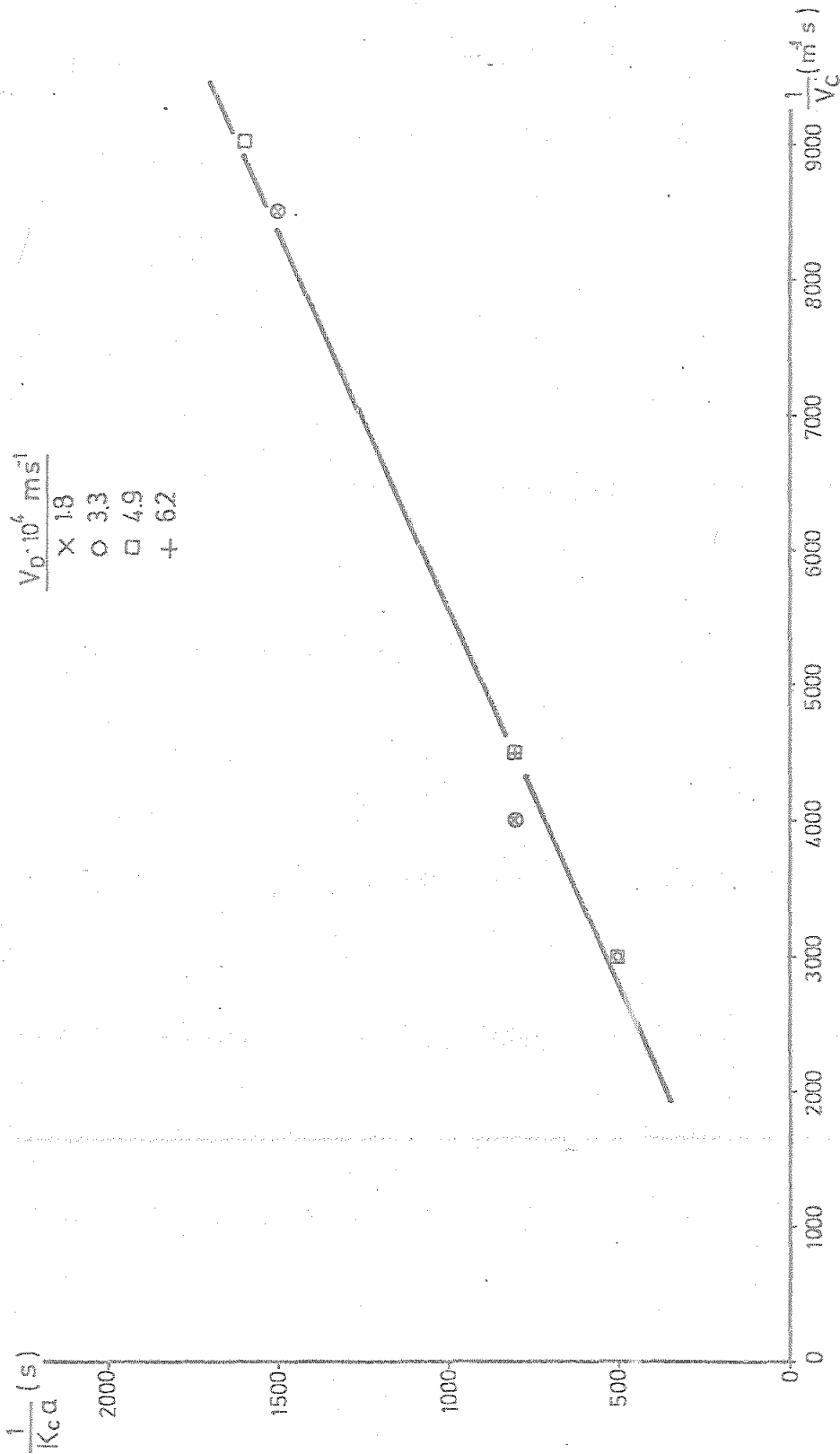
- la resistencia individual en la fase acuosa es independiente de la velocidad de la fase dispersa y varía con la velocidad de la fase continua de acuerdo con la expresión:

$$\frac{1}{k_C a} = \frac{0'18}{V_C}$$

- el coeficiente individual de transferencia volumétrico de la fase bencénica, $k_D a$, es grande y por consiguiente la resistencia individual a la transferencia

FIG. 4.5.1.1.

VARIACION DE LA RESISTENCIA GLOBAL CON V_D .
 SISTEMA DE COMPONENTES PUROS.



en dicha fase es despreciable.

- al ser $k_D a > k_C a$, y como a es la misma, es $k_D > k_C$. Resultado que es lógico ya que ambos coeficientes son función de la difusividad del soluto en la fase respectiva y la difusividad de la acetona en la fase bencénica es unas tres veces mayor que en la fase acuosa (136).

4.5.2.- Sistemas con tensioactivos.-

Al estudiar los valores del coeficiente volumétrico de transferencia de materia, $K_C a$, en presencia de los dos tensioactivos, se observa que su valor depende tanto de la velocidad de la fase continua como de la concentración de ellos y no depende de la velocidad de la fase dispersa.

La variación del citado coeficiente con la velocidad de la fase continua en presencia de distintas concentraciones de los tensioactivos es del mismo tipo que en ausencia de ellos (figs. 3.3.2.2 a 3.3.2.5.). Las relaciones correspondientes a cada caso están dadas en la tabla 4.5.2:1.

Su variación con la concentración de tensioactivo está representada en las figs. 3.3.2.6 a 3.3.2.7. Para ambos tensioactivos se observa la existencia de una disminución inicial del coeficiente hasta llegar a un valor mínimo, aumentando a continuación, pero sin llegar a alcanzar el valor que tenía en los sistemas puros. Dicho mínimo se alcanza para el F-108 a una concentración aproximada de 10^{-6} mol/l agua, para las tres velocidades de la fase continua, y es inferior al valor del coeeficiente en ausencia de tensioactivos en un 55%. Para

TABLA 4.5.2.1.-

COEFICIENTES GLOBALES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA
 COMO FUNCION DE LA VELOCIDAD DE LA FASE CONTINUA.

SISTEMAS CON F-108

| Concentración $\times 10^6$ mol/l agua | $K_C a$ s^{-1} |
|--|----------------------------------|
| 0,6 | $2,8 V_C \pm 0'5 \times 10^{-4}$ |
| 1,8 | $2,3 V_C \pm 0'5 \times 10^{-4}$ |
| 3,1 | $2,8 V_C \pm 0'2 \times 10^{-4}$ |
| 6,1 | $3,2 V_C \pm 0'2 \times 10^{-4}$ |

SISTEMAS CON L-101

| Concentración $\times 10^6$ mol/l benceno | $K_C a$ s^{-1} |
|---|----------------------------------|
| 2,4 | $4,1 V_C \pm 0'2 \times 10^{-4}$ |
| 7,2 | $3,9 V_C \pm 0'1 \times 10^{-4}$ |
| 12,0 | $4,1 V_C \pm 0'2 \times 10^{-4}$ |
| 24,0 | $4,3 V_C \pm 0'2 \times 10^{-4}$ |

el L-101 el mínimo se alcanza a una concentración aproximada de 4×10^{-6} mol/l benceno, para las tres velocidades de la fase continua, y es inferior al valor del coeficiente para sistemas puros en un 32%.

La presencia de ambos tensioactivos produce pues una disminución de la velocidad de transferencia de materia o lo que es igual introduce una resistencia adicional a esta transferencia. Como las tensiones interfaciales son siempre menores cuando los tensioactivos están presentes, el área interfacial es siempre mayor y por tanto el coeficiente global de transferencia, K_C , será siempre menor que en ausencia de aquéllos. El valor neto de la resistencia provocada por los tensioactivos, resultante como hemos dicho del aumento del área interfacial por una parte y de la disminución del coeficiente de transferencia de materia por otra, puede evaluarse como:

$$R_A = \frac{1}{(K_C a)_T} - \frac{1}{(K_C a)_S} = \frac{1}{(K_C a)_T} - \frac{0.18}{V_C}$$

donde el subíndice T significa en presencia de tensioactivos y el subíndice S significa sin tensioactivos.

Los valores de R_A , así calculados, se recogen en las tablas 4.5.2.2 a 4.5.2.9, con una variación de ± 100 s.

Como puede verse el valor de la mencionada resistencia depende tanto de la velocidad de la fase continua como de la naturaleza y concentración del tensioactivo, siendo siempre, para una misma velocidad de la fase continua y concentración del tensioactivo, mayor para el

TABLA 4.5.2.2.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TEN
SIOACTIVO.

CONCENTRACION DE F-108 : $6,1 \times 10^{-7}$ mol/l agua.

| Prueba | $1/V_C$ $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| F 1 | 8300 | 1500 |
| F 2 | 8300 | 1500 |
| F 3 | 8300 | 1400 |
| F 4 | 8300 | 1400 |
| F 5 | 4000 | 800 |
| F 6 | 4000 | 800 |
| F 7 | 4200 | 600 |
| F 8 | 4200 | 600 |
| F 9 | 2600 | 500 |
| F 10 | 2600 | 400 |

TABLA 4.5.2.3.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TEN
SIOACTIVO.

CONCENTRACION DE F-108 : $1,8 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $1/V_C$ $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| F 11 | 8300 | 2100 |
| F 12 | 8300 | 2200 |
| F 13 | 8300 | 2100 |
| F 14 | 8300 | 2100 |
| F 15 | 3800 | 1100 |
| F 16 | 4000 | 1200 |
| F 17 | 4000 | 1100 |
| F 18 | 4000 | 1000 |
| F 19 | 2600 | 700 |
| F 20 | 2600 | 500 |

TABLA 4.5.2.4.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TEN
SIOACTIVO.

CONCENTRACION DE F-108 : $3,0 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | $1/V_C$ $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| F 21 | 8300 | 1500 |
| F 22 | 8300 | 1400 |
| F 23 | 8300 | 1400 |
| F 24 | 8300 | 1400 |
| F 25 | 4000 | 800 |
| F 26 | 4200 | 700 |
| F 27 | 4200 | 800 |
| F 28 | 4200 | 700 |
| F 29 | 2600 | 500 |
| F 30 | 2600 | 400 |

TABLA 4.5.2.5.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TEN
SIOACTIVO.

CÓNCENTRACION DE F-108 : $6,1 \times 10^{-6}$ mol/l agua.

| Prueba | l/V_C $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| F 31 | 8300 | 1100 |
| F 32 | 8300 | 1100 |
| F 33 | 8300 | 1100 |
| F 34 | 8300 | 1000 |
| F 35 | 4000 | 600 |
| F 36 | 4200 | 500 |
| F 37 | 4200 | 500 |
| F 38 | 4200 | 400 |
| F 39 | 2700 | 400 |
| F 40 | 2700 | 300 |

TABLA 4.5.2.6.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TEN
SIOACTIVO.

CONCENTRACION DE L-101 : $2,4 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | l/V_C $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| L 1 | 8300 | 500 |
| L 2 | 8300 | 500 |
| L 3 | 8300 | 600 |
| L 4 | 8300 | 600 |
| L 5 | 4200 | 200 |
| L 6 | 4200 | 200 |
| L 7 | 4200 | 200 |
| L 8 | 4200 | 200 |
| L 9 | 2700 | 200 |
| L 10 | 2800 | 200 |

TABLA 4.5.2.7.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TEN
SIOACTIVO.

CONCENTRACION DE L-101 : $7,2 \times 10^{-6}$ mol/l benceno.

| Prueba | $1/V_C$ $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| L 11 | 8300 | 600 |
| L 12 | 8300 | 700 |
| L 13 | 8300 | 700 |
| L 14 | 8300 | 600 |
| L 15 | 4200 | 300 |
| L 16 | 4200 | 300 |
| L 17 | 4200 | 300 |
| L 18 | 4200 | 300 |
| L 19 | 2800 | 200 |
| L 20 | 2800 | 200 |

TABLA 4.5.2.8.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TENSIOACTIVO.

CONCENTRACION DE L-101 : $1,2 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | $1/V_C$ $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| L 21 | 8300 | 500 |
| L 22 | 8300 | 500 |
| L 23 | 8300 | 600 |
| L 24 | 8300 | 600 |
| L 25 | 4200 | 200 |
| L 26 | 4200 | 200 |
| L 27 | 4200 | 200 |
| L 28 | 4200 | 200 |
| L 29 | 2800 | 200 |
| L 30 | 2800 | 200 |

TABLA 4.5.2.9.-

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TEN
SIOACTIVO.

CONCENTRACION DE L-101 : $2,4 \times 10^{-5}$ mol/l benceno.

| Prueba | $1/V_C$ $m^{-1} s$ | R_A s |
|--------|-----------------------|------------|
| L 31 | 8300 | 500 |
| L 32 | 8300 | 400 |
| L 33 | 8800 | 400 |
| L 34 | 8300 | 500 |
| L 35 | 4200 | 200 |
| L 36 | 4200 | 200 |
| L 37 | 4200 | 200 |
| L 38 | 4200 | 200 |
| L 39 | 2700 | 100 |
| L 40 | 2700 | 100 |

F-108 que para el L-101.

La dependencia de R_A de la velocidad de la fase con tínua, para cada concentración de F-108 y L-101, está representada en las figs. 4.5.2.1 y 4.5.2.2, respectivamente, y como se ve es lineal inversa. Las expresiones que relacionan R_A con $1/V_C$ están dadas en la tabla 4,5, 2.10.

La dependencia de R_A con la concentración de tensioactivo, para cada velocidad de la fase continua, se ha representado en las figs. 4.5.2.3 y 4.5.2.4. En cada ca so aparece un valor máximo de R_A a las concentraciones en que aparecía el valor mínimo del coeficiente volumétrico, K_C .

Por otro lado las tensiones interfaciales disminuyen para todos los casos desde una concentración nula de los tensioactivos hasta una concentración de $1'8 \times 10^{-6}$ mol F-108/l agua y $2'4 \times 10^{-6}$ mol L-101/l benceno, permaneciendo luego aproximadamente constantes. Es decir, que hasta las concentraciones citadas el área interfacial aumenta y luego permanece prácticamente constante. Por tanto la variación de K_C con la concentración de los tensioactivos es una consecuencia de la variación con ella del coeficiente global de transferencia, K_C . Así K_C disminuye fuertemente hasta un valor de terminado de la concentración de tensioactivo, donde llega a un valor mínimo, aumentando poco a continuación.

Esta disminución de K_C , que confirma los resultados encontrados por otros investigadores, puede deberse, de acuerdo con ellos, a efectos hidrodinámicos o a un efecu

FIG. 4.5.2.1.

VARIACION DE LA RESISTENCIA DEBIDA A LA PRESENCIA DE F108 CON V_C .

$C_{F108} \cdot 10^6$

- 0.6
- × 1.8
- + 3.1
- △ 6.1

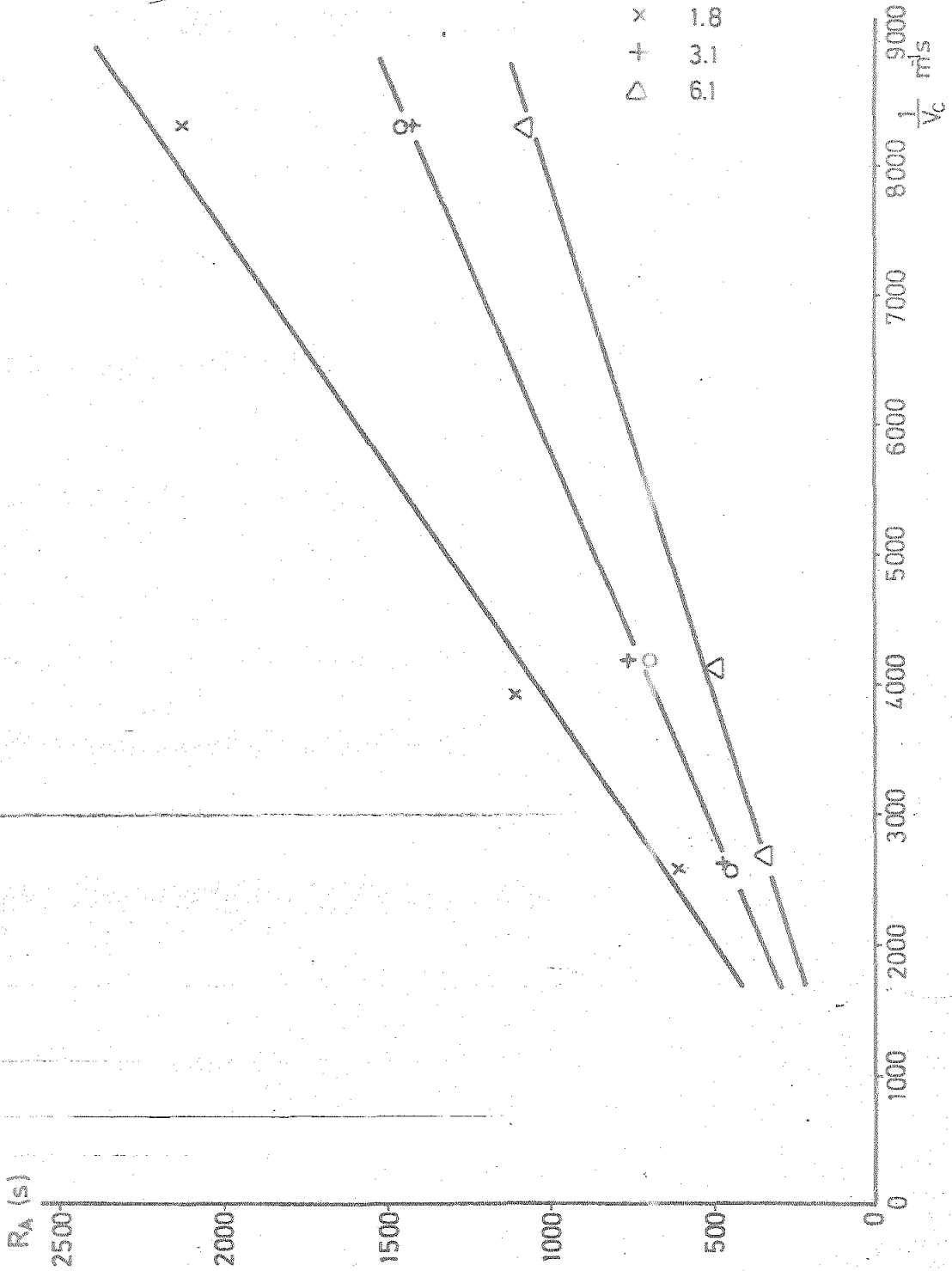


FIG. 4.5.2.2.

VARIACION DE LA RESISTENCIA DEBIDA A LA PRESENCIA DE L101 CON V_c .

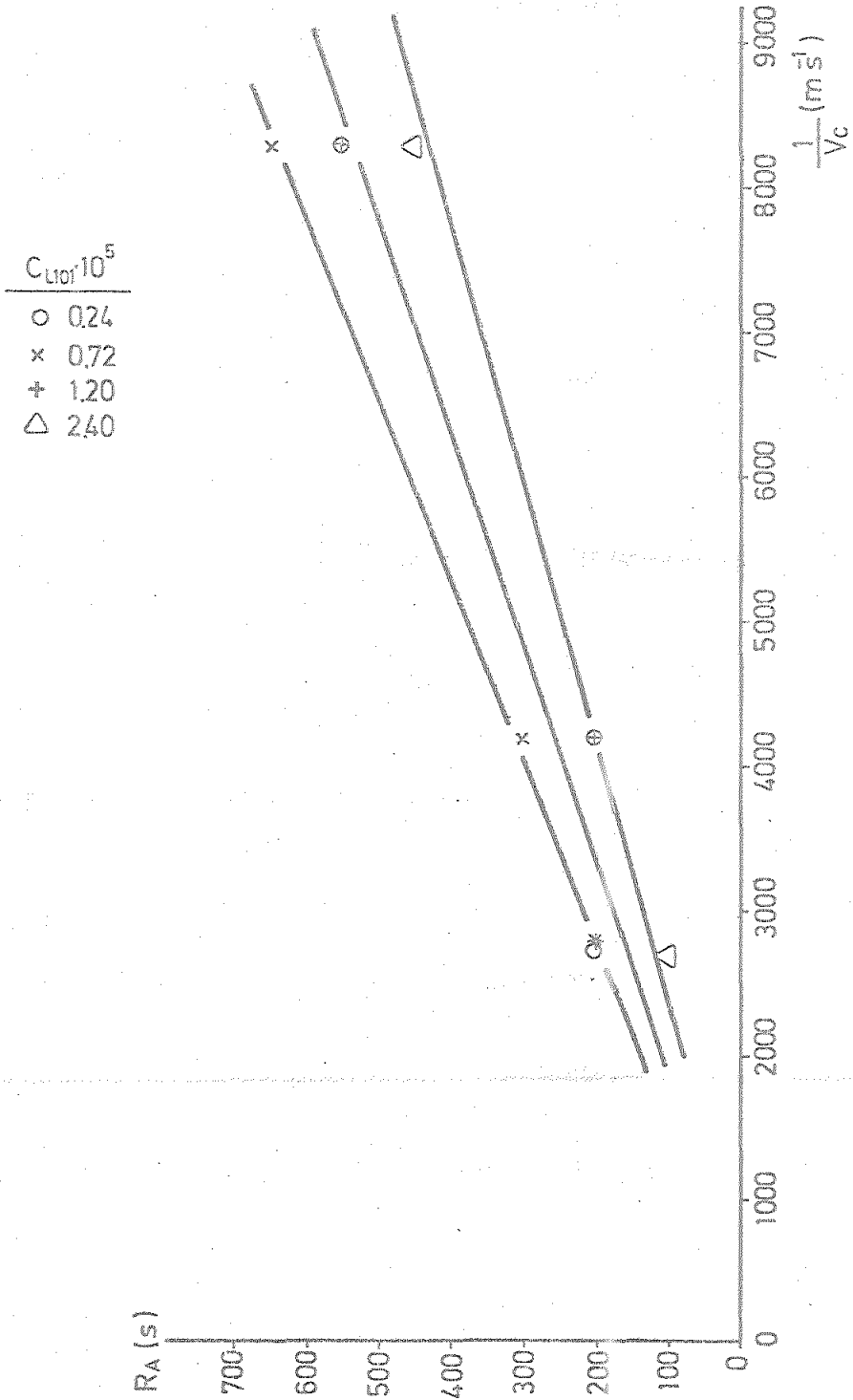


TABLA 4.5.2.10.--

RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE TENSIOACTIVO COMO FUNCION DE LA VELOCIDAD DE LA FASE CONTINUA.

SISTEMAS CON F-108

| Concentración $\times 10^6$ mol/l agua | R_A ± 100 s |
|--|-------------------------|
| 0,6 | 0,17 V_C^{-1} |
| 1,8 | 0,26 V_C^{-1} |
| 3,1 | 0,17 V_C^{-1} |
| 6,1 | 0,13 V_C^{-1} |

SISTEMAS CON L-101

| Concentración $\times 10^6$ mol/l benceno | R_A ± 100 s |
|---|-------------------------|
| 2,4 | 0,06 V_C^{-1} |
| 7,2 | 0,08 V_C^{-1} |
| 12,0 | 0,06 V_C^{-1} |
| 24,0 | 0,05 V_C^{-1} |

FIG. 4.5.2.3.

VARIACION DE LA RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DEL F108 CON LA CONCENTRACION DEL MISMO.

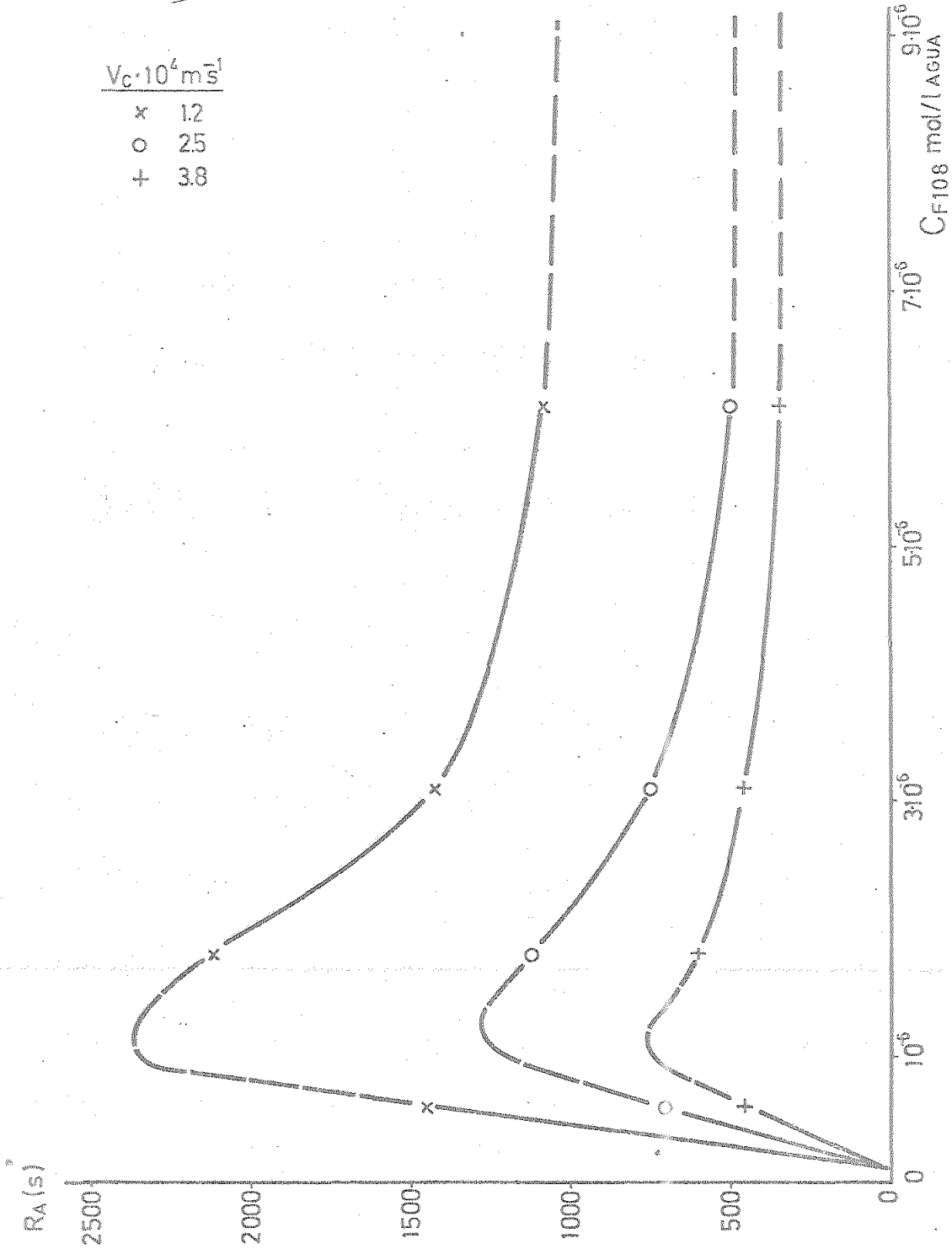
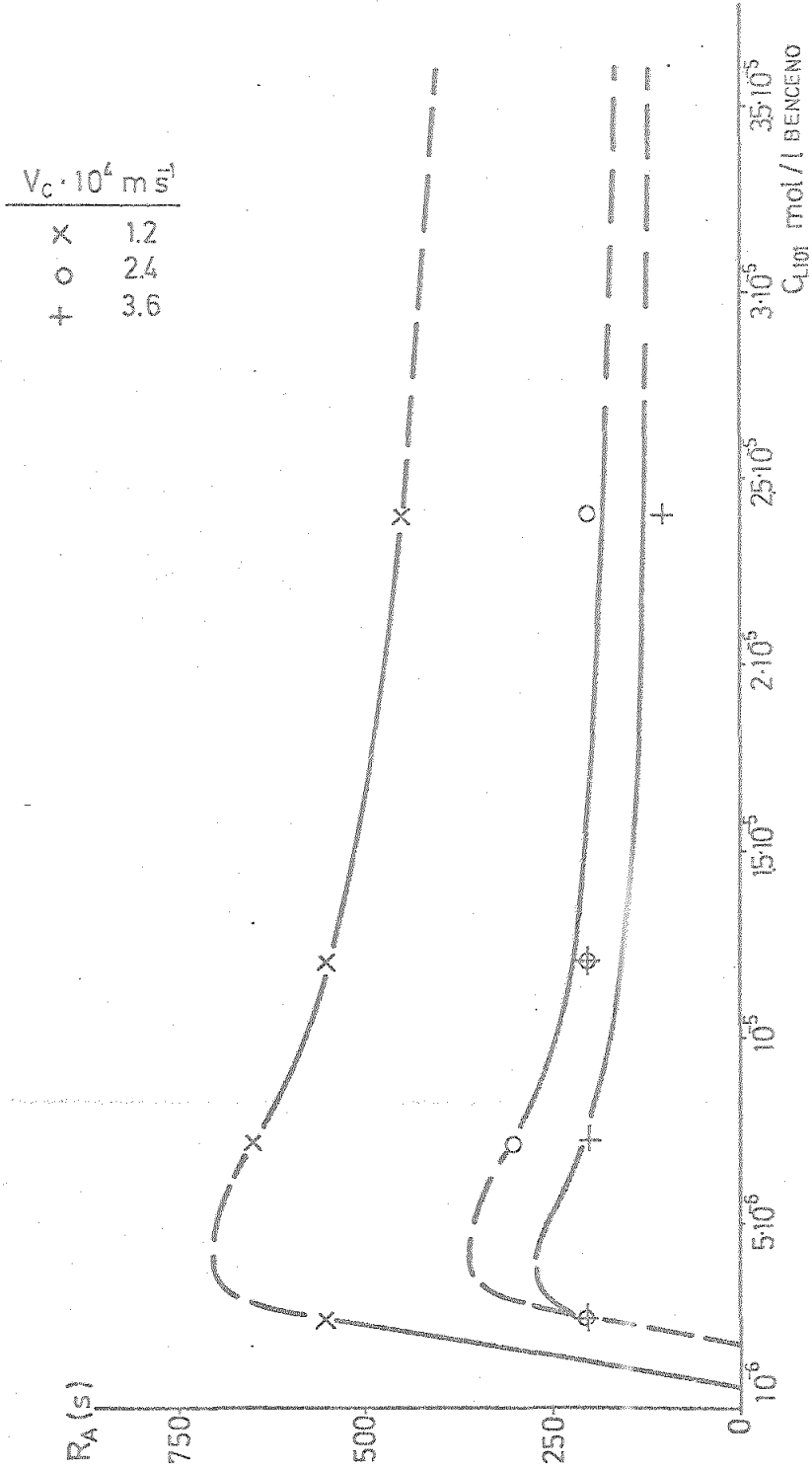


FIG. 4.5.2.4.

VARIACION DE LA RESISTENCIA ADICIONAL DEBIDA A LA PRESENCIA DEL L101 CON LA CONCENTRACION DEL MISMO.



to de barrera ejercido por el tensioactivo en la interfase (ver Introducción Bibliográfica).

Los efectos hidrodinámicos son producidos por la aparición de gradientes de tensión en la interfase, debidos a las variaciones de tensión interfacial con la concentración, que se oponen al movimiento normal de aquélla en los casos en que existe.

Como hemos señalado previamente, tanto en el caso del F-108 como del L-101, la tensión interfacial disminuye hasta un determinado valor de la concentración y luego permanece constante, por lo que el coeficiente K_C debería disminuir y luego permanecer constante y esto como hemos visto no es así. Sin embargo, hemos observado que la velocidad con que disminuye la tensión interfacial con la concentración de ambos tensioactivos, expresada como $= \frac{\Delta Y}{\Delta C} \frac{1}{t_s}$, varía al aumentar la concentración de éstas de forma análoga a como varía la resistencia adicional, R_A .

Los valores de la velocidad de disminución de la tensión interfacial para el F-108 y el L-101 se reflejan en la tabla 4.5.2.11 y están representados gráficamente en la fig. 4.5.2.5. Se observa que la citada velocidad de disminución es función de la velocidad de la fase continua (es decir, de la concentración de soluto) y de la concentración de los tensioactivos. Para ambos, puede comprobarse que al aumentar la velocidad de la fase continua, para una misma concentración de tensioactivo, la velocidad de disminución de la tensión interfacial se hace menor. Lo mismo le sucede a la resistencia R_A (ver figs. 4.5.2.3 y 4.5.2.4).

TABLA 4.5.2.11.-

VELOCIDAD DE DISMINUCION DE LA TENSION INTERFA-
CIAL CON LA CONCENTRACION DE TENSIOACTIVO,

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta C_{ts}} \quad \frac{N/m}{\text{mol/l disolvente}}$$

SISTEMAS CON F 108

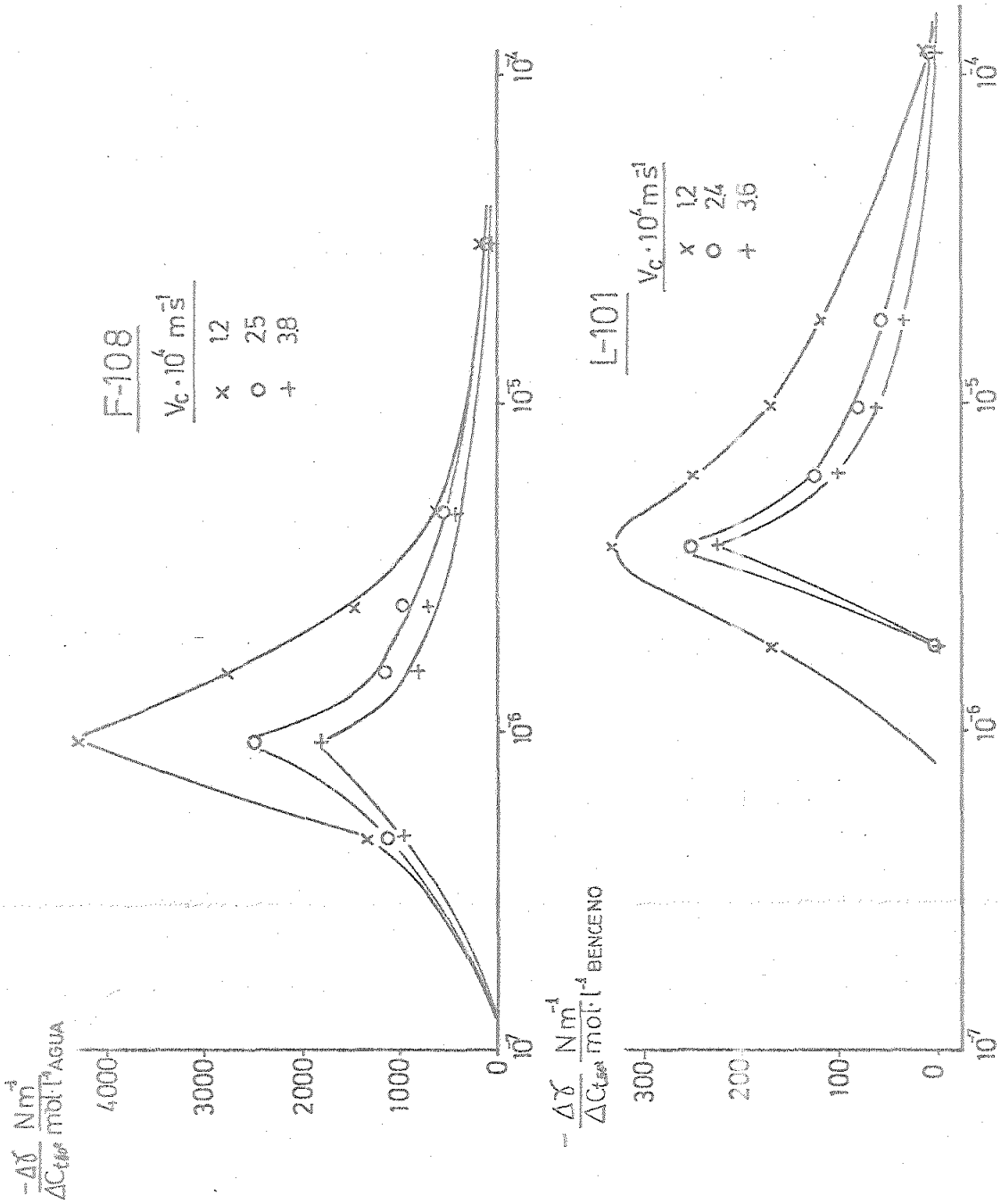
| Concentración de F-108 $\times 10^6$ mol/l agua | Velocidad de la fase continua $\times 10^4$ m.s ⁻¹ | | |
|--|---|------|------|
| | 1,2 | 2,5 | 3,8 |
| 0,46 | 1310 | 1150 | 985 |
| 0,92 | 4260 | 2460 | 1800 |
| 1,50 | 2790 | 1150 | 820 |
| 2,40 | 1475 | 985 | 740 |
| 4,60 | 590 | 560 | 460 |
| 31,00 | 165 | 130 | 100 |

SISTEMAS CON L-101

| Concentración de L-101 $\times 10^6$ mol/l benceno | Velocidad de la fase continua $\times 10^4$ m.s ⁻¹ | | |
|---|---|-----|-----|
| | 1,2 | 2,4 | 3,6 |
| 1,8 | 170 | 0 | 0 |
| 3,6 | 335 | 250 | 225 |
| 6,1 | 250 | 125 | 100 |
| 9,7 | 170 | 85 | 60 |
| 18,0 | 120 | 60 | 35 |
| 120,0 | 15 | 10 | 5 |

FIG. 4.5.2.5.

VELOCIDAD DE DISMINUCION DE LA TENSION INTERFACIAL
CON LA CONCENTRACION DE TENSIOLACTIVO.



Para ambos tensioactivos, a una misma velocidad de la fase continua, la velocidad a que disminuye la tensión interfacial con la concentración de éstos aumenta en principio, presenta un máximo a una concentración determinada, que es de 9×10^{-7} mol F-108/l agua y 3.5×10^{-6} mol L-101/l benceno y por encima de esa concentración disminuye. Las concentraciones a las que la velocidad de disminución de la tensión interfacial es máxima coinciden manifiestamente con las encontradas para los valores máximos de la resistencia R_A .

De todo ello podemos deducir que la resistencia adicional provocada por ambos tensioactivos es función de la velocidad a que varía la tensión interfacial con la concentración.

Con los valores de las citadas magnitudes para las concentraciones de nuestro trabajo y la ayuda de un computador Ataiio CompuCorp 445 Statistician, hemos encontrado las siguientes relaciones entre ellas:

$$R_A = 410 C_{ts}^{0.47} \left(- \frac{\Delta \gamma}{\Delta C_{ts}} \right) \quad \text{para el F-108} \quad y$$

$$R_A = 120 C_{ts}^{0.31} \left(- \frac{\Delta \gamma}{\Delta C_{ts}} \right) \quad \text{para el L-101.}$$

De esta relación entre la resistencia provocada por los tensioactivos y la variación de la reducción de tensión interfacial podemos deducir que el efecto de aquéllos es hidrodinámico, disminuyendo la movilidad en el interior de las gotas y la circulación interfacial, que

existen en su ausencia. En efecto, la tensión interfacial en los casos estudiados con el sistema puro es lo suficientemente baja para que exista movimiento en el interior de las gotas (103), al menos parcial, y como $D_D/D_C > 1$ y $\nu_D/\nu_C < 1$ existe, para la dirección de transferencia fase acuosa ----> fase bencénica, convección estable en la interfase (83).

Por otra parte si la resistencia debida a los tensioactivos fuera motivada por la aparición de una barrera interfacial, aquélla sería proporcional a la fracción de interfase cubierta. Esta ha sido calculada como

$$\theta = \frac{C_{ts}}{a + C_{ts}}$$

siendo a un parámetro de la ecuación de Phases (135,137):

$$\frac{C_{ts}}{\gamma_o - \gamma} = \frac{C_{ts}}{\gamma_o - \gamma_m} + \frac{a}{\gamma_o - \gamma_m}$$

donde γ_o es la tensión interfacial en ausencia de tensioactivos y γ_m la tensión interfacial cuando la interfase está totalmente cubierta. En las figs. 4.5.2.6 y 4.5.2.7 han sido representados estos valores para distintas concentraciones de acetona y tensioactivos en las fases. En la tabla 4.5.2.12 se dan los valores de la fracción de interfase cubierta en las condiciones del presente trabajo.

A la vista de estos resultados podemos afirmar que la resistencia debida a los tensioactivos tendría, si fuera de barrera, un valor máximo a concentraciones de 3×10^{-4} mol/l agua aproximadamente para el F-108

FIG. 4.5.2.6.

FRACCION DE INTERFASE CUBIERTA POR EL F108.

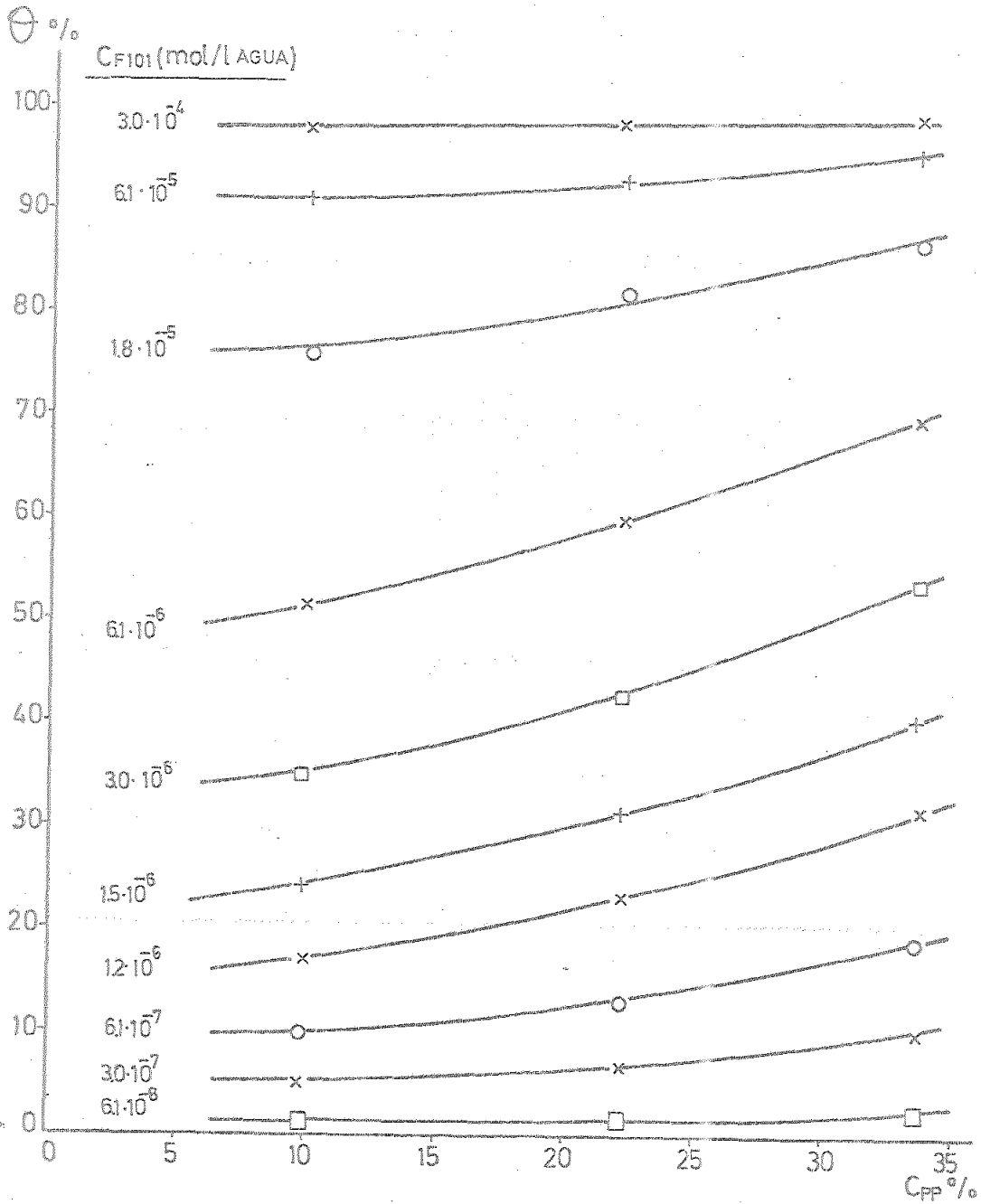


FIG. 4.5.2.7.

FRACCION DE INTERFASE CUBIERTA POR EL L101.

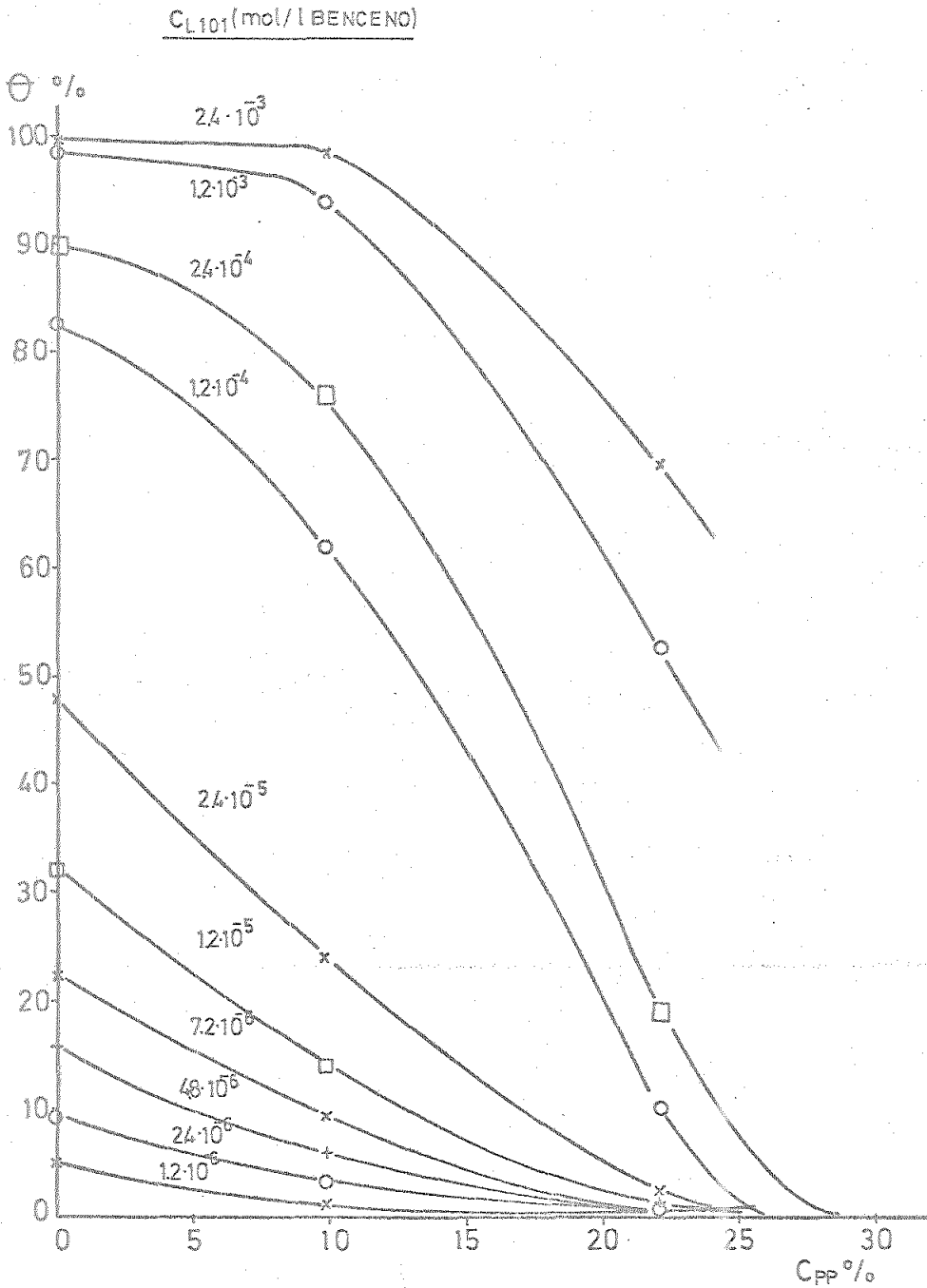


TABLA 4.5.2.12.-

FRACCION DE SUPERFICIE INTERFACIAL CUBIERTA POR EL
TENSIOACTIVO, %.

SISTEMAS CON F-108

| Concentración de F-108 $\times 10^6$ mol/l agua | Velocidad de la fase continua $\times 10^4$ m.s ⁻¹ | | |
|--|---|------|------|
| 1,2 | 1,2 | 2,4 | 3,8 |
| 0,6 | 9,0 | 10,0 | 11,0 |
| 1,2 | 16,0 | 17,5 | 19,0 |
| 1,8 | 23,0 | 25,0 | 27,0 |
| 3,1 | 34,5 | 36,0 | 38,0 |
| 6,1 | 50,0 | 52,5 | 54,5 |

SISTEMAS CON L-101

| Concentración de L-101 $\times 10^6$ mol/l benceno | Velocidad de la fase continua $\times 10^2$ m.s ⁻¹ | | |
|---|---|------|------|
| 1,2 | 1,2 | 2,4 | 3,6 |
| 2,4 | 5,0 | 3,0 | 2,0 |
| 4,8 | 8,0 | 5,0 | 3,5 |
| 7,2 | 13,0 | 7,5 | 5,0 |
| 12,0 | 19,0 | 12,0 | 8,5 |
| 24,0 | 30,0 | 20,5 | 15,5 |

(unas 250 veces mayor que donde realmente ocurre) y 2.4×10^{-3} mol/l benceno para el L-101 (unas 600 veces mayor de donde realmente se produce), para las que la interfase está prácticamente cubierta en su totalidad. Sin embargo, en nuestro caso para el F-108 la interfase en todas las pruebas está cubierta en menos de un 55% y para el L-101 en menos de un 30%.

Además para fracciones de interfase cubierta iguales, la resistencia, si fuera de barrera, debería ser la misma incluso para distintos tensioactivos. De hecho no sucede así en nuestro caso. Puede observarse, por ejemplo, que para una concentración de F-108 de 1.2×10^{-6} mol/l agua y una velocidad de la fase continua de 1.2×10^{-4} ms⁻¹ la fracción de interfase cubierta es del 16%. Para una concentración de L-101 de 2.4×10^{-5} mol/l benceno y una velocidad de la fase continua de 3.6×10^{-4} ms⁻¹ la fracción de interfase cubierta es 15.5%, prácticamente la misma. No obstante, en estas condiciones la resistencia provocada por el F-108 es de 2350 y la provocada por el L-101 es 125 s. Parece claro por tanto que la resistencia no es debida a un efecto de barrera interfacial. Desde luego a concentraciones iguales o superiores a la de saturación de la interfase, en que

$$-\frac{\Delta\gamma}{\Delta C_{ts}} = 0,$$

el coeficiente volumétrico, $K_C a$, volvería a ser igual que en el caso de los sistemas puros, ya que $R_A = 0$. Como a es mayor que en ese caso, K_C debe ser menor. Es

decir, que aunque haya cesado el impedimento hidrodinámico, el coeficiente K_C no llega a alcanzar de nuevo su valor en ausencia de tensioactivos. Nos parece claro que esto sea debido a que en esas condiciones la fracción de interfase cubierta es 100% el efecto de barrera sea significativo.

Este último punto no ha podido ser confirmado experimentalmente, aunque se intentó, pues para las concentraciones de 6.1×10^{-5} mol/l agua para el F-108 y 2.4×10^{-4} mol/l benceno para el L-101 que se ensayaron, la coalescencia de las gotas a la salida de la columna era tan lenta que el enjambre de pequeñas gotas que se formaba era arrastrado fuera del decantador antes de que se produjera la coalescencia. Incluso aunque hubiera podido controlarse la concentración del extracto a la salida, la extracción durante la coalescencia (efecto terminal) hubiera enmascarado a la extracción propiamente dicha en la columna.

5.- CONCLUSIONES

- 1.- Las condiciones de equilibrio del sistema acetona-benceno-agua a 25°C no se modifican por la presencia de los agentes tensioactivos utilizados en el presente trabajo.
- 2.- La presencia de dichos agentes disminuye la tensión interfacial del sistema citado de manera no lineal. En el caso del F-108 se han encontrado zonas de concentración micelar crítica para concentraciones de acetona en las fases inferiores a 35%. Para el L-101, sin embargo, no aparecen dichas zonas.
- 3.- La densidad y viscosidad del sistema no se alteran significativamente en el campo de concentraciones de tensioactivos del presente trabajo.
- 4.- Para una columna de extracción con relleno dada y para un sistema líquido-líquido determinado, las condiciones de inundación depende sólo de las velocidades de las fases.
- 5.- Para la transferencia de materia en la dirección fase acuosa (continua) \rightarrow fase bencénica (dispersa), el coeficiente global de transferencia de materia, $K_c a$, es proporcional a la velocidad de la fase continua y no varía significativamente con la velocidad de la fase dispersa.
- 6.- En ausencia de tensioactivos, la resistencia global a la transferencia reside prácticamente en la fase acuosa por ser el coeficiente individual de transferencia en la fase dispersa mayor que el coeficiente individual de transferencia en la

fase continua.

- 7.- En la zona de concentraciones del presente trabajo, la presencia de ambos tensioactivos reduce la velocidad de transferencia de materia, como resultado neto de la fuerte reducción del coeficiente de transferencia K_C .
- 8.- La resistencia adicional a la transferencia es debida fundamentalmente a la modificación de las condiciones hidrodinámicas del sistema.
9. La citada resistencia depende de la velocidad de disminución de la tensión interfacial con la concentración del tensioactivo. La función que liga ambas magnitudes es de la forma:

$$R_A = \alpha C_{ts}^n \left(- \frac{\Delta\gamma}{\Delta C_{ts}} \right)$$

donde α y n son parámetros que dependen del tensioactivo empleado.

- 10.- A las concentraciones de ambos tensioactivos con que se ha trabajado, la resistencia de tipo barrera no es significativa.
- 11.- Sin embargo, a concentraciones más altas próximas o superiores a la de saturación de la interfase, cuando ya no existe resistencia hidrodinámica, existe una resistencia de tipo barrera.

6.— CITAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- OTHMER, D.F.; WHITE, R.E. y TRUEGER, E. - Liquid-liquid extraction data.- Ind. Eng. Chem., 1941, 10, 1240-8.
- 2.- GROSS, P. y SCHWARZ, K. - The salting-out action.- Monatsh., 1930, 55, 287-306.
- 3.- BRIGGS, S.W. y COMINGS, E.W. - Effect of temperature on liquid-liquid equilibrium.- Ind. Eng. Chem., 1943, 35 (4), 411-7.
- 4.- MURPHY, N.F.; LASTOVICA, J.E. y FALLIS, J.G. - Correlation of interfacial tension of two-phase three-component systems.- Ind. Eng. Chem., 1957, 49 (6), 1035-42.
- 5.- FERNANDEZ PONCE DE LEON, S. - Influencia de los agentes de superficie en la extracción líquido-líquido.- Tesis Doctoral de la Universidad de Granada, 1974.
- 6.- CHU, J.C.; TAYLOR, C.C. y LEVY, D.J. - Liquid-liquid extraction correlation of H.T.U. with interfacial tension.- Ind. Eng. Chem., 1950, 42 (6), 1157-63.
- 7.- NOSHAY, A. y Mc GRATH, J.E. - Block copolymers: overview and critical survey.- 1ª Ed., Academic Press Inc., Nueva York, 1977.
- 8.- The wonderful world of Pluronic Polyols.- BASF Wyandotte Corporation, Michigan, 1971.
- 9.- SHAW, J.J. - Introduction to colloid and surface chemistry.- 2ª Ed., Butterworths and Co., London, 1970.
- 10.- HAZERA, J. - Variación de las propiedades de los condensados OE/OP en función de su estructura molecular.- Segundas Jornadas del C.E.D., Barcelona, 1971.

- 11.- BECHER, P. - Emulsiones, teoría y práctica.- 1ª Ed., Editorial Blume, Madrid, 1972.
- 12.- SCHMOLKA, I.R. y BACON, L.R. - Viscosity characteristics of aqueous solutions of block copolymers of propylene and ethylene oxides.- J. Am. Oil Chem. Soc., 1967, 44 (10), 559-62.
- 13.- BECHER, P.- The measurement of lime-soap dispersion.- J. Am. Oil Chem. Soc., 1956, 33, 113-6.
- 14.- MANKOVICH, A.M.- Micellar molecular weights of selected surface active agents.- J. Phys. Chem., 1954, 53, 1027-30.
- 15.- BELL, W.E. - Effect of micellar behavior on adsorption characteristics of two surfactans.- J. Phys. Chem., 1959, 63, 299-300.
- 16.- DWIGINS, C.W. Jr.; BOLEN, R.J. y DUNNING, H.N. - Ultracentrifugal determination of the micellar character of nonionic detergent solution.- J. Phys. Chem., 1960, 64, 1175-8.
- 17.- MARCUS, A.D.; WETSTEIN, E. y RUDERMAN, M. - Incompatibility of phenols with Pluronics.- J. Am. Pharm. Assoc., Pract. Pharm. Ed., 1956, 17 (453), 472-3.
- 18.- BLANG, S.M. y AHSON, S.S. - Interaction of Parabens with nonionic macromolecules.- J. Pharm. Sci., 1961, 50 (5), 441-3.
- 19.- BECHER, P. - Non-ionic surface active compounds. I. Critical micelle concentrations of water-soluble ether-alcohols.- J. Phys. Chem., 1959, 63, 1675-6.
- 20.- ROSS, S.S. y OLIVIER, J.P. - A new method for determination of c.m.c. of non-ionized association colloids in aqueous or in nonaqueous solutions.- J. Phys. Chem.,

- 1959, 63, 1671-4.
- 21.- SCHMOLKA, I.R. y RAYMOND, A.J. - Micelle formation of polyoxyethylene-polyoxypropylene surfactans.- J. Am. Oil Chem. Soc., 1965, 42, 1088-91.
- 22.- BECHER, P. - Non-ionic surface-active compounds.VI. Determination of critical micelle concentration by a spectral dye method.- J. Phys. Chem., 1962, 66 (2), 374-5.
- 23.- SASKI, W. y SHAH, G. - Availability of drugs in the presence of surface-active agents.I. Critical micelle concentrations of some oxyethylene-oxypropylene polymers.- J. Pharm. Sci., 1965, 54 (1), 71-4.
- 24.- ANDERSON, R.A. - Micelle formation by oxyethylene-oxypropylene polymers.- Pharm. Acta Helv., 1972, 47, 304-8.
- 25.- BLANDING, F.H. y ELGIN, J.C. - Limiting flows in liquid-liquid extraction columns.- Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 1942, 38, 305-38.
- 26.- ELGIN, J.C. y BROWNING, F.M. - Extraction of acetic acid with isopropylether in spray colum.- Tans. Am. Inst. Chem. Engrs., 1935, 31 (4), 639-70.
- 27.- ELGIN; J.C. y BROWNING, F.M. - Extraction of acetic acid with isopropylether in a spray colum. A note on the H.T.U. and H.E.T.P.- Ibid. , 1936, 32, 105-9.
- 28.- DELL, F.R. y PRATT, H.R.C. - Flooding rates for packed columns.- Ibid., 1951, 29, 89-109.
- 29.- BRECKENFELD, R.R. y WILKE, C.R. - Limiting flows in packed extraction columns.- Chem. Eng. Prog., 1950, 46 (4), 187-94.

- 30.- BALLARD, J.H. y PIRET, E.L. - Limiting flow phenomena in packed liquid-liquid extraction columns.- Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 1088-98.
- 31.- CRAWFORD, J.W. y WILKE, C.R. - Limiting flows in packed extraction columns.- Chem. Eng. Prog., 1951, 47 (8), 423-31.
- 32.- ELGIN, J.C. y FOUST, H.C. - Countercurrent flow of particles through moving continuous fluid. Pressure drop and flooding in spray-type liquid towers.- Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 1127-41.
- 33.- SAKIADIS, B.C. y JOHNSON, A.I. - Generalized correlation of flooding rates.- Ibid., 1954, 46 (6), 1229-39.
- 34.- HOFFING, E.H. y LOCKHART, F.J. - A correlation of flooding velocities in packed columns.- Chem. Eng. Prog., 1954, 50 (2), 94-103.
- 35.- TREYBAL, R.E. - Extracción en fase líquida.- Traducción de la 2ª edición en inglés, UTEHA, Méjico, 1968.
- 37.- NEMUNAITIS, R.R.; ECKERT, J.S.; FOOTE, E.H. y ROLLISON, L.R. - Packed liquid-liquid extractors.- Chem. Eng. Prog., 1971, 67 (11), 60-7.
- 36.- VENKATARAMAN, G. y LADDHA, G.S. - Limiting velocities, holdup, and pressure drop at flooding in packed extraction columns.- A.I.Ch.E. J., 1960, 6 (3), 355-8.
- 38.- WATSON, J.S. y Mc NEESE, L.E. - Holdup, flooding and pressure drop in packed columns during countercurrent flow of mercury and water.- Ibid., 1973, 19 (2), 230-7.

- 39.- ALVAREZ, J.R. y ALONSO, N. - Velocidad de inundación en columnas de extracción.- Ing. Quím., 1973, V (54), 83-91.
- 40.- ALVAREZ, J.R. y ALONSO, N. - Velocidad de inundación en columnas de extracción.- Ibid., V (55), 131-5.
- 41.- ALVAREZ, J.R. y ALONSO, N. - Velocidades de inundación en sistemas líquido-líquido. Propiedades físicas de las fases: su modificación y medida.- Ibid., 1977, IX (97), 109-13.
- 42.- ALVAREZ, J.R. y ALONSO, N. - Velocidades de inundación en columnas de extracción. Resultados experimentales y correlaciones.- Ibid., 1977, IX (102), 29-36.
- 43.- HOULIHAN, R. y LANDAU, J. - Packed extraction columns. Review of correlations for maximum throughput.- Can. J. Chem. Eng., 1974, 52 (6), 758-66.
- 44.- LEWIS, W.K. y WHITMAN, W.G. - Principles of gas absorption.- Ind. Eng. Chem., 1924, 16, 1215-20.
- 45.- WHITMAN, W.G. - Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption.- Chem. Met. Eng., 1923, 29, 146-8.
- 46.- SKELLAND, A.H.P. - Diffusional mass transfer.- 1ª Ed., Wiley and Son, Nueva York, 1974.
- 47.- APPEL, F.J. y ELGIN, J.C. - Countercurrent extraction of benzoic acid.- Ind. Eng. Chem., 1937, 29 (4), 451-9.
- 48.- SHERWOOD, T.K.; EVANS, J.E, y LONGCOR, J.V.A. - Extraction in spray and packed columns.- Ibid., 1939, 31 (9), 1144-50.

- 49.- COMINGS, E.W. y BRIGGS, S.W.- Liquid-liquid extraction in wetted-wall and packed columns.- Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 1942, 38, 143-77.
- 50.- COLBURN, A.P. y WELSH, D.G. - Experimental study of individual transfer resistances in countercurrent liquid-liquid extraction.- Ibid., 1942, 38, 179-202.
- 51.- PRATT, H.R.C. y GLOVER, S.T. - Liquid-liquid extraction: Removal of acetone and acetaldehyde from vinylacetate with water in a packed column.- Ibid., 1946, 24, 54-65.
- 52.- LADDHA, G.S. y SMITH, J.M. - Mass-transfer resistances in liquid liquid extraction.- Chem. Eng. Prog., 1950, 46 (4), 195-202.
- 53.- PRATT, H.R.C. y WHITE, A.S. - Interfacial area in packed liquid extraction columns.- Chem. and Ind., 1952, 358-9.
- 54.- PRATT, H.R.C. - Liquid-liquid extraction in theory and practice.- Ind. Chemist, 1955, 31, 552-9.
- 55.- GAYLER, R. y PRATT, H.R.C. - Liquid-liquid extraction. VI. Individual film coefficients on an area basis for a packed column.- Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 1953, 31, 78-93.
- 56.- LEIBSON, I. y BECKMANN, R.B. - The effect of packing size and column diameter on mass transfer in liquid-liquid extraction.- Chem. Eng. Prog., 1953, 49 (8), 405-16.
- 57.- SMITH, G.C. y BECKMANN, R.B. - Individual film coefficients of mass transfer in liquid-liquid extraction.- A.I.Ch.E. J., 1958, 4, 180-9.

- 58.- THORNTON, J.D. - Droplet behaviour and mass transfer rates in liquid-liquid extraction.I. Ind. Chem., 1963, 3, 632-6 y II. Ibid., 1964, 1, 13-6.
- 59.- DEGALEESAN, T,E. y LADDHA, G.S. - Holdup studies involving mass transfer.- Indian J. Technol., 1965, 3 (5), 137-43.
- 60.- DEGALEESAN, T.E. y LADDHA, G.S. - Transfer of acetone between a continuous aqueous phase and a dispersed organic phase in a packed column.- Chem. Eng. Sci., 1966, 21, 199-202.
- 61.- DEGALEESAN, T.E. y LADDHA, G.S. - Liquid-liquid extraction in packed towers.- Indian Chem. Eng., 1967, 3, 47-52.
- 62.- SKELLAND, A.H.P. - Mass transfer problems in liquid extraction.- Solvent Extraction Rev., 1971, 1, 215-38.
- 63.- CHEN, B.H. - Performance of screen-packed liquid-liquid extraction tower.- Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Develop., 1973, 12 (1), 115-9.
- 64.- VERMA, R.P. y SHARMA, M.M. - Mass transfer in liquid-liquid extraction columns.- Chem. Eng. Sci., 1975, 30, 279-92.
- 65.- KOMASAWA, I. e INGHAM, J. - Effect of system properties on the performance of liquid-liquid extraction columns.I. Packed columns.- Chem. Eng. Sci., 1978, 33, 341-7.
- 66.- KOMASAWA, I. e INGHAM, J. - Effect of system properties on the performance of liquid-liquid extraction columns.III. Mass transfer characteristics: systems

- 67.- THOMSON, J. - On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors.- Phil. Mag., 1855, 10 (4), 330.
- 68.- MARANGONI, C. - Sull'espansione delle gocce di un liquido galleggiante sulla superficie di altro liquido.- Fusi, Pavia, 1865.
- 69.- WARD, A.H.F. y BROOKS, L.H. - Diffusion across interfaces.- Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 1124-36.
- 70.- LEWIS, J.B. y PRATT, H.R.C. - Oscillating droplets.- Nature, 1953, 171, 1155-6.
- 71.- GARNER, F.H. y SKELLAND, A.H.P. - Mechanism of solute transfer from droplets. Liquid-liquid extraction.- Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 1255-64.
- 72.- GARNER, F.H.; NUTT, C.W. y MOHTADI, M.F. - Pulsation and mass transfer of pendent liquid droplets.- Nature, 1955, 175, 603-5.
- 73.- HAYDON, D.A. - Oscillating droplets and spontaneous emulsification.- Nature, 1955, 176.
- 74.- SHERWOOD, T.K. y WEI, J.C. - Interfacial phenomena in liquid extraction.- Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 1030-4.
- 75.- HAYDON, D.A. - An investigation on droplet oscillation during mass transfer. I. The necessary conditions and the source of the energy for the oscillations.- Proc. Roy. Soc., 1958, A 243, 483-91.
- 76.- ORELL, A. y WESTWATER, J.W. - Natural convection cells accompanying liquid-liquid extraction.- Chem. Eng. Sci., 1961, 16, 127.

- 77.- ORELL, A. y WESTWATER, J.W. - Spontaneous interfacial cellular convection accompanying mass transfer: ethylene glycol-acetic acid-ethyl acetate.- A.I.Ch.E. J., 1962, 8, 350-6.
- 78.- BAKKER, C.A.P.; van BUYTENEN, P.M. y BEEK, W.J. - Interfacial phenomena and mass transfer.- Chem. Eng. Sci., 1966, 21, 1039-46.
- 79.- AUSTIN, L.J.; YING, W.E. y SAWISTOWSKI, H. - Interfacial phenomena in binary liquid-liquid systems.- Chem. Eng. Sci., 1966, 21, 1109-10.
- 80.- NAKAIKE, Y.; TADENUMA, Y.; SATO, T. y FUJINAWA, K. - Optical study of interfacial turbulence in a liquid-liquid system.- Int. J. Heat Mass Transfer, 1971, 14 (12), 1951-61.
- 81.- Mc FERRIN, A.R. y DAVIDSON, R.R. - The effect of surface phenomena on a solvent extraction process.- A.I. Ch.E. J., 1971, 17 (5), 1021-7.
- 82.- STERLING, C.V. y SCRIVEN, L.E. - Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect. Ibid., 1959, 5, 514-23.
- 83.- SAWISTOWSKI, H. - Interfacial phenomena.- Cap. 9 del libro "Recent advances in liquid-liquid extraction". Editado por Hanson. 1ª Edición. Publicado por Pergamon Press Ltd., Oxford, 1971.
- 84.- HEINES, H. y WESTWATER, J.W. - Effects of solution heats on Marangoni convection.- Int. J. Heat Mass Transfer, 1972, 15 (11), 2109-17.
- 85.-

- 85.- PEREZ DE ORTIZ, E.S. y SAWISTOWSKI, H. - Interfacial stability of binary liquid-liquid systems.I. Stability analysis.- Chem. Eng. Sci., 1973, 28 (11), 2051-61.
- 86.- PEREZ DE ORTIZ, E.S. y SAWISTOWSKI, H. - Interfacial stability of binary liquid-liquid systems.II. Stability behaviour of selected systems.- Ibid., 1973, 28 (11), 2063-9.
- 87.- PEREZ DE ORTIZ, E.S. y SAWISTOWSKI, H. - Stability analysis of liquid-liquid systems under conditions of simultaneous heat and mass transfer.- Ibid., 1975, 30 (12), 1527-8.
- 88.- THORSEN, G. y TERJESEN, S.G. - On the mechanism of mass transfer in liquid-liquid extraction.- Chem. Eng. Sci., 1962, 17, 137-48.
- 89.- SAWISTOWSKI, H. y GOLTZ, G.E. - The effect of interface phenomena on mass transfer rates in liquid-liquid extraction.- Trans. Inst. Chem. Engrs., 1963, 41, 174-81.
- 90.- OLANDER, D.R. y REDDY, L.B. - The effect of concentration driving force on liquid-liquid mass transfer.- Chem. Eng. Sci., 1964, 19, 67-73.
- 91.- RUCKENSTEIN, E. - Influence of the Marangoni effect on the mass transfer coefficient.- Chem. Eng. Sci., 1964, 19, 505-6.
- 92.- MAROUDAS, N.G. y SAWISTOWSKI, H. - Simultaneous transfer of two solutes across liquid-liquid interfaces.- Chem. Eng. Sci., 1964, 19, 919-31.

- 93.- LODE, T. y HEIDEGGER, J. - Single-drop mass transfer augmented by interfacial instability.- Chem. Eng. Sci., 1970, 25, 1081-90.
- 94.- BERG, J.C. - Interfacial phenomena in fluid phase separation process.- Recent Develop. Separ. Sci., 1972, 1-31.
- 95.- BULICKCA, J. y PROCHAZKA, J. - Mass transfer between two turbulent liquid phases.- Chem. Eng. Sci., 1976, 31, 137-46.
- 96.- HUTCHINSON, E. - Diffusion across oil-water interfaces.- J. Phys. and Colloid Chem., 1948, 52, 897-908.
- 97.- WEST, F.B.; HERRMANN, A.J.; CHONG, A.T. y THOMAS, L.E.K. - Addition agents and interfacial barriers in liquid-liquid extraction.- Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 625-31.
- 98.- GARNER, F.H. y SKELLAND, A.H.P. - Effects of surface active agents on extraction from droplets.- Ibid., 1956, 48, 51-8.
- 99.- LINDLAND, K.P. y TERJESEN, S.G. - The effect of a surface active agent on mass transfer in falling drop extraction.- Chem. Eng. Sci., 1956, 5, 1-12.
- 100.- MELHUS, B.J. y TERJESEN, S.G. - Interfacial resistance, adsorption and interfacial tension in single drop liquid-liquid extraction.- Ibid., 1957, 7, 83-8.
- 101.- BOYE-CHRISTENSEN, G. y TERJESEN, S.G. - On the mechanism of interfacial resistance to mass transfer in liquid-liquid extraction.- Ibid., 1958, 7, 222-8.

- 102.- BOYE-CHRISTENSEN, G. y TERJESEN, S.G. - On the action of surface active agents on mass transfer in liquid-liquid extraction.- Ibid., 1959, 9, 225-41.
- 103.- LINTON, M. y SUTHERLAND, K.L. - Dinamic surface forces, drop circulation and liquid-liquid mass transfer.- Proceedings of Sec. Inter. Congress of Surface Activity. Tomo I, 494-502. Editado por Butterworths Sci. Pub., Londres, 1957.
- 104.- BLOKKER, P.C. - On mass transfer across liquid-liquid interfaces in systems with and without surface active agents.- Ibid. Tomo I, 503-11, ibid. 1957.
- 105.- GRIFFITH, R.M. - Mass transfer from drops and bubbles.- Chem. Eng. Sci. 1960, 12, 198-213.
- 106.- GRIFFITH, R.M. - The effects of surfactans on the terminal velocity of drops and bubbles.- Ibid. 1962, 17, 1057-70.
- 107.- DAVIES, J.T. y MAYERS, G.R.A. - The effect of interfacial films on mass transfer rates in liquid-liquid extraction.- Ibid. 1961, 16, 55-66.
- 108.- MAYERS, G.R.A. - The correlation of individual film coefficients of mass transfer in a stirred cell.- Ibid. 1961, 16, 69-75.
- 109.- DAVIES, J.T. - The effect of surface films in damping eddies at a free surface of a turbulent liquid. Proc. Roy. Soc., 1966, A 290, 515-526.
- 110.- BERG, J.C. y ACRIVOS, A. - The effect of surface active agents on convection cells induced by surface tension.- Chem. Eng. Sci., 1965, 20, 737-745.
- 111.- BOYADJIEV, L. - Mechanism of mass transfer in the presence of surface active agents.- Compt. Rend.

- Acad. Bulg. Sci. 1963, 16 (2), 145-8.
- 112.- ELENKOV, D.; BOYADJIEV, C y BOYADJIEV, L. - The role of surface active agents in mass transfer.- Communications of the Department of Chemistry, Bulg. Acad. Sci., 1969, 2 (3), 527-37.
- 113.- ELENKOV, D. y ASENOV, A. - Effect of surface-active agents on mass transfer in a packed pulsed extraction column.- Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci, 1969, 22 (7), 739-42.
- 114.- ELENKOV, D. y ASENON, A. - Effect of surface-active admixtures and geometric parameters upon the extraction rate in packed columns. Ibid, 1969, 22 (11), 1257-60.
- 115.- RUCKENSTEIN, E. - Effect of surface active agents on turbulent mass transfer.- Rev. Roumaine. Chim., 1966, 11 (12), 1427-35.
- 116.- RUCKENSTEIN, E. - Physical models for representation of mass or heat transfer.- Stud. Cercet. Chim., 1967, 15 (1), 3-56.
- 117.- BEJAN, C. y RUCKENSTEIN, E. - Studiul unor factori care influenteaza transferul de masa in prezenta substantelor capilar-active. Rev. Chim., 1970, 21 (1), 27-32.
- 118.- BEJAN, C. - Influența concentrației substanțelor capilar active asupra extractiei lichid-lichid.- Bul. Inst. Polit. "Gheorghe-Gheorgiu-Dej", 1969, 31 (5), 35-49.
- 119.- BEJAN, C. - Efectul substanțelor superficial-active asupra transferului de masa in extractie lichid-lichid.- Rev. Chim., 1971, 22 (3), 165-70.

- 120.- BURNETT, J.C. Jr. y HIMMELBLAU, D.M. - The effect of surface active agents on interphase mass transfer.- A. I. Ch. E. J., 1970, 16 (2), 185-93.
- 121.- BEITEL, A. y HEIDEGGER, W.J.- Surfactant effects on mass transfer from drops subject to interfacial instability.- Chem. Eng. Sci., 1971, 26, 711-7.
- 122.- SKELLAND, A.H.P. y CAENEPEEL, C.L. - Effects of surface active agents on mass transfer during droplet formation, fall and coalescence. A.I.Ch.E.J., 1972, 18 (6), 1154-63.
- 123.- EDGE, R.M. y GRANT, C.D. - The motions of drops in contaminated water.- Chem. Eng. Sci., 1972, 27, 1709-21.
- 124.- OTTO, W.; STREICHER, R. y SCHUGERL, K.- Influence of surface active agents on the mass transfer across liquid-liquid interfaces.- I. Dioxane-Toluene-water system.- Chem. Eng. Sci., 1973, 28, 1777-1788.
- 125.- RUSKAN, R.P. - The effects of a surfactant on a mechanically agitated extraction column.- Ind. Eng. Chem, Process Des. Develop., 1974, 13 (3), 203-8.
- 126.- MORI, K. y SAN0, M. - Effect of surface active agents on convection and mass transfer.- Kinet. Metall. Processes Steelmaking, 1975, 492-512.
- 127.- SCHOLTENS, B.J.R. - Copolymers at a liquid-liquid interface and their retarding effect on mass transfer between both phases.- Meded. Landbouwhogeschool Wageningen, 1977, 77-87.
- 128.- BROWN, A.H. - Interfacial resistance to mass transfer in liquid-liquid systems.- Brit. Chem. Eng., 1965, 10 (9), 622-6.

- 129.- GAL-OR, B.; KLINZING, G.E. y TAVLARIDES, L.L. - Bubble and drop phenomena.- Ind. Eng. Chem., 1969, 61 (2), 21-34.
- 130.- HEERTJES, P.M. y DE NIE, L.H. - Mass transfer to drops.- Cap. 10 del libro "Recent advances in liquid-liquid extraction". Editado por Hanson, 1ª Ed.. Publicado por Pergamen Press Ltd., Oxford, 1971.
- 131.- BROWN, G.H. y SALLEE, E.M. - Química Cuantitativa.- 1ª Edición, 1967. Ed. Reverté S.A., Barcelona.
- 132.- HARKINS, W.D. y BROWN, F.W. - Determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. J. Am. Chem. Soc., 1919, 41, 499-524.
- 133.- AICKIN. - J. Soc. Dyers and Colourists, 1934, 36.
- 134.- COMELLES, F. - Nuevos aparatos industriales. Aparato para determinar la tensión interfacial. Ión, 1952 3, 171.
- 135.- CARRANZA, F. - Influencia de los copolímeros "block" en las propiedades interfaciales del sistema acetona-benceno-agua.- Tesina de la Universidad de Sevilla, 1978.
- 136.- ANDERSON, D.K.; HALL, J.R. y BABB, A.L. - Mutual diffusion in non-ideal binary liquid mixtures.- J. Phys. Chem., 1958, 62, 404-409.
- 137.- PHARES, R.E. Jr. - Predicting the effect of nonionic surfactants on interfacial tensions.- J. Pharm. Sci. 1965, 54 (3), 408-12.

7.- NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

- A.- área de transferencia, m^2 .
- a.- área de transferencia por unidad de volumen de columna, m^2/m^3 .
- a_s .- superficie específica del lecho relleno, m^2/m^3 .
- B.- flujo másico de benceno, $kg.h^{-1}$.
- C.- concentración de soluto, $mol.l^{-1}$.
- C^* .- concentración de soluto en equilibrio con la otra fase, $mol.l^{-1}$.
- C_{pp} .- % global de acetona en una mezcla que tiene la misma proporción agua/benceno que la mezcla del punto crítico.
- C_{ts} .- concentración de tensioactivo, mol/l disolvente.
- D.- difusividad del soluto, $m^2.s^{-1}$.
- d_D .- diámetro de gota, m o ft.
- d_{D0} .- diámetro de gota a velocidad de flujo cero de la fase continua, m o ft.
- d_p .- tamaño nominal del relleno, m o ft.
- E.- flujo másico de extracto, $kg.h^{-1}$.
- F.- flujo másico de alimentación, $kg.h^{-1}$.
- H.- altura de la columna, m.
- HTU.- altura de una unidad de transferencia, m o ft.
- K.- coeficiente global de transferencia de materia,
- $$\frac{mol}{s.m^2} \frac{mol}{m^3}$$

k.- coeficiente individual de transferencia de materia,

$$\frac{\text{mol}}{\text{s.m}^2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}$$

m.- coeficiente de distribución: $= C_E/C_R$.

N.- nº de Avogadro.

N_A .- velocidad de transferencia de materia, mol.s^{-1} .

n_D .- índice de refracción.

n, p, q, r, K' , K'' .- constantes.

caudal de las fases, $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$.

R.- flujo másico de refinado, kg.h^{-1} .

R_A .- resistencia provocada por los tensioactivos, s.

Re.- nº de Reynolds modificado $\cdot \frac{v\rho}{a_s\mu}$

S.- flujo másico de disolvente, kg.h^{-1} .

S_T .- seccion transversal de la columna, m^2 .

V.- velocidad superficial de las fases, m.s^{-1} o ft.h^{-1} .

V_T .- volumen total de la columna, m^3 .

V_K .- velocidad media límite de las gotas a $V_C = 0$,
 ft.h^{-1} .

V_r .- velocidad relativa de las fases, ft.h^{-1} .

V_s .- velocidad superficial de deslizamiento de las fases, ft.h^{-1} .

V_t .- velocidad terminal de las gotas en un medio sin relleno, ft.h^{-1} .

- v_t .- velocidad de las gotas al chocar con un elemento del relleno, ft.h^{-1} .
- W .- flujo másico de agua, kg.h^{-1} .
- X .- razón en peso de un componente en el refinado, kg/kg agua.
- X^* .- razón en peso de un componente en el refinado en equilibrio con el extracto, kg/kg agua.
- x .- % en peso de un componente en el refinado.
- x^* .- % en peso de un componente en el refinado en equilibrio con el extracto.
- Y .- razón en peso de un componente en el extracto, kg/kg benceno.
- Y^* .- razón en peso de un componente en el extracto en equilibrio con el refinado, kg/kg benceno.
- y .- % en peso de un componente en el extracto.
- y^* .- % en peso de un componente en el extracto en equilibrio con el refinado.
- α, β .- constantes.
- γ_0 .- tensión interfacial en ausencia de tensioactivos, N.m^{-1} .
- γ .- tensión interfacial, N.m^{-1} .
- Γ .- exceso superficial de tensioactivos, mol/cm^2 .
- ϵ .- porosidad del lecho relleno = volumen huecos/volumen total lecho.
- θ .- fracción de interfase cubierta por los tensioactivos.

- λ .- longitud de onda, n.m.
 μ .- viscosidad dinámica, N.s.m⁻².
 ν .- viscosidad cinemática, m².s⁻¹.
 π .- presión interfacial = $\gamma_0 - \gamma$, N.m⁻¹.
 ρ .- densidad, kg.m⁻³.
 σ .- tensión superficial, N.m⁻¹.
 ψ .- ángulo de contacto, grados.
 ϕ_D .- retención de la fase dispersa = volumen retenido/
volumen huecos.

Subíndices

- a.- aire.
B.- benceno.
C.- fase continua.
D.- fase dispersa.
E.- extracto.
F.- alimentación.
i.- nº de orden = 1, 2, 3
M.- valor medio de los extremos de la columna.
pp.- punto de pliegue o crítico.
R.- refinado.
S.- disolvente.
W.- agua.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. José María Muñoz Bonell
titulada Extracción líquida líquida en columna de
relleno: Influencia de la presencia de copolímeros
"Block" sobre la transferencia de entres
acordó otorgarle la calificación de

Sevilla, de

El Vocal,

El Vocal,

1.9
El Vocal,

El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

Juan Santines
Antonio Gómez Herrera

[Signature]