

Colegio Universitario de Almería



ESTUDIO DEL PROCESO DE RETENCION
DE DIVERSAS AMINAS AROMATICAS
POR UNA SEPIOLITA

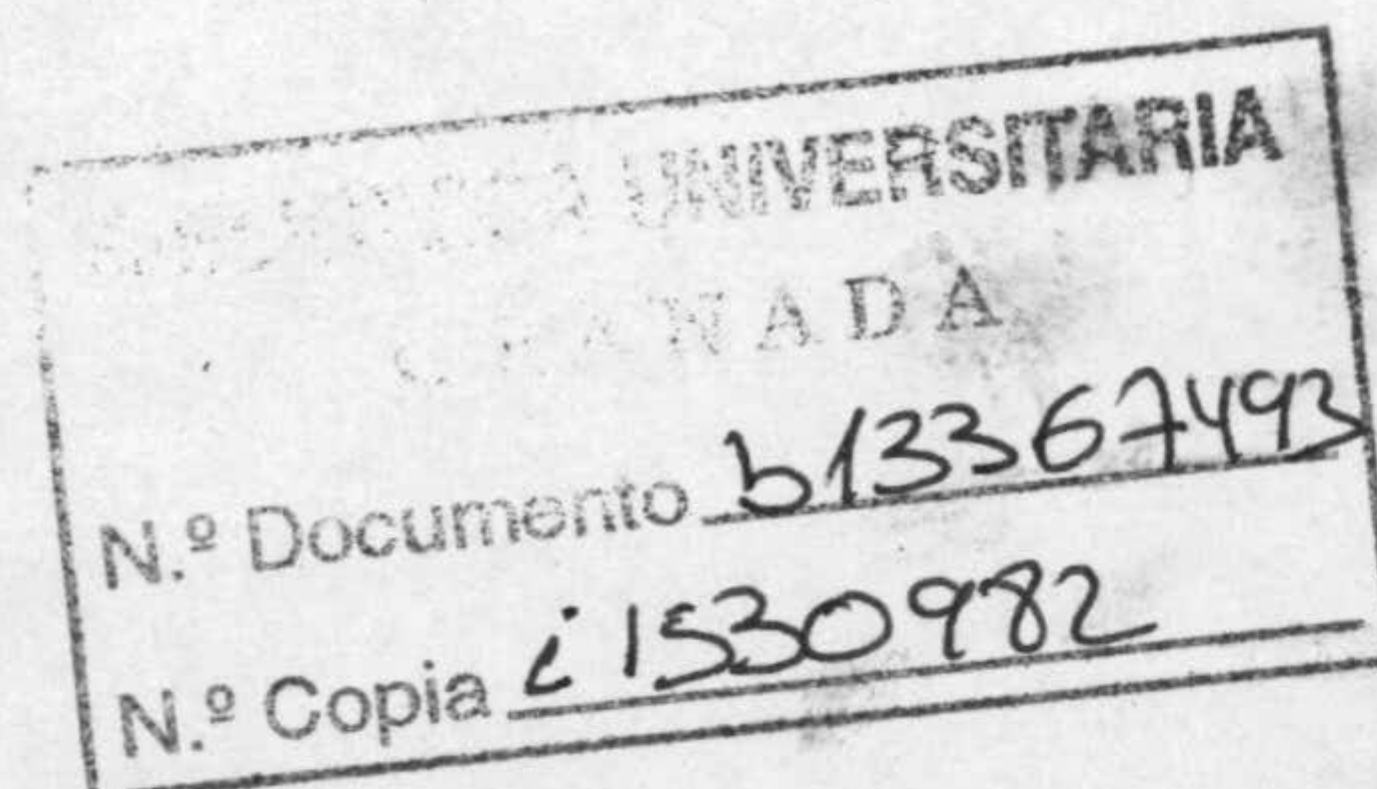
Antonio Valverde García

Tesis Doctoral

R.30.749

*ESTUDIO DEL PROCESO DE RETENCION
DE DIVERSAS AMINAS AROMATICAS
POR UNA SEPIOLITA*

Antonio Valverde Garcia



TESIS DOCTORAL

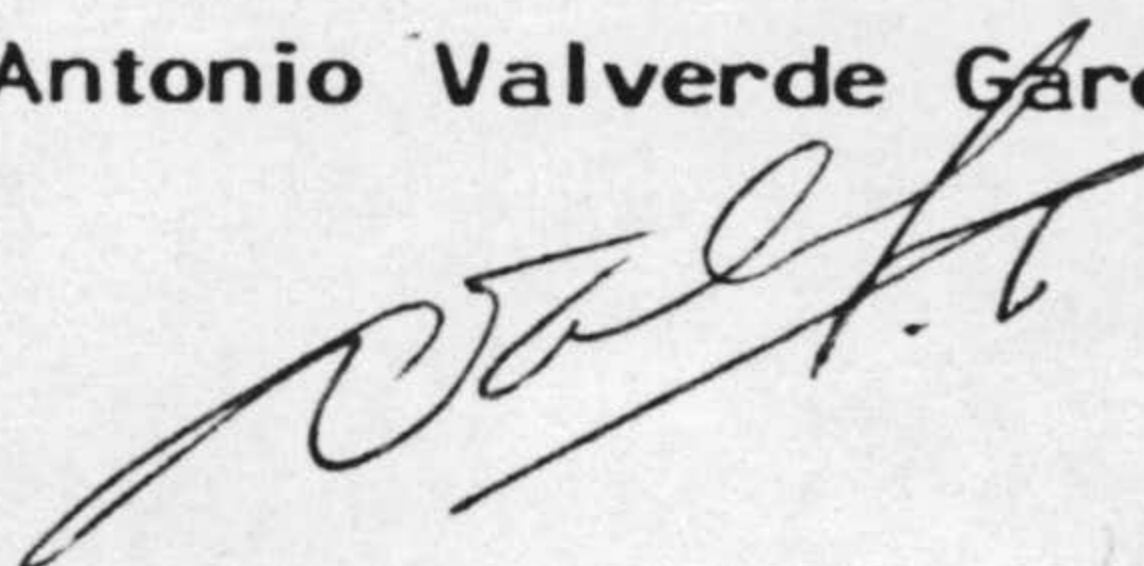
*QUIMICA INORGANICA
Granada, 1.985*



**ESTUDIO DEL PROCESO DE RETENCION DE DIVERSAS AMINAS
AROMATICAS POR UNA SEPIOLITA**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en
Ciencias (Sección de Químicas) por

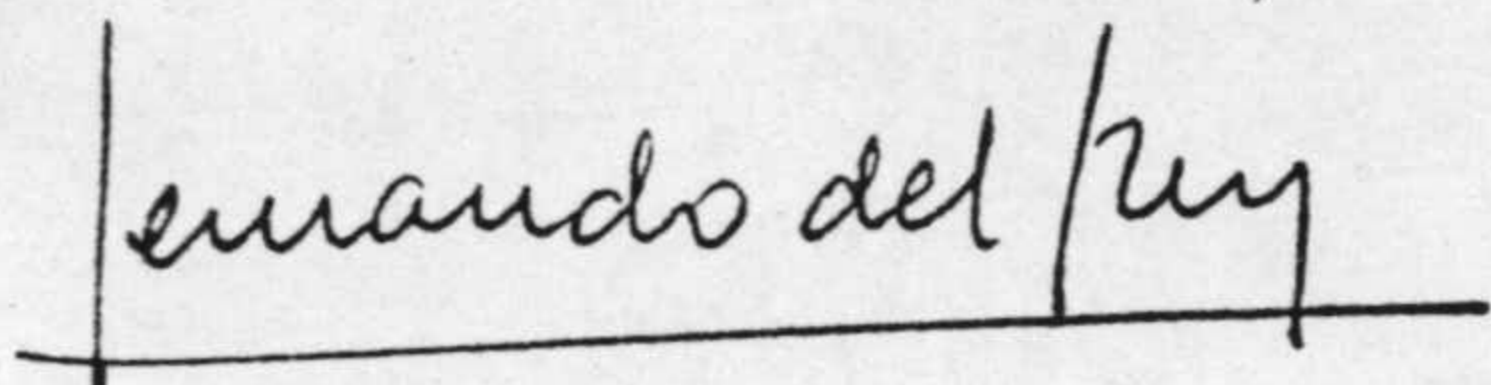
Antonio Valverde García



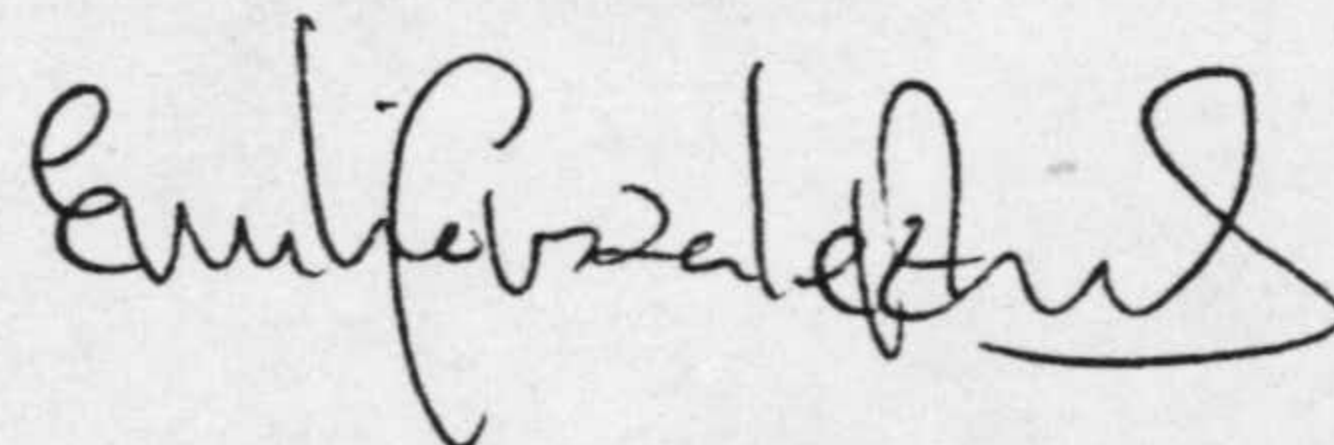
Fdo.: Antonio Valverde García

Visado en Granada a

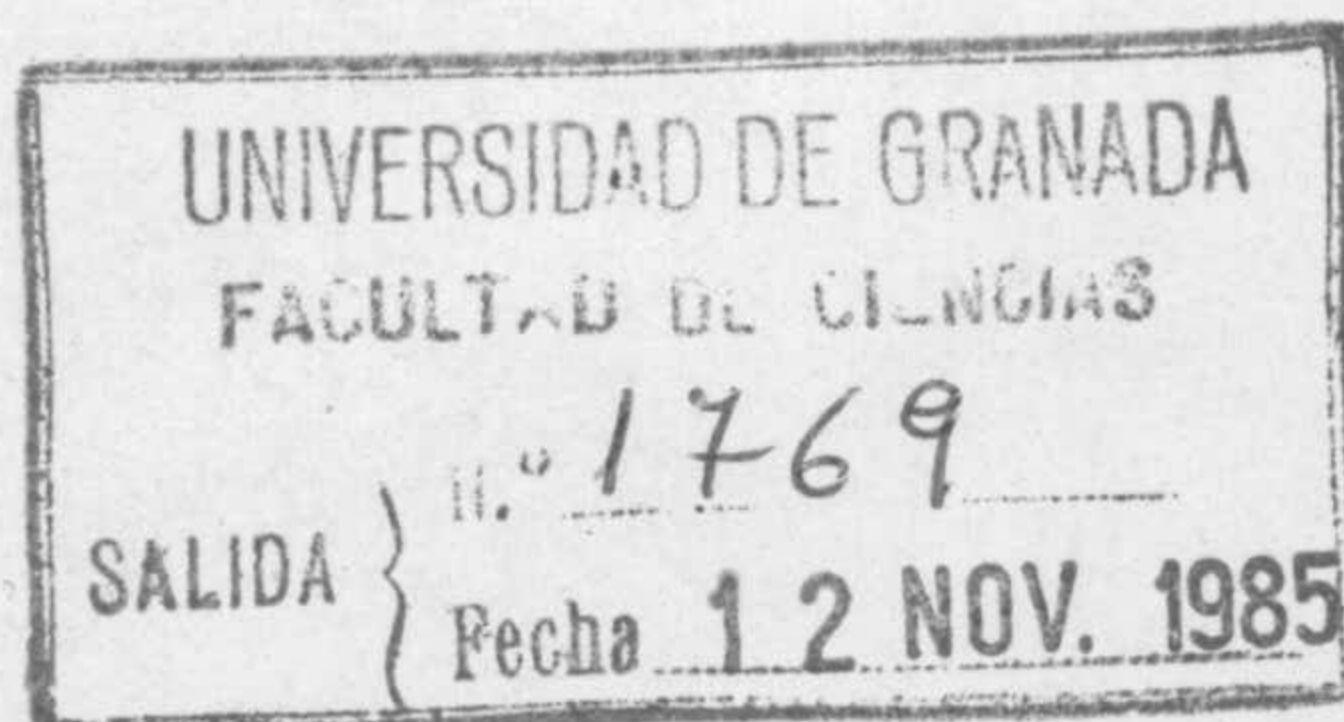
LOS DIRECTORES DE LA TESIS



Prof. Dr. D. Fernando del Rey
Bueno, Profesor Titular del
Departamento de Química
Inorgánica. Facultad de
Ciencias de la Universidad
de Granada.



Prof. Dr. D. Emilio González
Pradas, Profesor Adjunto
Contratado de Química
Inorgánica del Colegio
Universitario de Almería.
Universidad de Granada.



. Esta Tesis Doctoral fue leida en Granada, el dia seis de Julio de mil novecientos ochenta y cinco, ante el Tribunal presidido por el Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y formado por los / Prof. Dres. D. Cristobal Valenzuela Calahorro, D. Antonio García Rodriguez, D. Antonio Navarrete Gujosa y D^a Antonia Ramirez Saenz, obteniendo la cali-
ficación de APTO "CUM LAUDE".

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Fernando del Rey Bueno, así como mi especial gratitud al Prof. Dr. D. Emilio González Pradas, sin cuyos consejos y estímulos no hubiese sido posible la realización de la presente Memoria.

También quiero hacer constar mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Antonio García Rodríguez por los valiosos consejos aportados.

De manera singular quiero agradecer a la Prof^a Dr^a D^a Matilde Villafranca Sánchez las numerosas directrices sugeridas para llevar a cabo la realización de esta tesis.

Asimismo, deseo expresar mi gratitud a todas las personas que integran la Sección de Químicas del Colegio Universitario de Almería, en especial al Prof. Dr. D. Isidro Pérez Alvarez, por su valiosa colaboración.

He de reseñar mi deuda de gratitud con mi antiguo maestro y ahora querido amigo y compañero el Dr. Ing. D. Juan López González, por haberme brindado una inestimable ayuda moral.

Por último, agradezco a M^a del Mar Valverde García y a José M^a Valverde García la ayuda prestada en la elaboración de los borradores, y a la Srta. M^a Dolores Aceituno el interés y la eficacia mostrada en el trabajo mecanográfico relativo a la confección definitiva de esta tesis.

A mis padres

INDICE

INDICE

	Pag.
I.- INTRODUCCION	1
1.1.- <u>Objeto del trabajo</u>	1
1.2.- <u>Sepiolita</u>	5
II.- MATERIALES Y METODOS	9
2.1.- <u>Adsorbente</u>	9
2.1.1.- Tamaño de partícula	10
2.1.2.- Tratamiento térmico	10
2.1.3.- Espectro de absorción de I.R.	10
2.1.4.- Diagrama de rayos X	11
2.2.- <u>Adsorbatos</u>	11
2.2.1.- Purificación	12
2.2.2.- Espectros I.R.	12
2.2.3.- Disolvente	13
2.2.4.- Método analítico	13
2.2.5.- Solubilidad en ciclohexano	14
2.3.- <u>Adsorción en disolución</u>	15
2.3.1.- Determinación del tiempo de equili- brio	16
2.3.2.- Isotermas de retención	18
2.4.- <u>Otro material</u>	20

	Pag.
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	21
3.1.- <u>Estudio del adsorbente</u>	21
3.1.1.- Espectro I.R.	21
3.1.2.- Diagrama de R-X	23
3.2.- <u>Estudio de los adsorbatos</u>	23
3.2.1.- Anilina	25
3.2.1.1.- Purificación e identifi- cación	25
3.2.1.2.- Método analítico	25
3.2.1.3.- Error y reproducibilidad del método analítico ...	30
3.2.2.- p-toluidina	34
3.2.2.1.- Purificación e identifi- cación	34
3.2.2.2.- Método analítico	34
3.2.2.3.- Error y reproducibilidad del método analítico	41
3.2.3.- p-bromoanilina	43
3.2.3.1.- Purificación e identifi- cación	43
3.2.3.2.- Método analítico	43
3.2.3.3.- Error y reproducibilidad del método analítico	47
3.2.4.- p-aminoacetofenona	51
3.2.4.1.- Purificación e identifi- cación	51
3.2.4.2.- Método analítico	51
3.2.4.3.- Error y reproducibilidad del método analítico	53

	Pag.
3.2.5.- o-fenilendiamina	58
3.2.5.1.- Purificación e identificación	58
3.2.5.2.- Método analítico	61
3.2.5.3.- Error y reproducibilidad del método analítico ...	66
3.2.6.- m-fenilendiamina	68
3.2.6.1.- Purificación e identificación	68
3.2.6.2.- Método analítico	68
3.2.6.3.- Error y reproducibilidad del método analítico ...	74
3.2.7.- p-fenilendiamina	76
3.2.7.1.- Purificación e identificación	76
3.2.7.2.- Método analítico	76
3.2.7.3.- Error y reproducibilidad del método analítico	83
3.2.8.- Solubilidad en ciclohexano	83
3.3.- <u>Estudio del proceso de retención</u>	85
3.3.1.- Determinación del tiempo de equilibrio	85
3.3.2.- Coloración de la sepiolita	89
3.3.3.- Isotermas de retención	104
IV.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS	136
4.1.- <u>Estudio del adsorbente</u>	136
4.1.1.- Espectro I.R.	136
4.1.2.- Diagrama de R-X	136

	Pag.
4.2.- <u>Estudio de los adsorbatos</u>	137
4.2.1.- Caracterización e identificación ...	137
4.2.2.- Solubilidad en ciclohexano	137
4.3.- <u>Estudio de los procesos de retención de anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina, por la sepio-lita</u>	142
4.3.1.- Tiempo de equilibrio del proceso ..	142
4.3.2.- Isotermas de retención	144
4.3.3.- Ajuste de las isotermas experimentales a distintos modelos teóricos ...	150
4.3.3.1.- Ajuste a la ecuación de - Langmuir	152
4.3.3.2.- Ajuste a la ecuación de - Freundlich	180
4.3.3.3.- Ajuste a la ecuación de - B.E.T.	187
4.3.3.4.- Ajuste a la ecuación de - López-González	202
4.3.4.- Superficie accesible a los adsorbatos	210
4.3.5.- Constantes aparentes de equilibrio de los procesos de retención	221
4.3.6.- Entalpías y entropías aparentes de retención	222
4.3.7.- Calores isostéricos y entropías diferenciales de retención	231
4.3.8.- Entalpías y entropías integrales de retención	247

	Pag:
4.3.9.- Coloración de las muestras de sepio lita	262
V.- CONCLUSIONES	263
VI.- BIBLIOGRAFIA	267

I.- INTRODUCCION



1.- INTRODUCCION

1.1.- OBJETO DEL TRABAJO

Una de las líneas de investigación que, desde hace años, se viene desarrollando en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada, consiste en el estudio físico-químico de la superficie de sólidos inorgánicos, de entre los que caben destacar diferentes minerales de la arcilla. Ello es debido al interés creciente que se manifiesta en los últimos años por estas sustancias, ya que presentan propiedades que les permiten comportarse como adsorbentes, como catalizadores y como soporte de estos últimos.

Uno de estos minerales, la sepiolita, está adquiriendo gran importancia por sus múltiples aplicaciones como decolorante (1), soporte de catalizadores (2,3,4,5), adsorbente de moléculas polares y no-polares de diferentes tamaños en disolución (6,7), adsorbente de gases y vapores (1,8,9,10,11), relleno de columnas para cromatografía gaseosa (12), etc. Todas las aplicaciones citadas se derivan de la alta actividad físico-química de la superficie de la sepiolita relacionada con su particular estructura, atravesada por canales (13,14,15), que le confieren propiedades de tamiz molecular (1).

Especial interés se ha puesto en nuestro Departamento al estudio de la sepiolita de Toledo, de la que, en anteriores trabajos, se ha determinado su composición química, fórmula mineralógica, capacidad de cambio y superficie específica (16,17), centros ácidos superficiales (18,19) y evolución de la porosidad en función de diversos tratamientos ácidos

y térmicos (20) y se ha utilizado como adsorbente de diferentes aminas alifáticas (16) y de plaguicidas (7).

Por nuestra parte, en este trabajo hemos abordado el estudio del sistema formado por un grupo de aminas aromáticas, relacionadas con la anilina y la sepiolita. Concretamente, en la presente memoria damos cuenta de los procesos de retención, estudiados a 10, 20, 30 y 40°C, de anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica, por una sepiolita activada previamente por calentamiento a 200°C durante 10 horas.

Con nuestro trabajo hemos perseguido varios fines, por una parte, obtener información complementaria, a la que ya poseíamos, del comportamiento físico-químico de la sepiolita, sobre todo en los aspectos referentes a las leyes que rigen el equilibrio del proceso de retención en disolución y a la magnitud de las fuerzas de interacción entre la superficie de la sepiolita y las moléculas de las aminas aromáticas consideradas; y, por otra parte, dadas las propiedades adsorbentes de la sepiolita, poner de manifiesto su potencial utilización como agente descontaminante, al poder se empleada para eliminar residuos industriales causantes de graves problemas ecológicos.

Este último aspecto lo consideramos de gran importancia, ya que, el problema de la protección del medio ambiente contra la contaminación por detritos de distinto género, se encuentra en el centro de atención de toda la humanidad.

Simultáneamente al desarrollo de la industria y el transporte, así como al aumento del surtido de productos

químicos, está creciendo constantemente la contaminación de la biosfera por desechos de producción y otros residuos. Este proceso global se desarrolla en dos direcciones principales: contaminación atmosférica y contaminación de los depósitos de agua.

Las principales fuentes de producción de residuos contaminantes de la atmósfera son las centrales termoeléctricas, los motores de explosión, y las plantas industriales. Pero junto a ello, tiene lugar el envenenamiento sistemático, y muy peligroso para la humanidad, de los depósitos naturales de agua, por vertidos de la industria, la agricultura y las empresas de servicios públicos, siendo las refinerías de petróleo y las plantas industriales petroquímicas y químicas, así como las productoras de celulosa y papel, las que originan una mayor cantidad de aguas residuales que contienen un elevado porcentaje de impurezas tóxicas.

Concretamente en el caso de las industrias químicas relacionadas con la fabricación de colorantes y productos farmacéuticos, los derivados de la anilina y, en general, las aminas aromáticas, constituyen un grupo importante de contaminantes (21)(22). La anilina y muchos de sus derivados, tales como la p-toluidina, se usan, generalmente, para la fabricación de colorantes, que a su vez se utilizan en la preparación de barnices, plásticos, cosméticos, industria de la fotografía (23) además de en otras aplicaciones como la preparación de medicamentos y explosivos (21).

Por otra parte, no siempre la contaminación se produce directamente por las sustancias que, directa o indirectamente, llegan a ser arrastradas hasta un determinado depó-

sito natural, sino que, el daño puede ser producido por los productos de degradación de tales sustancias que, en principio, se habían considerado como inocuas, o bien su toxicidad, aunque conocida, era tolerada en beneficio de la eliminación de un mal mayor. Así, ciertos herbicidas de la familia de las fenilureas, fenilcarbamatos y acetanilidas, tales como el Fenurón, el I.P.C. y la 2-cloro-N-isopropil acetanilida, se hidrolizan por vía microbiológica o se descomponen fotoquímicamente en el suelo para dar un residuo anilínico (24).

Este tipo de residuos pueden causar problemas en los seres humanos tales como cianosis, dolor de cabeza, o confusión mental, mientras que dosis continuadas pueden producir anemia, anorexia, pérdida de peso y lesiones de vejiga (25).

La anilina y la p-toluidina, tienen una acción mortal sobre los peces en concentraciones de 100 mg/l (26), por lo que son fuertes agentes polucionantes que, al mezclarse con las aguas superficiales, pueden causar serios problemas en los recursos piscícolas, no solamente por ser responsables de gran número de muertes de peces y moluscos, sino también porque la contaminación de la carne del pescado o moluscos que habitan en los rios y mares receptores de los desechos industriales que contienen estos productos, hacen que no sean comerciales por no comestibles, dado el consiguiente riesgo de intoxicación que ello acarrearía y las pérdidas económicas que supone (27)(28).

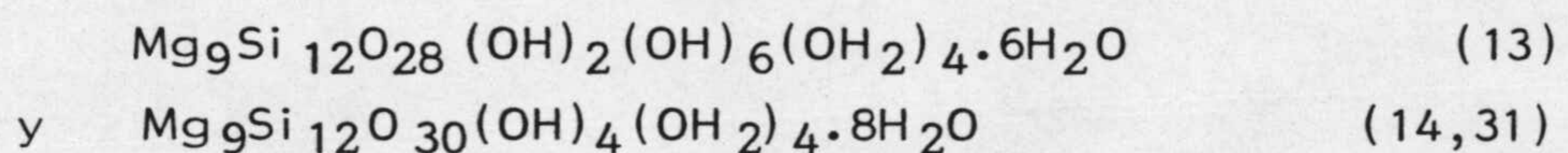
Por todo lo dicho anteriormente, creemos de interés poner de manifiesto la potencial utilización de la sepiolita como agente descontaminante de residuos anilínicos, frente a otras sustancias de superior capacidad de retención, pero de mucho mayor coste de preparación.

1.2.- SEPIOLITA

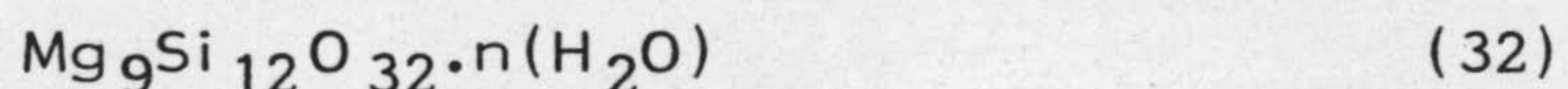
La sepiolita pertenece al grupo de minerales denominados de capas discontinuas y de estructura fibrosa, según la clasificación que hacen desde el punto de vista estructural Caillere y Henin (29).

En este grupo de minerales se engloban dos familias, una la de las sepiolitas y otra la de las palygorskitas, que tienen en común el estar constituidas por capas de oxígeno hexagonal, separadas alternativamente por dos capas de oxígeno octaédrico, que se extienden en una larga cadena, estando el crecimiento limitado a una dimensión. La longitud de esta cadena es la que caracteriza a cada una de las familias. Asimismo, cada cadena está formada por dos capas de tetraedros de silicio unidas a otra central de octaedros de aluminio y magnesio en la palygorskita y casi exclusivamente de este último en la sepiolita (30).

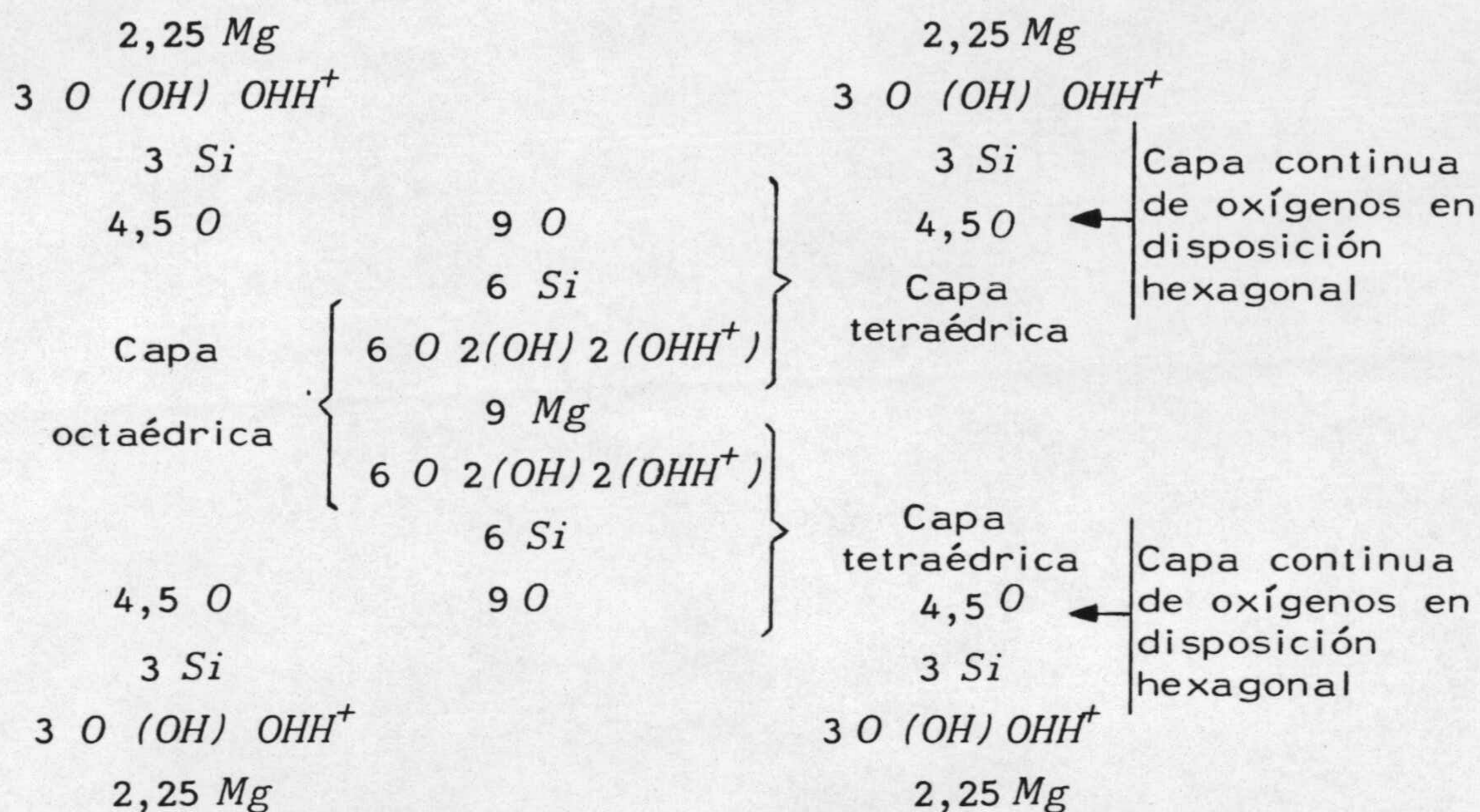
En definitiva, la sepiolita es un silicato magnésico hidratado, para el que se han propuesto dos fórmulas generales:



siendo la diferencia entre ellas la proporción total de agua considerada como libre que contienen; se podría pues considerar a este mineral representado por la fórmula "ideal":



El esquema de la estructura de la sepiolita, precisada después de varias aproximaciones, (14)(33)(13)(34), es el siguiente:



La sepiolita pertenece al grupo de simetría D_{2h}^6 , presentando sus parámetros cristalográficos los siguientes valores (32):

$$\begin{aligned}
 a &= 13,37 \pm 0,04 \text{ \AA} \\
 b &= 26,95 \pm 0,08 \text{ \AA} \\
 c &= 5,27 \pm 0,02 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Se conocen diferentes variedades químicas de sepiolita, en las que diversos metales han reemplazado parcialmente al Mg y al Si. Así, en la xilolita el Fe³⁺ reemplaza parcial-

mente al Mg y a una notable proporción de Si tetraédrico (35); en las sepiolitas níquelíferas y manganésíferas, son el Ni^{2+} y el Mn^{2+} respectivamente los que reemplazan al Mg, (36), y por último, en las sepiolitas alumínicas se da una sustitución de Al^{3+} por Si compensada por sustitución de Al^{3+} por Mg en posición octaédrica (37).

Desde el punto de vista estructural, existen dos variedades de sepiolita, que son las sepiolitas fibrosas y las compactas, denominándose a las primeras α -sepiolitas o parasepiolitas y a las segundas β -sepiolitas (38). A este último grupo también se le denomina comúnmente como "espuma de mar" y antiguamente se le conocía con el nombre de "magnesita".

Al microscopio electrónico se constata que la alfa-sepiolita está estructura en haces de fibras, mientras que la beta-sepiolita está formada por agregados de aspecto amorfo, presentando el aspecto de pequeños granos aplastados sin contornos geométricos.

En las sepiolitas se puede hacer otra distinción atendiendo al tipo de yacimiento donde se encuentran, ya que existen yacimientos de masas sedimentarias y yacimientos de masa de alteración. Las de origen sedimentario parecen encontrarse generalmente en suelos desérticos (39)(40)(41)(42) y en formaciones geológicas. Tal es el caso de las encontradas en Montmartre y Champigny, así como en yacimientos de Argelia.

Los yacimientos de alteración se encuentran generalmente asociados con serpentinas y los principales se localizan en Blain (Loira-Atlántica) (43), La Roche L'abeille (Viena) (43) y Kynance Cove (Inglaterra) (44).

La característica fundamental de la sepiolita como adsorbente, es la existencia en su estructura de canales inter-cristalinos de dimensiones aproximadas de $3,8 \times 10,6 \text{ \AA}$ (45)(46)(47)(13), pudiendo penetrar en ellos agua y otras moléculas, de ahí que se caracterice como "canicular" a la forma de la superficie de la sepiolita.

Por tanto la existencia de los citados "canales intracristalinos" es un factor determinante de las propiedades adsorbentes de la sepiolita; de ahí que se haya prestado mucha atención al efecto de la temperatura y en general al tratamiento previo del adsorbente, sobre la estructura de los canales (47)(48) y sobre su porosidad (17). Otros autores han determinado la variación de la superficie específica de la sepiolita según el tratamiento previo recibido (9)(49)(50)(51)(10), así como la influencia de un tratamiento ácido sobre su estructura y porosidad (19)(20)(52).

Todos estos estudios y otros muchos han justificado el empleo de la sepiolita como adsorbente. La información obtenida está complementada con los estudios particulares que se realizan sobre la retención por la sepiolita de compuestos determinados, ya sea con fines de conocer datos físico-químicos de los procesos que tienen lugar, ya sea con fines de utilidad técnica o ecológica. Es precisamente dentro de este último grupo de estudios donde hay que encuadrar el trabajo realizado por nosotros, y del cual se va a dar cuenta en la presente memoria.

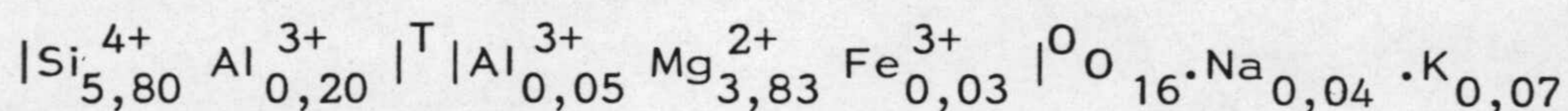
II.- MATERIALES Y METODOS

II.- MATERIALES Y METODOS

Para la realización de las diferentes experiencias requeridas para llevar a cabo el trabajo del que se da cuenta en la presente memoria, se han utilizado los materiales y métodos experimentales que a continuación se describen.

2.1.- ADSORBENTE

Como adsorbente se ha utilizado una sepiolita natural procedente de Toledo (España) suministrada por Tolsa S.A. Esta sepiolita ha sido caracterizada con anterioridad por López-González y colaboradores (52), mostrando que su capacidad de cambio es de 8 meq/100 g, y su fórmula mineralógica, deducida del análisis químico de la citada sepiolita natural, desecada a 1000°C y libre de carbonatos, es la siguiente:



De esta fórmula mineralógica, dichos autores han deducido que el 3,34% de los Si^{4+} tetraédricos han sido sustituidos por Al^{3+} . En la capa octaédrica, aproximadamente el 2% de las posiciones se hallan vacías, observándose una pequeña sustitución de Mg^{2+} por Fe^{3+} y Al^{3+} . Indican, asimismo, la existencia de una pequeña cantidad de Mn^{2+} (0,03% de MnO) en las posiciones octaédricas y una pequeña cantidad de Ti^{4+} (0,12% de TiO_2), datos que no han sido reflejados en la fórmula mineralógica.

De esta sepiolita se han medido, en diferentes condiciones de activación, su superficie específica, porosidad y centros ácidos superficiales (17)(52)(19)(20)(6)(53). De ahí

que en nuestro trabajo no volvamos a comprobar dichos resultados. No obstante, a la hora de discutir los resultados obtenidos en las experiencias realizadas en nuestro trabajo, se utilizarán los datos que aparecen en bibliografía.

2.1.1.- TAMAÑO DE PARTICULA

El tamaño de partícula de la sepiolita utilizada en este trabajo, fue el que estaba comprendido entre 2,38 y 4,76 mm; es decir, se utilizó la fracción de sepiolita recogida entre los tamices nº 8 y nº 4 de la serie A.S.T.M., habiendo sido ésta previamente molturada.

2.1.2.- TRATAMIENTO TERMICO

Una vez molturada y tamizada, la sepiolita recibió un tratamiento térmico consistente en una activación a 200°C durante 10 horas. Para ello se utilizó una estufa de desecación "Electrolux" que permite obtener y mantener temperaturas comprendidas entre 50 y 250°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

2.1.3.- ESPECTRO DE ABSORCION I.R.

El espectro de absorción I.R. de la sepiolita una vez activada, se obtuvo en forma de pastilla con BrK. Dicho espectro se realizó en un equipo Perkin-Elmer modelo 297, explorando la zona comprendida entre 4000 cm^{-1} y 600 cm^{-1} .

2.1.4.- DIAGRAMA DE RAYOS X

El difractograma de rayos X de la sepiolita natural activada a 200°C durante 10 horas, se ha realizado en un equipo "Philips" PW 17-10, usando radiación monocromática K_1 ($\lambda = 1,54051$) de Cu. *

2.2.- ADSORBATOS

Para la realización de las experiencias de retención sobre la sepiolita, se ha partido de las siguientes aminas aromáticas, todas ellas suministradas por la casa Merck:

- Anilina, de pureza mínima igual al 99%.
- p-toluidina, de pureza mínima igual al 99%;
intervalo de fusión = 43-46°C.
- p-bromoanilina, de pureza mínima igual al 99%;
intervalo de fusión = 62-64°C.
- p-aminoacetofenona, de pureza mínima igual al 99%;
intervalo de fusión = 103-106°C.
- o-fenilendiamina, de pureza mínima igual al 99%;
intervalo de fusión = 98-101°C.
- m-fenilendiamina, de pureza mínima igual al 98%;
intervalo de fusión = 60-63°C.
- p-fenilendiamina, de pureza mínima igual al 99%;
intervalo de fusión = 138-141°C.

* Agradecemos al Prof. Daniel Martín Ramos, del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, la realización del indicado difractograma.

2.2.1.- PURIFICACION

Los productos comerciales de partida se purificaron siguiendo los procesos que a continuación se describen:

Anilina: Destilación a vacío inmediatamente antes de preparar las distintas disoluciones ciclohexánicas a utilizar.

p-Toluidina: Dos destilaciones sucesivas a vacío.

p-Bromoanilina: Recristalización en eter dietílico anhidro.

p-Aminoacetofenona: Recristalización en alcohol etílico anhidro.

o-Fenilendiamina: Recristalización en cloroformo.

m-Fenilendiamina: Recristalización en benceno.

p-Fenilendiamina: Recristalización en benceno.

Para los productos que fueron purificados mediante recristalización, el proceso fue repetido hasta obtener el respectivo producto con el grado de pureza deseado. Así, para la o-fenilendiamina solo se tuvo que repetir el proceso dos veces, mientras que para el resto, fueron precisas tres recristalizaciones.

2.2.2.- ESPECTROS I.R.

Los espectros de absorción en la zona del IR de los adsorbatos previamente purificados, se han obtenido en

un equipo Perkin-Elmer modelo 297. En el caso de los adsorbatos sólidos, es decir, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina, las muestras se prepararon en forma de pastillas utilizando BrK como medio dispersante. En el caso de la anilina, el espectro se obtuvo a partir de la correspondiente película líquida sobre pastillas de BrK.

En todos los casos, el intervalo explorado fue el comprendido entre 4000 cm^{-1} y 600 cm^{-1} .

2.2.3.- DISOLVENTE

Las disoluciones de las distintas aminas aromáticas empleadas en las experiencias de retención, se prepararon utilizando como disolvente ciclohexano de pureza espectrofotométrica, suministrado por la casa Carlo-Erba, división analítica, Milán.

2.2.4.- METODO ANALITICO

Para la determinación de las concentraciones de los distintos adsorbatos en las respectivas disoluciones ciclohexánicas, se han utilizado métodos analíticos espectrofotométricos en la zona del ultravioleta (54), empleando un espectrofotómetro "Beckman" Acta III y usando células espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm de espesor óptico.

El desarrollo de los distintos métodos analíticos, consistió, en primer lugar, en la obtención de la curva espectral

de cada uno de los adsorbatos en disolución ciclohexánica. A continuación se eligió para cada adsorbato, a la vista del respectivo espectro U.V., una longitud de onda de trabajo, coincidente con un máximo de absorbancia situado en la zona de mínimo error instrumental. A la longitud de onda seleccionada se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, y se determinó, asimismo, los correspondientes intervalos de óptima aplicabilidad siguiendo el método propuesto por Ringbom (55). Además de ello, para cada uno de los métodos analíticos, se determinó el error y se comprobó su reproducibilidad.

2.2.5.- SOLUBILIDAD EN CICLOHEXANO

El cálculo de las solubilidades de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, en ciclohexano, a las temperaturas de 10, 20, 30 y 40°C, se realizó repitiendo para cada soluto el método que a continuación se describe:

Se preparó la disolución ciclohexánica saturada del soluto objeto de la experiencia a la temperatura de 40°C, disolución que estaba en equilibrio con la fase correspondiente del producto puro, manteniéndose el sistema en un baño termostático a dicha temperatura. A intervalos de 48 horas se extraía una muestra de disolución que se analizaba de acuerdo con los métodos analíticos descritos en el apartado anterior. Una vez alcanzada una concentración constante durante 7 días, se supuso que se había establecido el equilibrio del proceso de disolución a dicha temperatura. A continuación, la temperatura del baño termostático se fijó a 30°C, repitiéndose la misma operación que la realizada a 40°C; lo mismo se hizo para las temperaturas de 20 y 10°C.

En el caso de la anilina, la operación anteriormente descrita no se pudo llevar a cabo para la temperatura de 40°C, ya que a dicha temperatura la anilina es miscible en todas las proporciones con el ciclohexano; aunque si se pudo hacer para el resto de las temperaturas puesto que a éstas se separan dos fases líquidas, perfectamente delimitadas, una la disolución saturada y otra la anilina pura.

Al igual que para la anilina, tampoco se pudo realizar el proceso descrito para medir la solubilidad de la p-toluidina a la temperatura de 40°C, ya que aunque este producto es sólido a dicha temperatura (p.f. = 45°C), funde al estar en contacto con la disolución saturada a la temperatura de 40°C, siendo el producto líquido totalmente miscible con el ciclohexano.

2.3.- ADSORCION EN DISOLUCION

Los procesos de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica, por la sepiolita natural activada a 200°C durante 10 horas, se estudiaron solamente bajo el aspecto de equilibrio, si bien, previamente a la realización de las experiencias de retención se determinaron los tiempos de equilibrio de retención de cada una de las aminas estudiadas en la sepiolita.

Las temperaturas de trabajo fueron 10, 20, 30 y 40°C \pm 0,10C en todos los casos, utilizando para ello un baño termostático "Gallenkamp" modelo IH-370 provisto de agitación; al citado baño se le acopló un criostato "Haake" modelo KT-33

para obtener las temperaturas de 10°C y las de 20°C en las épocas del año en que la temperatura ambiental era superior a ésta. Se utilizó alcohol etílico como líquido refrigerante.

2.3.1.- DETERMINACION DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO

Con objeto de establecer el tiempo de duración de las experiencias de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina, por la sepiolita, se repitió para cada adsorbato el proceso que a continuación se describe:

Una cantidad pesada de sepiolita, activada a 200°C durante 10 horas, y previamente embebida en ciclohexano puro, por inmersión en el mismo durante 72 horas, fue llevada a un matraz Erlenmeyer de 250 ml (de 500 ml en el caso de la p-fenilendiamina) opaco y provisto de cierre con tapón esmerilado, adicionándole a continuación un volumen determinado de disolución ciclohexánica, del adsorbato objeto de estudio, de concentración conocida. El sistema fue perfectamente cerrado y mantenido a temperatura constante de 30°C y en continua agitación, extrayéndose muestras de disolución a intervalos de tiempo prefijados, que fueron analizadas en la forma ya descrita en el apartado 2.2.4, con el fin de determinar la variación, en función del tiempo, de la concentración del adsorbato en la disolución sobrenadante. Los volúmenes extraídos se devolvían inmediatamente después de la medida a las células de retención.

Para todos los adsorbatos, la experiencia de determinación del tiempo de equilibrio del proceso de retención,

se hizo con dos masas diferentes de sepiolita, excepto para la p-fenilendiamina que solo se hizo con una.

De acuerdo con las experiencias previas realizadas, tanto las cantidades de sepiolita utilizada, como el volumen y concentración de la disolución de adsorbato puesta en contacto con aquéllas, dependieron del adsorbato objeto de la experiencia; en la siguiente tabla se indican los datos de masa de sepiolita, volumen de disolución y concentración inicial de ésta, utilizados para la determinación del tiempo de equilibrio de retención de cada adsorbato por la sepiolita:

Adsorbato	masa de sepiolita	volumen de disolución	concentración inicial
Anilina	1,00 y 0,50 g	100 ml	$1,11 \cdot 10^{-4}$ M
p-Toluidina	1,00 y 0,50 g	100 ml	$4,75 \cdot 10^{-4}$ M
p-Bromoanilina	1,00 y 0,50 g	100 ml	$5,10 \cdot 10^{-4}$ M
p-Aminoacetofenona	0,25 y 0,05 g	200 ml	$4,09 \cdot 10^{-4}$ M
o-Fenilendiamina	0,50 y 0,30 g	100 ml	$1,08 \cdot 10^{-3}$ M
m-Fenilendiamina	0,50 y 0,10 g	100 ml	$1,67 \cdot 10^{-3}$ M
p-Fenilendiamina	0,09 g	400 ml	$2,58 \cdot 10^{-4}$ M

2.3.2.- ISOTERMAS DE RETENCION

Con el fin de obtener las isotermas de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica, por la sepiolita natural, se operó con cada adsorbato de la forma que a continuación se describe:

Diferentes cantidades de sepiolita natural, activada a 200°C durante 10 horas y previamente embebidas en ciclohexano puro, por inmersión en el mismo durante 72 horas, se colocaron en diferentes matraces erlenmeyer de 250 ml, opacos y provistos de cierre con tapón esmerilado, que contenían igual volumen de disolución ciclohexánica del adsorbato objeto de estudio, de concentración conocida.

El sistema disolución-adsorbente se mantuvo a temperatura y agitación constantes, durante un tiempo siempre superior al necesario para que se alcanzase el equilibrio de adsorción-desorción. Transcurrido dicho tiempo, se separaron las fases adsorbente y disolución, analizándose esta última siguiendo, para cada adsorbato, el método analítico correspondiente descrito en el apartado 2.2.4.

De esta forma se pudieron determinar las concentraciones, C , de las disoluciones de cada adsorbato en equilibrio con el adsorbente, así como calcular la cantidad, X , de adsorbato retenida por gramo de adsorbente. La representación de $X = f(C/C_0)$, a cada una de las temperaturas y para cada uno de los seis adsorbatos objeto de estudio, conduce a la obtención de las isotermas de retención, objeto fundamental de este trabajo.

El tiempo de duración de las experiencias de retención fue de 5 días (120 h) cuando los adsorbatos objeto de estudio eran la anilina, p-toluidina o p-bromoanilina, y de 15 días (360 h) cuando los adsorbatos eran la p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina o m-fenilendiamina.

En la siguiente tabla aparecen, para cada adsorbato, los datos de las magnitudes que caracterizan la obtención de las isothermas de retención, es decir, intervalo de masas de sepiolita utilizado, volumen y concentración inicial (aproximada) de disolución de adsorbato puesta en contacto con las diferentes cantidades de sepiolita:

Adsorbato	Intervalo de masa de sepiolita	Volumen de disolución	Concentración inicial media
Anilina	3,038-0,025 g	100 ml	$1,0 \cdot 10^{-4}$ M
p-Toluidina	4,042-0,031 g	100 ml	$4,9 \cdot 10^{-4}$ M
p-Bromoanilina	5,115-0,049 g	100 ml	$5,1 \cdot 10^{-4}$ M
p-Aminoacetofenona	0,508-0,016 g	200 ml	$3,8 \cdot 10^{-4}$ M
o-Fenilendiamina	2,093-0,027 g	100 ml	$1,4 \cdot 10^{-4}$ M
m-Fenilendiamina	0,903-0,011 g	100 ml	$1,7 \cdot 10^{-4}$ M

2.4.- OTRO MATERIAL

Además de los productos y el material especificados en los apartados anteriores, para la realización del trabajo del que se da cuenta en la presente memoria, se han utilizado los productos y material necesarios para llevar a cabo las diferentes técnicas descritas, de los que se disponen en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica del Colegio Universitario de Almería de la Universidad de Granada.

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Mediante la utilización de los materiales y la aplicación de los métodos que se han descrito en el capítulo anterior, se han obtenido los resultados experimentales que se exponen en éste.

Para la mejor exposición de dichos resultados, éstos se han agrupado en tres apartados generales, correspondientes al estudio del adsorbente, estudio de los adsorbatos y estudio de los procesos de retención.

3.1.- ESTUDIO DEL ADSORBENTE

Como ya se ha indicado, el material adsorbente empleado en nuestras experiencias -una sepiolita natural de Toledo- es suficientemente conocido, ya que ha sido estudiado por un gran número de investigadores. Por ello, en nuestro trabajo solo hemos realizado los estudios que nos condujesen a comprobar que dicho material era sepiolita, obteniendo únicamente el espectro de absorción IR y el diagrama de rayos X.

3.1.1.- ESPECTRO I.R.

El espectro en la zona Infra-Roja de la sepiolita natural activada a 200°C durante 10 horas, aparece indicado en la Figura 3.1.

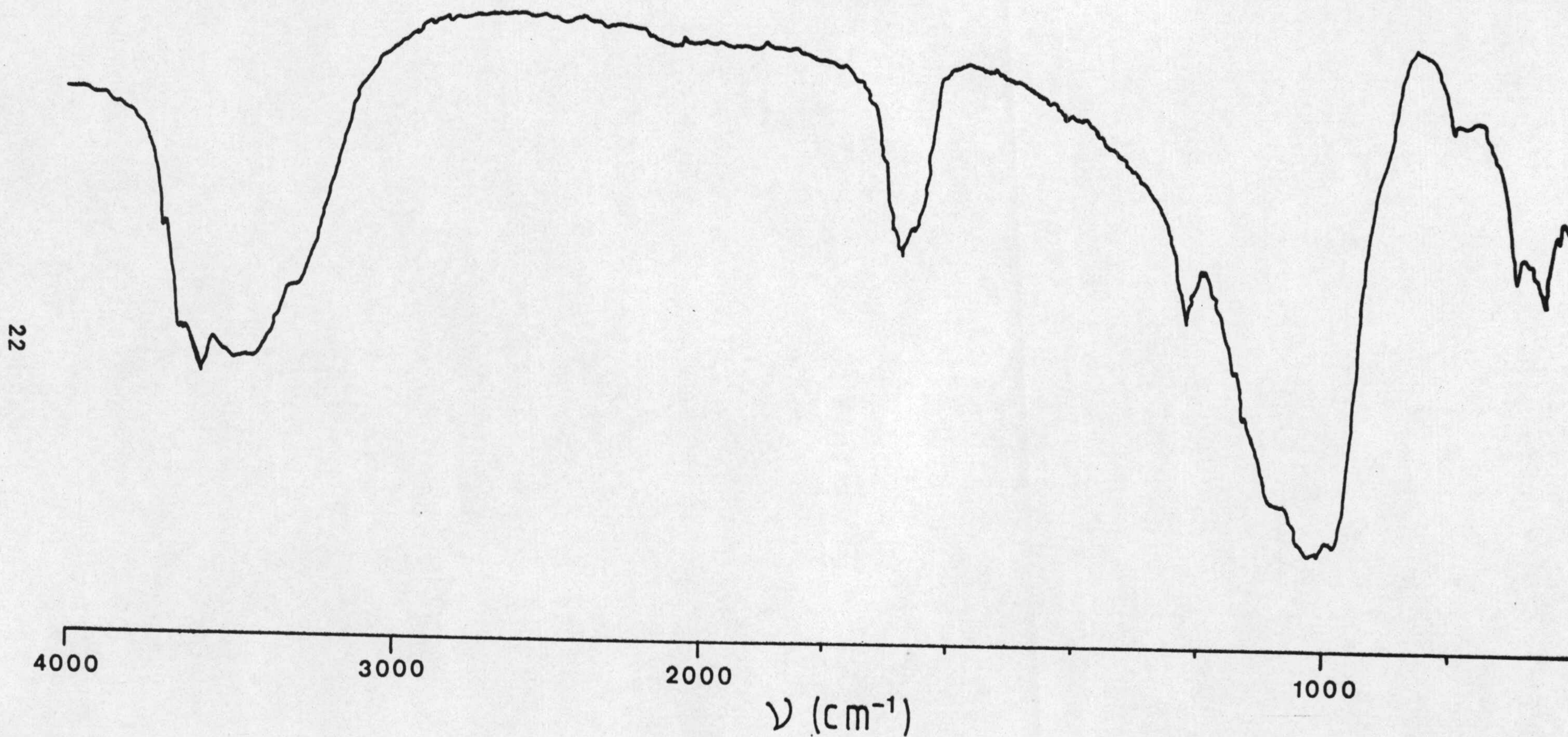


FIGURA 3.1.- Espectro de absorción I.R. de la sepiolita.

3.1.2.- DIAGRAMA DE RAYOS X

A partir del difractograma de rayos X de la sepiolita utilizada en nuestras experiencias de retención, que aparece en la Figura 3.2, se ha calculado, de la forma habitual, el correspondiente espaciado basal, que resultó ser de 11,62 Å.

Hay que hacer notar que el difractograma obtenido corresponde a valores de 2θ comprendidos entre 3° y 21° sexagesimales aproximadamente.

3.2.- ESTUDIO DE LOS ADSORBATOS

Las aminas aromáticas utilizadas como adsorbatos en el estudio de la retención en disolución por sepiolita fueron, como ya se ha indicado, las siguientes: anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina.

Para la presentación de los resultados obtenidos de cada uno de los adsorbatos, referentes a purificación, identificación y método analítico, este apartado se ha subdividido en siete epígrafes, uno para cada amina. Asimismo, en este apartado se incluye un octavo epígrafe en el que se dan los resultados del estudio de la solubilidad de los adsorbatos en ciclohexano.

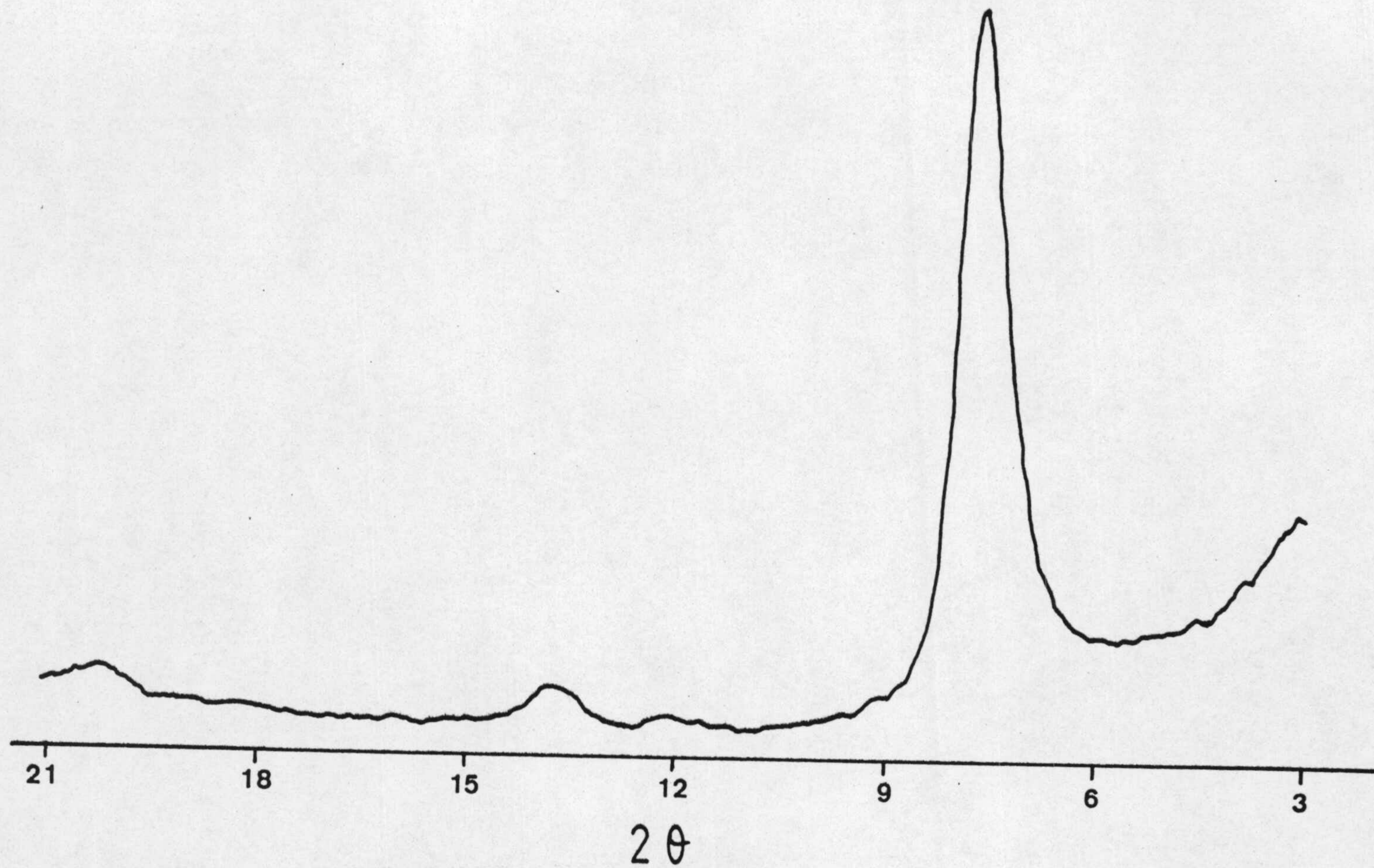
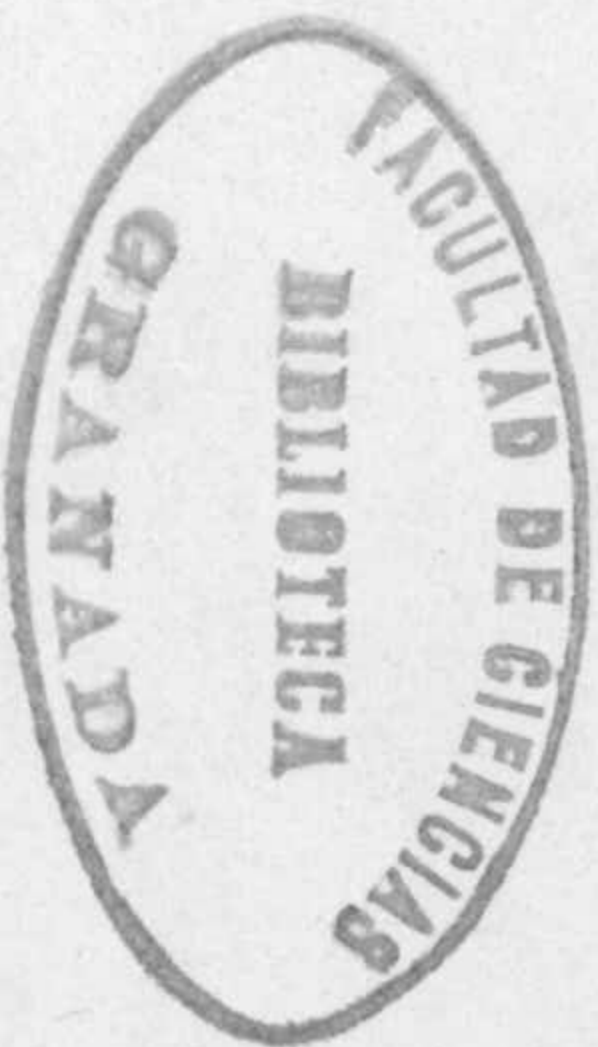


FIGURA 3.2.- Difractograma de Rayos X de la sepiolita.



3.2.1.- ANILINA

3.2.1.1.- Purificación e identificación

La anilina utilizada fue purificada, tal como se ha indicado, mediante destilación a vacío inmediatamente antes de preparar las disoluciones ciclohexánicas. De esta forma se obtuvo un líquido incoloro que destilaba a 70°C bajo una presión de 10 mm de Hg, dato que coincide con los de presión de vapor que aparecen en bibliografía para la anilina pura (56).

Con fines de identificación se obtuvo el espectro en la zona I.R., que aparece representado en la Figura 3.3.

3.2.1.2.- Método analítico

Como se ha mencionado, el primer paso que hay que dar para establecer el método analítico espectrofotométrico, es la obtención de la curva espectral en la zona U.V. En la Figura 3.4 aparece el espectro UV de la anilina en disolución ciclohexánica de concentración $6 \cdot 10^{-5}$ M. La longitud de onda seleccionada para efectuar las medidas analíticas fue la de $\lambda = 235$ nm, a la cual se estudió el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para las disoluciones ciclohexánicas de anilina. Los resultados obtenidos en dicho estudio aparecen indicados en la Tabla 3.1, en la que además de aparecer los valores de las concentraciones de las disoluciones, C, y de las absorbancias correspondientes, A, aparecen los valores de $(100 - \%T)$.

La representación de los valores de A frente a los de C, aparece en la Figura 3.5, en la que puede observarse

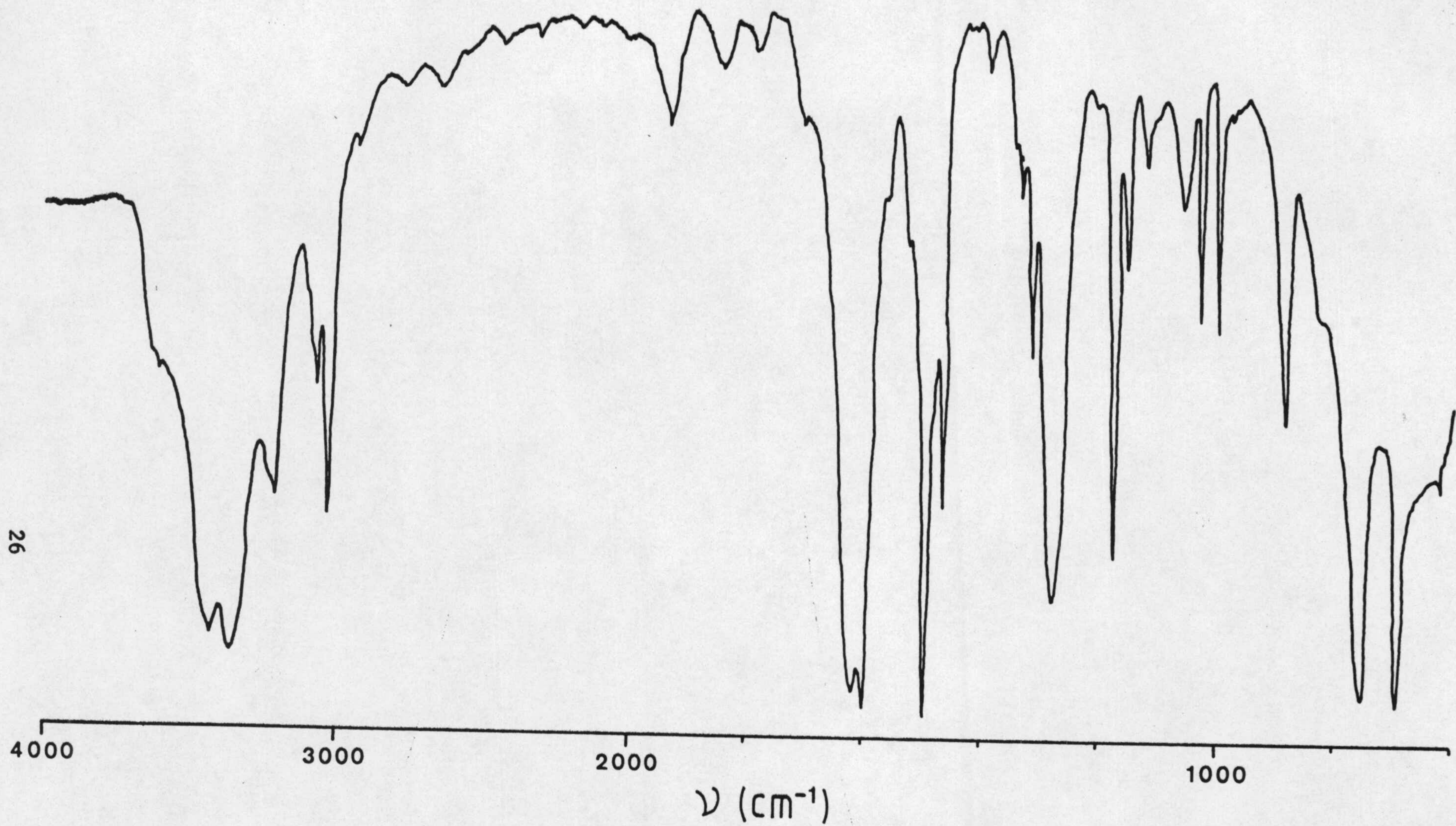


FIGURA 3.3.- Espectro de absorción I.R. de la anilina.

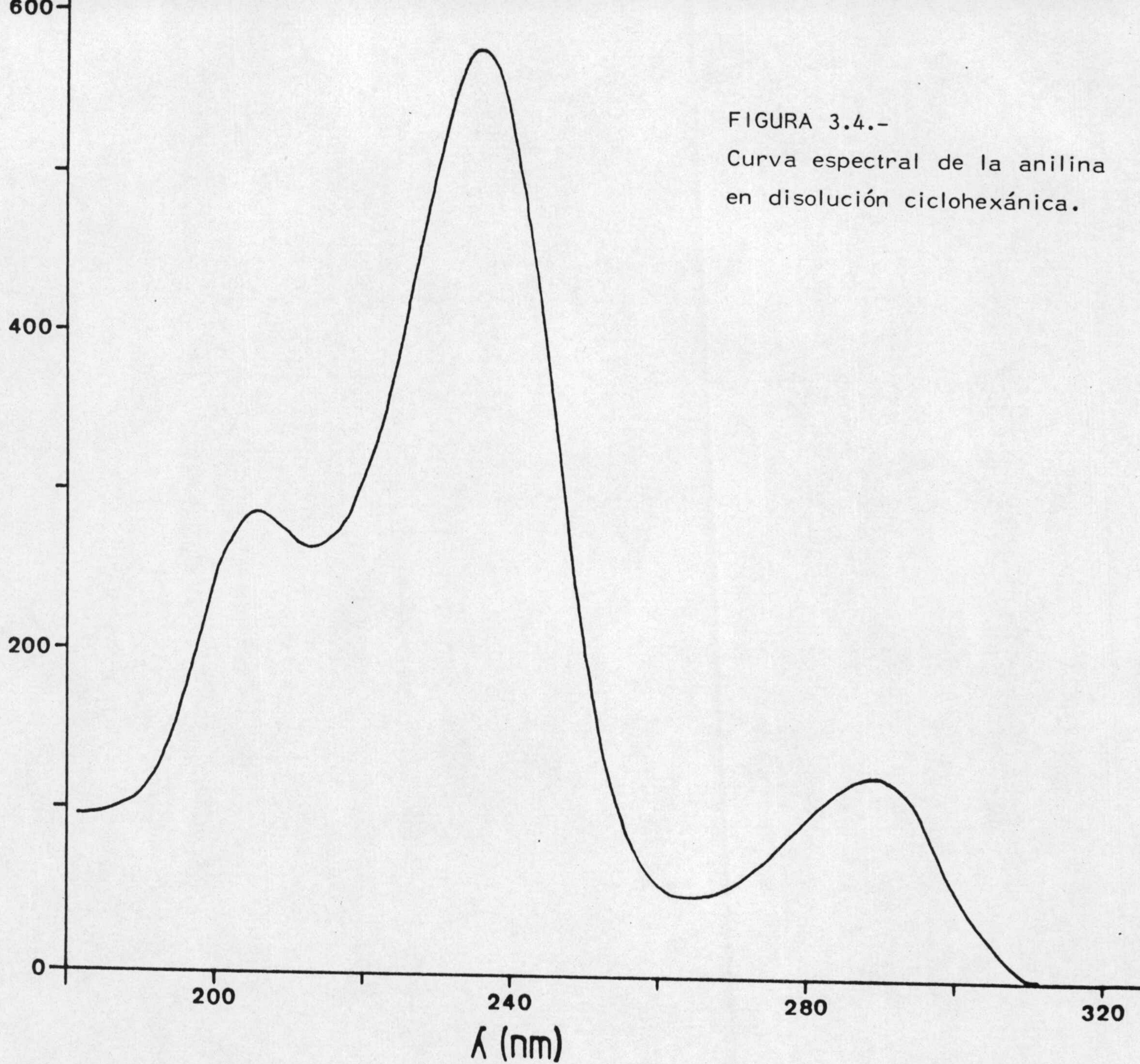
$A \cdot 10^3$ 

FIGURA 3.4.-
Curva espectral de la anilina
en disolución ciclohexánica.

TABLA 3.1

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A
LAS DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE ANILINA

$C \cdot 10^5$ (mol.l ⁻¹)	$A \cdot 10^3$	100-%T
0,6	59	12,7
0,8	80	16,8
1,0	105	21,5
1,4	147	28,7
2,0	196	36,3
3,0	296	49,4
4,0	385	58,8
5,0	486	67,3
6,0	576	73,5
7,0	670	78,6
8,0	761	82,7
9,0	857	86,1
10,0	953	89,0
12,0	1142	92,9

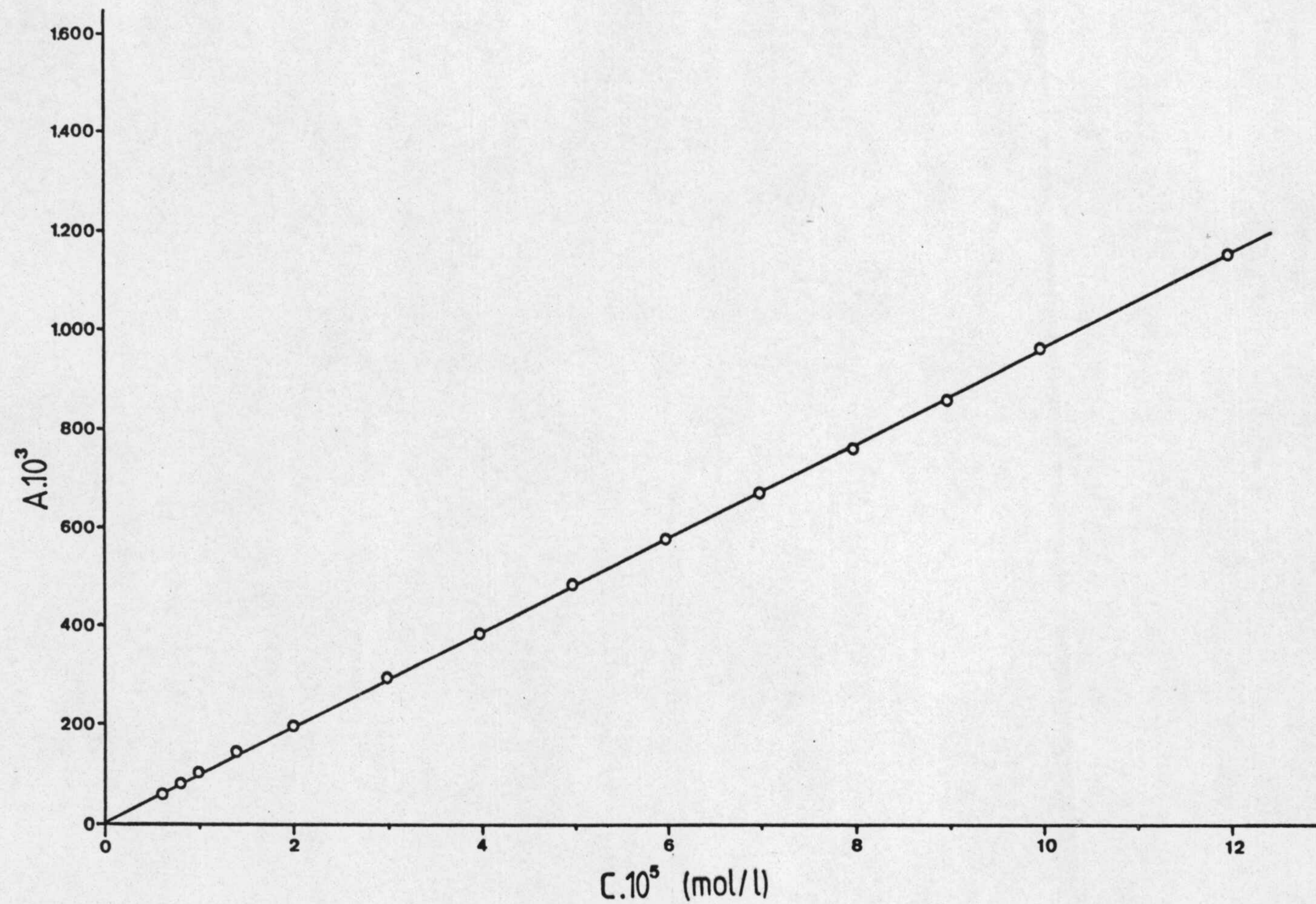


FIGURA 3.5.- Aplicación de la ley de Beer a las disoluciones ciclohexánicas de anilina, para $\lambda = 235$ nm.

que la ley de Lambert-Beer se cumple para todo el intervalo de C estudiado, aproximadamente de 0 a $1,2 \cdot 10^{-4}$ M. Del ajuste de los puntos a una recta por el método de los mínimos cuadrados, se obtuvo el coeficiente de extinción molar de la anilina en disolución ciclohexánica para $\lambda = 235$ nm, que resultó ser

$$K = 9.443 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

valor comparable al que se da en bibliografía para la misma longitud de onda, aunque con otro disolvente (57). El coeficiente de correlación lineal de la recta de regresión tomó el valor de $r = 0,99995$.

Con el fin de establecer el intervalo óptimo de concentraciones en el que el método analítico ensayado presenta mínimo error, se ha aplicado el criterio de Ringbom (55) a los datos de la Tabla 3.1, lo que conduce a la obtención de la Figura 3.6, en la que puede observarse que el buscado intervalo es el comprendido entre concentraciones de $3 \cdot 10^{-5}$ M y $7 \cdot 10^{-5}$ M, aproximadamente.

3.2.1.3.- Error y reproducibilidad del método analítico

Una vez establecido el método analítico, nos interesó determinar el error y la reproducibilidad del mismo (58); para ello se prepararon 16 disoluciones de anilina en ciclohexano de concentración $7,0 \cdot 10^{-5}$ M, y se obtuvieron las respectivas absorbancias, encontrándose los resultados de concentración que se indican en la Tabla 3.2.

A partir de los datos que aparecen en esta última tabla, se han determinado los siguientes parámetros estadísticos:

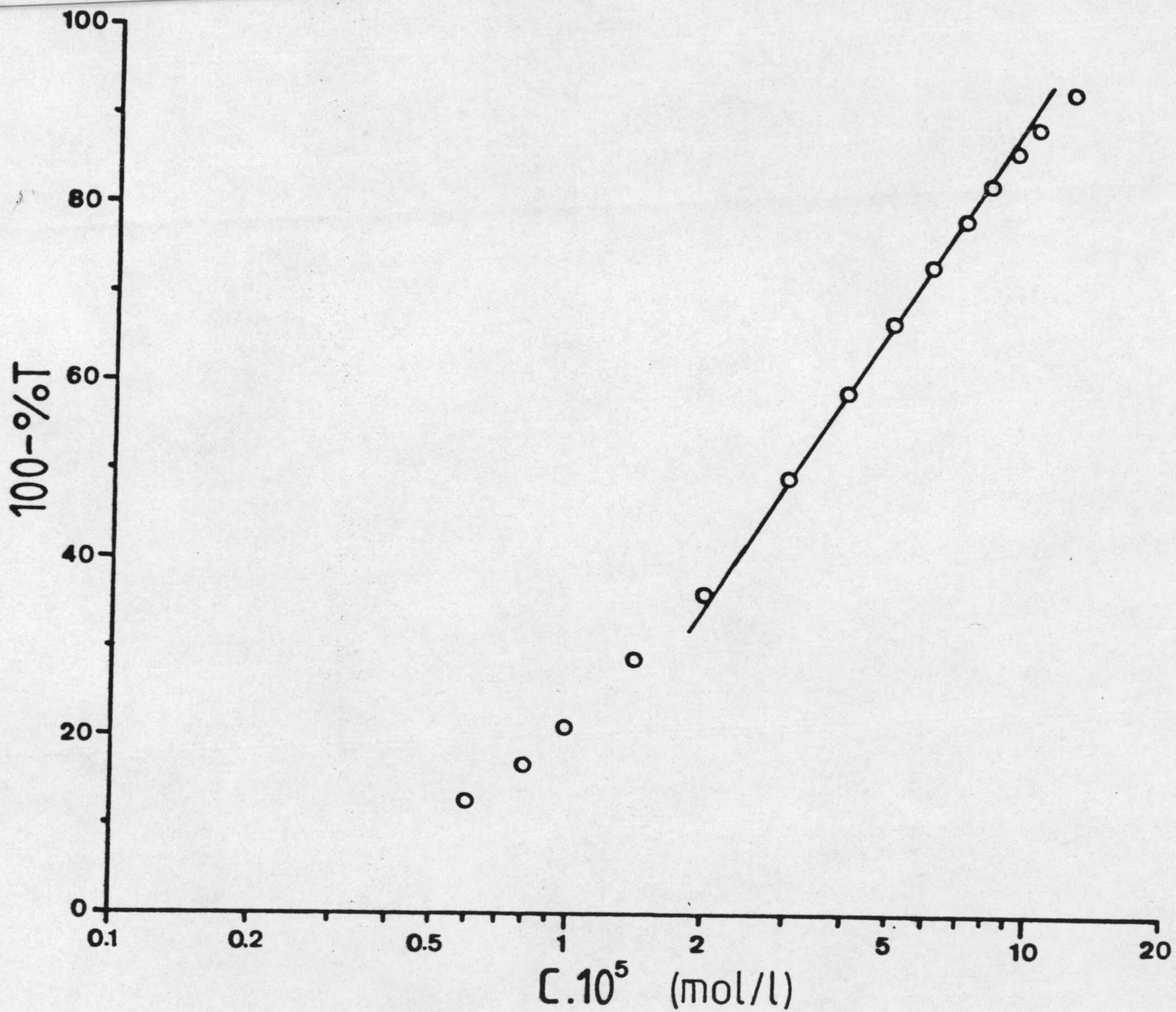


FIGURA 3.6.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de anilina.

TABLA 3.2

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO
PROPUESTO PARA LA ANILINA

$A \cdot 10^3$	$X=C$ (calcu.) $\cdot 10^5$ (mol/l)	$(X-\bar{X}) \cdot 10^5$	$(X-\bar{X})^2 \cdot 10^{14}$
662	7,01	- 0,01	1
666	7,05	0,03	9
658	6,97	- 0,05	25
664	7,03	0,01	1
670	7,10	0,08	64
665	7,04	0,02	4
659	6,98	- 0,04	16
660	6,99	- 0,03	9
665	7,04	0,02	4
670	7,10	0,08	64
668	7,07	0,05	25
658	6,97	- 0,05	25
652	6,90	- 0,12	144
664	7,03	0,01	1
663	7,02	0,00	0
659	6,98	- 0,04	16

$$\bar{X} = 7,02 \cdot 10^{-5}$$

$$\Sigma(X-\bar{X})^2 = 2,88 \cdot 10^{-12}$$

1º) Varianza

$$v = \frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1} = 11,92 \cdot 10^{-13}$$

2º) Desviación típica

$$\sigma = \sqrt{v} = 4,38 \cdot 10^{-7}$$

3º) Desviación típica sobre la media

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 1,09 \cdot 10^{-7}$$

La tabla de Fischer, para $p = 0,05$ y $N = n-1$, da un valor de $t = 2,131$; de tal forma que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene una probabilidad de un 95% de estar comprendida entre los límites $\bar{X} \pm \sigma t$. Así, para nuestro caso particular, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene una probabilidad del 95% de estar entre $6,93 \cdot 10^{-5}$ y $7,11 \cdot 10^{-5}$, lo que significa que ninguno de los valores calculados es rechazable.

El valor medio tiene, igualmente, la probabilidad del 95% de hallarse entre $\bar{X} \pm \sigma_m t$, es decir, entre $7,00 \cdot 10^{-5}$ y $7,04 \cdot 10^{-5}$.

Por último, el error relativo sobre el valor medio es igual a:

$$\frac{100 \sigma_m t}{\bar{X}} = 0,33\%$$

3.2.2.- p-TOLUIDINA

3.2.2.1.- Purificación e identificación

La p-toluidina se purificó mediante dos destilaciones sucesivas, bajo una presión de 5 mm de Hg aproximadamente y a temperatura de 68°C, datos que coinciden con los valores de presión de vapor que se dan en bibliografía para la p-toluidina pura (22)(59). De esta forma se obtuvo un sólido blanco cuyo punto de fusión resultó ser de 45°C, aunque a los 43,7°C se observó un cambio de aspecto en el sólido, que se volvió incoloro; estos hechos están de acuerdo con los descritos en la bibliografía correspondiente (60).

En la Figura 3.7 se indica el espectro de absorción I.R. de la p-toluidina purificada por nosotros.

3.2.2.2.- Método analítico

El espectro en la zona UV de la p-toluidina en disolución ciclohexánica de concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M realizado a fin de poner a punto el método analítico correspondiente, aparece en la Figura 3.8. En el citado espectro puede observarse que la p-toluidina en disolución ciclohexánica y a dicha concentración, presenta dos máximos de absorbancia bien definidos, uno a 293 nm y otro mucho más intenso a 242 nm, coincidentes con los que aparecen descritos en la bibliografía (60).

Dadas las características del espectrofotómetro utilizado y el rango de concentraciones a las que se iba a trabajar, se eligió la longitud de onda de 293 nm para ensayar el método

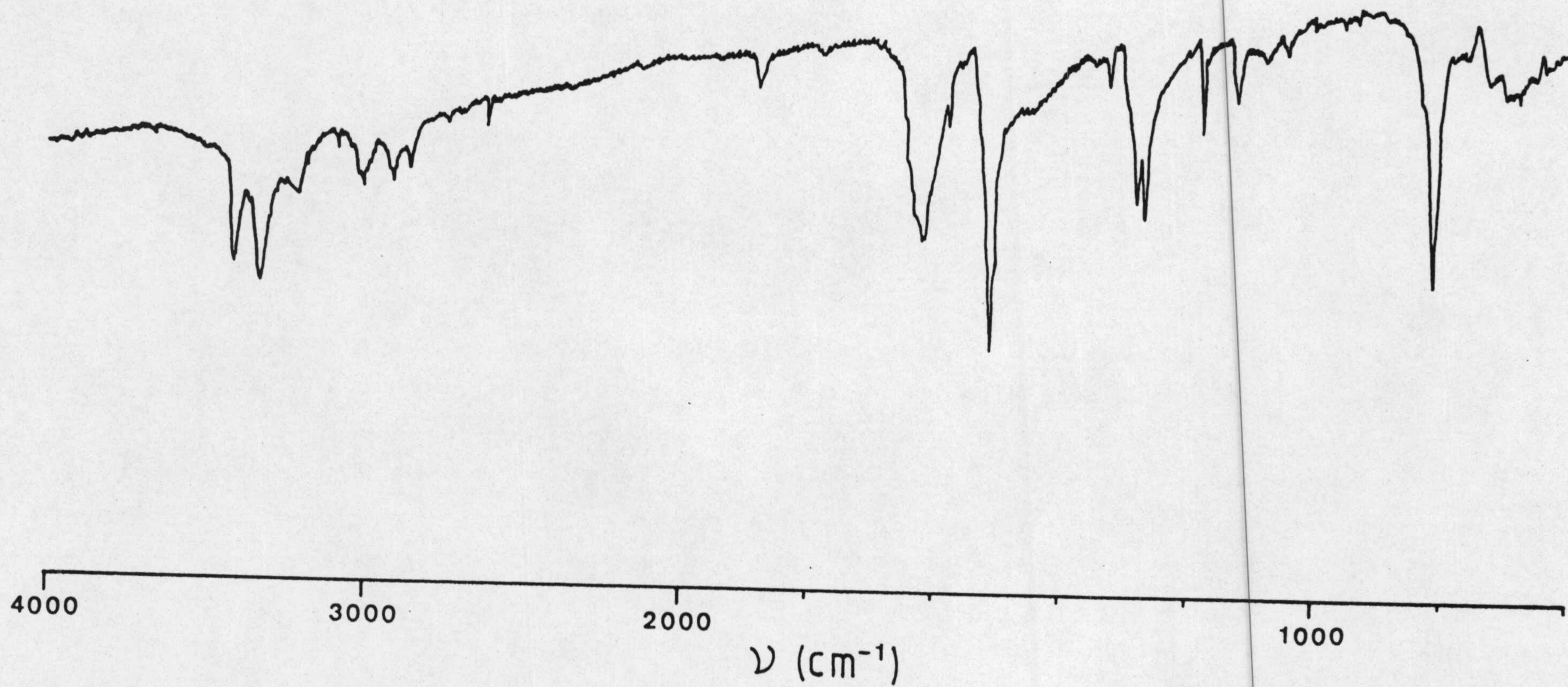


FIGURA 3.7.- Espectro de absorción I.R. de la p-toluidina.

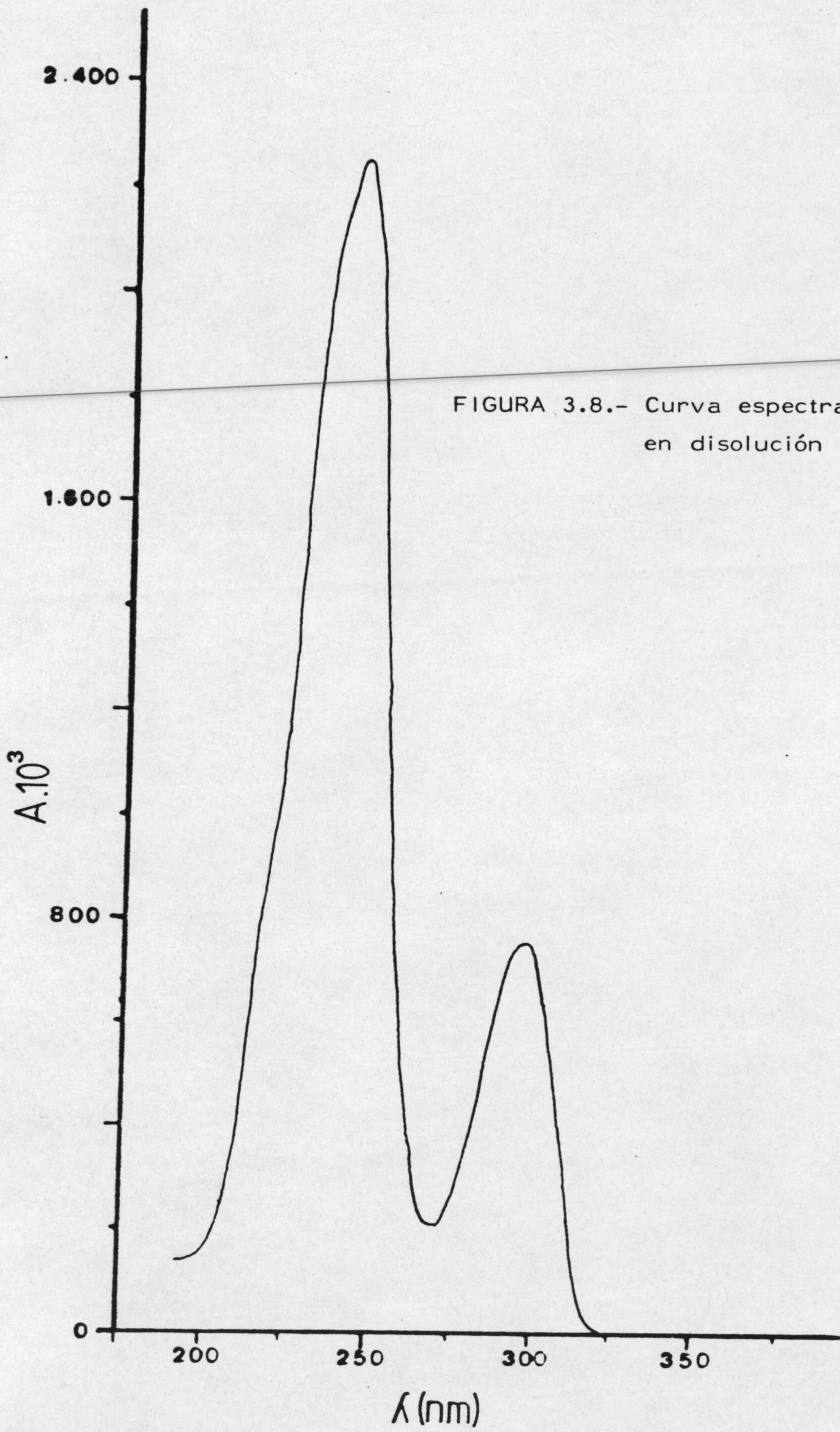


FIGURA 3.8.- Curva espectral de la p-toluidina en disolución ciclohexánica.

analítico. Por tanto, a dicha longitud de onda se estudió el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para las disoluciones ciclohexánicas de p-toluidina, obteniendo los resultados que aparecen en la Tabla 3.3, cuya representación gráfica ha definido la recta que aparece en la Figura 3.9. A la vista de dicha figura se puede afirmar que la ley de Lambert-Beer se cumple para todo el intervalo de concentraciones estudiado, es decir, desde 0 hasta $6,4 \cdot 10^{-4}$ M aproximadamente.

El valor del coeficiente de extinción molar de la p-toluidina en disolución ciclohexánica, calculado del ajuste analítico de los datos de absorbancia (A) y concentración (C) de las disoluciones resultó ser:

$$K = 1.919 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

valor comparable con el que se da en bibliografía para esta longitud de onda, aunque en otro disolvente (60). El coeficiente de correlación lineal de la recta de regresión tomó el valor de 0,99997.

Por último, y al igual que se hizo con la anilina, se aplicó el criterio de Ringbom (55) para obtener el intervalo óptimo de concentraciones en las que el método analítico propuesto presenta el mínimo error; para lo cual, a partir de los valores de C y de $(100 - \%T)$, que también se incluyen en la Tabla 3.3, se ha obtenido la Figura 3.10, en la que podemos ver que dicho intervalo de concentraciones es, aproximadamente, el comprendido entre $1,4$ y $4,0 \cdot 10^{-4}$ M.

TABLA 3.3

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A
LAS DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE p-TOLUIDINA

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	$A \cdot 10^3$	100-%T
0,2	39	8,6
0,4	78	16,4
0,8	155	30,0
1,0	193	35,9
1,4	271	46,4
2,0	386	58,9
2,4	464	65,6
3,0	581	73,8
3,4	659	78,1
4,0	774	83,2
4,4	849	85,8
5,0	962	89,1
5,4	1041	90,9
6,0	1151	92,9
6,4	1229	94,1

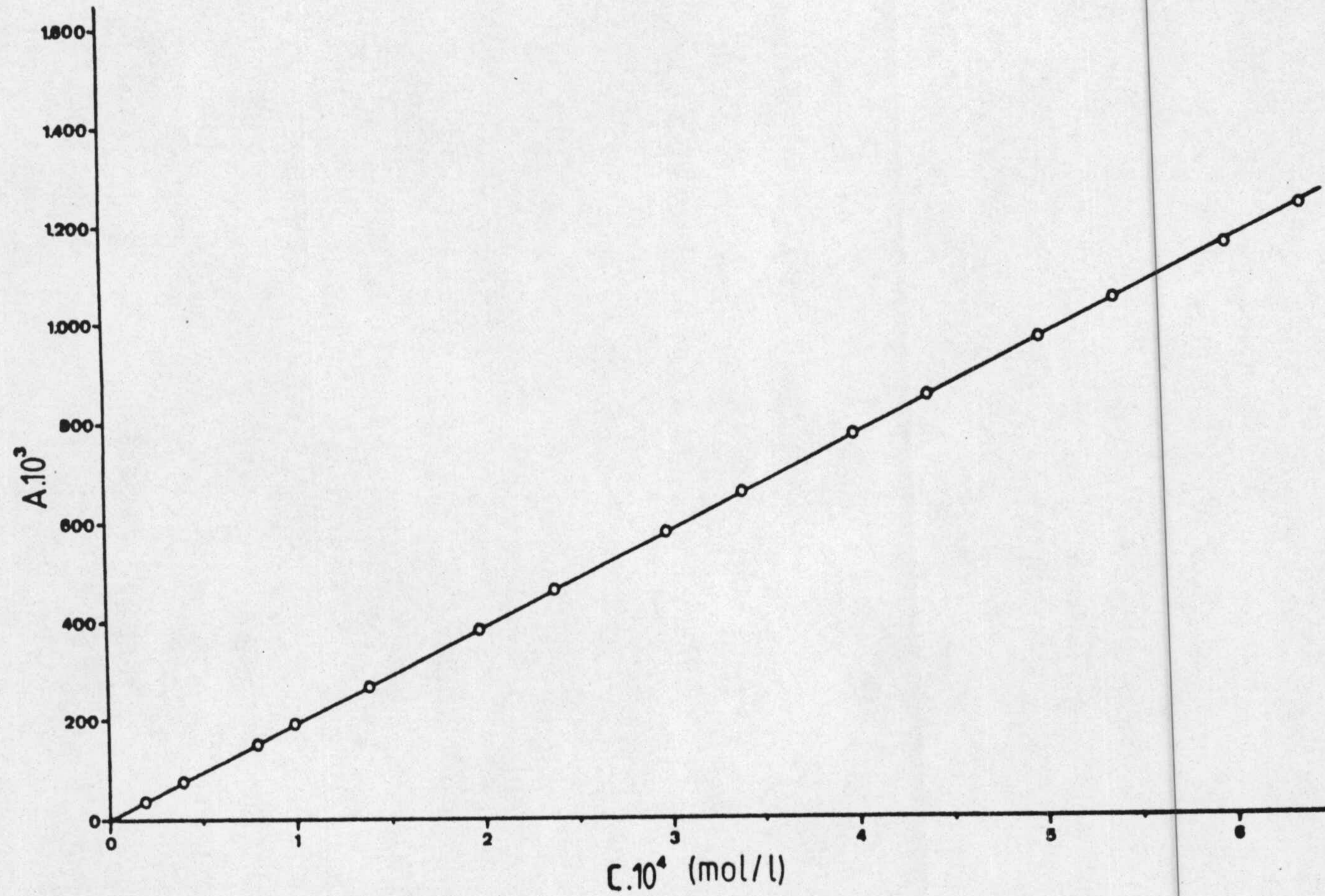


FIGURA 3.9.- Aplicación de la ley de Beer a las disoluciones ciclohexánicas de p-toluidina, para $\lambda = 293$ nm.

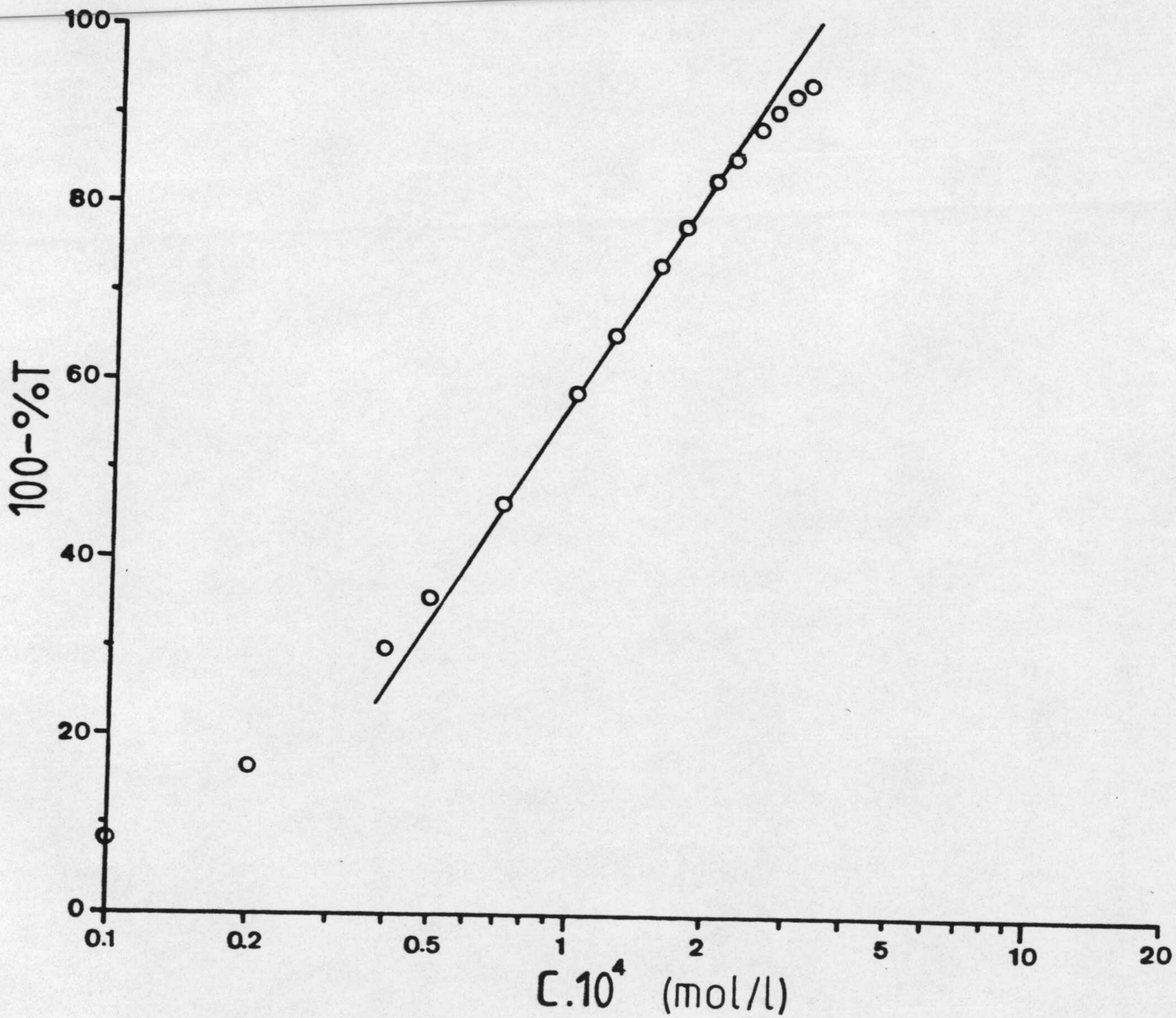


FIGURA 3.10.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de p-toluidina.

3.2.2.3.- Error y reproducibilidad del método analítico

Al igual que se hizo con la anilina y con el resto de los adsorbatos, con el fin de establecer el error y la reproducibilidad del método analítico propuesto para las disoluciones ciclohexánicas de p-toluidina, se prepararon 16 disoluciones de concentración $4,00 \cdot 10^{-4}$ M y se midieron sus absorbancias a 293 nm, calculando a partir de éstas la concentración correspondiente; los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 3.4.

A partir de los datos de la Tabla 3.4 se han obtenido, de igual forma que se hizo para con la anilina, los siguientes parámetros:

$$\text{Varianza } v = 6,67 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{Desviación típica } \sigma = 2,58 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Desviación sobre la media } \sigma_m = 6,45 \cdot 10^{-7}$$

Por tanto, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidad de estar comprendida entre los límites $3,96 \cdot 10^{-4}$ y $4,06 \cdot 10^{-4}$ M, lo que significa que ninguno de los valores de concentración calculados es rechazable.

El valor medio tiene igualmente el 95% de probabilidad de hallarse entre $4,00 \cdot 10^{-4}$ y $4,02 \cdot 10^{-4}$ M.

Finalmente, el error relativo sobre el valor medio es igual al 0,34%.

TABLA 3.4

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO
PROPUESTO PARA LA p-TOLUIDINA

$A \cdot 10^3$	$X=C$ (calcu.) $\cdot 10^4$ (mol/l)	$(X-\bar{X}) \cdot 10^4$	$(X-\bar{X})^2 \cdot 10^{12}$
768	4,00	- 0,01	1
771	4,00	0,01	1
764	3,98	- 0,03	9
781	4,05	0,04	16
760	3,96	- 0,05	25
771	4,02	0,01	1
770	4,01	0,00	0
774	4,03	0,02	4
769	4,01	0,00	0
765	3,99	- 0,02	4
772	4,02	0,01	1
761	3,97	- 0,04	16
764	3,98	- 0,03	9
776	4,04	0,03	9
769	4,01	0,00	0
774	4,03	0,02	4

$$\bar{X} = 4,01 \cdot 10^{-4}$$

$$\Sigma(X-\bar{X})^2 = 1,00 \cdot 10^{-10}$$

3.2.3.- p-BROMOANILINA

3.2.3.1.- Purificación e identificación

La p-bromoanilina utilizada en el presente trabajo se purificó, como ya se indicó en el apartado 2.2.1, por recristalización en eter dietílico anhidro. Los cristales obtenidos después de este proceso eran de color blanco y tenían un punto de fusión de 65-66°C, valor que coincide con el dado en bibliografía para la p-bromoanilina pura (22).

Con fines de identificación se obtuvo el espectro en la zona IR, el cual aparece representado en la Figura 3.11.

3.2.3.2.- Método analítico

Al igual que se ha hecho para los demás adsorbatos, se ha obtenido el espectro de absorción en la zona UV de la p-bromoanilina en disolución ciclohexánica, con el fin de establecer el método analítico correspondiente. Cuando la concentración de la disolución era $5 \cdot 10^{-4}$ M aproximadamente, dicho espectro tomaba la forma que aparece en la Figura 3.12, donde pueden observarse dos máximos de absorbancia bien definidos, uno a 297 nm y otro, mucho más intenso, a 242 nm.

La longitud de onda elegida fue la de 297 nm, a la cual se ensayó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para las disoluciones ciclohexánicas de p-bromoanilina, siendo los resultados obtenidos los que aparecen en la Tabla 3.5. En dicha tabla también se incluyen los valores de $(100-\%T)$.

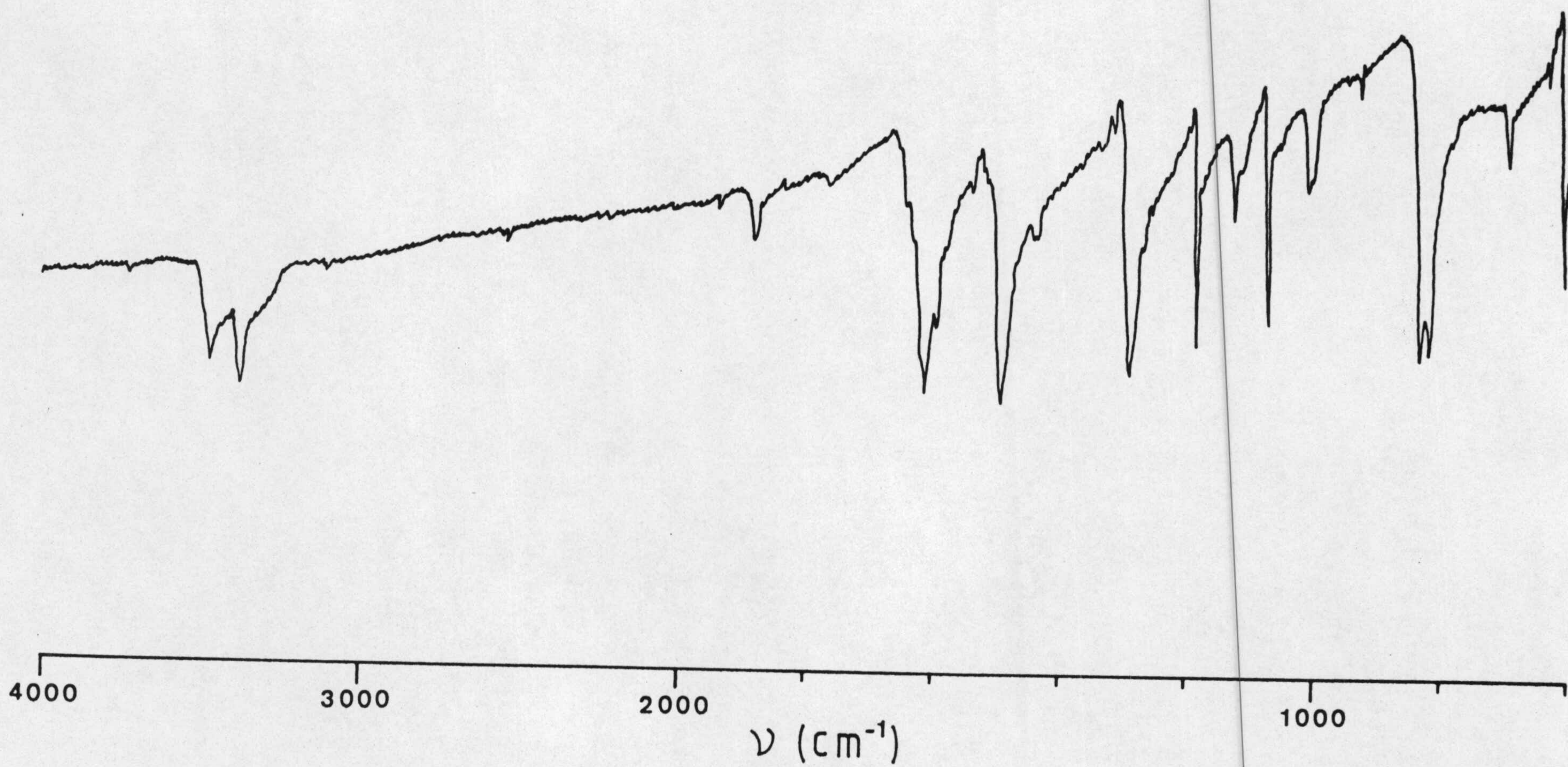


FIGURA 3.11.- Espectro de absorción I.R. de la p-bromoanilina.

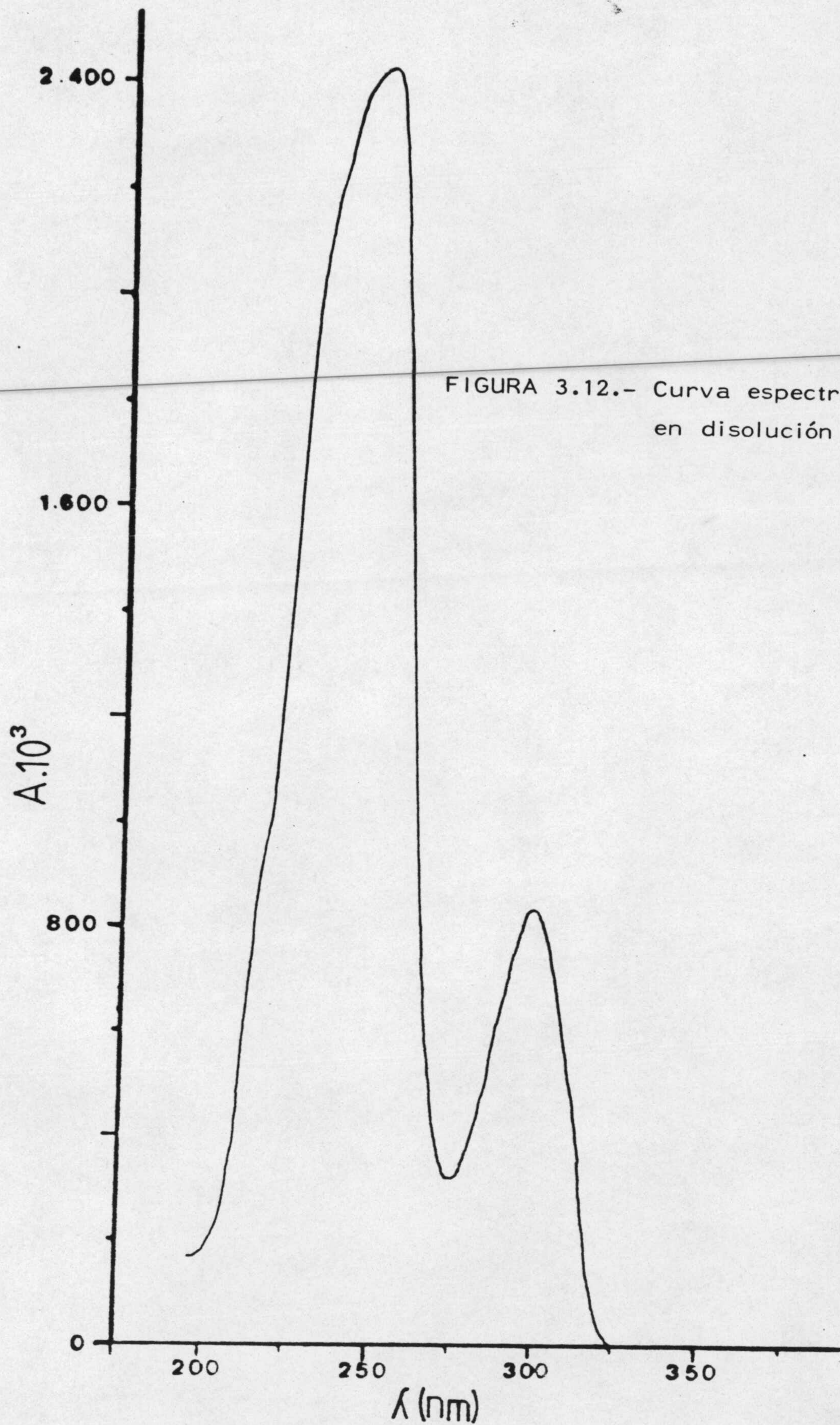


FIGURA 3.12.- Curva espectral de la p-bromoanilina en disolución ciclohexánica.

TABLA 3.5

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A
LAS DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE p-BROMOANILINA

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	$A \cdot 10^3$	100-%T
0,2	36	7,7
0,4	71	15,1
0,8	137	27,1
1,0	171	32,6
1,4	238	42,2
2,0	339	54,2
2,4	407	60,8
3,0	509	69,0
3,4	577	73,5
4,0	677	79,0
4,4	746	82,1
5,0	846	85,7
5,4	914	87,8
6,0	1013	90,3
6,4	1085	91,8

En la Figura 3.13 aparecen representados los valores de A frente a los de C, pudiendo observarse que la ley de Lambert-Beer se cumple para todo el intervalo de concentraciones estudiado, es decir, de 0 a $6,40 \cdot 10^{-4}$ M aproximadamente. Del ajuste analítico de dichos puntos se obtuvo el coeficiente de extinción molar de la p-bromoanilina en disolución ciclohexánica para $\lambda = 297$ nm, y que resultó ser:

$$K = 1.688 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

valor comparable al dado en bibliografía para la misma longitud de onda y distinto disolvente (61). El coeficiente de correlación lineal de la recta de regresión tomó el valor de $r = 0,99999$.

Mediante la aplicación del criterio de Ringbom (55), utilizando los datos correspondientes de la Tabla 3.5, se calculó el intervalo óptimo de concentraciones en el que se obtiene el mínimo error, y que, como puede verse en la Figura 3.14, resultó ser el comprendido entre valores de C de $1,4 \cdot 10^{-4}$ y $5,0 \cdot 10^{-4}$ M aproximadamente.

3.2.3.3.- Error y reproducibilidad del método analítico

Para calcular el error y la reproducibilidad del método analítico propuesto para las disoluciones ciclohexánicas de p-bromoanilina, se operó de igual forma que la descrita para las aminas anteriores. La concentración elegida fue la de $3,60 \cdot 10^{-4}$ M, siendo los resultados obtenidos los que aparecen en la Tabla 3.6; a partir de los cuales se obtuvieron:



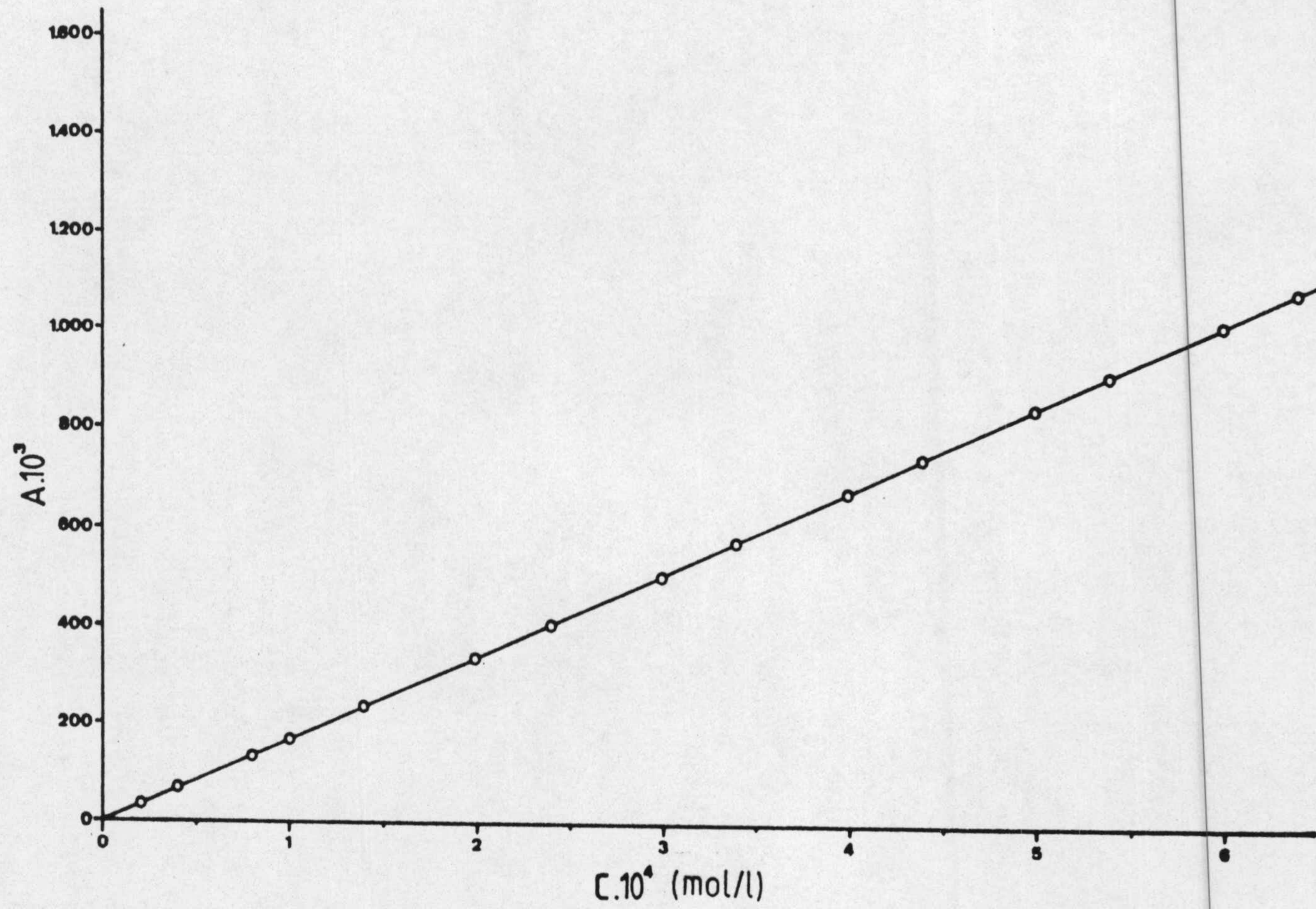


FIGURA 3.13.- Aplicación de la ley de Beer a las disoluciones ciclohexánicas de p-bromoanilina, para $\lambda = 297$ nm.

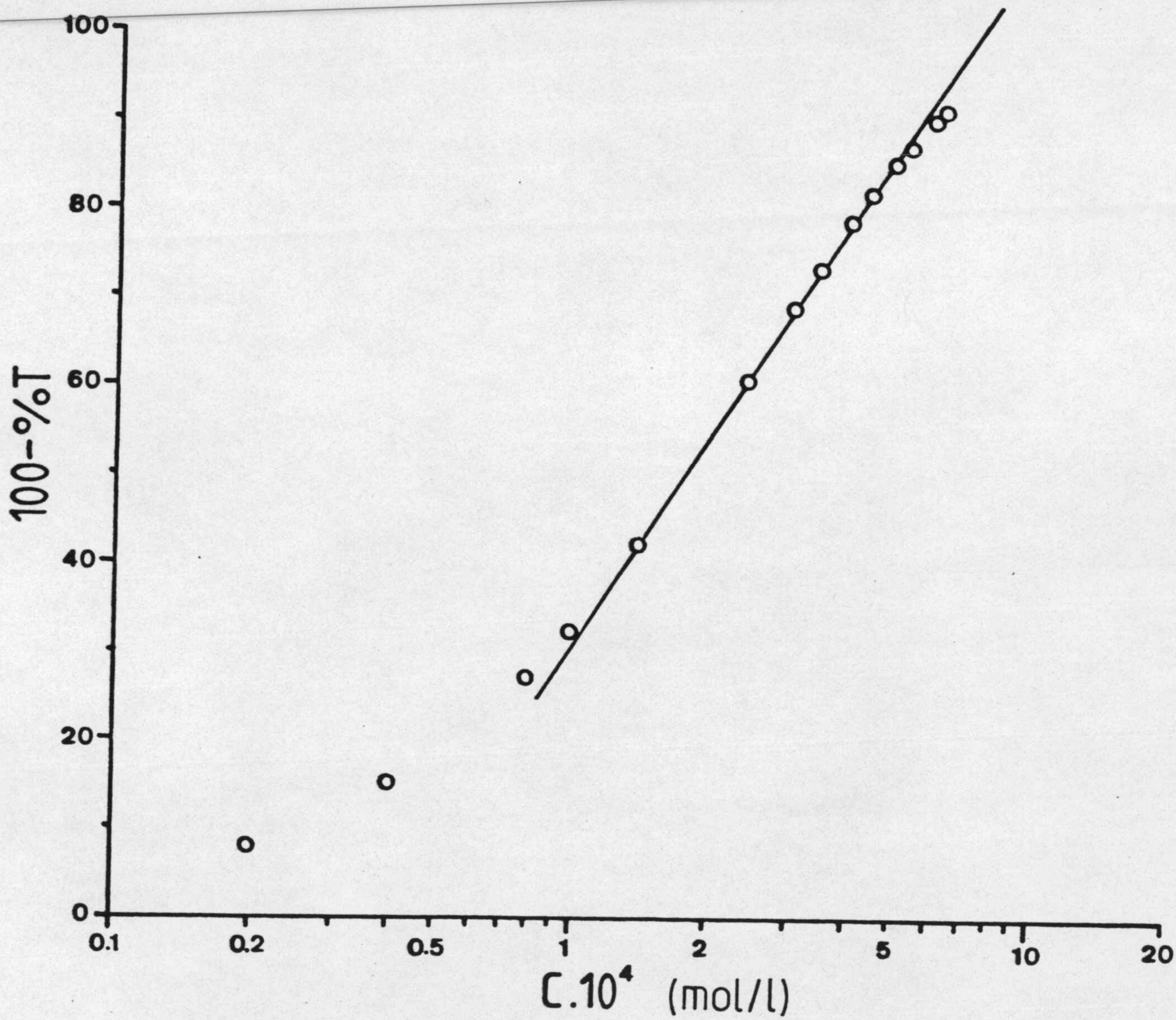


FIGURA 3.14.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de p-bromoanilina.

TABLA 3.6

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO
PROPUESTO PARA LA p-BROMOANILINA

$A \cdot 10^3$	$X=C$ (calcu.) $\cdot 10^4$ (mol/l)	$(X-\bar{X}) \cdot 10^4$	$(X-\bar{X})^2 \cdot 10^{12}$
601	3,56	- 0,03	9
613	3,63	0,04	16
615	3,64	0,05	25
610	3,61	0,02	4
609	3,61	0,02	4
602	3,57	- 0,02	4
596	3,53	- 0,06	36
618	3,66	0,07	49
604	3,58	- 0,01	1
613	3,63	0,04	16
612	3,63	0,04	16
597	3,54	- 0,05	25
610	3,61	0,02	4
605	3,58	- 0,01	1
600	3,55	- 0,04	16
594	3,52	- 0,07	49

$$\bar{X} = 3,59 \cdot 10^{-4}$$

$$\Sigma(X-\bar{X})^2 = 2,75 \cdot 10^{-10}$$

Varianza	$v = 1,83 \cdot 10^{-11}$
Desviación típica	$\sigma = 4,28 \cdot 10^{-6}$
Desviación sobre la media	$\sigma_m = 1,07 \cdot 10^{-6}$

Por tanto, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidad de estar comprendida entre los límites de concentración $3,68 \cdot 10^{-4}$ y $3,50 \cdot 10^{-4}$ M, lo que significa que ninguno de los valores calculados es rechazable.

El valor medio tiene, igualmente, el 95% de probabilidad de hallarse entre $3,61 \cdot 10^{-4}$ y $3,57 \cdot 10^{-4}$ M.

Por último el error relativo sobre el valor medio es igual al 0,63%.

3.2.4.- p-AMINOACETOFENONA

3.2.4.1.- Purificación e identificación

La p-aminoacetofenona se purificó mediante la forma descrita en el apartado 2.2.1, obteniendo al final del proceso unos cristales amarillos con un punto de fusión de 105-106°C, valor que coincide con el dado en bibliografía para el producto puro (62).

El espectro de absorción IR de la p-aminoacetofenona, una vez purificada, aparece representado en la Figura 3.15.

3.2.4.2.- Método analítico

Para establecer el método analítico de las disoluciones ciclohexánicas de p-aminoacetofenona, se operó de igual

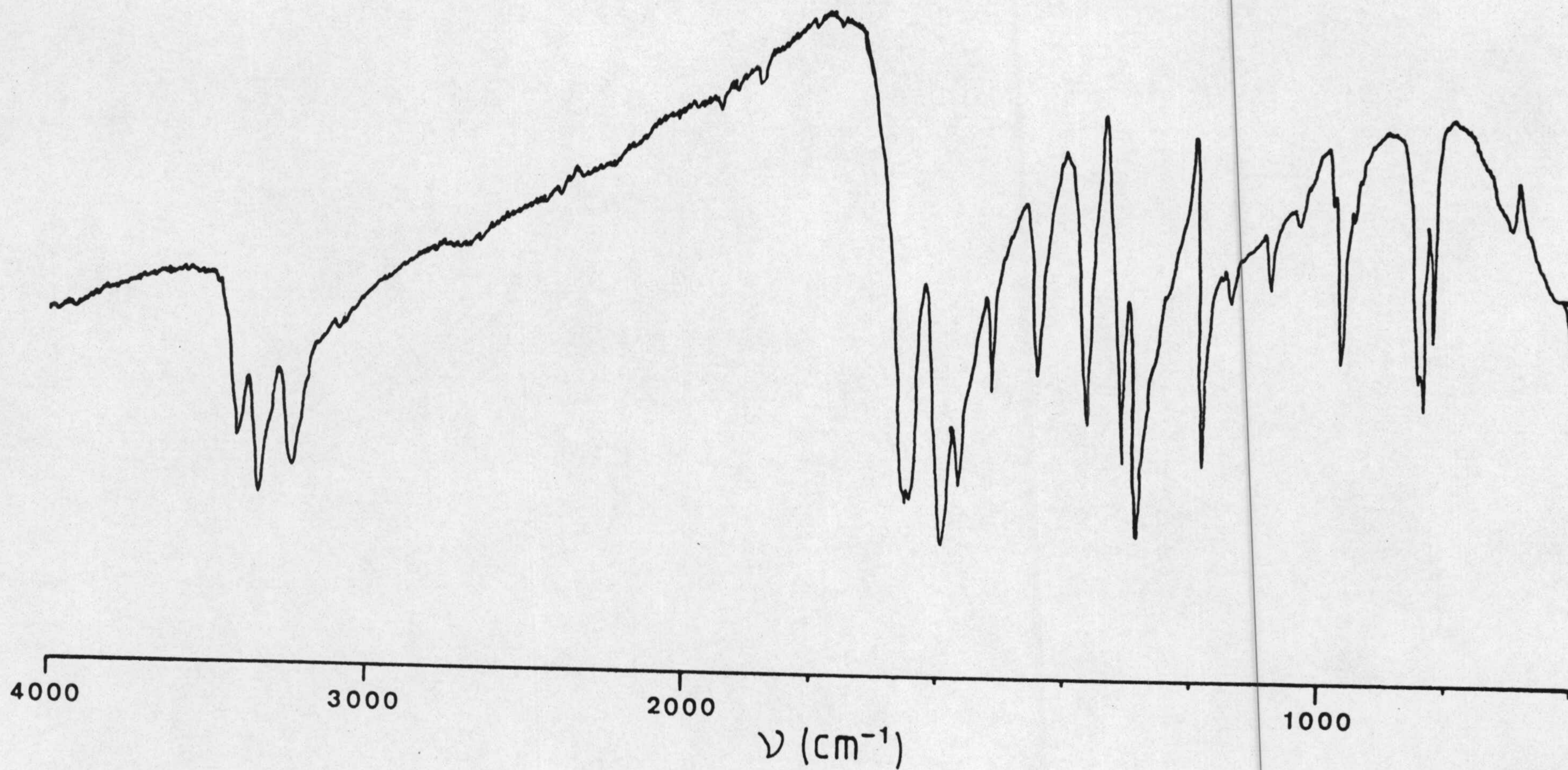


FIGURA 3.15.- Espectro de absorción I.R. de la p-aminoacetofenona.

forma que para el resto de las aminas. El espectro UV de una disolución de concentración 10^{-4} M, aproximadamente, aparece en la Figura 3.16, a la vista del cual se eligió la longitud de onda de 287 nm para realizar las medidas espectrofotométricas.

En la Tabla 3.7 se incluyen los resultados obtenidos del ensayo del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, así como los necesarios para la aplicación del criterio de Ringbom. Estos datos, adecuadamente representados, aparecen en las Figuras 3.17 y 3.18; a la vista de los cuales podemos observar que la ley de Lambert-Beer parece cumplirse para todo el intervalo de concentraciones estudiado, es decir, desde 0 hasta $7 \cdot 10^{-5}$ M aproximadamente, aunque el intervalo óptimo de aplicabilidad del método analítico resultó ser el comprendido entre las concentraciones $1 \cdot 10^{-5}$ y $4 \cdot 10^{-5}$ M.

El valor del coeficiente de extinción molar de las disoluciones ciclohexánicas de p-aminoacetofenona para $\lambda = 287$ nm ha resultado ser:

$$K = 20.391 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

valor que fue calculado mediante el ajuste analítico de todos los puntos de la Figura 3.17 y que es comparable al que se da en bibliografía para esta longitud de onda (62). El coeficiente de correlación lineal de la recta de regresión tomó el valor de $r = 0,99990$.

3.2.4.3.- Error y reproducibilidad del método analítico

La concentración elegida para preparar las 16 disoluciones ciclohexánicas de p-aminoacetofenona, necesarias para

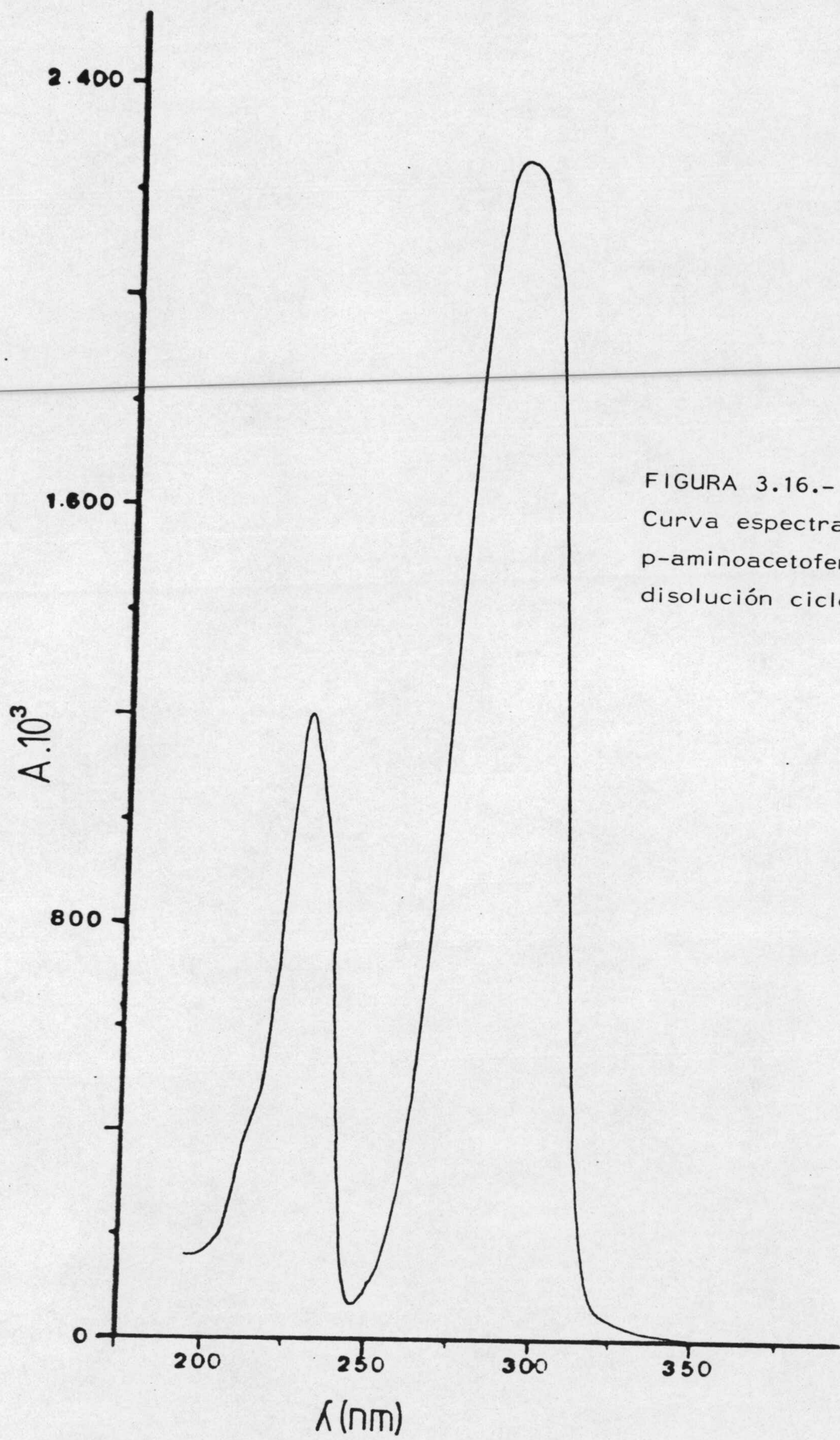


FIGURA 3.16.-
Curva espectral de la
p-aminoacetofenona en
disolución ciclohexánica.

TABLA 3.7

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A LAS
DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE p-AMINOACETOFENONA

$C \cdot 10^5$ (mol.l ⁻¹)	$A \cdot 10^3$	100-%T
0,1	8	1,8
0,4	75	15,9
0,7	139	27,4
1,0	201	37,1
1,4	286	48,2
2,0	392	59,5
2,4	488	67,5
3,0	615	75,7
3,4	692	79,7
4,0	814	84,7
4,4	901	87,4
5,0	1015	90,3
5,4	1100	92,1
6,0	1208	93,8
7,0	1419	96,2

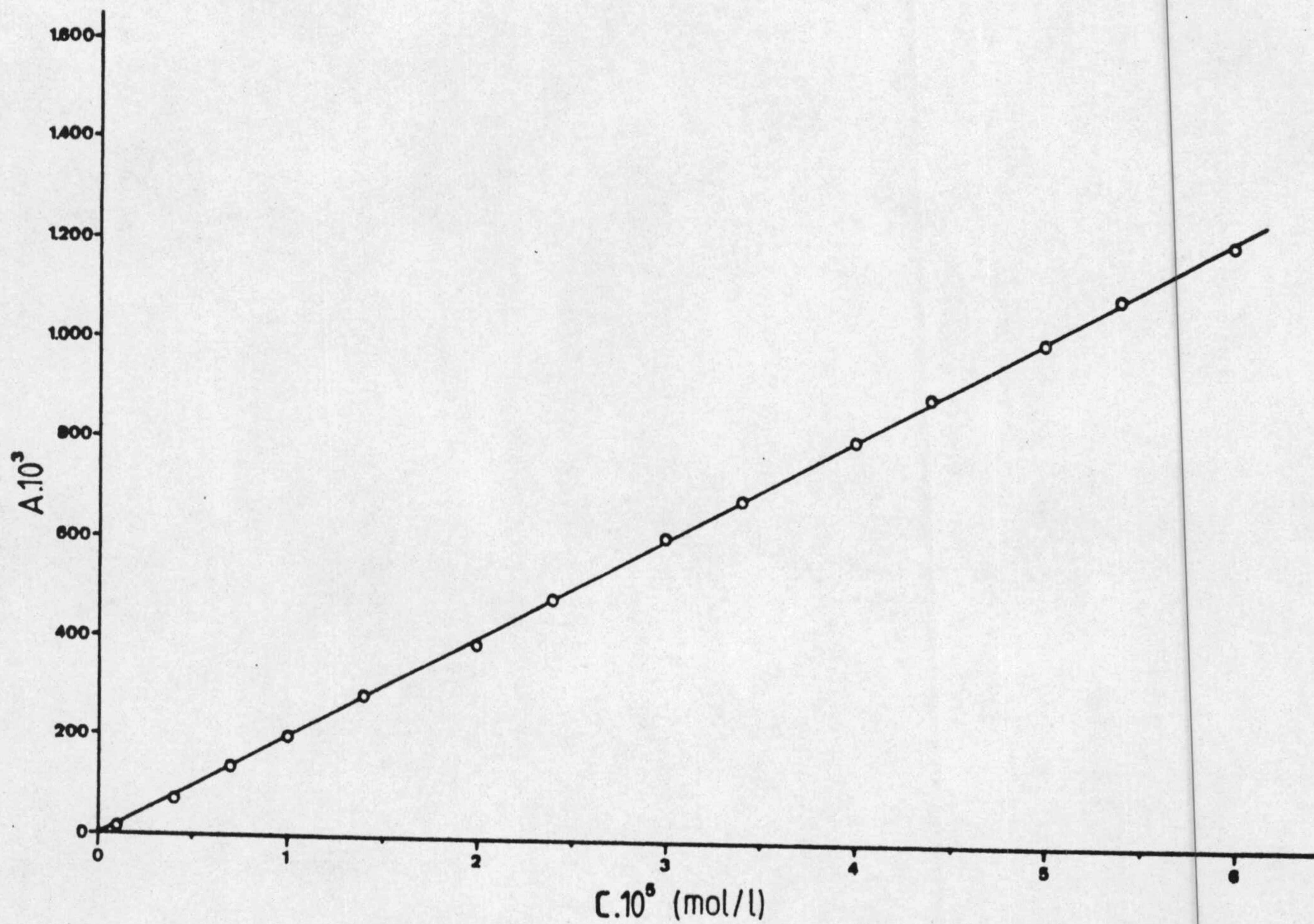


FIGURA 3.17- Aplicación de la ley de Beer a las disoluciones ciclohexánicas de p-aminoacetofenona, para $\lambda = 287$ nm.

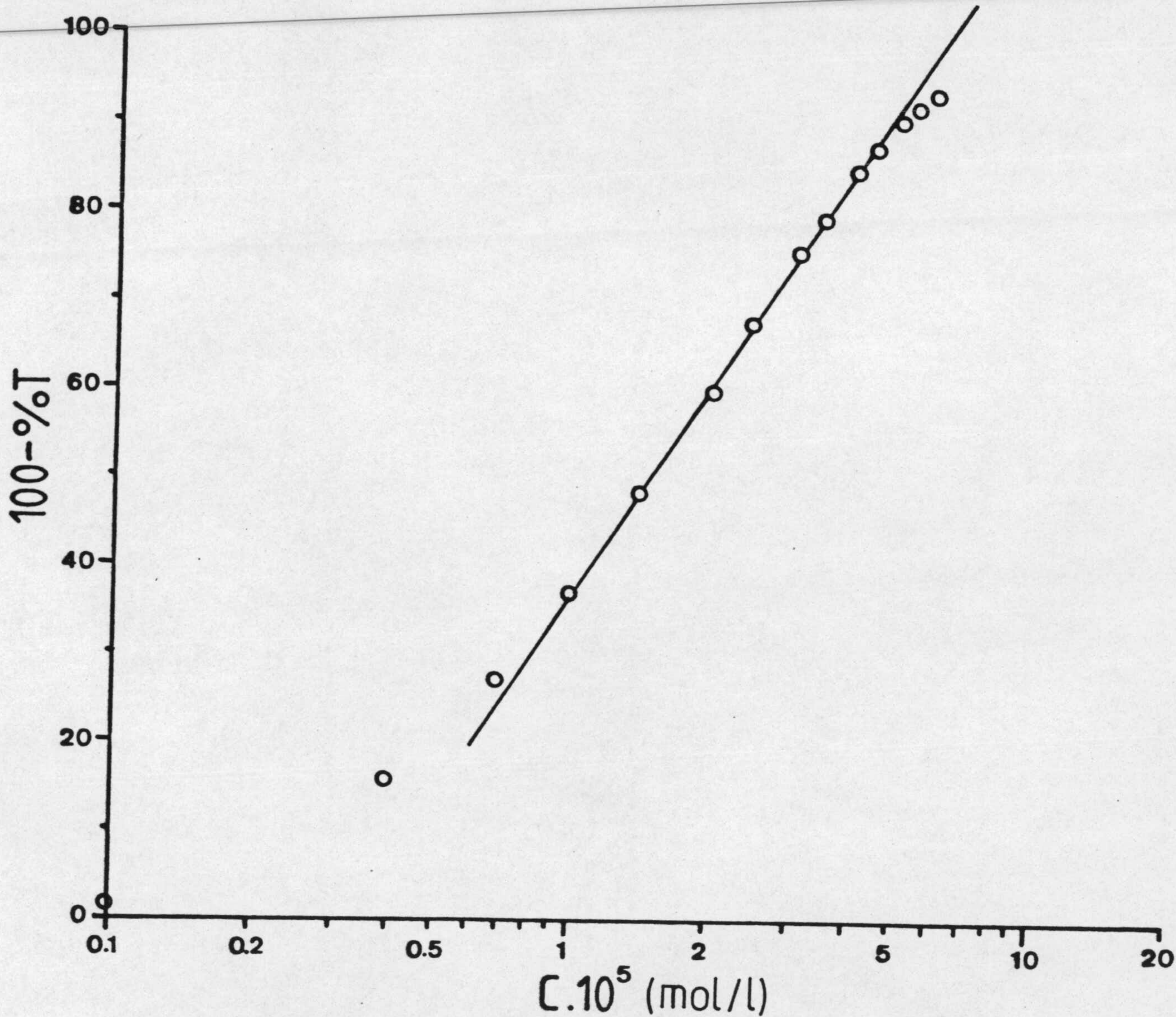


FIGURA 3.18.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de p-aminoacetefenona.

poder llevar a cabo el estudio del error y la reproducibilidad del método analítico, ha sido la de $3,0 \cdot 10^{-5}$ M. Los resultados obtenidos en dicho estudio aparecen en la Tabla 3.8. A partir de estos datos se obtuvieron los parámetros:

$$\begin{array}{ll} \text{Varianza} & v = 1,98 \cdot 10^{-13} \\ \text{Desviación típica} & \sigma = 4,45 \cdot 10^{-7} \\ \text{Desviación sobre la media} & \sigma_m = 1,11 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

Es decir, en este caso tampoco ninguno de los valores de concentración calculados es rechazable, ya que cualquiera de las determinaciones tiene el 95% de probabilidad de estar comprendido entre $3,10 \cdot 10^{-5}$ M y $2,92 \cdot 10^{-5}$ M.

El valor medio tiene, igualmente, el 95% de probabilidad de hallarse entre $3,03 \cdot 10^{-5}$ M y $2,99 \cdot 10^{-5}$ M. El error relativo sobre el valor medio es igual al 0,78%.

3.2.5.- o-FENILENDIAMINA

3.2.5.1.- Purificación e identificación

Como se indicó en el apartado 2.2.1, la o-fenilendiamina de partida se purificó mediante dos recristalizaciones sucesivas en cloroformo, obteniéndose unos cristales en forma de escamas blancas plateadas, con un punto de fusión de 102-103°C; hechos que están de acuerdo con los datos que aparecen en bibliografía (63).

En la Figura 3.19 se ha representado el espectro de absorción en la zona I.R. de la o-fenilendiamina purificada por nosotros.

TABLA 3.8

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO
PROPUESTO PARA LA p-AMINOACETOFENONA

$A \cdot 10^3$	$X=C$ (calcu.) $\cdot 10^5$ (mol/l)	$(X-\bar{X}) \cdot 10^5$	$(X-\bar{X})^2 \cdot 10^{14}$
600	2,94	- 0,07	49
610	2,99	- 0,02	4
603	2,96	- 0,05	25
625	3,06	0,05	25
616	3,02	0,01	1
621	3,05	0,04	16
603	2,96	- 0,05	25
631	3,09	0,08	64
612	3,00	- 0,01	1
625	3,06	0,05	25
620	3,04	0,03	9
619	3,04	0,03	9
607	2,98	- 0,03	9
608	2,98	- 0,03	9
615	3,02	0,01	1
604	2,96	- 0,05	25

$$\bar{X} = 3,01 \cdot 10^{-5}$$

$$\Sigma(X-\bar{X})^2 = 2,97 \cdot 10^{-12}$$

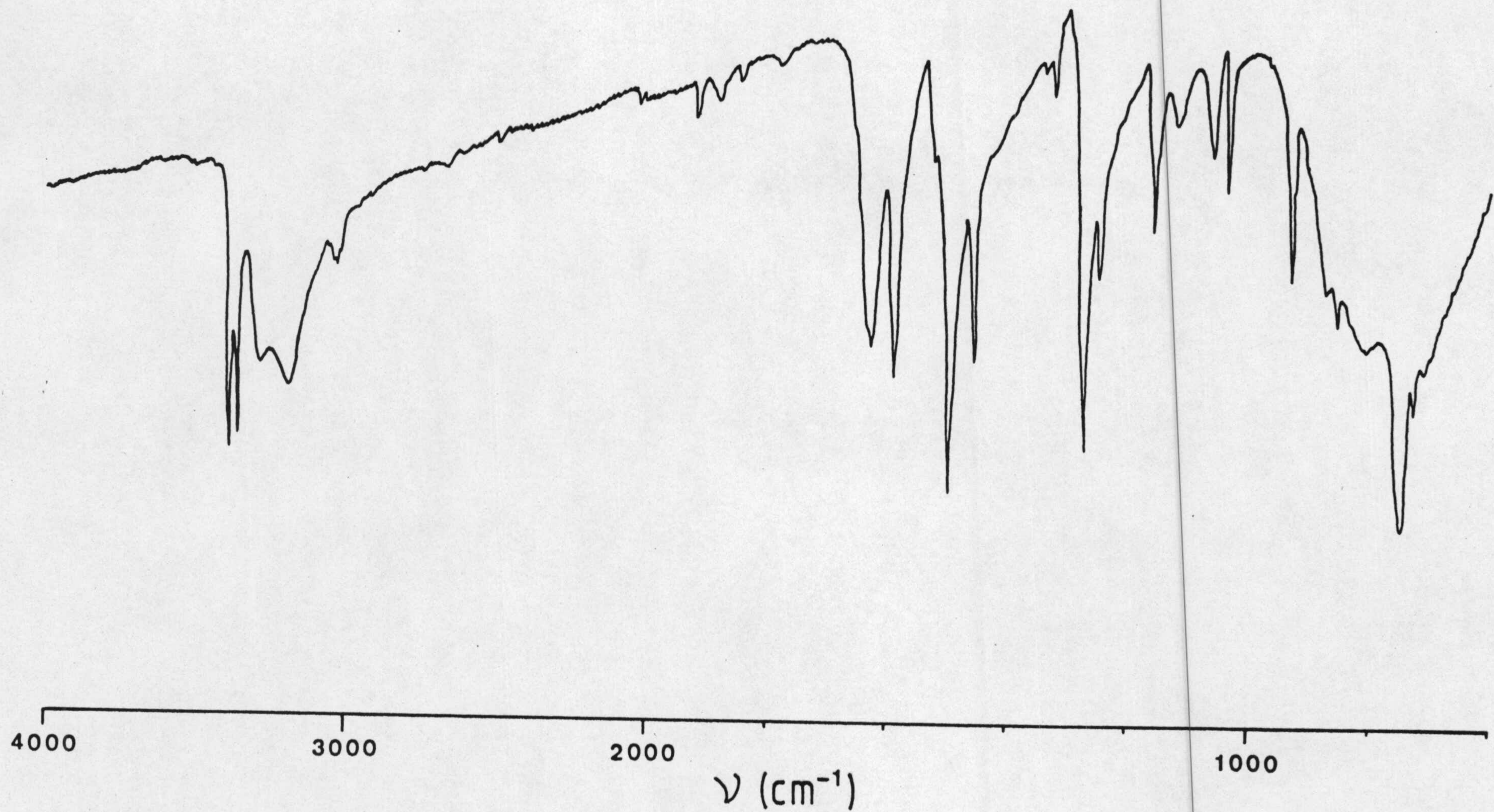


FIGURA 3.19.- Espectro de absorción I.R. de la o-fenilendiamina.

3.2.5.2.- Método analítico

La longitud de onda elegida para establecer el método analítico de la o-fenilendiamina en disolución ciclohexánica fue, a la vista de la Figura 3.20 -en la que se ha representado el espectro U.V de una disolución de concentración $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$, la de 292 nm, que es coincidente con los datos bibliográficos (63).

Los valores obtenidos al estudiar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para las disoluciones ciclohexánicas de o-fenilendiamina, aparecen indicados en la Tabla 3.9 y representados gráficamente en la Figura 3.21. En la Tabla 3.9 también aparecen indicados los datos requeridos para la aplicación del criterio de Ringbom (55), cuya representación se indica en la Figura 3.22.

A la vista de las gráficas de las figuras 3.21 y 3.22, podemos establecer que la ley de Lambert-Beer parece cumplirse en todo el intervalo de concentraciones estudiado, es decir, de 0 a $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, aunque el error del método analítico es mínimo para el intervalo de concentraciones comprendido entre $0,6 \cdot 10^{-4}$ y $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ aproximadamente.

Por último, del ajuste analítico de todos los puntos que aparecen en la Figura 3.21, se obtuvo el valor del coeficiente de extinción molar de la o-fenilendiamina en disolución ciclohexánica para $\lambda = 292 \text{ nm}$, que resultó ser:

$$K = 3.159 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

valor comparable al dado en bibliografía (63). El coeficiente de correlación lineal de la recta de regresión fue $r = 0,99995$.

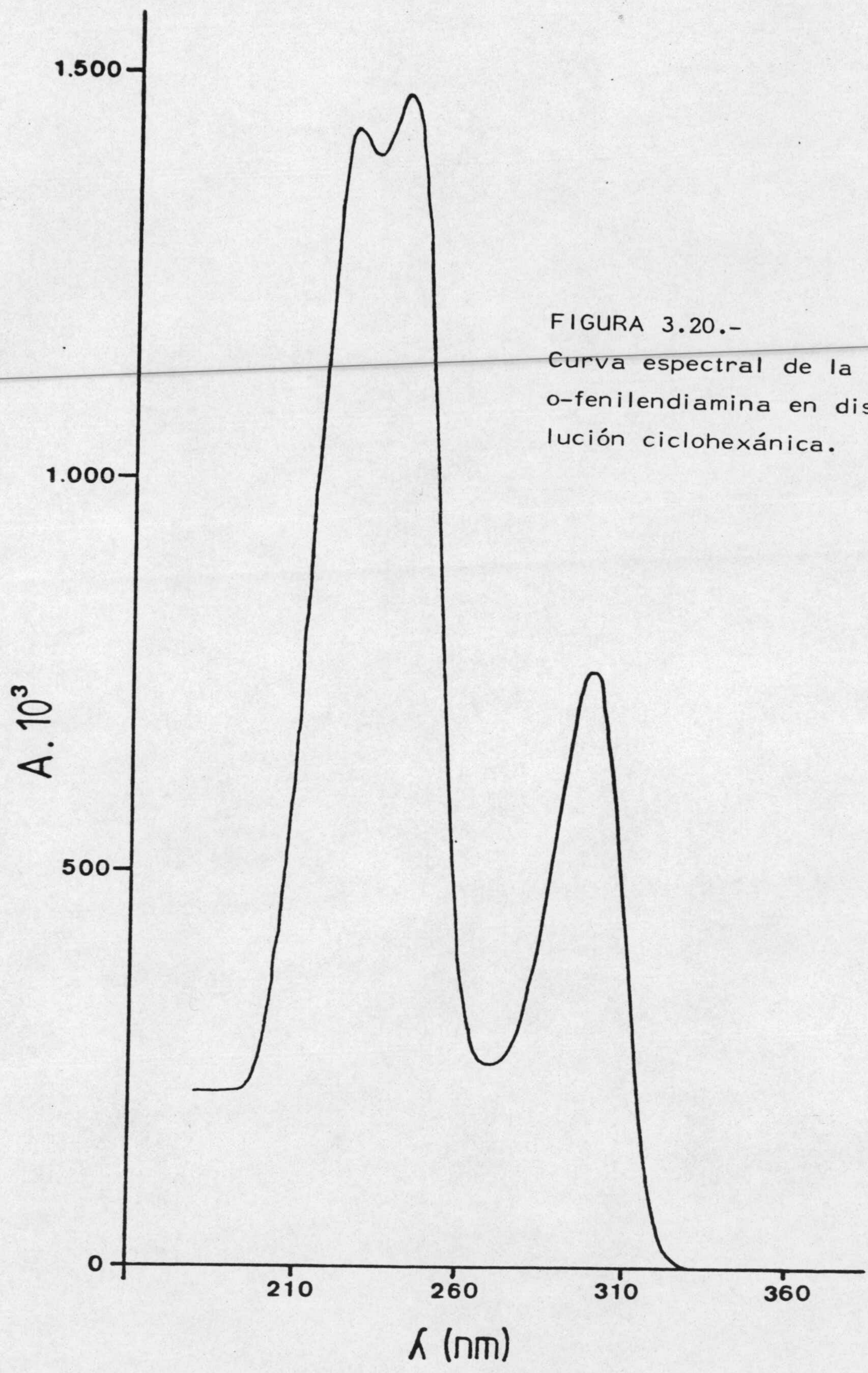


FIGURA 3.20.-
Curva espectral de la
o-fenilendiamina en diso-
lución ciclohexánica.

TABLA 3.9

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A LAS
DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE o-FENILENDIAMINA

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	$A \cdot 10^3$	100-%T
0,1	32	7,1
0,2	64	13,7
0,4	127	25,4
0,6	200	36,9
0,8	258	44,8
1,0	308	50,8
1,5	481	67,0
2,0	641	77,1
2,5	797	84,0
3,0	957	89,0
3,5	1114	92,3
4,0	1268	94,6
4,5	1421	96,2
5,0	1576	97,4

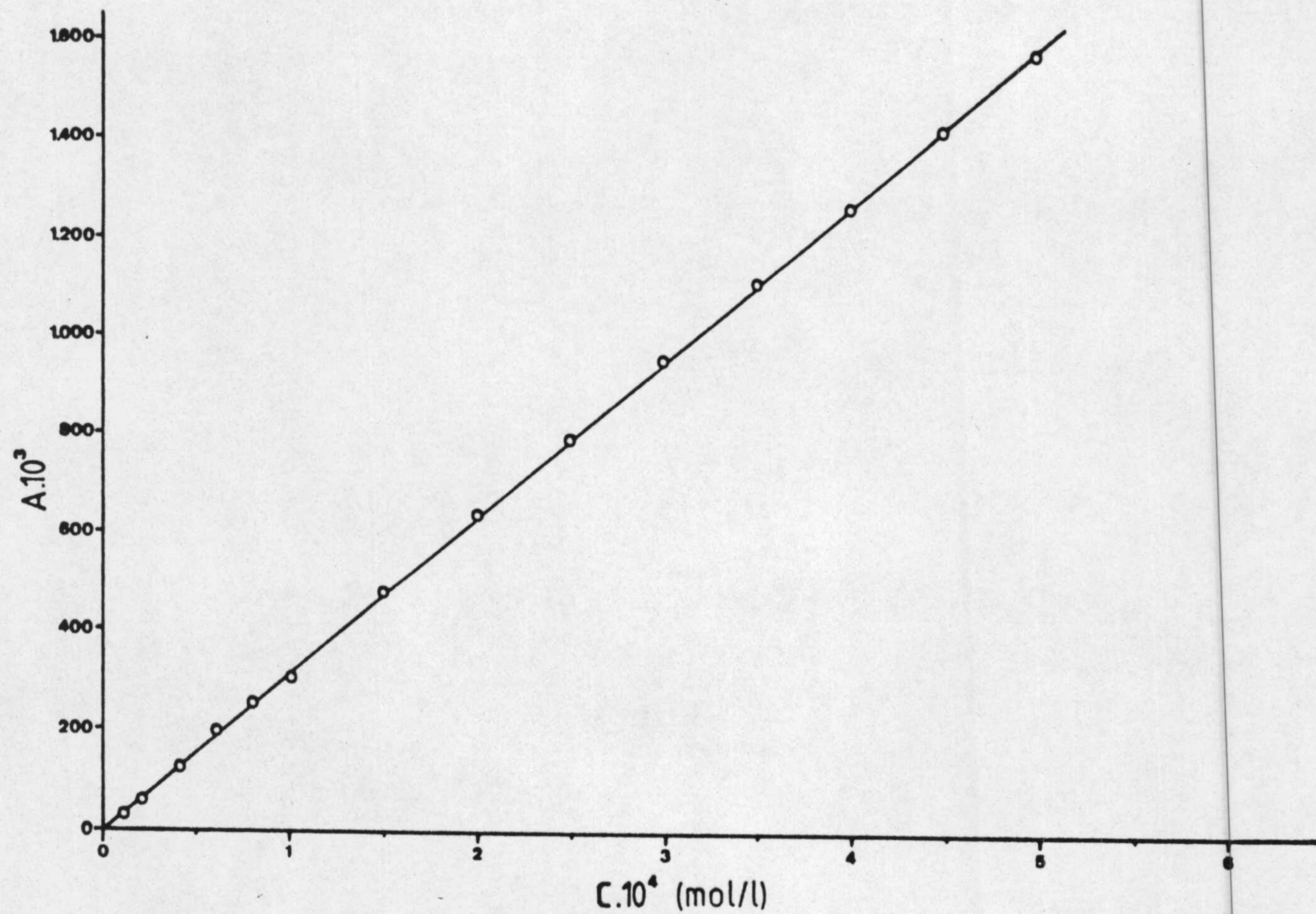


FIGURA 3.21.- Aplicación de la ley de Beer a las disoluciones ciclohexánicas de o-fenilendiamina, para $\lambda = 292$ nm.

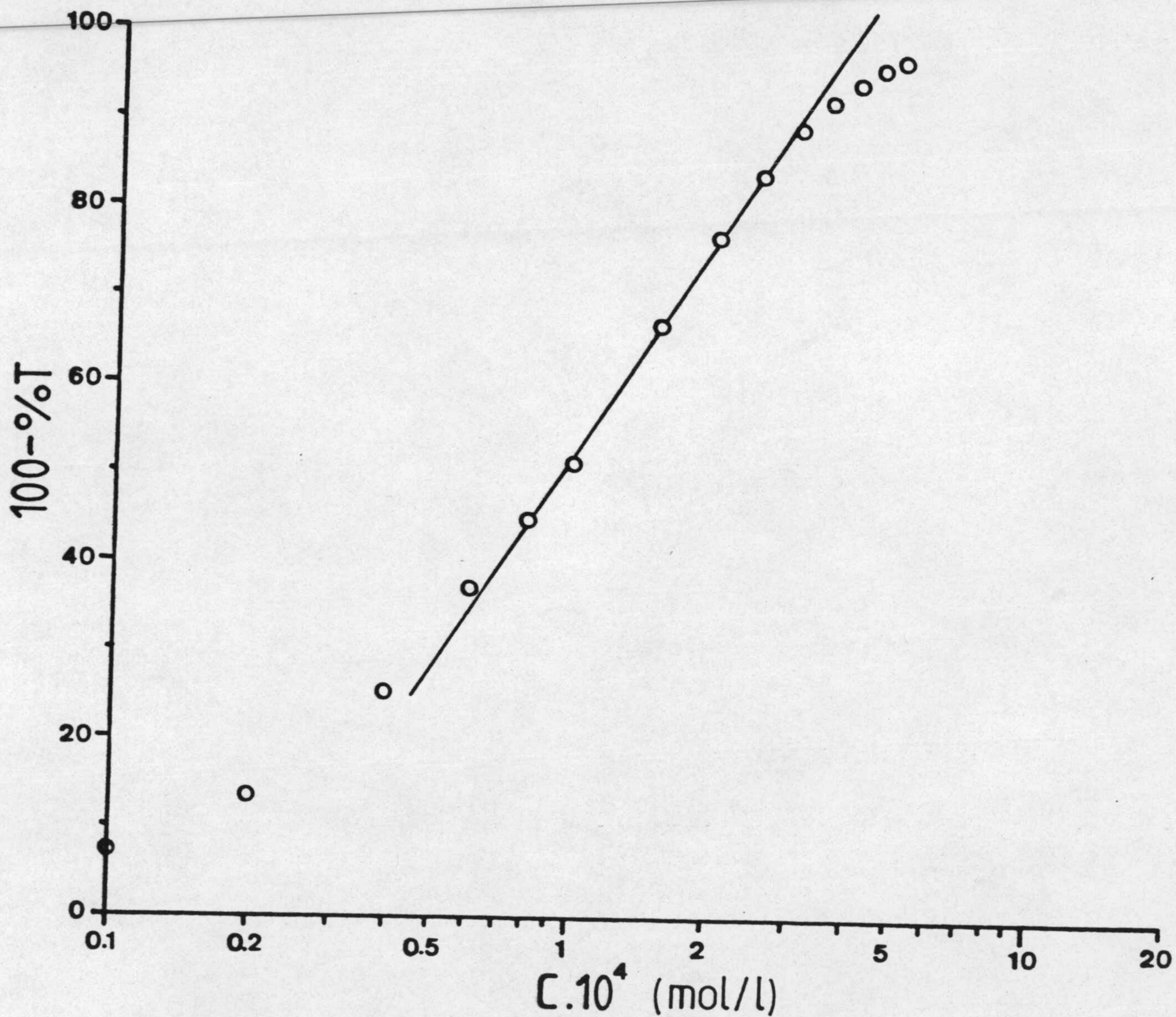


FIGURA 3.22.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de o-fenilendiamina.

3.2.5.3.- Error y reproducibilidad del método analítico

De igual forma que se ha hecho con el resto de los adsorbatos, con el fin de establecer el error y la reproducibilidad del método analítico propuesto para las disoluciones ciclohexánicas de o-fenilendiamina, se prepararon 16 disoluciones de concentración $1,50 \cdot 10^{-4}$ M y se midieron sus absorbancias a 292 nm, calculando a partir de éstas la concentración correspondiente; los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.10.

A partir de los datos de la Tabla 3.10 se han obtenido los siguientes parámetros estadísticos:

$$\text{Varianza} \quad v = 5,20 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{Desviación típica} \quad \sigma = 2,28 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Desviación sobre la media} \quad \sigma_m = 5,70 \cdot 10^{-7}$$

Por tanto, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidad de estar comprendida entre $1,56 \cdot 10^{-4}$ M y $1,46 \cdot 10^{-4}$ M, lo que significa que ninguno de los valores de concentración calculados es rechazable.

El valor medio tiene, igualmente, el 95% de probabilidad de hallarse entre $1,52 \cdot 10^{-4}$ M y $1,50 \cdot 10^{-4}$ M.

Finalmente, el error relativo sobre el valor medio es igual al 0,80%.

TABLA 3.10

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO
PROPUESTO PARA LA o-FENILENDIAMINA

$A \cdot 10^3$	$X=C$ (calcu.) $\cdot 10^4$ (mol/l)	$(X-\bar{X}) \cdot 10^4$	$(X-\bar{X})^2 \cdot 10^{12}$
483	1,53	0,02	4
479	1,52	0,01	1
471	1,49	- 0,02	4
477	1,51	0,00	0
492	1,56	0,05	25
470	1,49	- 0,02	4
466	1,48	- 0,03	9
480	1,52	0,01	1
470	1,49	- 0,02	4
476	1,51	0,00	0
482	1,53	0,02	4
479	1,52	0,01	1
469	1,48	- 0,03	9
482	1,53	0,02	4
465	1,47	- 0,04	16
475	1,50	- 0,01	1

$$\bar{X} = 1,51 \cdot 10^{-4}$$

$$\Sigma(X-\bar{X})^2 = 0,78 \cdot 10^{-10}$$

3.2.6.- m-FENILENDIAMINA

3.2.6.1.- Purificación e identificación

Los cristales de m-fenilendiamina obtenidos después de tres recristalizaciones sucesivas en benzeno, tenían un punto de fusión de 63-64°C, lo que está de acuerdo con la bibliografía (64).

En la Figura 3.23 se indica el espectro de absorción I.R. de la m-fenilendiamina purificada.

3.2.6.2.- Método analítico

De forma análoga a lo indicado para el resto de los adsorbatos, se ensayó un método analítico espectrofométrico con objeto de determinar la concentración de las disoluciones ciclohexánicas de m-fenilendiamina. Para ello se realizó el espectro de absorción U.V de una disolución $4,5 \cdot 10^{-4}$ M (Figura 3.24), estudiándose el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer a la longitud de onda de 295 nm, con los resultados que aparecen indicados en la Tabla 3.11 y debidamente representados en la Figura 3.25. En la Tabla 3.11 también se incluyen los valores de $100-\%T$, necesarios para la aplicación del criterio de Ringbom (55) cuya representación aparece en la Figura 3.26.

En la Figura 3.25 puede observarse que la ley de Lambert-Beer parece cumplirse para el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y $4,6 \cdot 10^{-4}$ M aproximadamente, mientras que de la Figura 3.26 puede deducirse que el intervalo

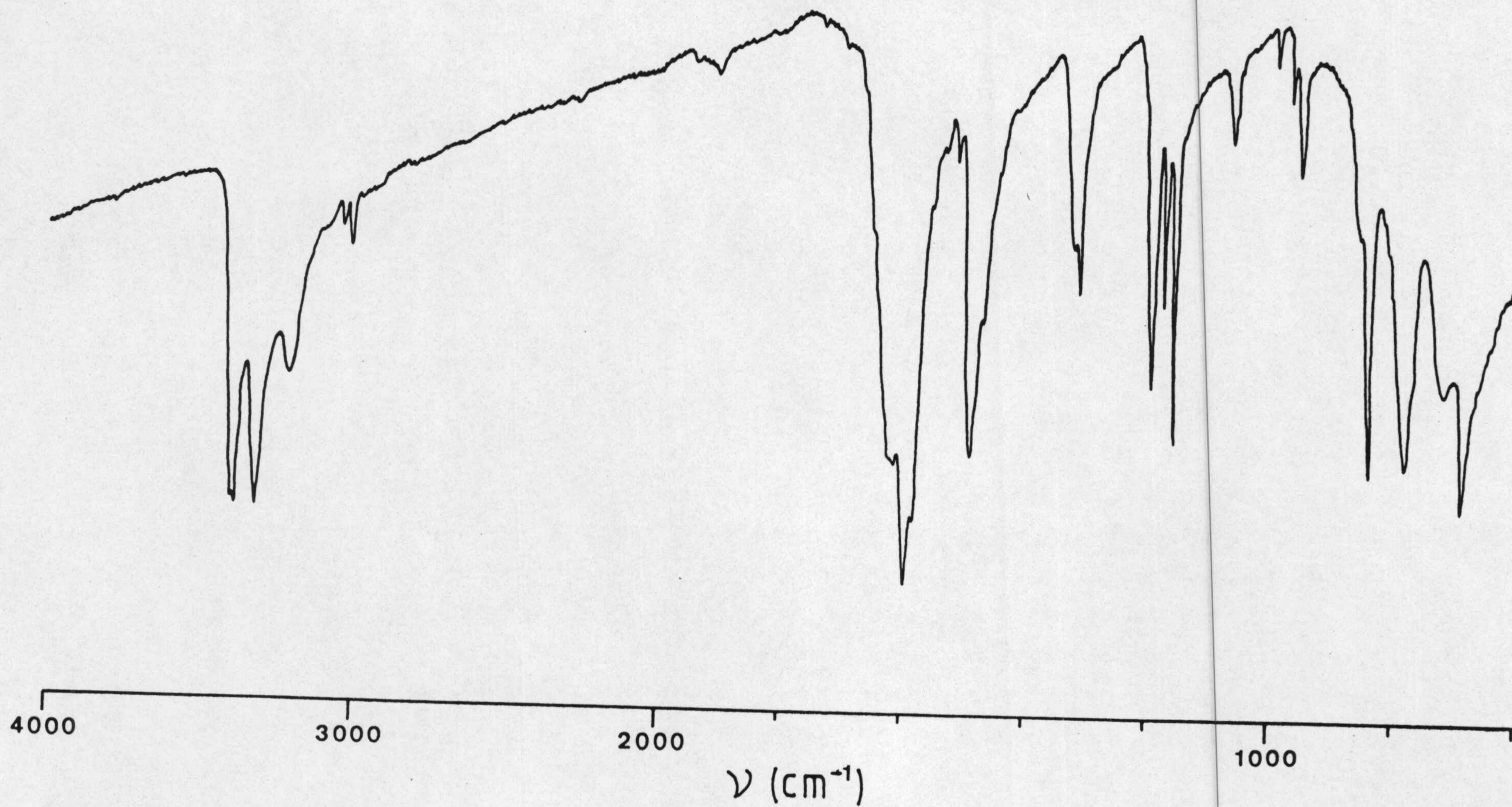


FIGURA 3.23.- Espectro de absorción I.R. de la m-fenilendiamina.

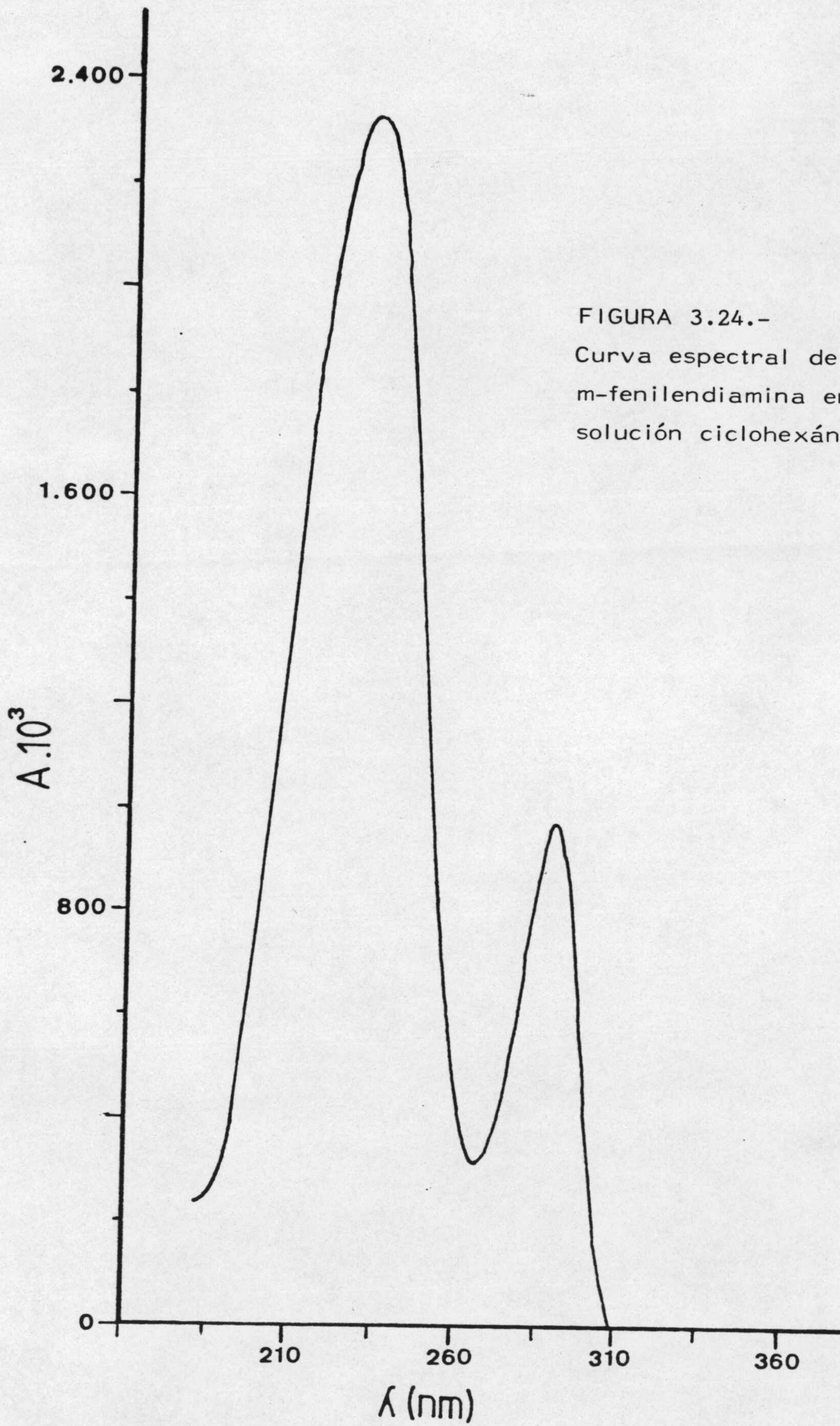


FIGURA 3.24.-
Curva espectral de la
m-fenilendiamina en di-
solución ciclohexánica.

TABLA 3.11

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A LAS
DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE m-FENILENDIAMINA

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	$A \cdot 10^3$	100-%T
0,1	24	5,4
0,2	48	10,5
0,4	95	19,7
0,6	143	28,1
0,8	192	35,7
1,0	240	42,5
1,6	384	58,7
2,0	475	66,5
2,6	619	76,0
3,0	715	80,7
3,6	856	86,1
4,0	953	88,9
4,6	1090	91,8

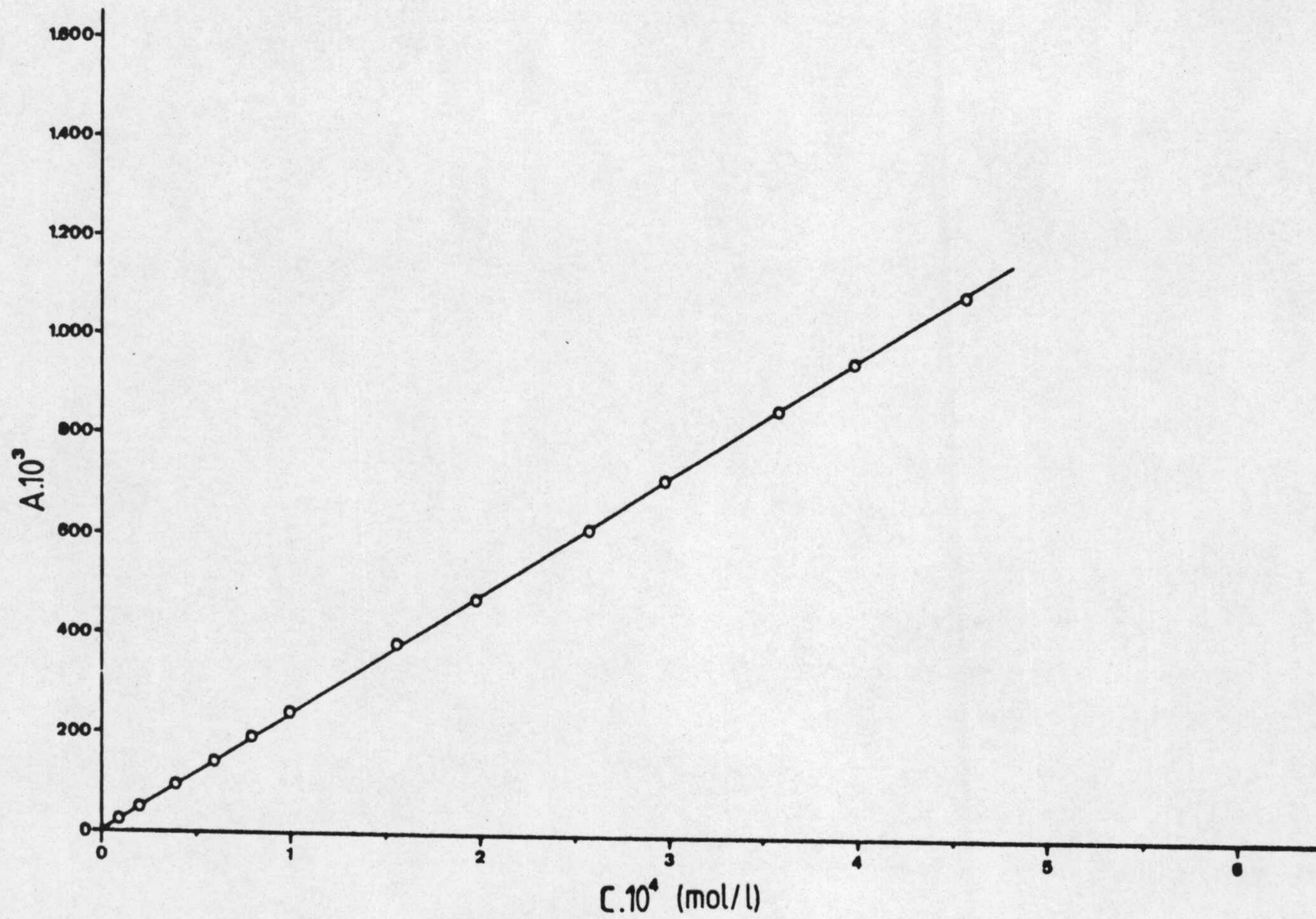


FIGURA 3.25.- Aplicación de la ley de Beer a las disoluciones ciclohexánicas de m-fenilendiamina, para $\lambda = 295$ nm.

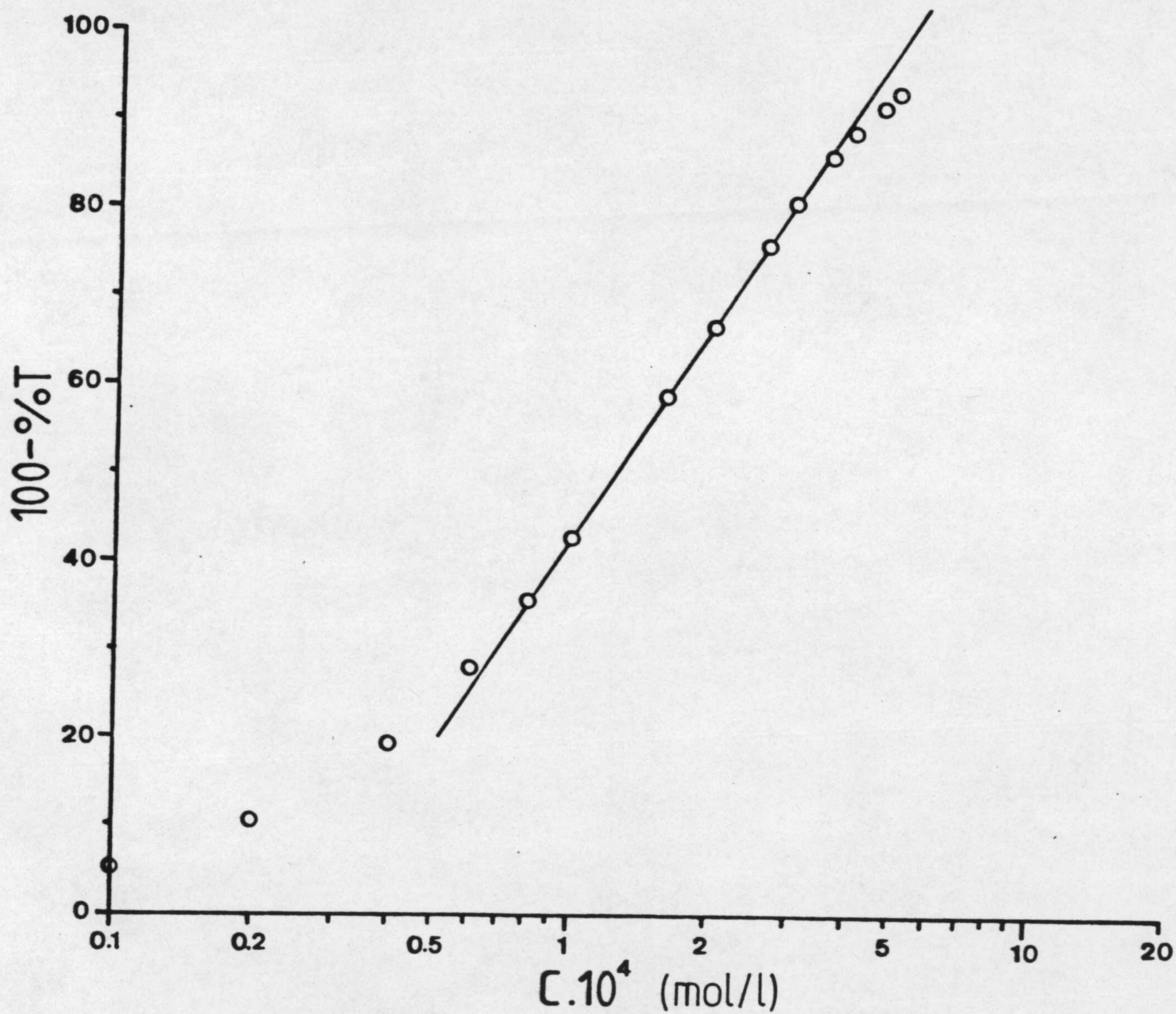


FIGURA 3.26.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de m-fenilendiamina.

de concentraciones en el que el método analítico presenta mínimo error es el comprendido entre $0,8 \cdot 10^{-4}$ M y $3,0 \cdot 10^{-4}$ M aproximadamente.

El ajuste analítico de los puntos de la Figura 3.25 para valores de C menores que $5 \cdot 10^{-4}$, nos ha llevado a obtener el valor del coeficiente de extinción molar de las disoluciones ciclohexánicas de m-fenilendiamina para $\lambda = 295$ nm. El valor calculado es comparable con los datos bibliográficos (65), y es:

$$K = 2.374 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

siendo el valor del coeficiente de regresión lineal de la recta obtenida el de $r = 0,99999$.

3.2.6.3.- Error y reproducibilidad del método analítico

Para calcular el error y la reproducibilidad del método analítico propuesto para las disoluciones ciclohexánicas de m-fenilendiamina, se operó de igual forma que la descrita para las aminas anteriores. La concentración elegida fue la de $2,00 \cdot 10^{-4}$ M, siendo los resultados obtenidos los que aparecen en la Tabla 3.12; a partir de los cuales se obtuvieron los siguientes parámetros estadísticos:

$$\text{Varianza} \quad v = 7,47 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{Desviación típica} \quad \sigma = 2,73 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Desviación sobre la media} \quad \sigma_m = 6,83 \cdot 10^{-7}$$

Por tanto cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidad de estar comprendida entre los

TABLA 3.12

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO
PROPUESTO PARA LA m-FENILENDIAMINA

$A \cdot 10^3$	$X=C$ (calcu.) $\cdot 10^4$ (mol/l)	$(X-\bar{X}) \cdot 10^4$	$(X-\bar{X})^2 \cdot 10^{12}$
471	1,98	- 0,02	4
474	2,00	0,00	0
468	1,97	- 0,03	9
478	2,01	0,01	1
475	2,00	0,00	0
481	2,03	0,03	9
486	2,05	0,05	25
479	2,02	0,02	4
465	1,96	- 0,04	16
477	2,01	0,01	1
467	1,97	- 0,03	9
480	2,02	0,02	4
482	2,03	0,03	9
472	1,99	- 0,01	1
471	1,98	- 0,02	4
466	1,96	- 0,04	16

$$\bar{X} = 2,00 \cdot 10^{-4}$$

$$\Sigma(X-\bar{X})^2 = 1,12 \cdot 10^{-10}$$

límites de concentración $2,06 \cdot 10^{-4}$ M y $1,94 \cdot 10^{-4}$ M, lo que significa que ninguno de los valores calculados es rechazable.

El valor medio tiene, igualmente, el 95% de probabilidad de hallarse entre $2,01 \cdot 10^{-4}$ M y $1,99 \cdot 10^{-4}$ M.

Por último, el error relativo sobre el valor medio es igual al 0,73%.

3.2.7.- p-FENILENDIAMINA

3.2.7.1.- Purificación e identificación

La purificación de la p-fenilendiamina nos llevó a la obtención, después de tres recristalizaciones sucesivas en benzeno, de unos cristales rosáceos con punto de fusión de 140°C ; valor similar al dado en bibliografía para el producto puro (65).

Al igual que se hizo con los demás adsorbatos, se obtuvo el espectro de adsorción en la zona I.R. de la p-fenilendiamina una vez purificada. Dicho espectro aparece en la Figura 3.27.

3.2.7.2.- Método analítico

A la vista del espectro U.V. de las disoluciones ciclohexánicas de p-fenilendiamina, que aparece representado en la Figura 3.28 cuando la concentración era aproximadamente $2 \cdot 10^{-4}$ M, se eligió la longitud de onda de 317 nm para realizar

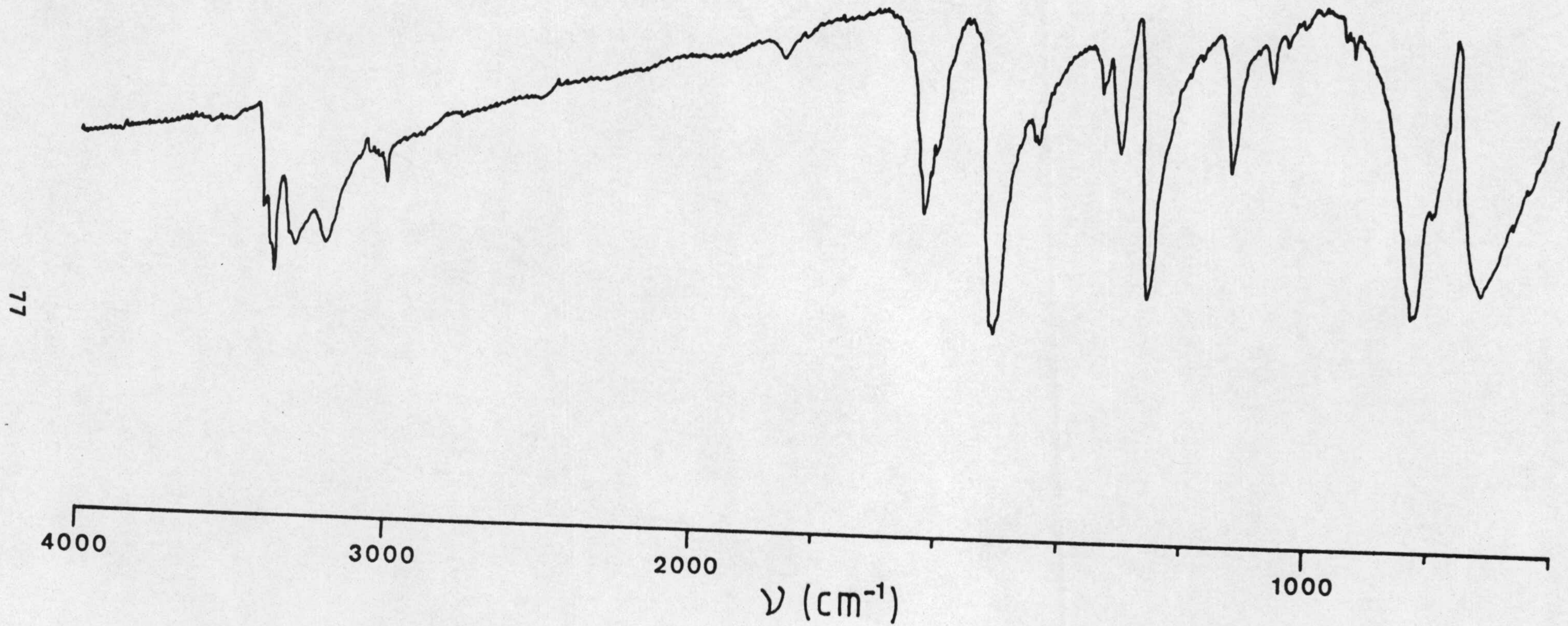


FIGURA 3.27.- Espectro de absorción I.R. de la p-fenilendiamina.

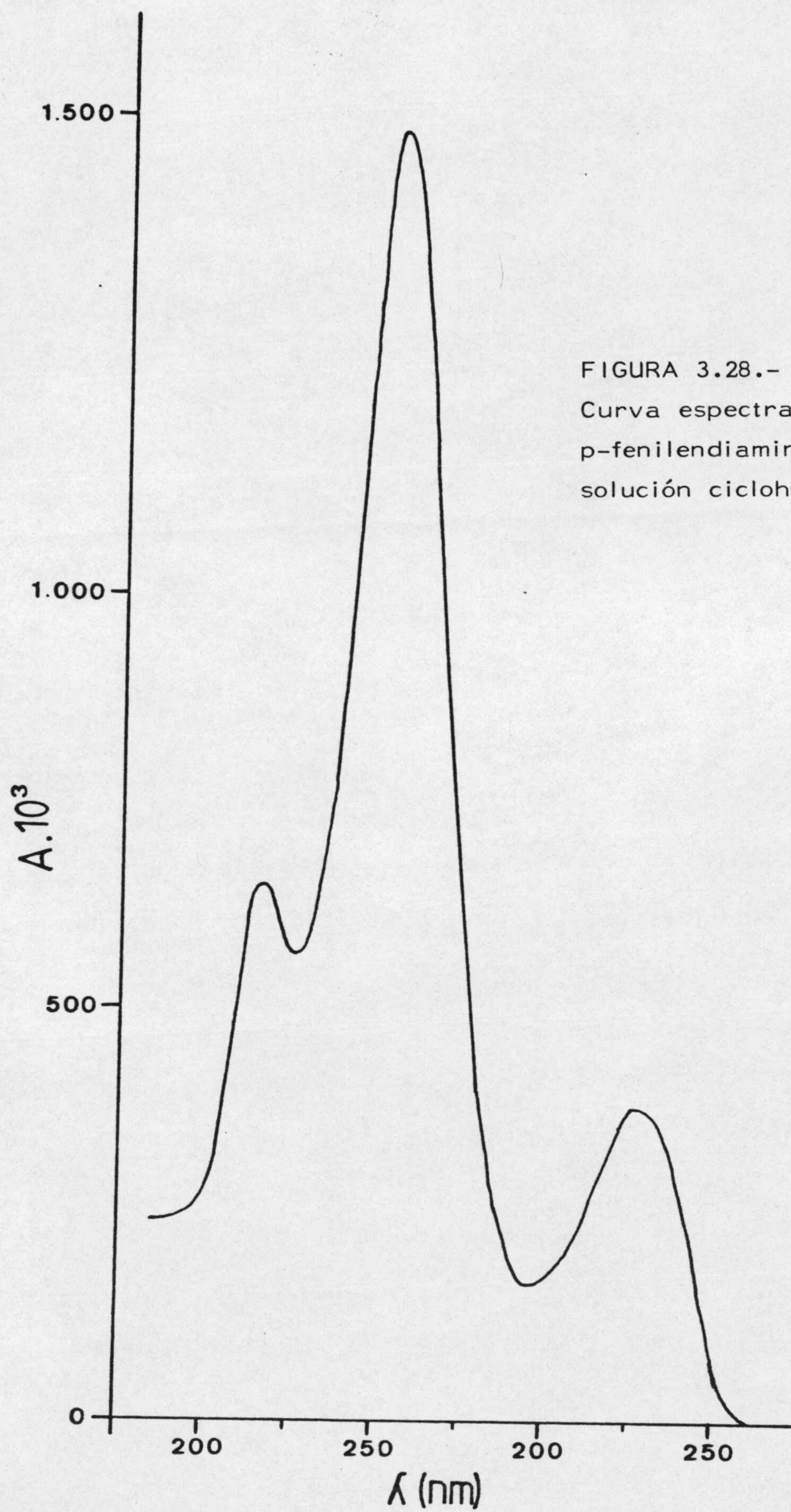


FIGURA 3.28.-
Curva espectral de la
p-fenilendiamina en di-
solución ciclohexánica.

el estudio del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en dichas disoluciones, con el fin de establecer el método analítico correspondiente.

Los resultados de dicho estudio aparecen indicados en la Tabla 3.13 y representados en la Figura 3.29, en la que se observa que la ley de Lambert-Beer se cumple para todo el intervalo de concentraciones estudiado, es decir, de 0 y $5,0 \cdot 10^{-4}$ M.

En la Tabla 3.13 también aparecen indicados los valores de $100 - \%T$, calculados para poder aplicar el criterio de Ringbom (55) a fin de determinar el intervalo de concentraciones en el que el método analítico propuesto presentaba el mínimo error, y que resultó ser, como puede verse en la Figura 3.30, el comprendido entre $1 \cdot 10^{-4}$ M y $4 \cdot 10^{-4}$ M aproximadamente.

El valor del coeficiente de extinción molar de las disoluciones ciclohexánicas de p-fenilendiamina para $\lambda = 317$ nm, calculado a partir del ajuste analítico de los puntos de la Figura 3.29, ha resultado ser:

$$K = 2.191 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

valor comparable al dado en bibliografía para la misma longitud de onda (65). El coeficiente de regresión lineal de la recta fue $r = 0,99997$.



TABLA 3.13

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A LAS
DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE p-FENILENDIAMINA

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	$A \cdot 10^3$	100-%T
0,1	23	5,2
0,2	45	9,8
0,4	89	18,5
0,6	132	26,2
0,8	175	33,2
1,0	224	40,3
1,6	355	55,8
2,0	440	63,7
2,6	574	73,3
3,0	663	78,3
3,6	794	83,9
4,0	881	86,9
4,6	1009	90,2
5,0	1091	91,9

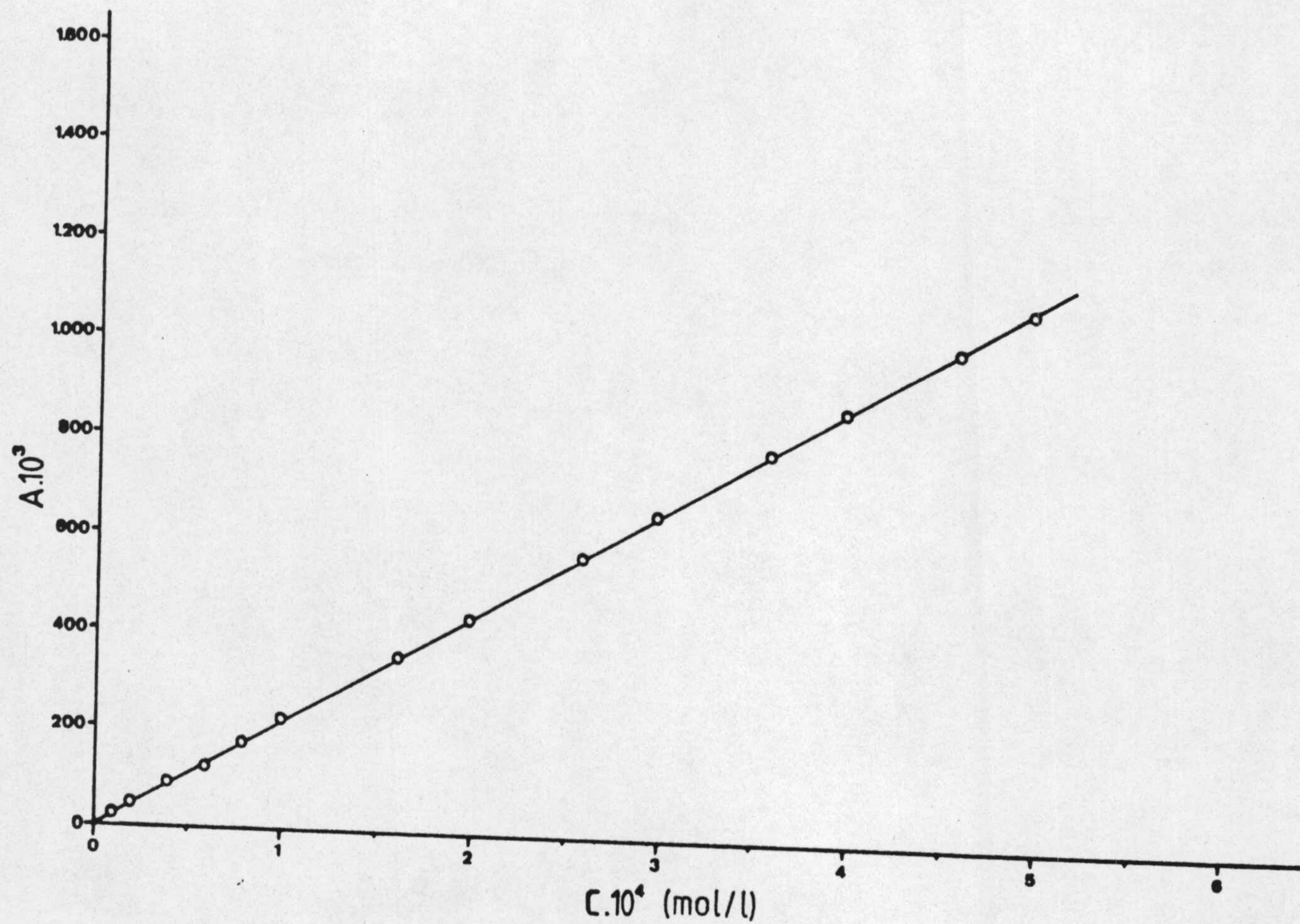


FIGURA 3.29.- Aplicación de la ley de Beer a las disoluciones ciclohexánicas de p-fenilendiamina, para $\lambda = 317$ nm.

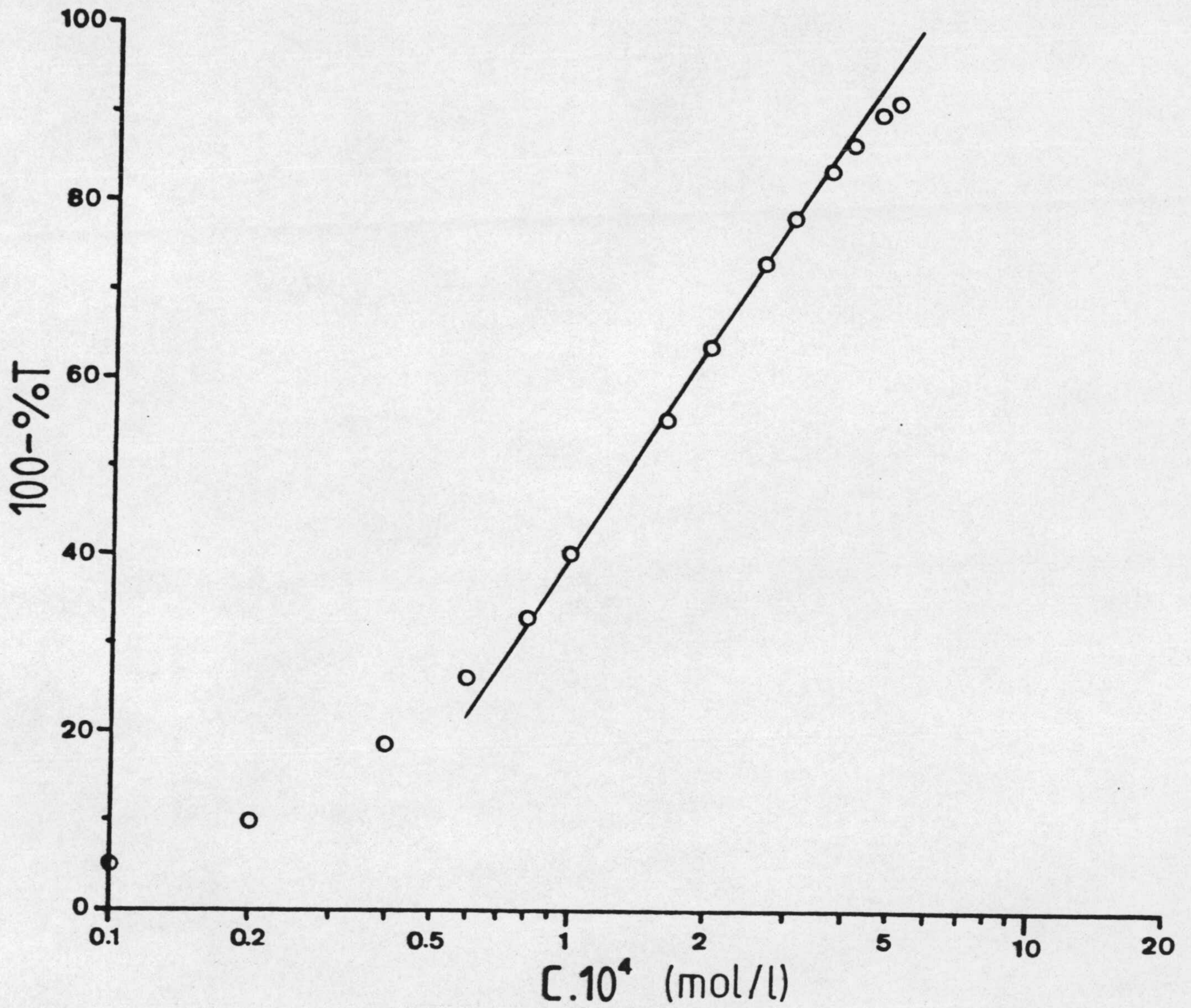


FIGURA 3.30.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de p-fenilendiamina.

3.2.7.3.- Error y reproducibilidad del método analítico

A fin de obtener el error y la reproducibilidad del método analítico empleado por nosotros para la determinación de la concentración de las disoluciones ciclohexánicas de p-fenilendiamina, se ha operado de forma análoga a la indicada anteriormente para las demás aminas. La concentración elegida fue la de $2,00 \cdot 10^{-4}$ M, siendo los resultados encontrados los que aparecen indicados en la Tabla 3.14; a partir de los cuales, se obtuvieron los siguientes parámetros estadísticos:

$$\text{Varianza} \quad v = 9,07 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{Desviación típica} \quad \sigma = 3,01 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Desviación sobre la media} \quad \sigma_m = 7,53 \cdot 10^{-7}$$

Por tanto, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidad de estar comprendida entre los límites $2,05 \cdot 10^{-4}$ M y $1,93 \cdot 10^{-4}$ M, lo que significa que ninguno de los valores calculados es rechazable.

El valor medio tiene, igualmente, el 95% de probabilidad de hallarse entre $2,01 \cdot 10^{-4}$ M y $1,97 \cdot 10^{-4}$ M.

Finalmente, el error relativo sobre el valor medio es igual al 0,81%.

3.2.8.- SOLUBILIDAD EN CICLOHEXANO

Siguiendo el método experimental descrito en el apartado 2.2.5, se determinaron las solubilidades, S, en ciclohexano de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-amino-

TABLA 3.14

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO
PROPUESTO PARA LA p-FENILENDIAMINA

$A \cdot 10^3$	$X=C$ (calcu.) $\cdot 10^4$ (mol/l)	$(X-\bar{X}) \cdot 10^4$	$(X-\bar{X})^2 \cdot 10^{12}$
435	1,99	0,00	0
442	2,02	0,03	9
432	1,97	- 0,02	4
438	2,00	0,01	1
427	1,95	- 0,04	16
432	1,97	- 0,02	4
435	1,99	0,00	0
446	2,04	0,05	25
443	2,02	0,03	9
429	1,96	- 0,03	9
427	1,95	- 0,04	16
442	2,02	0,03	9
441	2,01	0,02	4
447	2,04	0,05	25
434	1,98	- 0,01	1
431	1,97	- 0,02	4

$$\bar{X} = 1,99 \cdot 10^{-4}$$

$$\Sigma(X-\bar{X})^2 = 1,36 \cdot 10^{-10}$$

acetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, a las temperaturas de 10, 20, 30 y 40°C.

Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 3.15 y 3.16, a partir de los cuales se han trazado las respectivas curvas de solubilidad que aparecen representadas en las Figura 3.31 y 3.32.

En la Tabla 3.15 puede observarse que no se han obtenido los datos de la solubilidad de la anilina y la p-toluidina a la temperatura de 40°C, ya que, como se indicó en el apartado 2.2.5, estos productos a esta temperatura son totalmente miscibles con el ciclohexano.

3.3.- ESTUDIO DEL PROCESO DE RETENCION

Como ya se indicó en el apartado 2.3, el estudio del proceso de retención de las, -ya repetidas veces mencionadas-, aminas aromáticas sobre sepiolita, solo se ha realizado desde el punto de vista del equilibrio; para lo cual se ha operado en la forma indicada en dicho apartado.

3.3.1.- DETERMINACION DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO

Siguiendo el método experimental descrito en el apartado 2.3.1 y utilizando los métodos analíticos ensayados, se procedió a estudiar la variación, en función del tiempo, de la concentración de las disoluciones ciclohexánicas de anilina, p-bromoanilina, p-toluidina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina, al ponerse en contacto

TABLA 3.15

SOLUBILIDADES DE LA ANILINA, p-TOLUIDINA Y
p-BROMOANILINA EN CICLOHEXANO

S.10 ¹ (mol.l ⁻¹)				
Soluto	10°C	20°C	30°C	40°C
Anilina	4,28	8,31	15,35	-
p-Toluidina	1,19	3,05	8,18	-
p-Bromoanilina	0,77	1,44	2,93	5,19

TABLA 3.16

SOLUBILIDADES DE LA o-FENILENDIAMINA, m-FENILENDIAMINA
Y p-AMINOACETOFENONA EN CICLOHEXANO

S.10 ³ (mol.l ⁻¹)				
Soluto	10°C	20°C	30°C	40°C
o-Fenilendiamina	3,35	6,31	10,79	18,04
m-Fenilendiamina	2,01	3,63	6,30	10,58
p-Aminoacetofenona	0,67	1,25	2,18	3,82

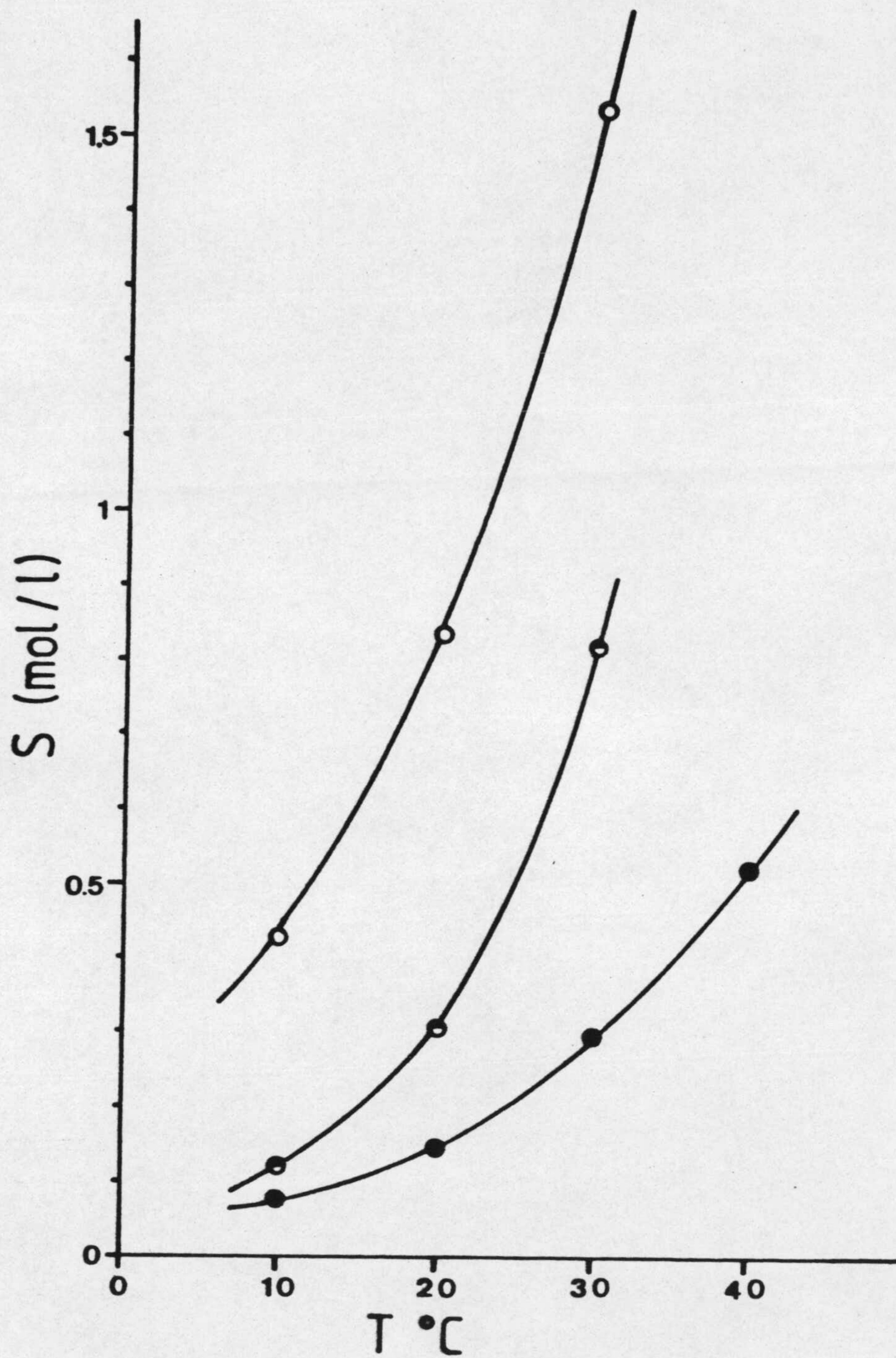


FIGURA 3.31.- Curvas de solubilidad de la anilina (o), p-toluidina (◐) y p-bromoanilina (●), en ciclohexano.

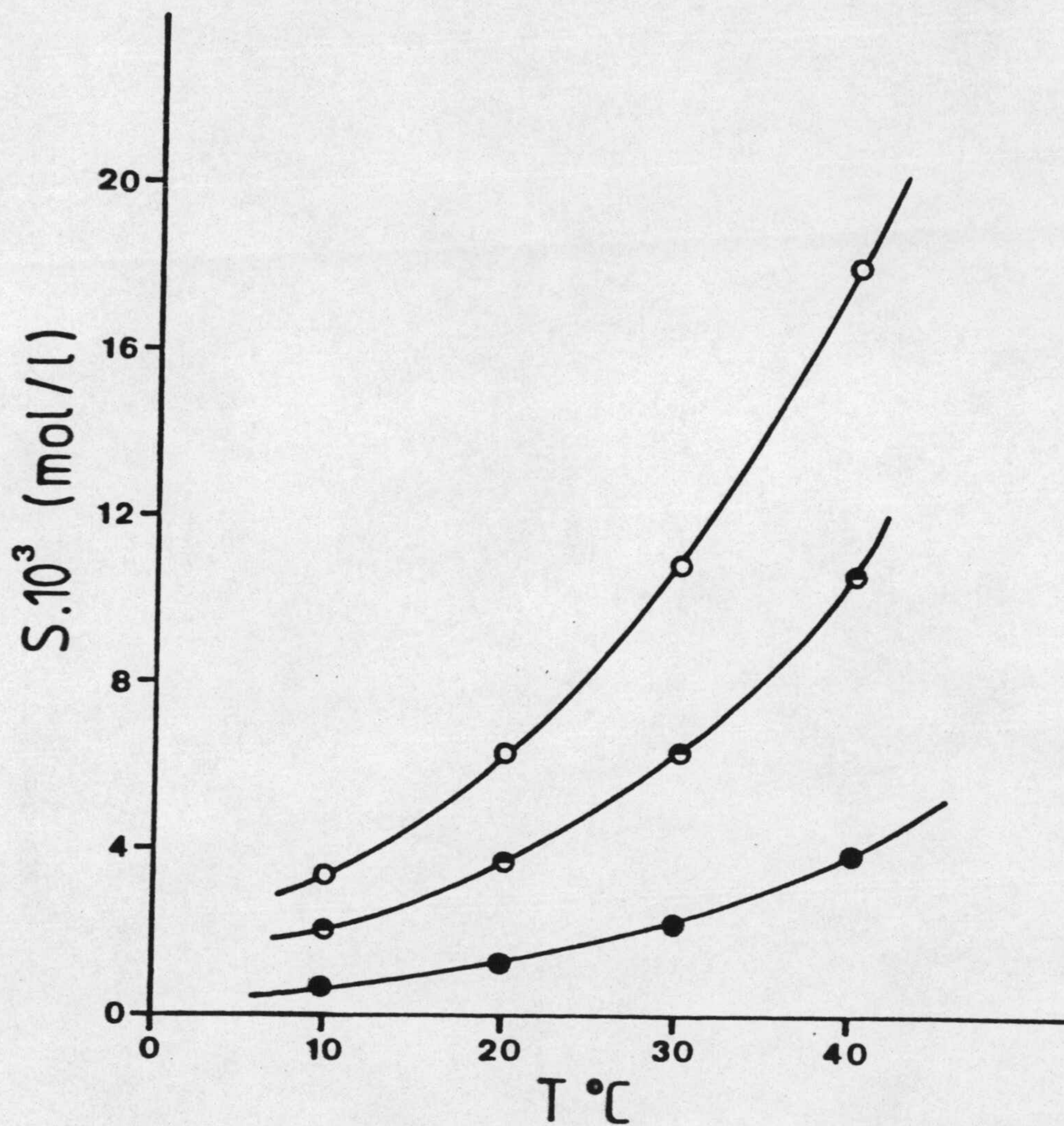


FIGURA 3.32.- Curvas de solubilidad de la o-fenilendiamina (o), m-fenilendiamina (◐) y p-aminoacetofenona (●), en ciclohexano.

con una masa determinada de sepiolita, a la temperatura de 30°C. Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 3.17 a 3.23.

La representación de $C = f(t)$, para cada uno de los adsorbatos y para cada una de las masas de sepiolita utilizadas, aparecen en las Figuras 3.33 a 3.39.

A la vez que se determinó el tiempo de equilibrio de los distintos procesos de retención, se comprobó que las disoluciones ciclohexánicas de las diferentes aminas utilizadas, eran estables durante todo el tiempo de duración de las experiencias de retención.

3.3.2.- COLORACION DE LA SEPIOLITA

Al realizar las diferentes experiencias que condujeron a establecer el tiempo de equilibrio de retención de las aminas aromáticas sobre la sepiolita, se observó que la sepiolita tomaba distintas coloraciones con determinadas aminas.

Las aminas que producían coloración en la sepiolita eran, la aminoacetofenona y las orto, meta y para-fenilendiamina. Cuando las experiencias se hacían con el resto de los adsorbatos, es decir, anilina, p-toluidina y p-bromoanilina, no se observó de forma apreciable la aparición de coloración en la sepiolita.

En el siguiente cuadro se indica la coloración que adquiere la sepiolita cuando absorbe a las diferentes aminas estudiadas:

TABLA 3.17

TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE LA ANILINA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA, A 30°C

t (horas)	$C \cdot 10^5$ (mol.l ⁻¹)	
	m = 1,000 g	m = 0,500 g
0,0	11,1	11,1
0,5	7,0	8,9
1,0	5,9	8,5
2,0	4,4	7,4
3,0	3,7	6,9
4,5	3,0	6,3
6,5	2,6	5,9
11,8	2,1	5,4
18,0	1,9	5,2
25,3	1,8	5,0
32,0	1,7	4,9
41,5	1,7	4,8
49,7	1,6	4,8
60,0	1,6	4,8
73,0	1,6	4,8
96,0	1,6	4,8
120,0	1,6	4,8

TABLA 3.18

TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE LA
p-TOLUIDINA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA
SEPIOLITA, A 30°C

t (horas)	$C \cdot 10^4 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	
	m = 1,000 g	m = 0,500 g
0,0	4,8	4,8
0,3	3,9	4,2
0,5	3,5	3,9
1,0	2,8	3,4
1,5	2,3	3,0
3,0	1,9	2,4
5,3	0,8	1,6
9,5	0,5	1,1
15,0	0,3	0,8
20,0	0,2	0,6
25,3	0,2	0,5
30,5	0,2	0,5
44,5	0,1	0,4
56,0	0,1	0,4
72,0	0,1	0,4
96,0	0,1	0,4

TABLA 3.19

TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE LA
p-BROMOANILINA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA,
POR LA SEPIOLITA, A 30°C

t (horas)	C. 10 ⁴ (mol.l ⁻¹)	
	m = 1,000 g	m = 0,500 g
0,0	5,1	5,1
0,2	4,3	4,8
0,5	4,0	4,4
1,0	3,1	4,1
2,0	2,3	3,5
3,5	1,7	3,0
8,0	1,1	2,3
12,5	0,8	2,0
18,0	0,6	1,8
23,0	0,6	1,7
32,5	0,5	1,6
43,0	0,4	1,5
65,0	0,4	1,5
98,0	0,4	1,5
120,0	0,4	1,5

TABLA 3.20

TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE LA
 p-AMINOACETOFENONA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA,
 POR LA SEPIOLITA, A 30°C

t (horas)	C.10 ⁴ (mol.l ⁻¹)	
	m = 0,250 g	m = 0,050 g
0,0	4,09	4,09
1,0	3,58	3,86
3,0	3,27	3,81
8,0	2,47	3,45
16,0	1,73	3,19
25,0	1,18	3,05
34,0	0,84	-
49,0	0,55	2,80
73,0	0,33	2,75
97,0	0,21	2,72
122,0	0,17	2,67
169,0	0,13	2,65
195,0	0,12	-
219,0	0,11	2,63
241,0	0,11	-
291,0	0,10	2,62
337,0	0,10	2,62
400,0	0,10	2,62

TABLA 3.21

TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE LA
o-FENILENDIAMINA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA,
POR LA SEPIOLITA, A 30°C

t (horas)	$C \cdot 10^4 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	
	m = 0,500 g	m = 0,300 g
0,0	10,8	10,8
1,0	6,9	7,9
3,0	4,6	6,0
5,0	3,0	4,5
10,0	1,9	3,4
17,0	1,1	2,5
28,0	0,6	1,8
50,0	0,4	1,1
74,5	0,3	0,9
101,0	0,3	0,8
122,0	0,3	0,8
145,5	0,3	0,8
173,0	0,3	0,8
219,0	0,3	0,8
266,0	0,3	0,8

TABLA 3.22

TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE LA
m-FENILENDIAMINA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA,
POR LA SEPIOLITA, A 30°C

t (horas)	C.10 ⁴ (mol.l ⁻¹)	
	m = 0,500 g	m = 0,100 g
0,0	16,9	16,7
0,5	13,3	15,7
1,2	11,4	15,5
2,0	9,6	14,7
8,0	4,4	12,8
14,0	2,2	11,4
24,3	0,9	10,1
48,3	0,4	9,0
74,0	0,2	8,2
97,3	0,2	8,0
144,3	0,1	7,4
191,0	0,1	7,1
240,0	0,1	7,0
312,0	0,1	7,0
384,0	0,1	7,0

TABLA 3.23

TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE LA
 p-FENILENDIAMINA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA,
 POR LA SEPIOLITA (m = 0,090 g), A 30°C

t (horas)	C.10 ⁴ (moles/l)	t (horas)	C.10 ⁴ (moles/l)
0,0	2,6	1005,0	0,8
25,0	2,4	1152,0	0,8
79,0	2,2	1264,0	0,7
119,0	2,0	1361,0	0,7
167,0	1,8	1481,0	0,7
215,0	1,7	1621,0	0,6
285,0	1,5	1861,0	0,5
335,0	1,5	2177,0	0,5
407,0	1,3	2537,0	0,4
455,0	1,2	2897,0	0,4
605,0	1,1	3137,0	0,3
791,0	1,0	3617,0	0,3
904,0	0,9		

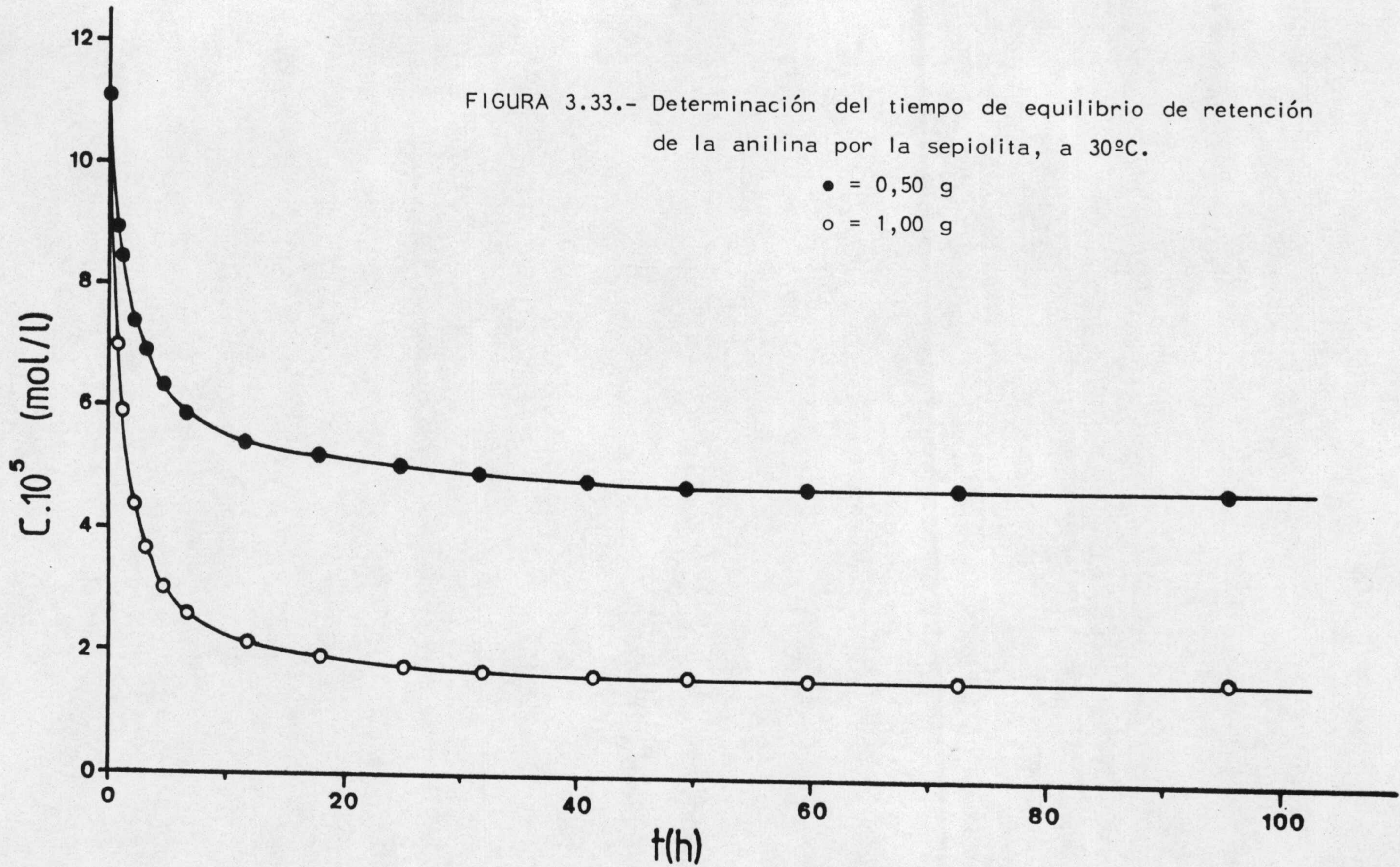


FIGURA 3.33.- Determinación del tiempo de equilibrio de retención de la anilina por la sepiolita, a 30°C.

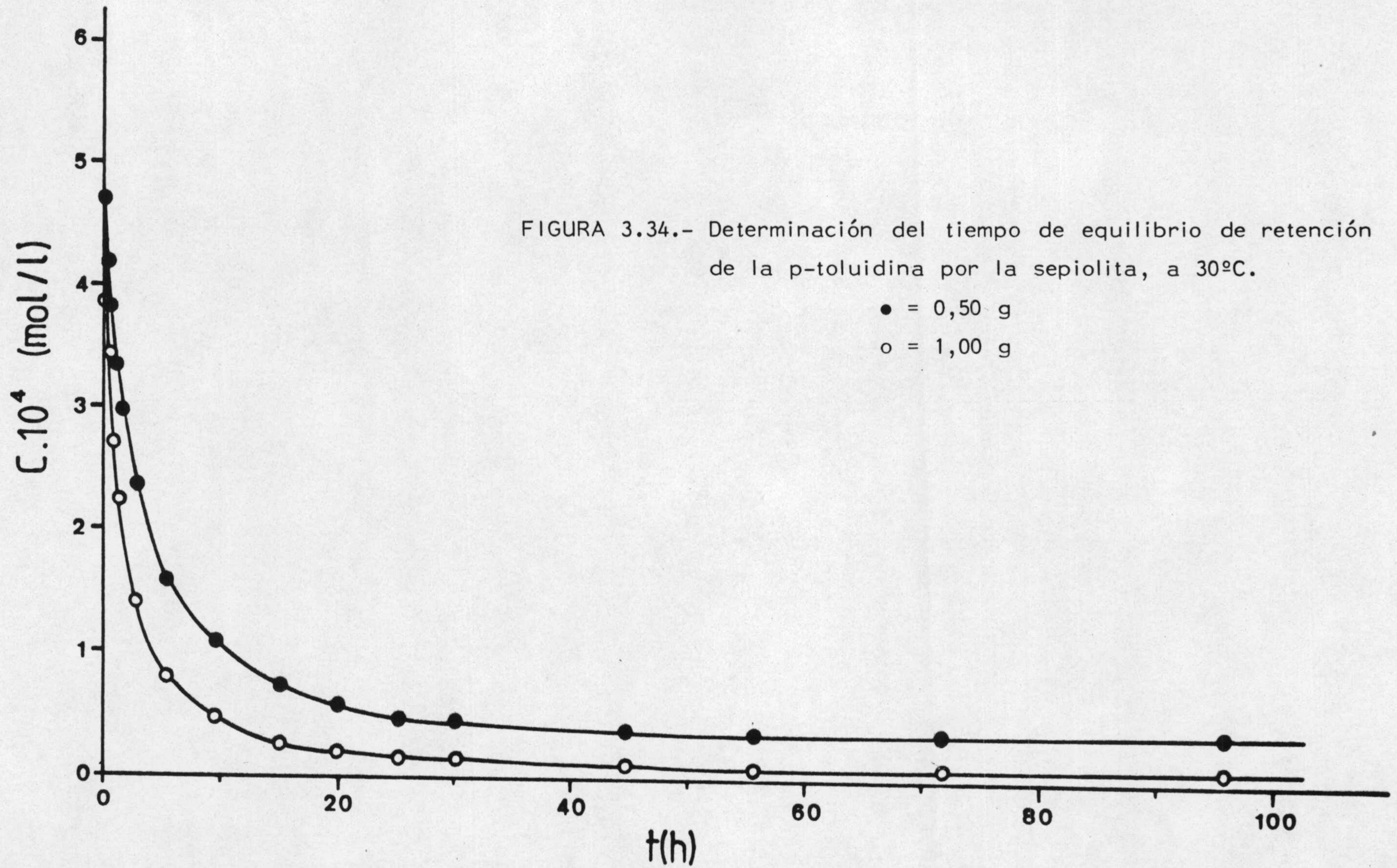


FIGURA 3.35.- Determinación del tiempo de equilibrio de retención de la p-bromoanilina por la sepiolita, a 30°C.

● = 0,50 g
○ = 1,00 g

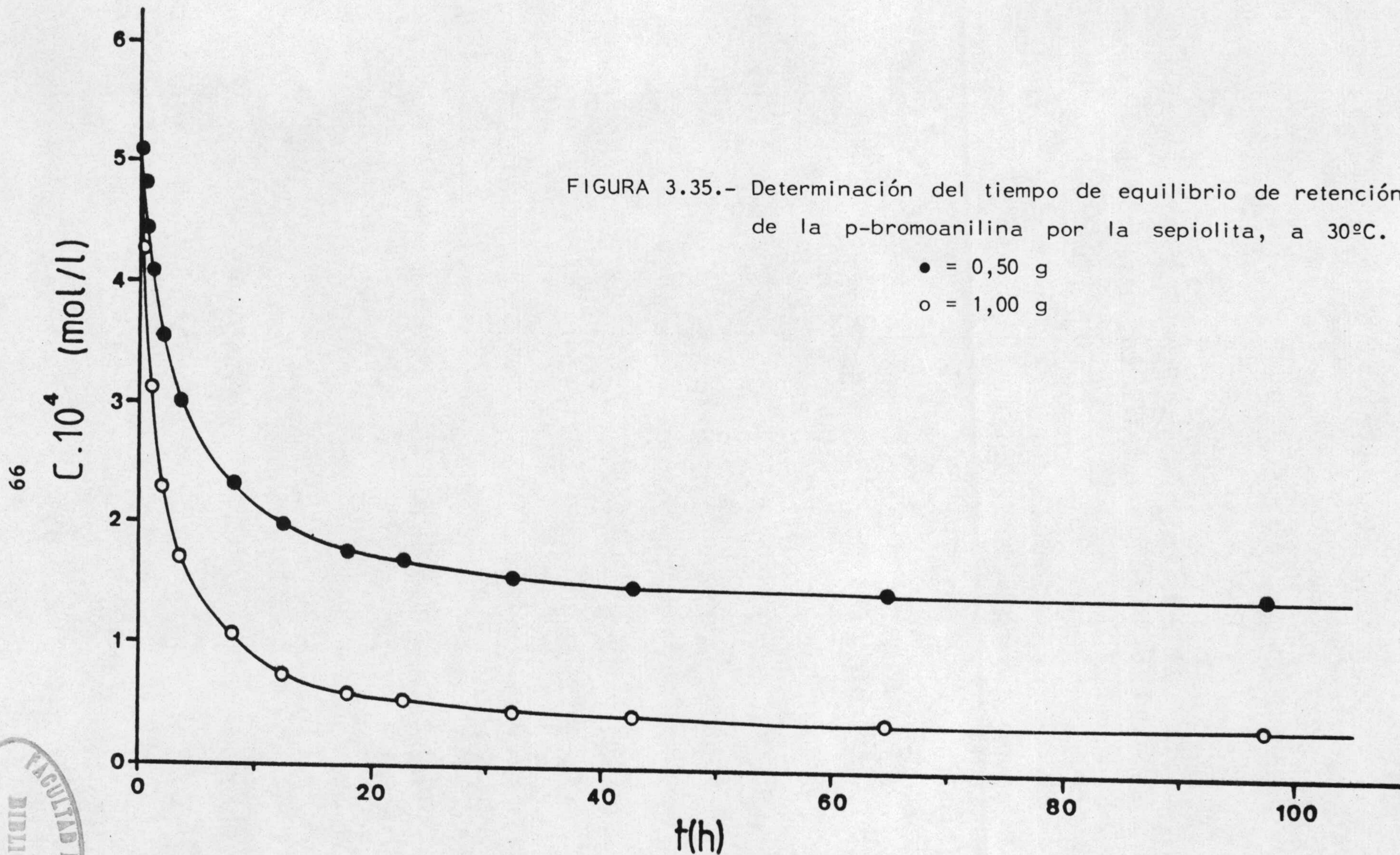
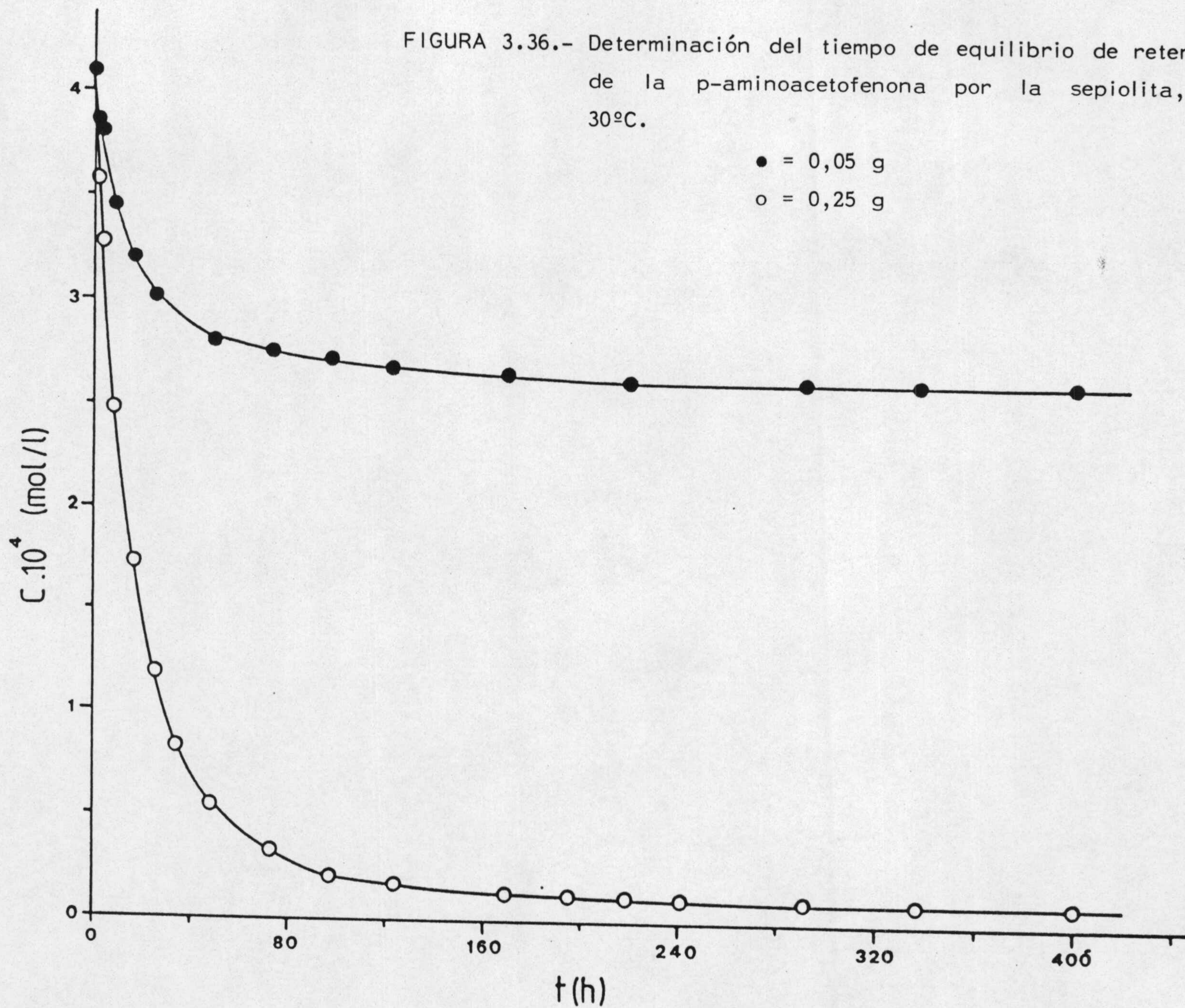


FIGURA 3.36.- Determinación del tiempo de equilibrio de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita, a 30°C.

● = 0,05 g
○ = 0,25 g

100



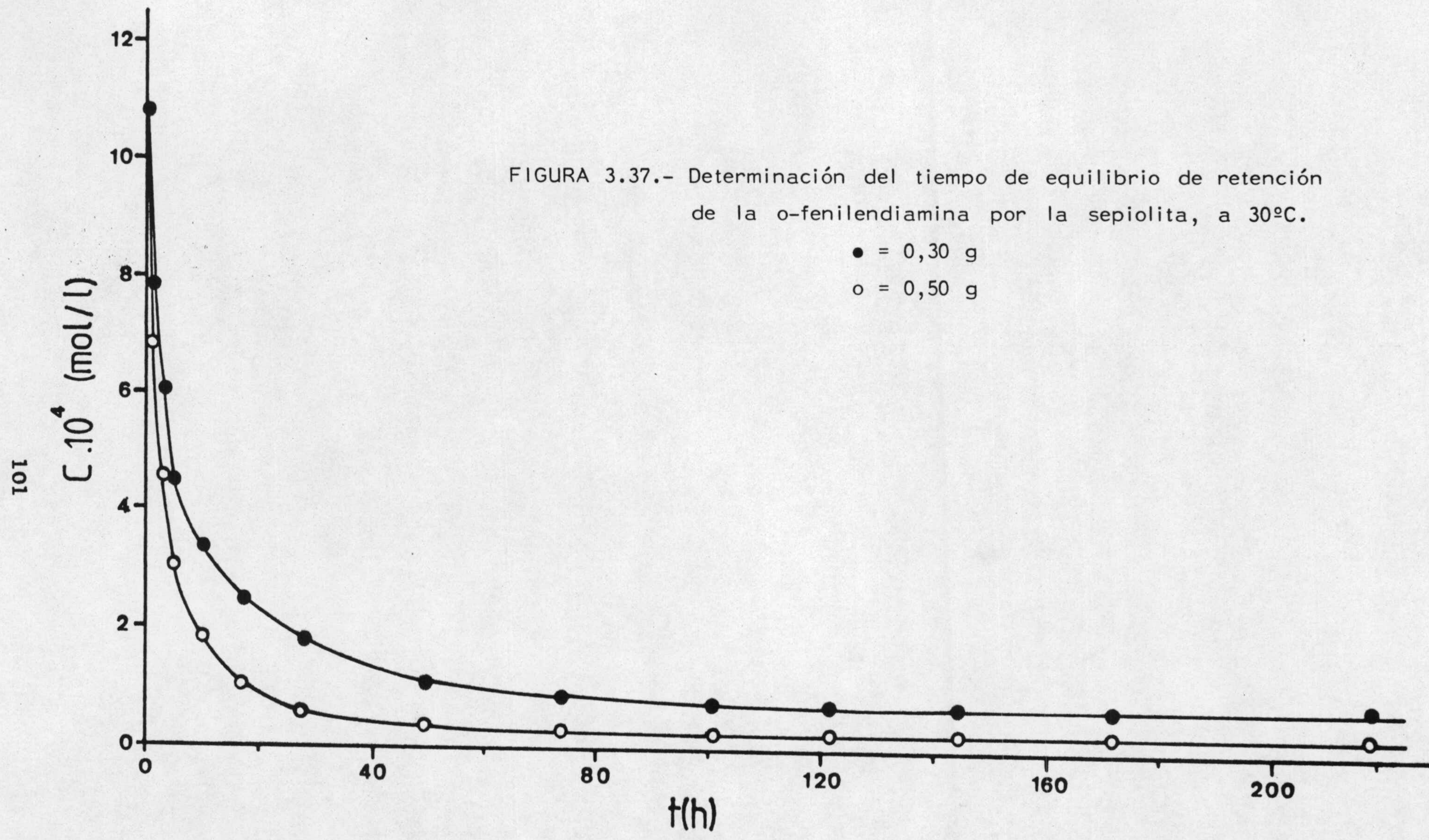


FIGURA 3.37.- Determinación del tiempo de equilibrio de retención de la o-fenilendiamina por la sepiolita, a 30°C.

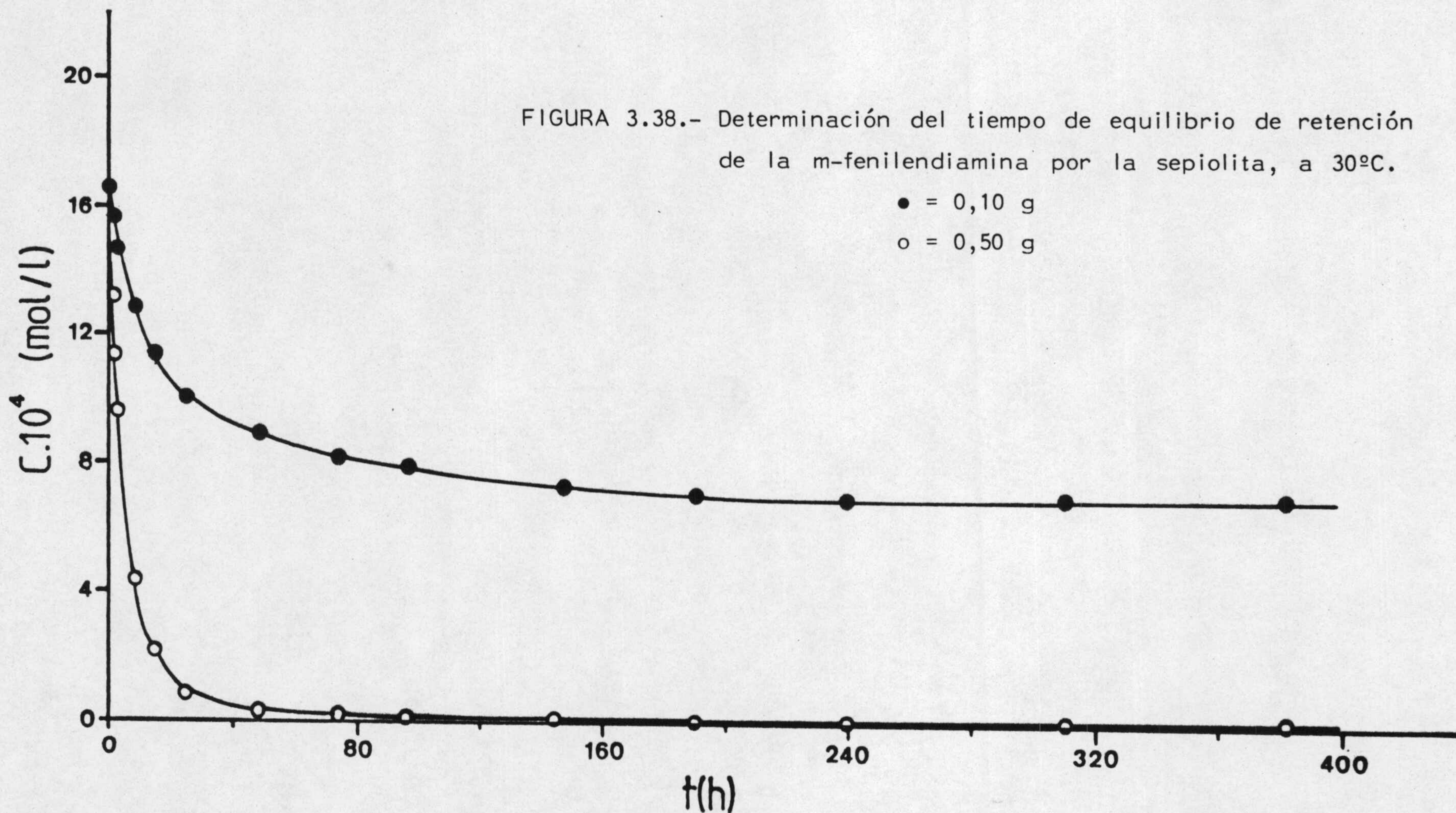
● = 0,30 g

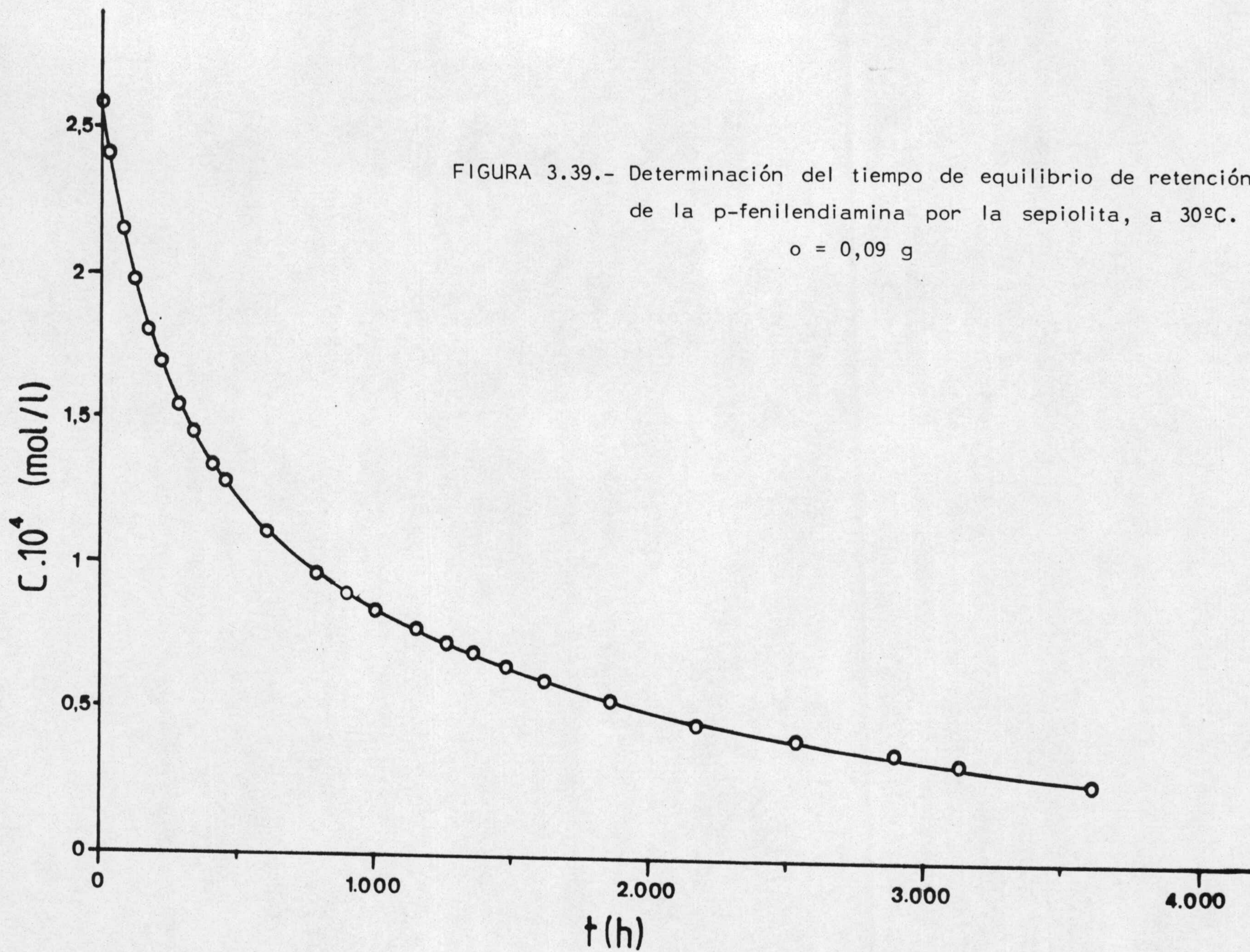
○ = 0,50 g

FIGURA 3.38.- Determinación del tiempo de equilibrio de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita, a 30°C.

● = 0,10 g

○ = 0,50 g





Amina en disolución	Coloración de la sepiolita
Anilina	--
p-Toluidina	--
p-Bromoanilina	--
p-Aminoacetofenona	Amarillo (limón)
o-Fenilendiamina	Amarillo pálido
m-Fenilendiamina	Negro (grisáceo)
p-Fenilendiamina	Azul-violeta

En este sentido cabe destacar, que la aparición de coloración en determinados minerales de la arcilla, cuando adsorben diferentes moléculas de aminas aromáticas, no está aún claramente justificada (66); ya que, algunos autores (67) achacan la aparición de coloración a la formación de complejos con el agua estructural, mientras que otros (68) justifican este hecho mediante un proceso redox en el que los cationes oxidantes de la estructura de la arcilla, o presentes en ella en forma de impurezas, oxidan a la amina correspondiente a su forma quinónica, con la consiguiente aparición de color (69).

3.3.3.- ISOTERMAS DE RETENCION

Operando en la forma descrita en el apartado 2.3.2, se han obtenido los datos necesarios para determinar las isotermas de retención, sobre sepiolita natural, de la anilina,

p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica. Dichos datos aparecen recogidos en las Tablas 3.24 a 3.47, y representados en la forma $X = f(C/C_0)$ en las Figuras 3.40 a 3.45.

Hemos de hacer notar que no se han realizado las experiencias correspondientes a la retención de p-fenilendiamina, lo que ha sido debido a la extraordinaria lentitud con que, según parece, tiene lugar la adsorción de la citada amina. Como puede observarse en la Figura 3.39, correspondiente a la representación de las concentraciones de la disolución ciclohexánica de p-fenilendiamina en equilibrio con la sepiolita en función del tiempo, transcurridas 3600 horas (150 días) de contacto entre las fases, aún seguía observándose disminuciones apreciables en la citada concentración de equilibrio; como, por otra parte, las citadas disminuciones no podían achacarse a descomposición de la p-fenilendiamina en la disolución, tal como indicamos en el apartado 3.3.1, era de suponer que el tiempo en que se alcanza el equilibrio de adsorción de la citada amina por parte de la sepiolita es tan grande, que hace imposible el estudio del proceso en un plazo razonable.

TABLA 3.24

ISOTERMA DE RETENCION DE ANILINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (10°C)

$C \cdot 10^5$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,05	0,005	0,51	0,10
0,06	0,006	0,68	0,09
0,13	0,012	1,03	0,12
0,15	0,014	1,13	0,13
0,16	0,015	1,26	0,13
0,19	0,018	1,44	0,13
0,23	0,022	1,66	0,14
0,38	0,037	1,98	0,19
0,52	0,050	2,42	0,21
0,83	0,080	2,79	0,30
1,31	0,126	3,25	0,40
1,81	0,174	3,58	0,50
2,46	0,236	3,85	0,64
3,28	0,316	4,13	0,80
3,81	0,367	4,25	0,90
5,00	0,481	4,36	1,15
6,15	0,592	4,54	1,36
7,49	0,720	4,47	1,68
8,50	0,817	4,51	1,89
9,29	0,893	4,52	2,06

TABLA 3.25

ISOTERMA DE RETENCION DE LA ANILINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (20°C)

$C \cdot 10^5$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,06	0,006	0,68	0,09
0,13	0,012	1,01	0,13
0,14	0,013	1,12	0,12
0,16	0,015	1,26	0,13
0,24	0,024	1,41	0,17
0,44	0,043	1,64	0,27
0,60	0,058	1,92	0,31
0,90	0,087	2,26	0,40
1,34	0,130	2,54	0,53
1,64	0,159	2,90	0,57
2,18	0,210	3,03	0,72
2,54	0,246	3,20	0,79
3,21	0,311	3,19	1,01
3,76	0,364	3,32	1,13
4,45	0,430	3,29	1,35
5,14	0,497	3,45	1,49
6,40	0,619	3,33	1,92
7,34	0,710	3,40	2,16
8,52	0,825	3,42	2,50
9,18	0,888	3,44	2,67

TABLA 3.26

ISOTERMA DE RETENCION DE LA ANILINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (30°C)

$C \cdot 10^5$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,11	0,010	1,01	0,10
0,13	0,012	1,13	0,11
0,19	0,018	1,28	0,15
0,34	0,033	1,44	0,24
0,52	0,050	1,62	0,32
0,71	0,068	1,87	0,38
1,20	0,115	2,16	0,55
1,57	0,151	2,48	0,63
2,13	0,205	2,71	0,78
2,57	0,247	2,76	0,93
3,30	0,318	2,86	1,16
3,95	0,380	2,89	1,37
4,47	0,430	2,84	1,57
5,13	0,493	2,96	1,74
5,70	0,548	3,00	1,90
6,78	0,652	2,99	2,26
7,68	0,738	3,04	2,53
8,79	0,845	3,04	2,89
9,54	0,917	3,09	3,09

TABLA 3.27

ISOTERMA DE RETENCION DE ANILINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA(40°C)

$C \cdot 10^5$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,14	0,013	1,02	0,13
0,20	0,019	1,26	0,16
0,34	0,033	1,42	0,24
0,52	0,050	1,65	0,32
0,83	0,079	1,89	0,44
1,15	0,111	2,05	0,56
1,50	0,145	2,16	0,70
2,12	0,204	2,33	0,91
2,84	0,273	2,40	1,18
3,36	0,323	2,30	1,46
4,18	0,402	2,51	1,67
4,81	0,462	2,48	1,94
5,47	0,526	2,39	2,29
6,26	0,602	2,49	2,52
7,10	0,682	2,60	2,73
7,97	0,748	2,66	3,00
8,81	0,847	2,58	3,42

TABLA 3.28

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-TOLUIDINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (10°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,04	0,007	2,42	0,15
0,05	0,010	3,21	0,15
0,15	0,030	4,65	0,31
0,20	0,040	5,21	0,38
0,26	0,052	5,75	0,44
0,32	0,065	6,44	0,49
0,42	0,085	7,37	0,57
0,56	0,115	8,58	0,66
0,83	0,169	9,96	0,83
1,06	0,216	10,61	1,00
1,36	0,278	11,67	1,17
1,72	0,351	12,75	1,35
2,13	0,434	13,77	1,54
2,54	0,519	14,21	1,79
2,83	0,579	14,39	1,97
3,10	0,634	14,59	2,13
3,41	0,696	14,73	2,31
3,66	0,748	14,93	2,45
4,10	0,837	15,16	2,70

TABLA 3.29

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-TOLUIDINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (20°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,03	0,005	2,20	0,11
0,07	0,014	2,79	0,25
0,13	0,026	3,18	0,39
0,23	0,047	4,88	0,48
0,38	0,078	6,08	0,63
0,58	0,119	7,39	0,79
0,80	0,163	8,20	0,98
1,02	0,208	9,11	1,12
1,25	0,256	9,74	1,29
1,49	0,304	10,20	1,46
1,70	0,346	10,47	1,62
1,87	0,383	10,72	1,75
2,27	0,463	10,96	2,07
2,48	0,505	11,34	2,18
2,71	0,554	11,49	2,36
3,17	0,647	11,80	2,69
3,61	0,737	12,11	2,98
4,09	0,835	12,39	3,30

TABLA 3.30

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-TOLUIDINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (30°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_o	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,06	0,012	1,58	0,36
0,06	0,013	2,39	0,26
0,11	0,023	3,15	0,36
0,22	0,045	4,04	0,54
0,30	0,061	4,43	0,67
0,38	0,078	4,93	0,77
0,44	0,089	5,54	0,78
0,55	0,112	6,09	0,90
0,76	0,155	6,62	1,15
1,08	0,221	7,39	1,47
1,42	0,289	8,10	1,75
1,68	0,345	8,29	2,02
1,92	0,393	8,50	2,26
2,24	0,456	8,66	2,58
2,58	0,527	9,42	2,74
2,98	0,607	9,24	3,22
3,32	0,679	9,91	3,36
3,77	0,770	9,56	3,95
4,15	0,848	9,75	4,26
4,35	0,887	10,04	4,33
4,56	0,932	10,08	4,53

TABLA 3.31

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-TOLUIDINA, EN DISOLUCION
CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (40°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,06	0,013	1,20	0,52
0,07	0,014	1,58	0,43
0,12	0,024	2,30	0,52
0,14	0,029	3,14	0,45
0,27	0,056	3,48	0,79
0,44	0,090	4,39	1,01
0,65	0,132	5,12	1,26
0,82	0,167	5,80	1,41
0,98	0,201	6,10	1,61
1,12	0,229	6,19	1,81
1,43	0,293	6,65	2,15
1,64	0,335	7,05	2,33
1,89	0,385	7,36	2,56
2,17	0,443	7,65	2,83
2,49	0,508	7,97	3,12
2,87	0,586	7,99	3,60
3,23	0,660	8,06	4,01
3,62	0,738	8,16	4,43
4,02	0,821	8,31	4,84
4,36	0,890	8,30	5,26
4,63	0,946	8,44	5,49

TABLA 3.32

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-BROMOANILINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (10°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,03	0,006	2,34	0,14
0,08	0,016	3,19	0,25
0,17	0,034	4,23	0,41
0,31	0,062	5,57	0,56
0,41	0,082	6,21	0,67
0,56	0,110	7,01	0,80
0,68	0,135	7,67	0,89
0,95	0,188	8,69	1,10
1,34	0,265	9,75	1,38
1,74	0,344	10,58	1,65
2,16	0,427	11,08	1,95
2,63	0,518	11,37	2,31
3,02	0,596	11,54	2,62
3,44	0,678	11,64	2,95
3,85	0,761	11,72	3,29
4,15	0,820	11,80	3,51
4,48	0,885	11,89	3,77

TABLA 3.33

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-BROMOANILINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (20°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,04	0,007	1,68	0,21
0,07	0,014	2,50	0,28
0,15	0,029	3,27	0,45
0,31	0,062	4,78	0,66
0,47	0,093	5,07	0,93
0,51	0,100	5,64	0,90
0,71	0,140	6,15	1,16
0,95	0,186	6,76	1,40
1,21	0,238	7,51	1,61
1,43	0,281	8,20	1,74
1,70	0,334	8,45	2,01
2,13	0,418	8,37	2,54
2,43	0,478	8,95	2,72
2,90	0,571	8,59	3,38
3,19	0,627	9,20	3,47
3,68	0,724	9,13	4,03
4,08	0,802	9,51	4,29

TABLA 3.34

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-BROMOANILINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (30°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,07	0,014	1,00	0,71
0,09	0,017	1,23	0,72
0,12	0,023	1,64	0,72
0,21	0,042	2,38	0,90
0,39	0,077	3,11	1,26
0,60	0,119	4,05	1,49
0,76	0,150	4,30	1,78
0,92	0,181	4,56	2,01
1,21	0,239	4,82	2,52
1,42	0,279	5,23	2,71
1,55	0,305	5,83	2,67
1,91	0,376	5,79	3,30
2,15	0,423	5,82	3,70
2,55	0,501	6,26	4,07
2,99	0,589	6,40	4,67
3,52	0,692	6,32	5,57
3,80	0,748	6,35	5,99
4,05	0,796	6,57	6,16
4,43	0,872	6,46	6,86

TABLA 3.35

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-BROMOANILINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (40°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,08	0,016	1,00	0,83
0,15	0,030	1,64	0,94
0,34	0,068	2,34	1,47
0,55	0,107	2,99	1,82
0,82	0,162	3,48	2,37
1,11	0,218	3,89	2,85
1,27	0,251	4,21	3,03
1,51	0,297	4,41	3,43
1,79	0,352	4,64	3,85
2,07	0,408	4,95	4,19
2,38	0,468	5,37	4,43
2,62	0,515	5,13	5,10
2,82	0,555	5,49	5,14
3,20	0,630	5,31	6,03
3,47	0,682	5,38	6,45
4,06	0,767	5,64	7,20
4,22	0,830	5,52	7,64
4,53	0,890	5,57	9,12
4,70	0,924	5,45	8,61



TABLA 3.36

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-AMINOACETOFENONA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (10°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,01	0,002	1,47	0,01
0,02	0,005	1,82	0,01
0,06	0,016	2,27	0,03
0,12	0,031	2,69	0,04
0,25	0,067	3,17	0,08
0,49	0,131	3,51	0,14
0,74	0,199	3,80	0,19
1,07	0,289	3,85	0,28
1,44	0,388	3,96	0,36
1,84	0,496	3,96	0,46
2,27	0,612	4,05	0,56
2,59	0,697	4,28	0,60
2,83	0,762	4,00	0,71
3,27	0,880	4,05	0,81

TABLA 3.37

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-AMINOACETOFENONA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (20°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,01	0,002	1,56	0,01
0,02	0,006	1,97	0,01
0,02	0,006	2,05	0,01
0,05	0,013	2,51	0,02
0,18	0,046	3,08	0,06
0,36	0,091	3,70	0,10
0,62	0,157	3,90	0,16
0,93	0,235	4,12	0,23
1,22	0,308	4,23	0,29
1,55	0,391	4,26	0,36
2,00	0,505	4,32	0,46
2,50	0,631	4,48	0,56
2,89	0,730	4,34	0,67
3,03	0,764	4,62	0,66
3,41	0,860	4,40	0,78

TABLA 3.38

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-AMINOACETOFENONA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR SEPIOLITA (30°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,02	0,004	2,37	0,01
0,05	0,013	3,04	0,02
0,11	0,028	3,42	0,03
0,19	0,050	3,93	0,05
0,38	0,101	4,15	0,09
0,55	0,143	4,53	0,12
0,72	0,188	4,69	0,15
0,97	0,256	4,65	0,21
1,20	0,315	4,98	0,24
1,51	0,395	5,01	0,30
1,79	0,469	5,16	0,35
2,14	0,561	5,17	0,41
2,47	0,649	5,12	0,48
2,95	0,774	5,41	0,55
3,25	0,852	5,27	0,62

TABLA 3.39

ISOTERMA DE RETENCION DE LA p-AMINOACETOFENONA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (40°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_o	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,01	0,004	2,75	0,01
0,05	0,014	3,28	0,02
0,10	0,028	3,76	0,03
0,22	0,060	4,13	0,05
0,29	0,077	4,46	0,06
0,45	0,120	4,83	0,09
0,63	0,180	5,04	0,13
0,99	0,266	5,25	0,19
1,32	0,355	5,44	0,24
1,66	0,448	5,58	0,30
1,89	0,510	5,53	0,34
2,21	0,595	5,65	0,39
2,70	0,727	5,76	0,47
3,24	0,874	5,75	0,56

TABLA 3.40

ISOTERMA DE RETENCION DE LA *o*-FENILENDIAMINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (10°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,05	0,004	1,35	0,04
0,07	0,005	1,64	0,04
0,10	0,007	1,92	0,05
0,14	0,010	2,26	0,06
0,25	0,018	2,66	0,10
0,26	0,019	3,21	0,08
0,61	0,044	3,72	0,16
0,83	0,060	4,27	0,19
1,17	0,085	4,80	0,24
1,64	0,120	5,38	0,31
2,13	0,155	5,73	0,37
2,64	0,193	6,06	0,44
3,74	0,273	6,54	0,57
4,69	0,341	6,77	0,69
5,57	0,406	6,96	0,80
7,09	0,517	6,96	1,02
8,61	0,628	6,98	1,23
10,07	0,734	7,04	1,43
11,81	0,861	7,06	1,67

TABLA 3.41

ISOTERMA DE RETENCION DE LA o-FENILENDIAMINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (20°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_o	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,03	0,003	0,89	0,04
0,09	0,006	1,31	0,07
0,08	0,006	1,49	0,06
0,10	0,007	1,67	0,06
0,16	0,011	1,90	0,08
0,20	0,015	2,22	0,09
0,24	0,018	2,55	0,09
0,41	0,030	2,94	0,14
0,87	0,064	3,55	0,25
1,30	0,096	4,30	0,30
2,07	0,152	4,76	0,44
2,72	0,200	5,29	0,51
3,71	0,273	5,66	0,66
4,56	0,336	5,90	0,77
6,11	0,450	5,94	1,03
7,63	0,562	5,71	1,34
9,56	0,704	5,83	1,64
10,95	0,806	5,93	1,85

TABLA 3.42

ISOTERMA DE RETENCION DE LA *o*-FENILENDIAMINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (30°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,03	0,003	0,89	0,04
0,08	0,006	1,32	0,06
0,10	0,008	1,48	0,07
0,15	0,011	1,66	0,09
0,18	0,013	1,91	0,09
0,21	0,015	2,23	0,09
0,35	0,026	2,57	0,14
0,65	0,049	3,16	0,21
1,01	0,075	3,60	0,28
1,41	0,105	4,05	0,35
2,20	0,163	4,41	0,50
2,84	0,211	4,71	0,60
3,48	0,259	4,86	0,72
4,75	0,353	4,94	0,96
5,97	0,443	5,05	1,18
7,25	0,539	5,14	1,41
8,33	0,619	5,14	1,62
10,11	0,752	5,14	1,97
11,36	0,845	5,13	2,21

TABLA 3.43

ISOTERMA DE RETENCION DE LA o-FENILENDIAMINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (40°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_o	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,04	0,003	0,64	0,07
0,06	0,004	0,88	0,07
0,14	0,010	1,30	0,10
0,14	0,011	1,48	0,10
0,23	0,017	1,65	0,14
0,26	0,019	1,84	0,14
0,38	0,028	2,14	0,18
0,64	0,047	2,53	0,25
1,02	0,076	3,05	0,34
1,46	0,108	3,37	0,43
1,92	0,143	3,79	0,51
2,47	0,184	4,05	0,61
2,99	0,222	4,14	0,72
3,57	0,265	4,26	0,84
4,21	0,313	4,41	0,96
5,22	0,388	4,49	1,16
6,27	0,466	4,53	1,38
7,11	0,528	4,56	1,56
7,91	0,588	4,52	1,75
9,18	0,682	4,57	2,01
10,89	0,809	4,61	2,36

TABLA 3.44

ISOTERMA DE RETENCION DE LA m-FENILENDIAMINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (10°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,03	0,002	2,74	0,01
0,05	0,003	3,13	0,02
0,08	0,005	3,83	0,02
0,16	0,010	4,67	0,04
0,29	0,018	5,17	0,06
0,77	0,041	5,89	0,13
1,05	0,063	6,71	0,16
1,74	0,105	7,58	0,23
2,18	0,131	8,00	0,27
2,75	0,165	8,60	0,32
3,86	0,232	9,32	0,41
5,22	0,314	9,93	0,53
6,29	0,378	10,45	0,60
7,35	0,442	10,88	0,68
8,42	0,506	11,01	0,76
9,85	0,592	11,81	0,83
11,12	0,668	11,77	0,95
13,10	0,787	12,55	1,04

TABLA 3.45

ISOTERMA DE RETENCION DE LA m-FENILENDIAMINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (20°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,03	0,002	1,84	0,02
0,05	0,003	2,06	0,02
0,05	0,003	2,38	0,02
0,08	0,004	2,77	0,03
0,10	0,006	3,23	0,02
0,14	0,009	3,86	0,04
0,29	0,018	4,65	0,06
0,42	0,025	5,34	0,08
1,01	0,060	6,27	0,16
1,71	0,102	7,03	0,24
2,65	0,159	7,82	0,34
3,47	0,208	8,49	0,41
4,89	0,293	8,97	0,55
6,21	0,372	9,73	0,64
7,43	0,445	10,00	0,74
8,34	0,500	10,26	0,81
9,52	0,571	10,82	0,88
11,24	0,674	11,32	0,99
13,38	0,802	11,86	1,13

TABLA 3.46

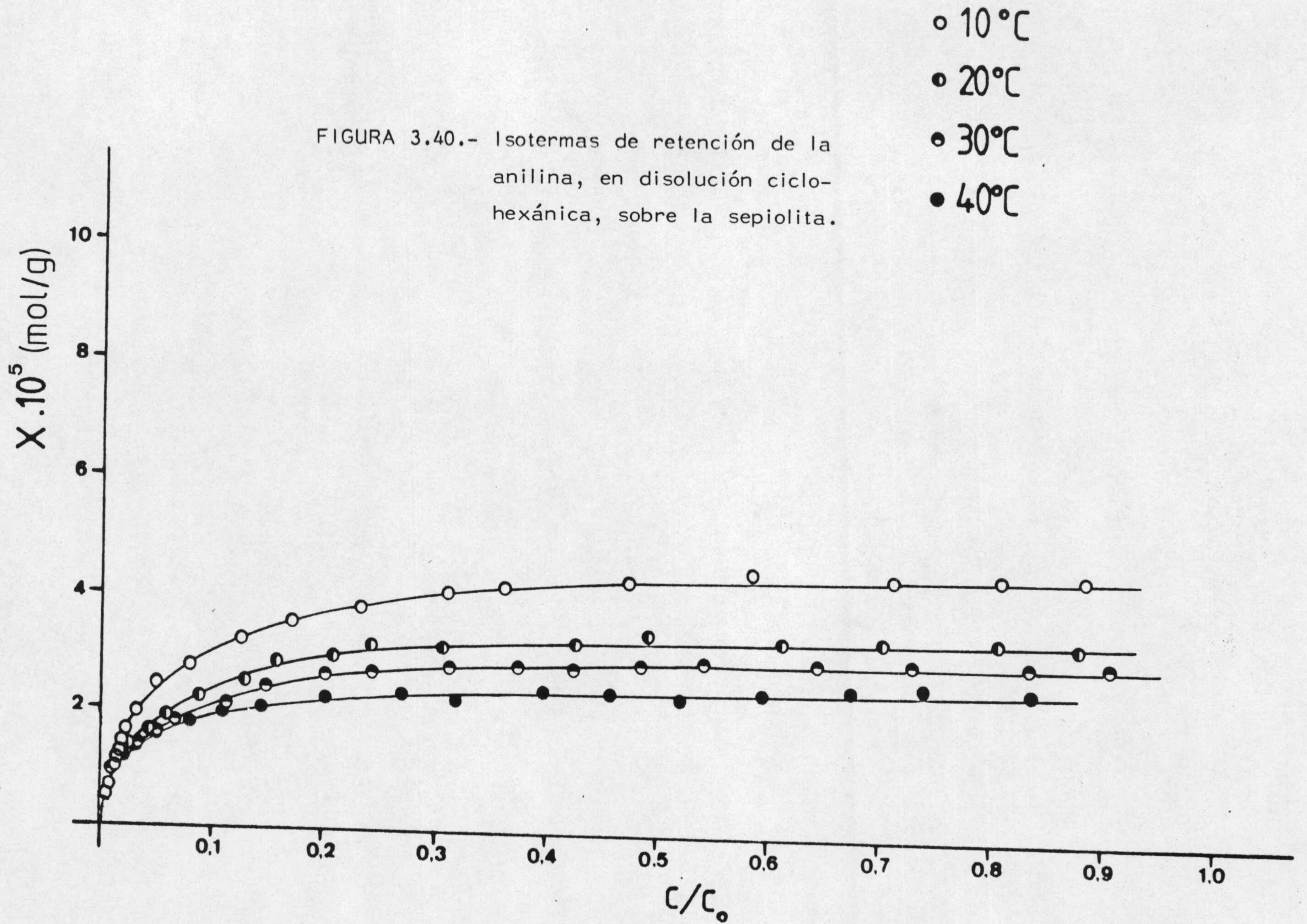
ISOTERMA DE RETENCION DE LA m-FENILENDIAMINA, EN DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (30°C)

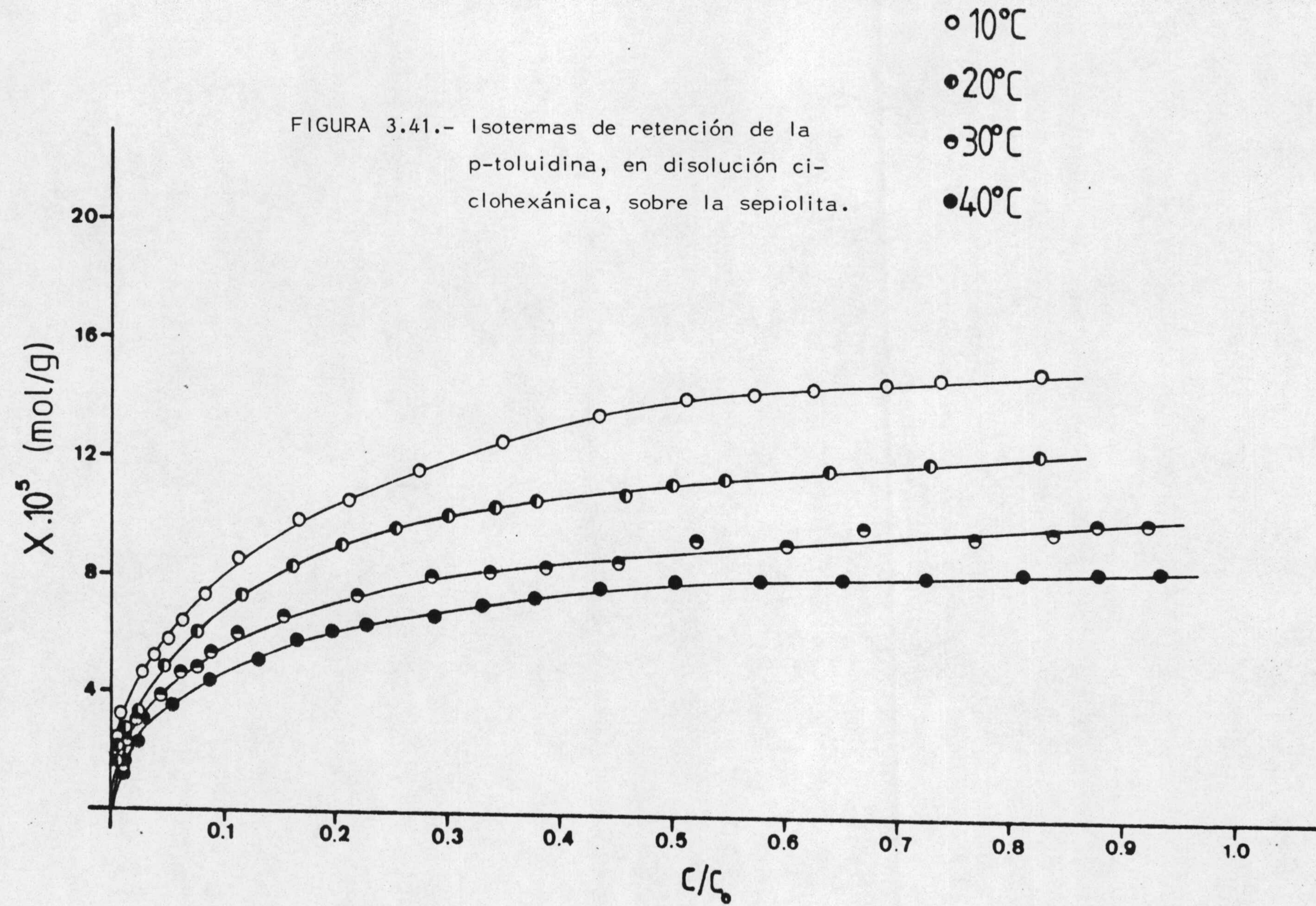
$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,03	0,002	2,27	0,02
0,04	0,002	2,62	0,01
0,11	0,007	3,11	0,04
0,17	0,011	3,84	0,05
0,21	0,013	4,47	0,05
0,54	0,034	5,19	0,10
0,88	0,055	6,07	0,14
1,64	0,102	6,89	0,24
2,37	0,148	7,39	0,32
3,13	0,195	7,87	0,40
3,72	0,232	8,30	0,45
4,76	0,296	8,67	0,55
5,79	0,361	8,89	0,65
6,77	0,422	9,41	0,72
8,50	0,530	10,00	0,85
9,79	0,610	10,15	0,96
10,79	0,673	10,48	1,03
11,54	0,719	10,50	1,10
13,29	0,828	11,06	1,20

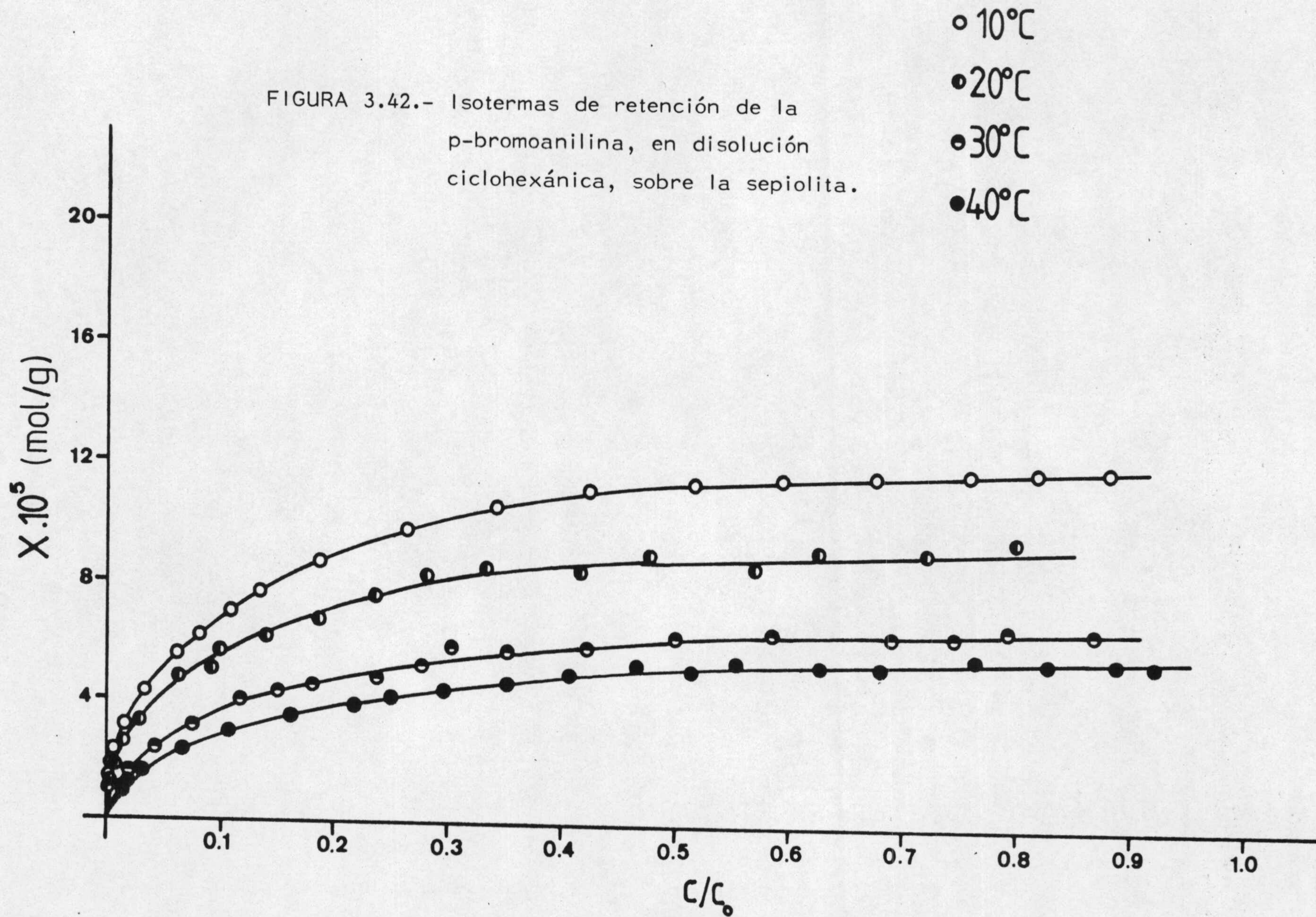
TABLA 3.47

ISOTERMA DE RETENCION DE LA m-FENILENDIAMINA, EN
DISOLUCION CICLOHEXANICA, POR LA SEPIOLITA (40°C)

$C \cdot 10^4$ (mol.l ⁻¹)	C/C_0	$X \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C/X (g.l ⁻¹)
0,05	0,003	2,76	0,02
0,08	0,005	3,31	0,03
0,11	0,007	4,08	0,03
0,27	0,016	4,61	0,06
0,38	0,023	5,42	0,07
0,56	0,034	5,89	0,10
1,19	0,072	6,33	0,19
1,63	0,098	6,95	0,24
2,27	0,136	7,19	0,32
3,00	0,180	7,44	0,40
3,67	0,220	7,71	0,48
4,48	0,269	8,12	0,55
5,22	0,314	8,30	0,63
5,94	0,357	8,80	0,68
7,30	0,439	8,92	0,82
8,55	0,514	8,97	0,95
9,90	0,595	9,43	1,05
11,20	0,673	9,97	1,12
11,96	0,719	9,70	1,23
12,72	0,765	9,82	1,30
14,83	0,891	10,12	1,47







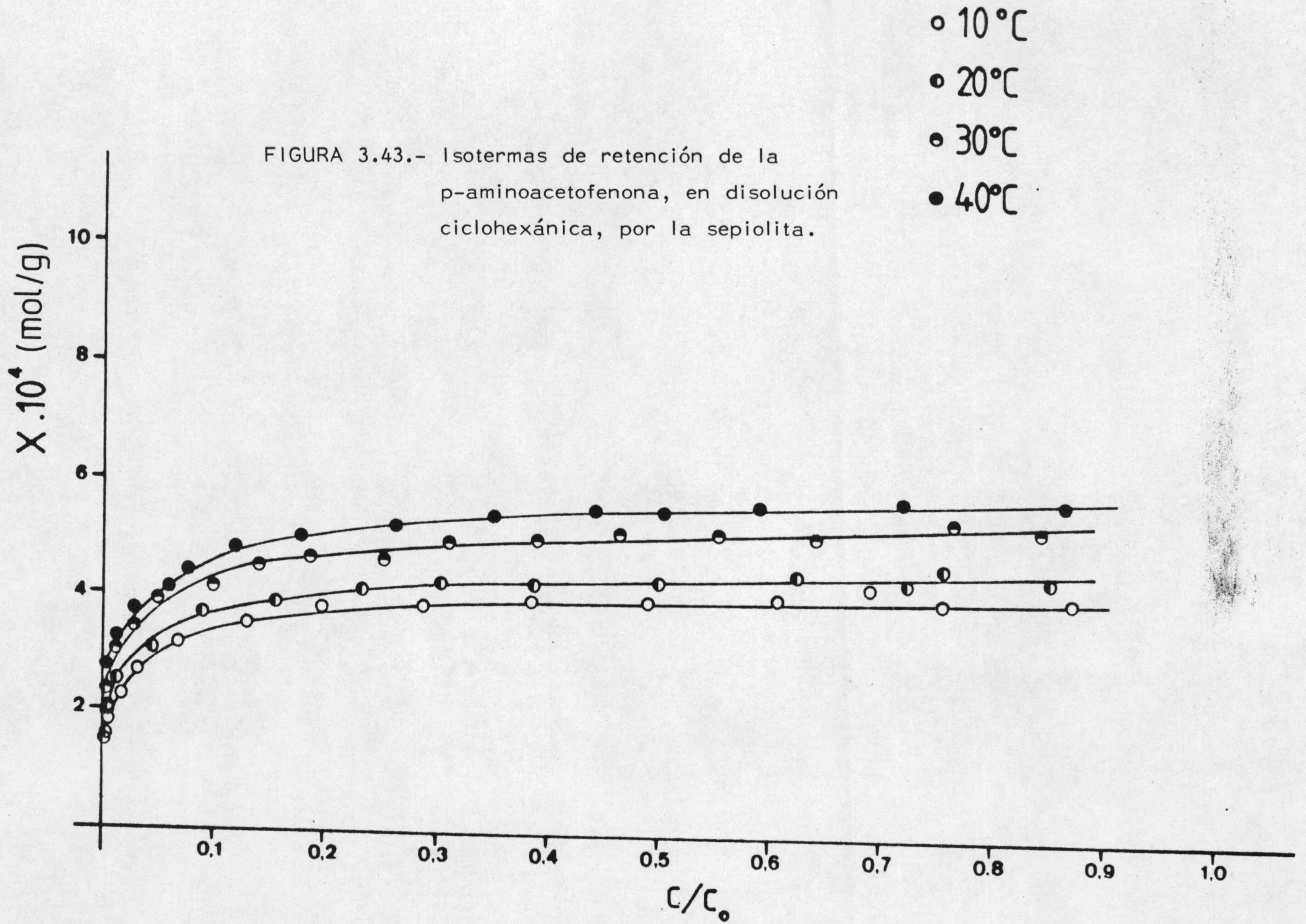
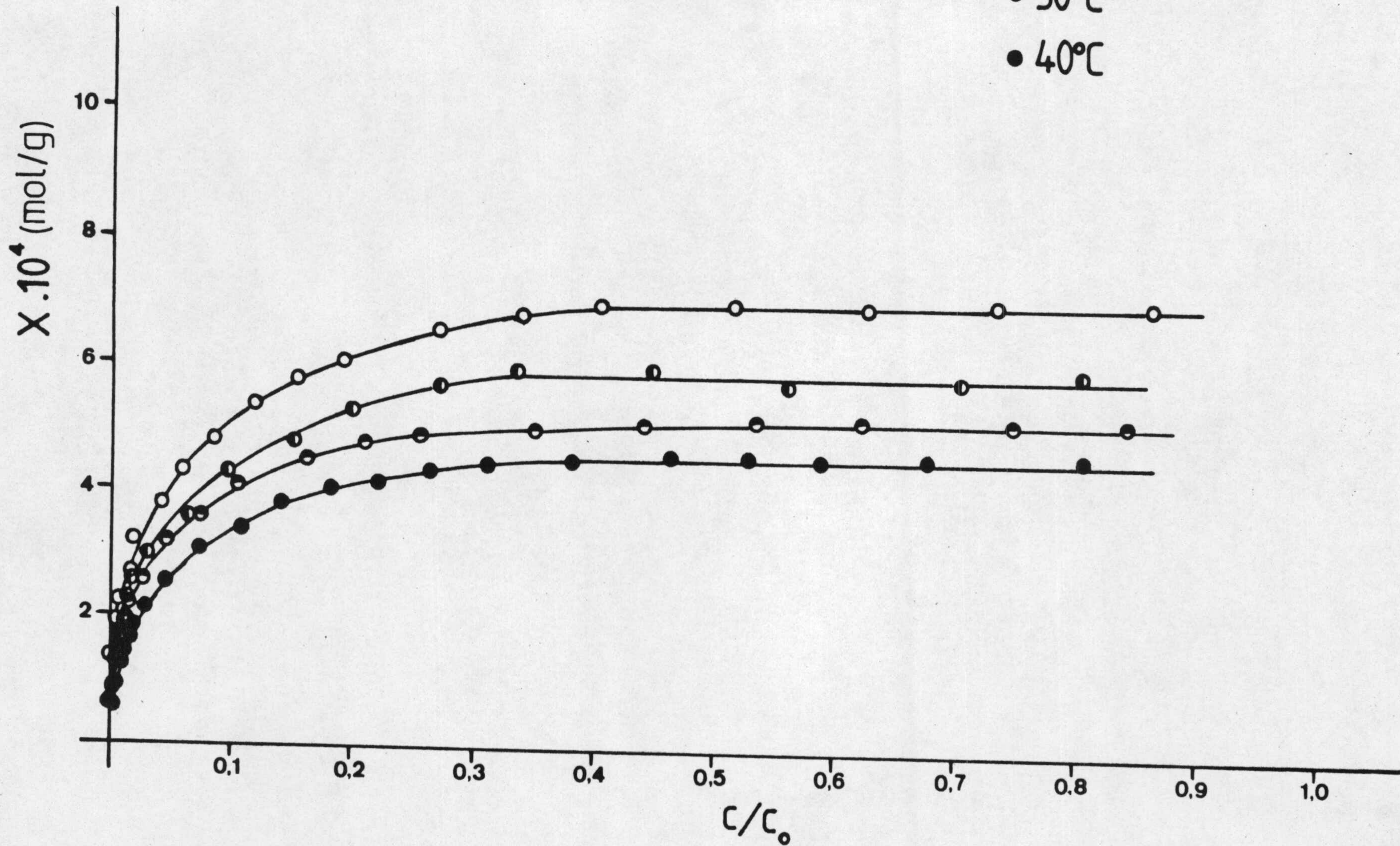
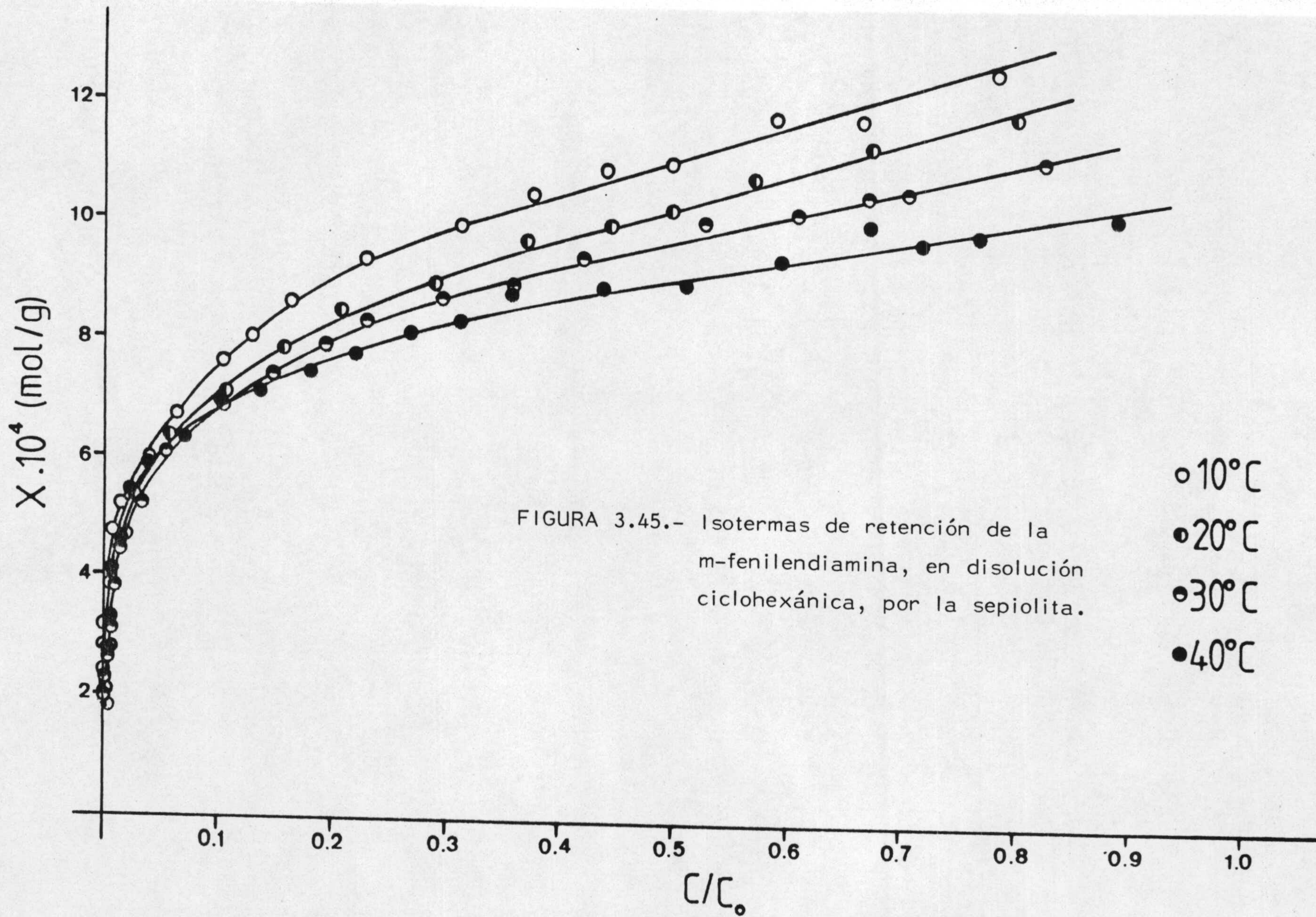


FIGURA 3.44.- Isotermas de retención de la o-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica, por la sepiolita.

- 10°C
- ◐ 20°C
- ◑ 30°C
- 40°C





IV.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

IV.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

4.1.- ESTUDIO DEL ADSORBENTE

4.1.1.- ESPECTRO I.R.

El espectro de absorción I.R. de la sepiolita natural activada a 200°C durante 10 horas, aparece en la Figura 3.1. Dicho espectro es el típico de una sepiolita (70).

En la zona del "stretching" se observan dos bandas centradas a 3400 cm^{-1} y 3560 cm^{-1} , que corresponden al agua coordinada (71), la banda a 3400 cm^{-1} al agua parcialmente coordinada y la banda a 3560 cm^{-1} a la vibración del "stretching" del OH.

La banda correspondiente al "bending" del agua coordinada aparece a 1660 cm^{-1} (71).

De igual manera, la influencia del agua coordinada se pone de manifiesto en la banda de 1210 cm^{-1} , que corresponde al cambio del enlace Si-O hacia frecuencias de vibración más elevadas, ya que en ausencia de la misma, dicha banda debería aparecer hacia 1195 cm^{-1} (71).

4.1.2.- DIAGRAMA DE RAYOS X

El valor del espaciado basal, obtenido a partir del difractograma de rayos X de la sepiolita utilizada en nuestras experiencias, que aparece en la Figura 3.2 es de



11,6 A. Este espaciado es comparable al encontrado por Binldey (72) para una sepiolita de la misma procedencia.

4.2.- ESTUDIO DE LOS ADSORBATOS

4.2.1.- CARACTERIZACION E IDENTIFICACION

Como ya se indicó en el apartado 3.2 los puntos de fusión de los adsorbatos sólidos purificados por nosotros están en buena concordancia con los que aparecen en bibliografía para los productos puros (22)(61)(64).

En el caso de la anilina, se consideró que la pureza era óptima al comprobar que la destilación de la misma, bajo una presión de 10 mm de Hg se verificaba a 70°C, datos que coinciden, como ya se ha indicado, con los que aparecen en bibliografía para la presión de vapor de la anilina pura (56).

Asimismo, los espectros I.R. de las Figuras 3.3, 3.7, 3.11, 3.15, 3.19, 3.23 y 3.27 coinciden en todos los casos con los encontrados en bibliografía para las correspondientes aminas puras (73).

4.2.2.- SOLUBILIDAD EN CICLOHEXANO

Las aminas estudiadas se han agrupado atendiendo al orden de magnitud observado en sus solubilidades en ciclohexano. Por un lado la anilina, p-toluidina y p-bromoanilina, Tabla 3.15 y Figura 3.31, presentan un valor de las solubilidades del orden de 10^{-1} moles/l, y por otro la p-aminoaceto-

fenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, Tabla 3.16 y Figura 3.32, para las que se han determinado valores del orden de 10^{-3} moles/l.

En todos los casos se observa que dichas solubilidades aumentan de forma exponencial al aumentar la temperatura, llegándose -en el caso de la anilina y la p-toluidina- a que a 40°C ambas aminas son totalmente miscibles con el ciclohexano, razón por la cual en la tabla y figura correspondiente, no aparecen los datos referentes a dichas aminas a esta temperatura.

Por otra parte, y considerando que los procesos estudiados corresponden a equilibrios entre dos fases, a partir de la representación de $\log S = f(1/T)$, Figuras 4.1 y 4.2, se han determinado los valores aparentes de entalpías, ΔH_S , y entropías, ΔS_S , de los procesos de disolución de cada una de las aminas en ciclohexano. Dichos valores aparecen en las Tablas 4.1 y 4.2, observándose en ellas que todos los procesos de disolución tienen lugar en forma endotérmica y endoentrópica, tal como cabría esperar por el aumento lógico de los grados de libertad de los sistemas soluto-disolvente.

De igual modo y dado que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{IV-1})$$

se han calculado a partir de los valores de ΔH_S e ΔS_S los correspondientes valores de las energías libres de los procesos de disolución, ΔG_S , que aparecen reflejados en las Tablas 4.3 y 4.4.

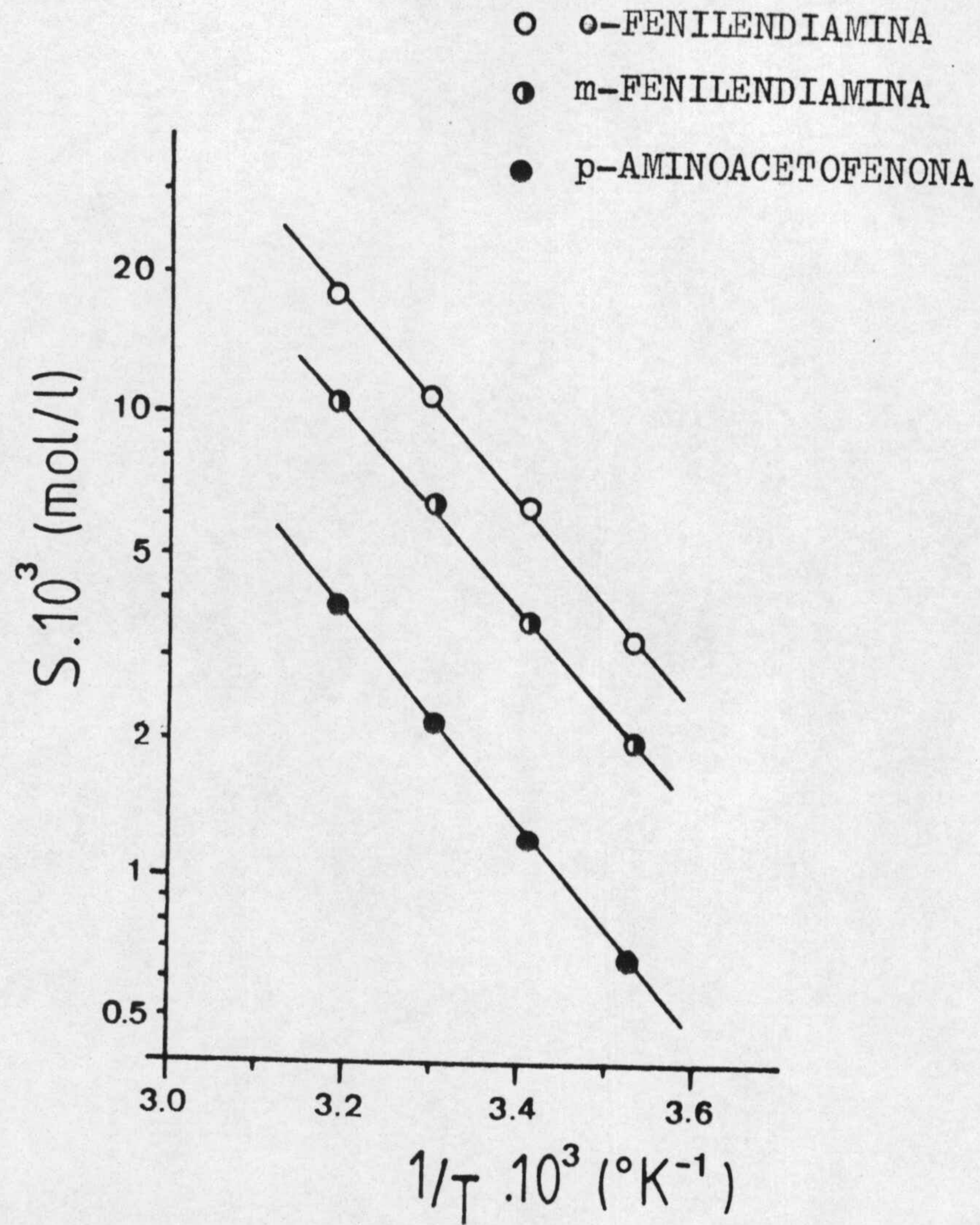
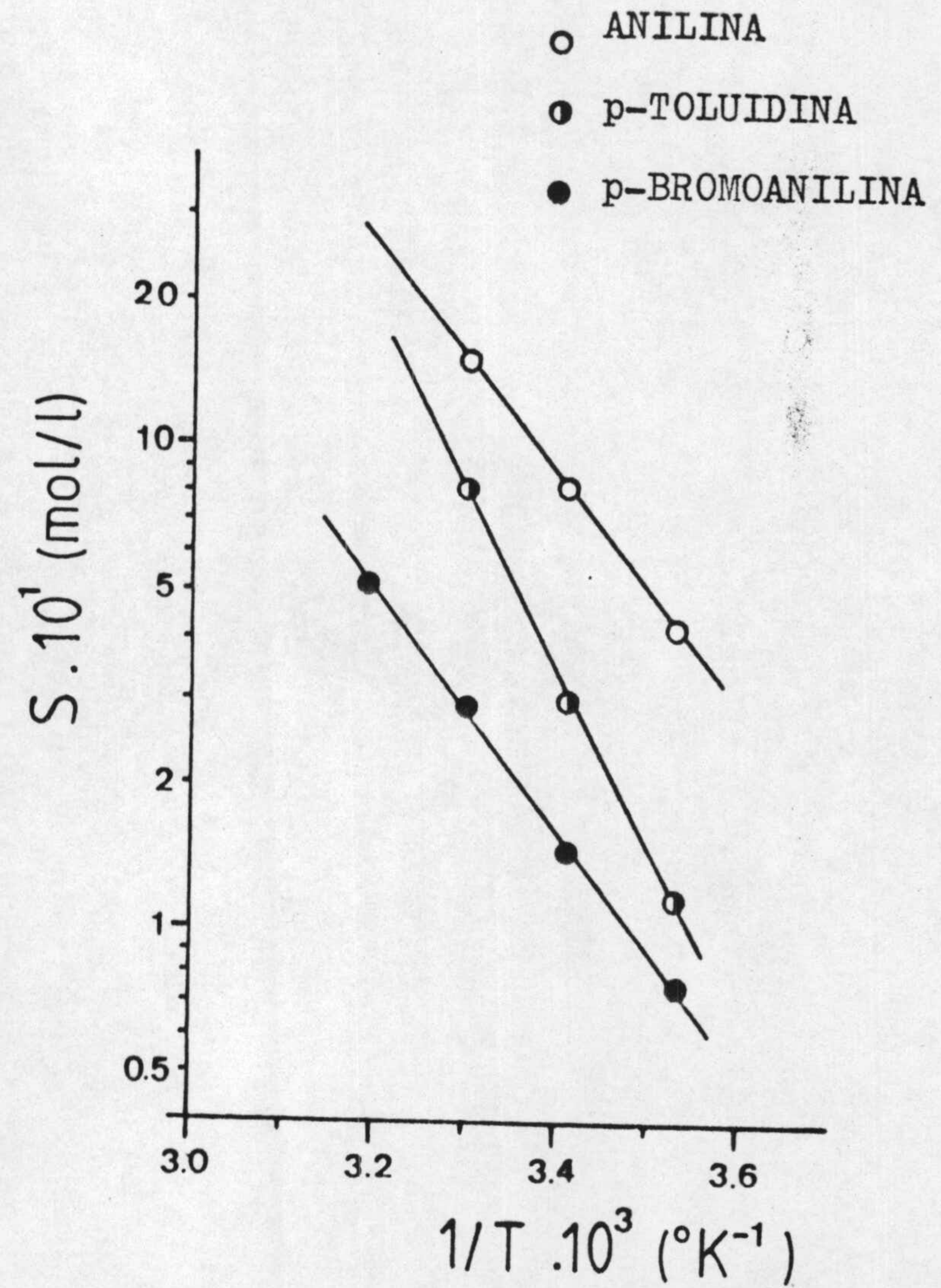
FIGURA 4.1.- Representación de $\log S = 1/T$.FIGURA 4.2.- Representación de $\log S = 1/T$.

TABLA 4.1

ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE DISOLUCION DE LA ANILINA, p-TOLUIDINA, Y p-BROMOANILINA

Soluto	ΔH_s (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS_s (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Anilina	10,9	37
p-Toluidina	16,4	53
p-Bromoanilina	11,3	35

TABLA 4.2

ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE DISOLUCION DE LA o-FENILENDIAMINA, m-FENILENDIAMINA Y p-AMINOACETOFENONA

Soluto	ΔH_s (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS_s (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
o-Fenilendiamina	9,8	24
m-Fenilendiamina	9,7	22
p-Aminoacetofenona	10,2	21

TABLA 4.3

ENERGIAS LIBRES DE LOS PROCESOS DE DISOLUCION DE ANILINA, p-TOLUIDINA Y p-BROMOANILINA

ΔG_s (Kcal.mol ⁻¹)				
Soluto	10°C	20°C	30°C	40°C
Anilina	0,5	0,1	-0,2	-0,6
p-Toluidina	1,2	0,7	0,1	-0,4
p-Bromoanilina	1,4	1,1	0,7	0,4

TABLA 4.4

ENERGIAS LIBRES DE LOS PROCESOS DE DISOLUCION DE o-FENILENDIAMINA, m-FENILENDIAMINA Y p-AMINOACETOFENONA

ΔG_s (Kcal.mol ⁻¹)				
Soluto	10°C	20°C	30°C	40°C
o-Fenilendiamina	3,1	2,9	2,7	2,4
m-Fenilendiamina	3,4	3,2	3,0	2,8
p-Aminoacetofenona	4,1	3,9	3,7	3,5

A la vista de los valores expresados en las citadas tablas y los que se recogieron en las 3.15 y 3.16, se observa que, como cabría esperar, los valores de ΔG_s , considerados globalmente, son más pequeños en el grupo de las aminas más solubles (Tabla 4.3), que en el grupo de las menos solubles (Tabla 4.4).

Igualmente puede observarse, que el valor de la energía libre de los procesos de disolución, ΔG_s , solamente llega a ser negativo en los casos particulares de la anilina a 30°C y 40°C y de la p-toluidina a 40°C y que tiene lugar una disminución progresiva de la energía libre del proceso de disolución, conforme aumenta la temperatura, o lo que es lo mismo, a medida que se hace mayor la solubilidad de las diferentes aminas en ciclohexano.

4.3.- ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE RETENCION DE ANILINA, p-TOLUIDINA, p-BROMOANILINA, p-AMINOACETOFENONA, o-FENILENDIAMINA, m-FENILENDIAMINA y p-FENILENDIAMINA, POR LA SEPIOLITA

4.3.1.- TIEMPO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO

A la vista de las Figuras 3.33 a 3.38, se puede establecer que el tiempo de equilibrio del proceso adsorción-desorción de cada una de las aminas estudiadas en disolución ciclohexánica, sobre las muestras de sepiolita calentadas 10 h a 200°C, en las condiciones experimentales en las que se ha operado, no depende de la cantidad de adsorbente, y oscila entre 50-65 horas para el grupo de aminas más solubles (anilina, p-bromoanilina y p-toluidina) y entre las 150-290 horas para

el grupo de aminos menos solubles (p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina). El correspondiente a la p-fenilendiamina es tan extraordinariamente lento (transcurridas 3600 horas de contacto aún se apreciaban disminuciones notables en la concentración de equilibrio) que, tal como hemos dicho en el apartado 3.3.3, nos ha inducido a no realizar las experiencias de retención de p-fenilendiamina.

En consecuencia, y con el fin de tener la seguridad de que todos los puntos obtenidos para las isotermas de retención corresponden a verdaderos estados de equilibrio, a la hora de obtener éstas, se estableció en cinco días (120 horas) el tiempo de contacto entre adsorbente y las disoluciones ciclohexánicas de anilina, p-bromoanilina y p-toluidina, y en quince días (360 horas) el correspondiente al contacto entre el adsorbente y las disoluciones ciclohexánicas de p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina.

La diferencia en los tiempos de equilibrio observados entre el grupo de aminos más solubles y el de aminos menos solubles, puede ser debida, entre otras causas, a una mayor participación de adsorción química en los procesos de retención de p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, que en los de retención de anilina, p-toluidina y p-bromoanilina (74).

Al comparar estos tiempos de equilibrio con los obtenidos al estudiar los procesos de retención de aminos alifáticos (n-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina y terc-butilamina) sobre la misma sepiolita aunque en condiciones de activación algo diferentes (calentamiento a 200°C durante 100 horas), (6) nos encontramos, por un lado, valores

análogos en el caso de la retención de la anilina, p-toluidina y p-bromoanilina y por otro, valores de dos a tres veces superior en el caso de la retención de p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina.

4.3.2.- ISOTERMAS DE RETENCION

Las isotermas experimentales de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina en disoluciones ciclohexánicas, realizadas a 10, 20, 30 y 40°C, sobre muestras de sepiolita natural activada a 200°C durante 10 horas, aparecen representadas en la forma $X = f(C/C_0)$, en las Figuras 3.40 a 3.45.

A la vista de tales figuras, puede observarse que en todos los casos las citadas isotermas aparecen bien definidas, con el suficiente número de puntos experimentales, en el intervalo de concentración relativa de equilibrio (C/C_0) comprendido entre 0,005 y 0,8-0,9 aproximadamente.

Una primera observación de las isotermas, pone de manifiesto que, en las condiciones experimentales en las que se ha operado, existe una clara diferencia en el comportamiento de la superficie de las muestras de sepiolita hacia las distintas aminas utilizadas.

Por una parte, tenemos el caso de la retención del grupo de aminas, que anteriormente hemos catalogado como menos solubles en ciclohexano (o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-aminoacetofenona), para las que el tramo inicial de las isotermas (Figuras 3.43, 3.44 y 3.45), muestra una elevada

pendiente, que incluso se podría considerar infinita para valores de C/C_0 próximos a cero; y, por otro lado, tenemos el caso de las restantes aminas estudiadas (anilina, p-toluidina y p-bromoanilina), correspondientes al grupo de aminas más solubles en ciclohexano, y cuyas isotermas de retención (Figuras 3.40, 3.41 y 3.42) presentan de forma clara, una menor pendiente a valores bajos de C/C_0 .

Estas diferencias pueden considerarse como muy significativas, ya que, como es sabido, la pendiente inicial de las isotermas de retención es una medida, si bien relativa, de la afinidad adsorbente-adsorbato, por lo que, las diferencias de pendiente anotadas, sugieren una distinta magnitud en la afinidad de la superficie de la sepiolita por las moléculas de los dos grupos de aminas. La afinidad sería mayor hacia las moléculas de las aminas menos solubles (o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-aminoacetofenona) y menor hacia las moléculas de las más solubles (anilina, p-toluidina y p-bromoanilina).

En principio, podríamos pensar que existe una íntima relación entre la solubilidad en ciclohexano de las aminas consideradas y la retención de las mismas por parte de la sepiolita; de forma que, sería lógico suponer que algunas de las causas responsables de la solubilización de las aminas en el citado disolvente apolar, lo son también de la retención en la superficie de la sepiolita, o al menos tienen una notable influencia en ello.

Hay que tener en cuenta que, en ambos procesos (disolución y retención), uno de los factores se mantiene siempre constante; tanto el disolvente como el adsorbente son los mismos, por lo que no sería inexacto hacer responsable del distinto

comportamiento observado, a diferencias en algunas propiedades de las moléculas de las aminas utilizadas como solutos y como adsorbatos.

Bajo el punto de vista de los adsorbatos, y si suponemos que la retención se efectúa a través del par electrónico libre del grupo NH_2 de las aminas y sobre los centros ácidos superficiales de la sepiolita (6), los factores que a priori podemos considerar como responsables de su retención son, dejando aparte el tamaño, el mayor o menor carácter básico y la polaridad de las moléculas de las aminas. Los parámetros que miden las citadas propiedades, pK y momento dipolar (75) se indican en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7.

A la vista de los datos indicados en las Tablas 4.5 y 4.6, la basicidad de las moléculas, medida en agua, pero que se supone mantendrían las mismas tendencias en ciclohexano, no parece tener influencia en los dos comportamientos observados, tanto en el proceso de disolución como en el de retención.

Por su parte, los valores del momento dipolar (Tabla 4.7), calculados mediante las sumas vectoriales de los momentos correspondientes a la anilina, fenol, bromobenceno y acetofenona (75), sí parecen poder explicar, aunque de forma general, las diferencias observadas. Los dos grupos de aminas considerados corresponden, salvo la anilina, a las de menor momento dipolar (p-toluidina y p-bromoanilina) y a las de mayor polaridad (o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-aminoacetofenona). Es fácil pues ver que las moléculas más polares son las que menos se disuelven en el disolvente apolar y las que más fuertemente se retienen en los centros ácidos de la superficie de

TABLA 4.5

VALORES DE LOS pK DE LA p-TOLUIDINA, ANILINA,
Y p-BROMOANILINA

Amina	pK
p-Toluidina	5,08
Anilina	4,60
p-Bromoanilina	3,86

TABLA 4.6

VALORES DE LOS pK DE LA m-FENILENDIAMINA, o-FENILEN-
DIAMINA Y p-FENILENDIAMINA

Amina	pK
m-Fenilendiamina	4,98
o-Fenilendiamina	4,74
p-Aminoacetofenona	2,19

TABLA 4.7

MOMENTOS DIPOLARES, μ , DE LAS MOLECULAS EMPLEADAS
COMO ADSORBATOS

Adsorbato	μ (D)
Anilina	1,53
p-Toluidina	0,08
p-Bromoanilina	0,17
p-Aminoacetofenona	2,49
o-Fenilendiamina	2,65
m-Fenilendiamina	1,53

la sepiolita; mientras que las más solubles son , lógicamente, las menos polares y, por tanto, las que son retenidas más débilmente.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, las isotermas correspondientes a la retención de las aminas más solubles (anilina, p-toluidina y p-bromoanilina), que aparecen en las Figuras 3.40, 3.41 y 3.42, son análogas a las del tipo L (o de Langmuir), subgrupo 2, de la clasificación de Giles (76)(77)(78); mientras que las que corresponden a las aminas menos solubles (p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina) que se indicaron en las Figuras 3.43, 3.44 y 3.45, pueden clasificarse como del tipo H (o de "High Affinity"), subgrupo 2, de la citada clasificación, aunque las isotermas correspondientes a la retención de m-fenilendiamina (Figura 3.45) parecen tener una cierta tendencia a terminar en una rama ascendente, por lo cual podrían considerarse, incluso, como del tipo H-3 de la clasificación mencionada.

Por tanto, atendiendo al subgrupo asignado a cada isoterma podemos pensar que los procesos de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, o-fenilendiamina y p-aminoacetofenona, cuyas isotermas pertenecen al subgrupo 2, se llevan a cabo en una fase finita de retención constituida por una sola capa de moléculas de las citadas aminas retenidas directamente sobre la superficie de la sepiolita, mientras que en el caso de la m-fenilendiamina, considerada como perteneciente al subgrupo 3, la retención tendría lugar en dos fases diferenciadas, una primera en la que las moléculas de m-fenilendiamina estarían retenidas directamente sobre la superficie de la sepiolita, y otra en la que las moléculas de la amina se situarían sobre las ya retenidas, definiendo una segunda capa de retención.

La influencia de la temperatura aparece, en general, claramente definida en todos los casos, si bien hay que consignar dos tipos de comportamientos. Por una parte el correspondiente a las isotermas de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, en las que se observa que, para un mismo valor de la concentración relativa de equilibrio, C/C_0 , la cantidad de adsorbato retenido por gramo de adsorbente, X , disminuye a medida que aumenta la temperatura de trabajo; mientras que en el caso de la p-aminoacetofenona, para un valor dado de C/C_0 , X aumenta claramente conforme es mayor la temperatura de trabajo.

Estos hechos sugieren que, tal como sería lógico esperar, con la excepción de la p-aminoacetofenona, el proceso de retención transcurre en régimen exotérmico, ya que las moléculas de las aminas consideradas son, como es conocido, bases de Lewis (75), por lo que deben de retenerse sobre los iones Mg^{2+} , terminales de capa octaédrica de la sepiolita, que actúan como ácidos Lewis (6), neutralizándolos y por tanto produciendo un desprendimiento de calor.

En el caso de la p-aminoacetofenona, parece ser que, dada su menor basicidad (Tabla 4.6) el proceso de retención tiene lugar en régimen endotérmico.

4.3.3.- AJUSTE DE LAS ISOTERMAS EXPERIMENTALES A DISTINTOS MODELOS TEORICOS

Es evidente que a la hora de ajustar los datos experimentales de equilibrio correspondientes a un proceso de retención de no electrolito en disolución a distintas ecuaciones

teóricas, nos encontramos con muchas más dificultades que en el caso de la adsorción de gases; mientras que en el proceso de adsorción de gases por sólidos únicamente existe un componente en la fase gaseosa (las moléculas de adsorbato), en el de retención existen, al menos, dos componentes en la fase disolución (las moléculas de adsorbato y las de disolvente); además, en el sistema adsorbente-gas, la composición de este último no varía a lo largo del proceso, mientras que en el sistema adsorbente-disolución, la concentración de ésta irá variando paulatinamente a medida que avanza el proceso de retención, ya que las moléculas de adsorbato y las de disolvente se irán reteniendo en proporción variable.

Sin embargo, diversos autores (79)(80)(53)(81) han puesto de manifiesto que en el caso de sistemas experimentales en los que el adsorbente tenga una afinidad más elevada por las moléculas de adsorbato que por las de disolvente y se trabaje con disoluciones muy diluidas, se puede suponer que la isoterma resultante, corresponde únicamente al proceso de retención del adsorbato, despreciando la adsorción de disolvente; además, en nuestro caso, las muestras de sepiolita empleadas habían sido previamente saturadas con disolvente puro, lo cual nos permite considerar, aunque sólo sea con fines comparativos, al proceso de retención en disolución estudiado por nosotros análogo a los de adsorción de gases, y por tanto ajustable a las ecuaciones de diferentes isotermas de adsorción física, además de a las definidas para sistemas sólido-líquido.

4.3.3.1.- Ajuste a la ecuación de Langmuir

Dado que la retención de las aminas estudiadas parece tener lugar sobre los centros ácidos de la sepiolita, neutralizando los mismos, y que dichos procesos serán probablemente de orden uno respecto a la concentración de las distintas aminas (6), hemos procedido a ensayar el posible cumplimiento de la ecuación de Langmuir (74)(82) escrita en la forma:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{bX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (\text{IV-2})$$

con las reservas que la aceptación de este modelo conlleva.

Para ello, los resultados experimentales de las Tablas 3.24 a 3.47 se transformaron adecuadamente con objeto de obtener los valores de C/X , que junto a los de C se indican asimismo en las citadas tablas. La representación de dichos datos en la forma $C/X = f(C)$ ha conducido a la obtención de las Figuras 4.3 a 4.26, en las que se observa que todas las aminas estudiadas definen un único tramo recto de pendiente positiva, excepto en el caso de la *m*-fenilendiamina en la que se pueden distinguir dos tramos rectos, ambos de pendiente positiva.

La existencia de un solo tramo recto en la representación de $C/X = f(C)$, para los procesos de retención de anilina, *p*-toluidina, *p*-bromoanilina, *p*-aminoacetofenona y *o*-fenilendiamina (Figuras 4.3 a 4.22), está de acuerdo con la formación de una sola monocapa de moléculas de amina unidas directamente a los centros ácidos de la sepiolita, tal como ya se indicó a la hora de discutir las isothermas experimentales (apartado 4.3.2). De igual forma, la existencia de

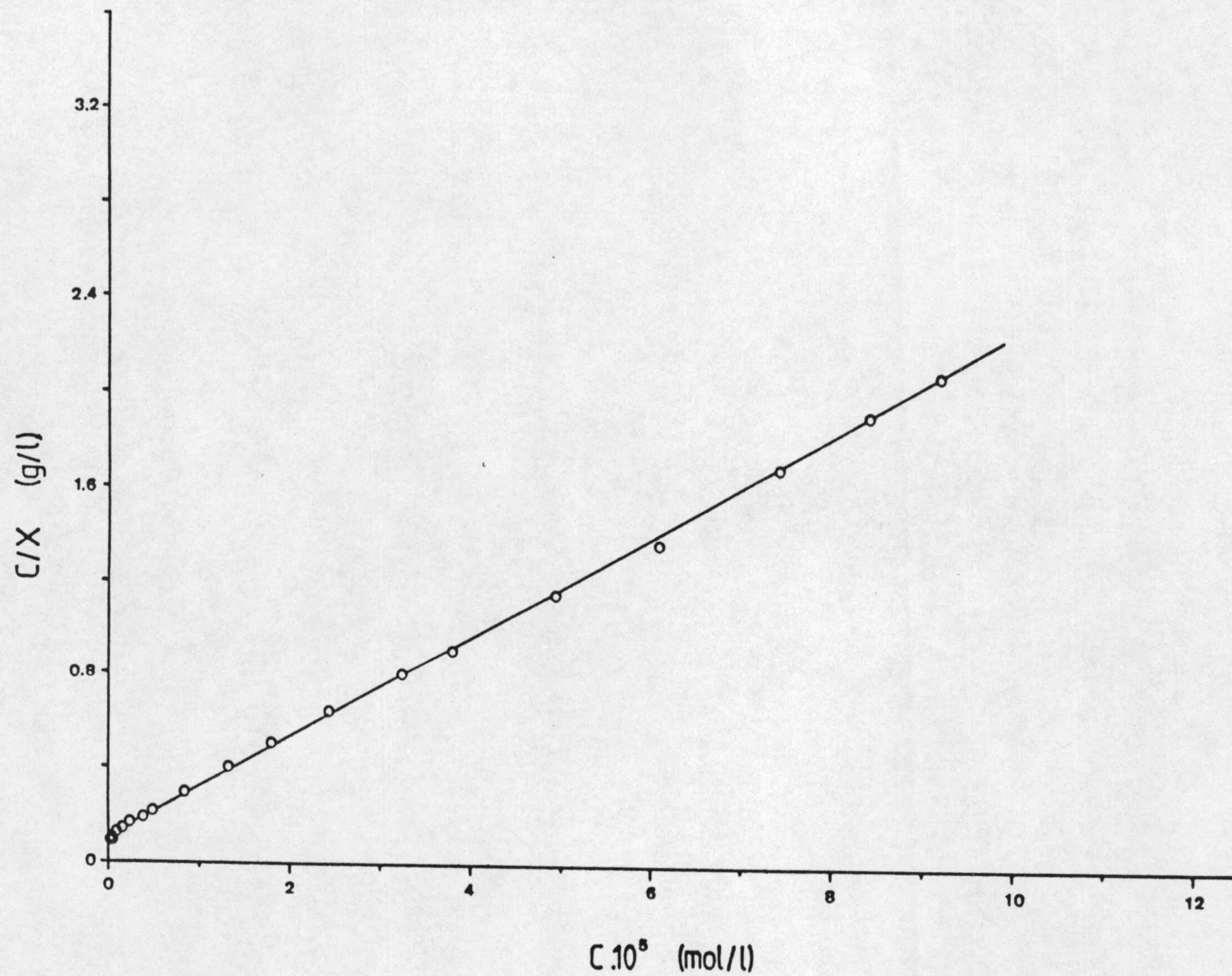


FIGURA 4.3.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la anilina por la sepiolita, a 10°C.

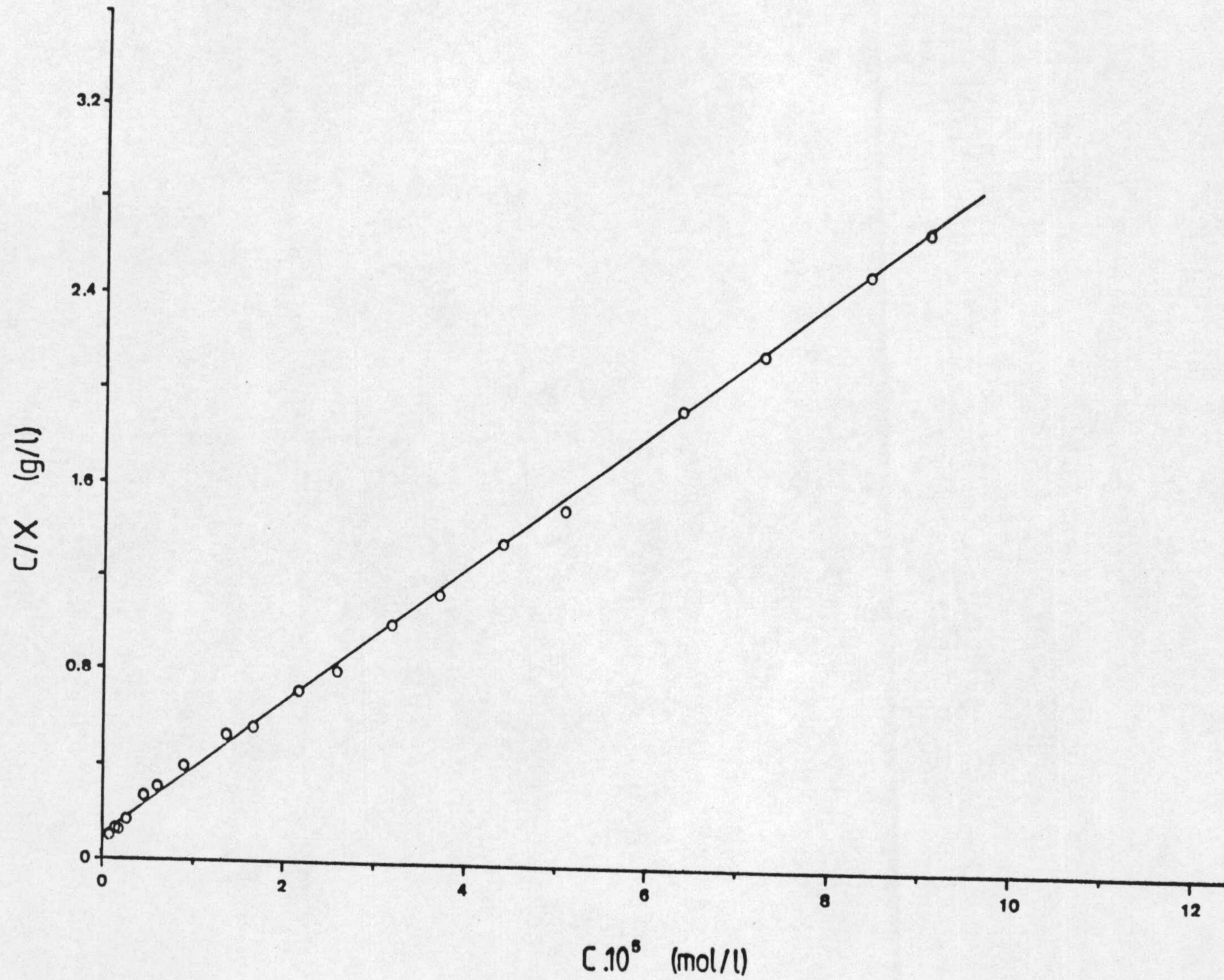


FIGURA 4.4.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la anilina por la sepiolita, a 20°C.

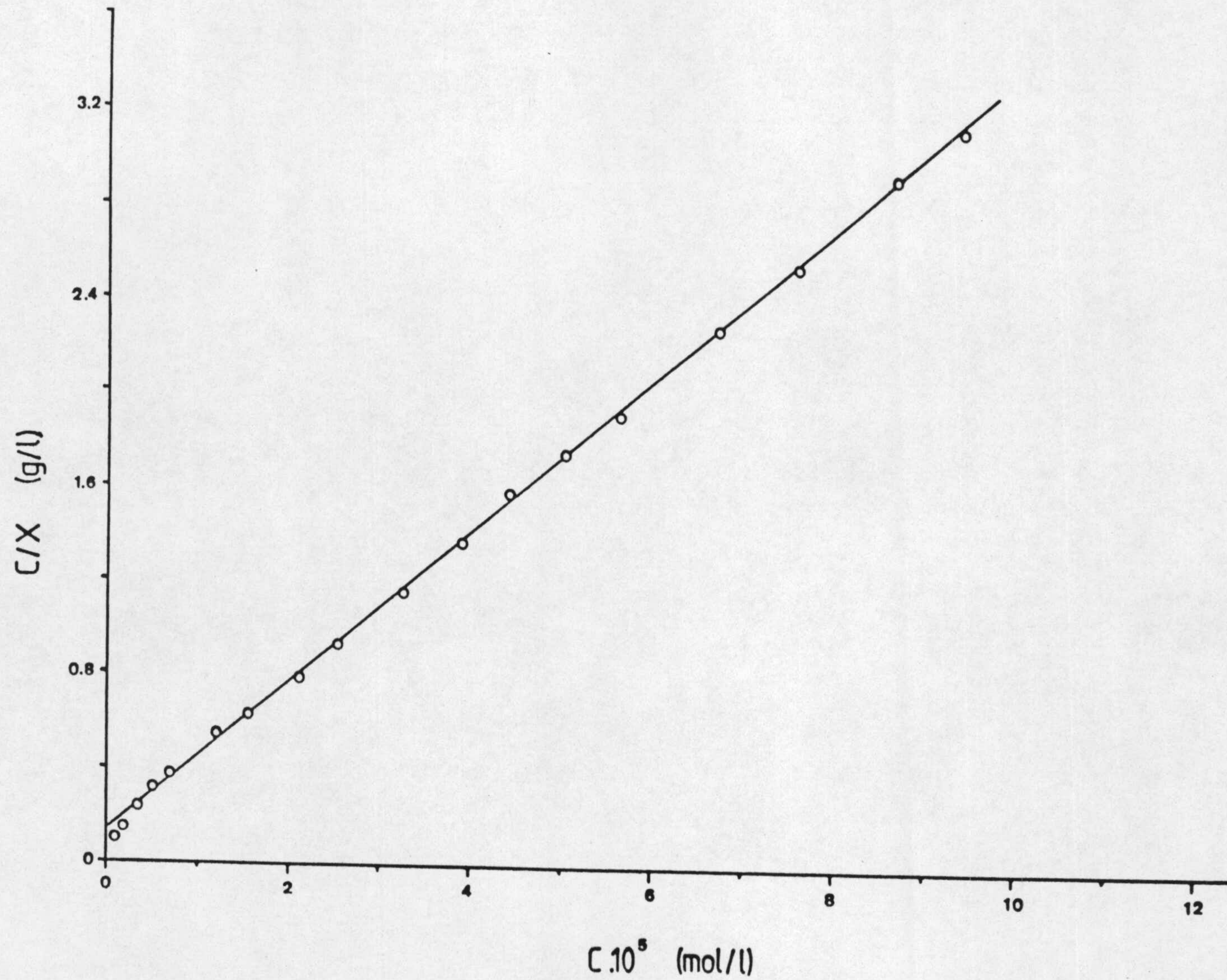


FIGURA 4.5.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la anilina por la sepiolita, a 30°C.

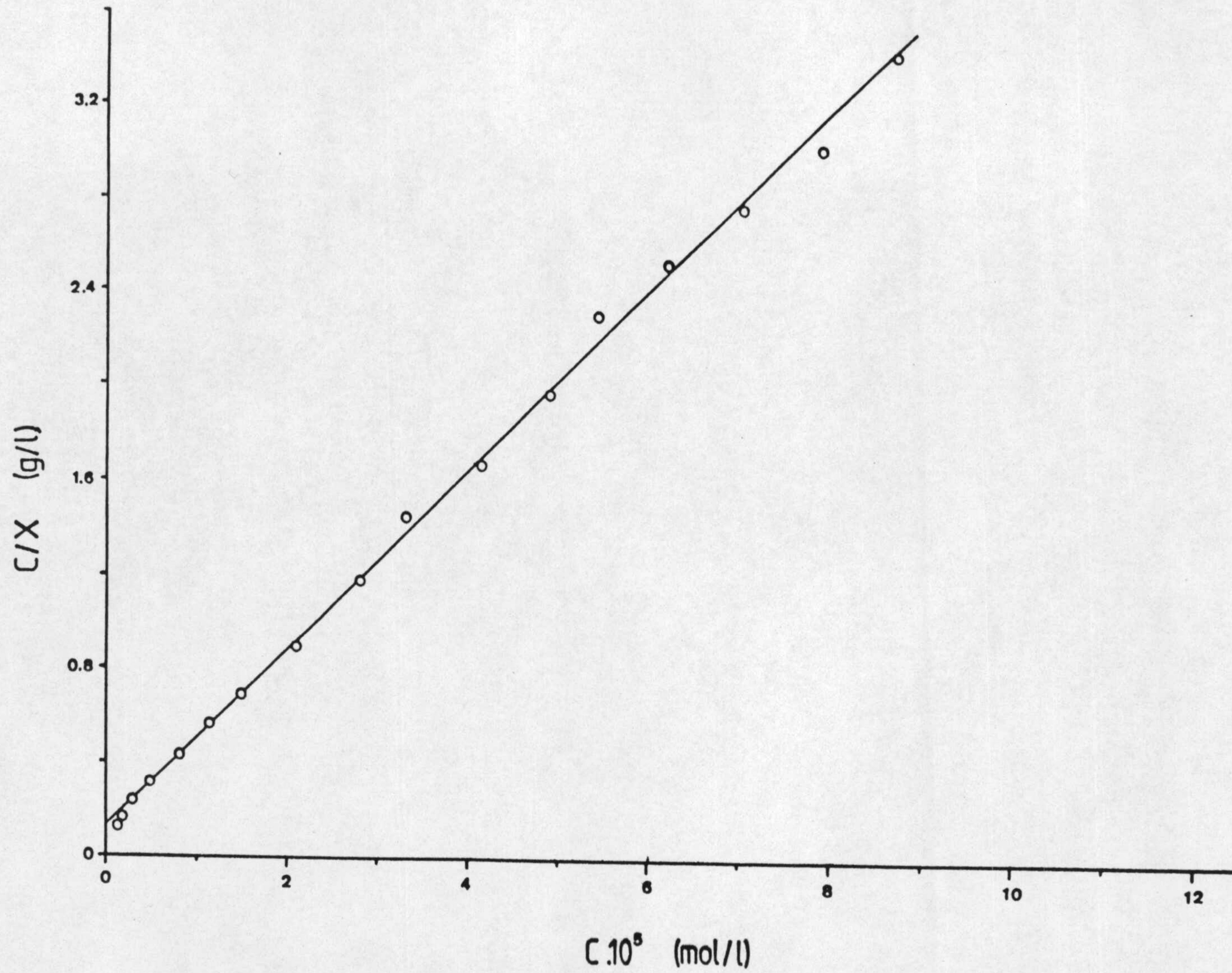


FIGURA 4.6.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la anilina por la sepiolita, a 40°C.

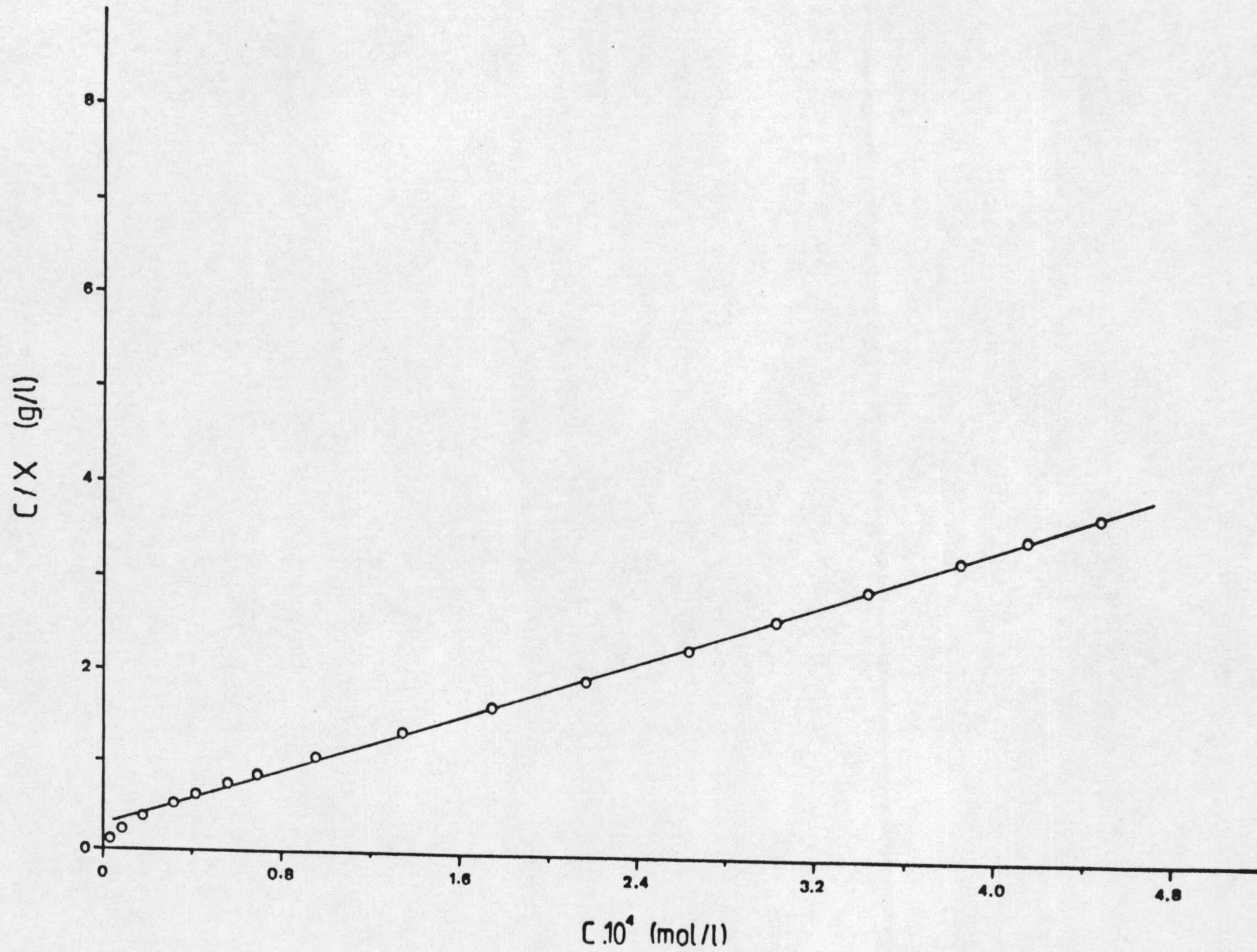


FIGURA 4.7.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-bromoanilina por la sepiolita, a 10°C.

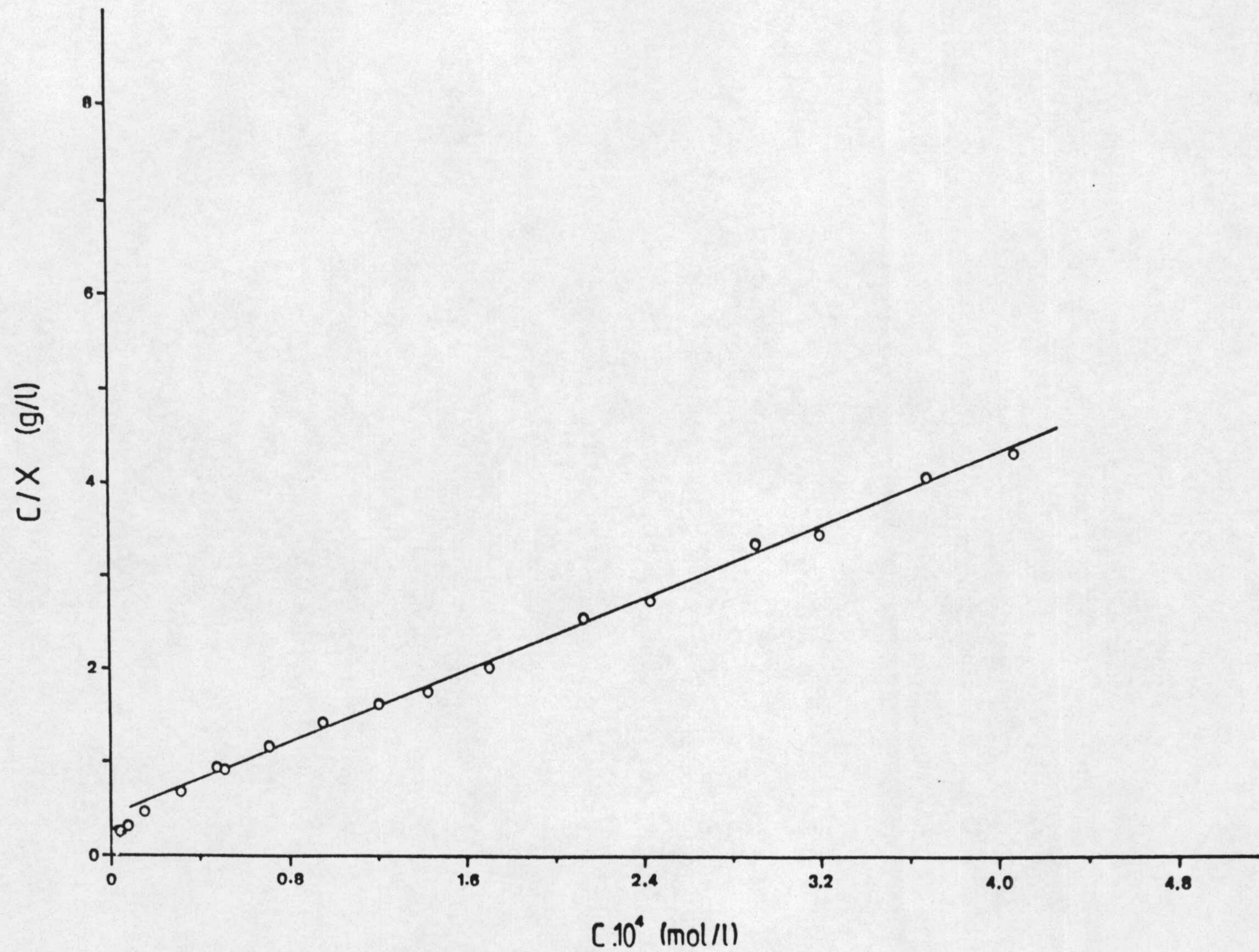


FIGURA 4.8.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-bromoanilina por la sepiolita, a 20°C.

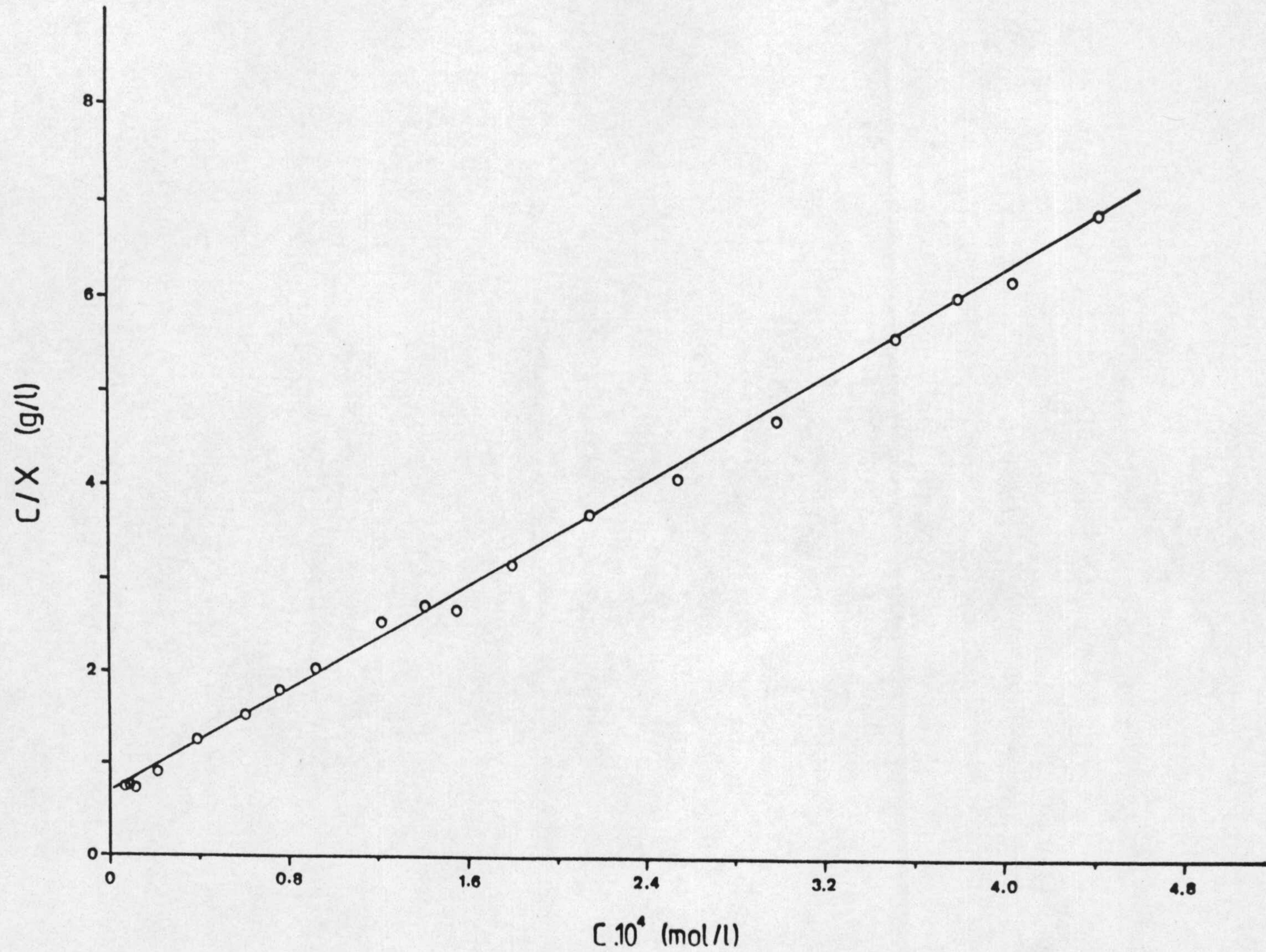


FIGURA 4.9.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-bromoanilina por la sepiolita, a 30°C.

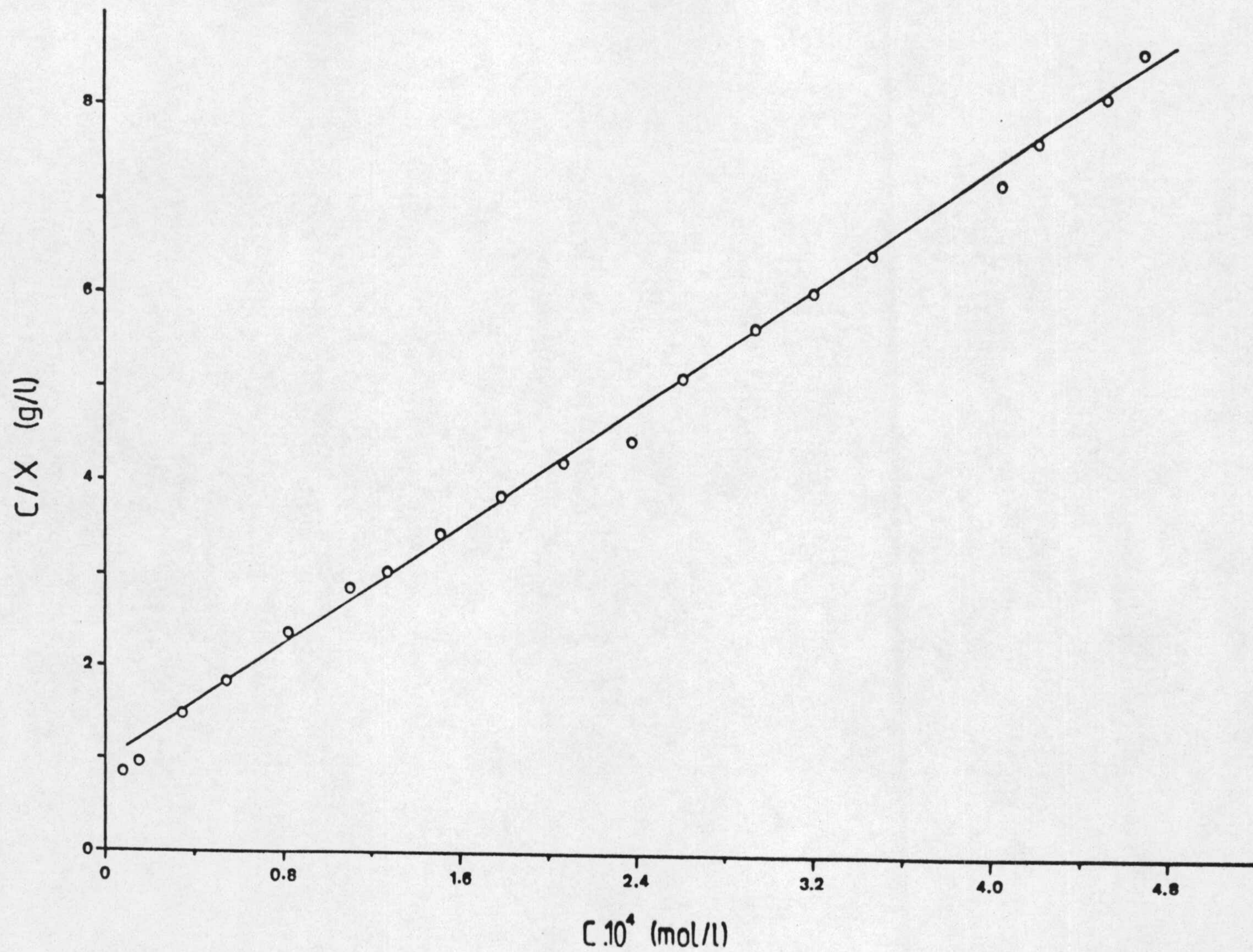


FIGURA 4.10.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-bromoanilina por la sepiolita, a 40°C.

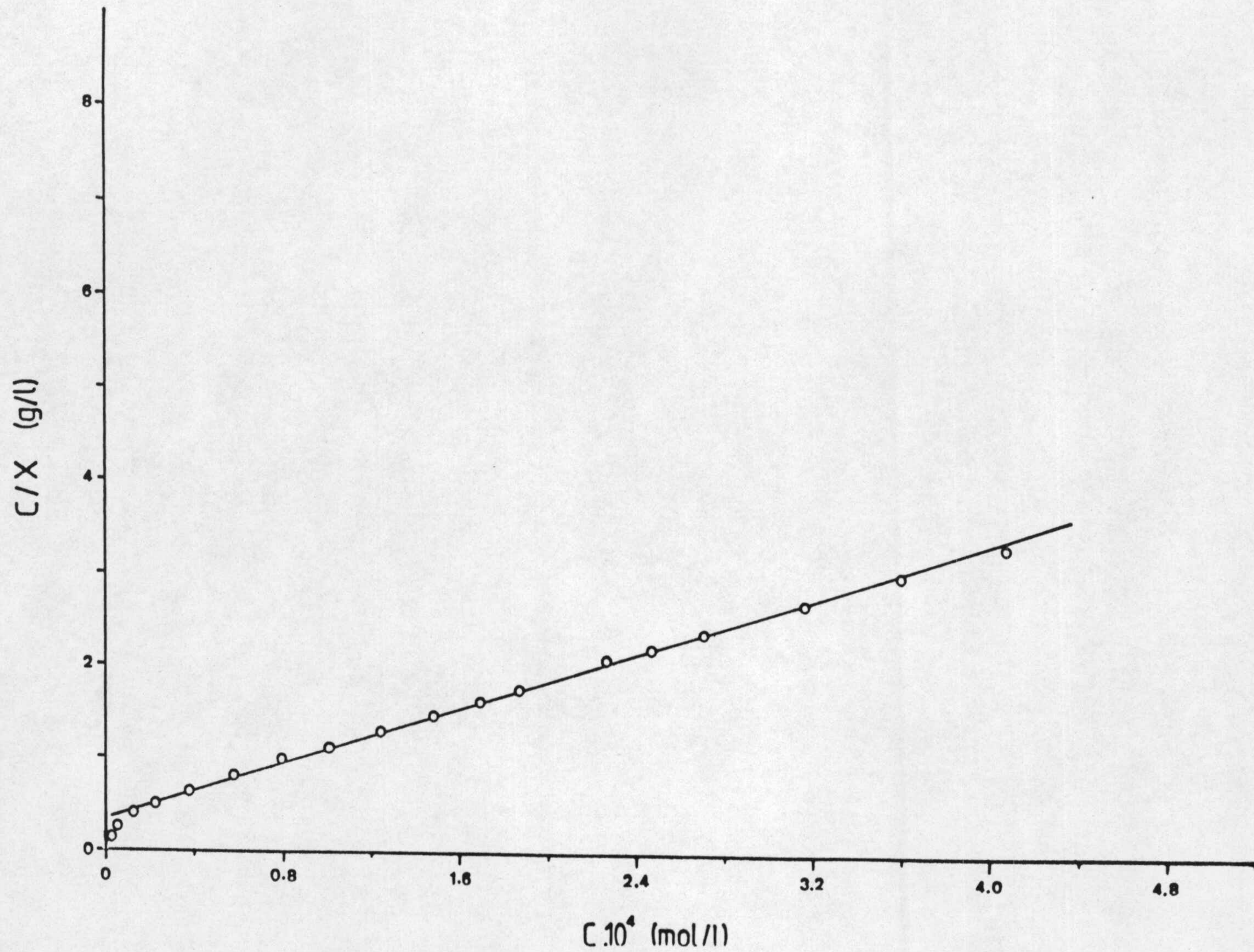


FIGURA 4.12.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-toluidina por la sepiolita, a 20°C.

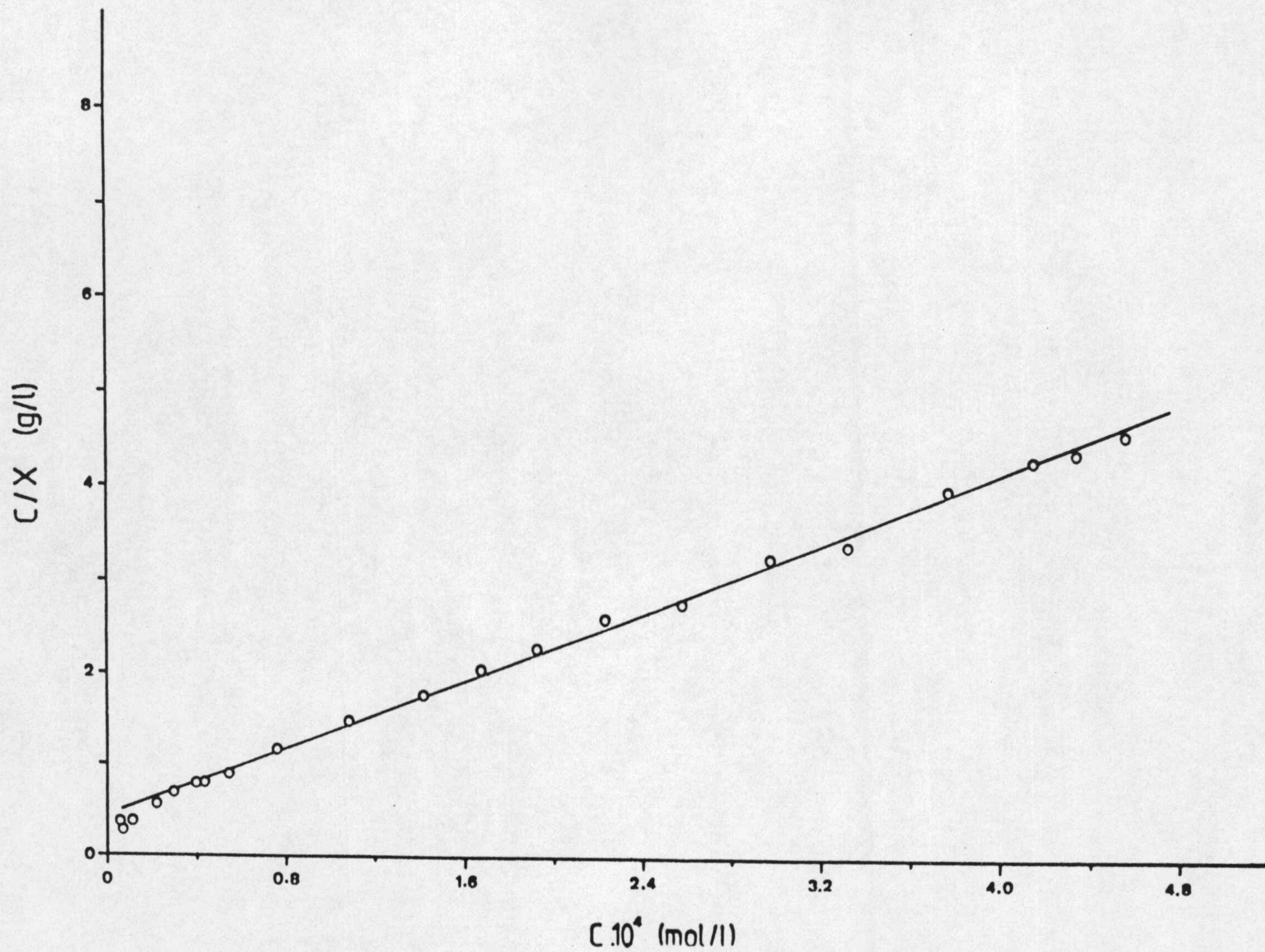


FIGURA 4.13.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-toluidina por la sepiolita, a 30°C.

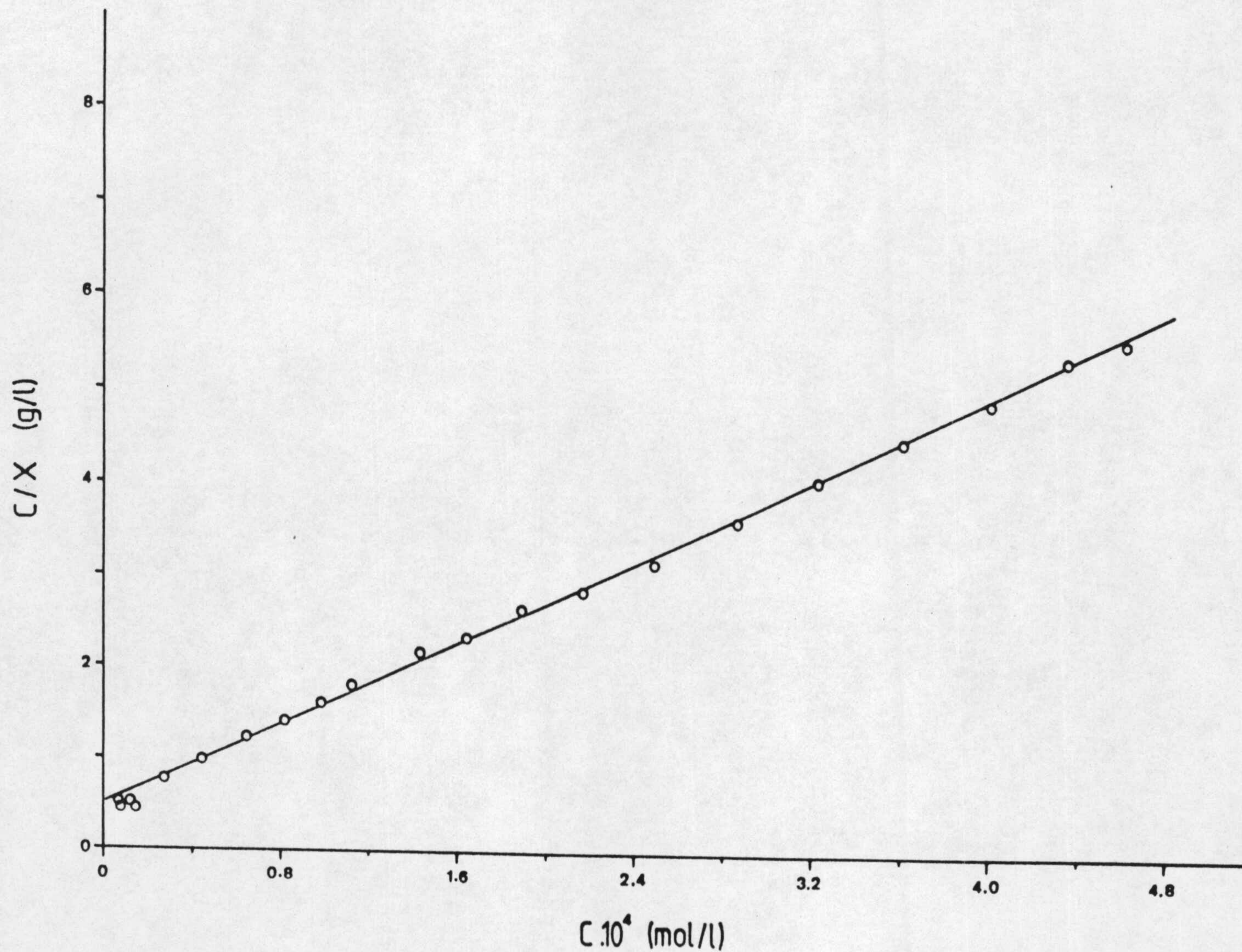


FIGURA 4.14.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-toluidina por la sepiolita, a 40°C.

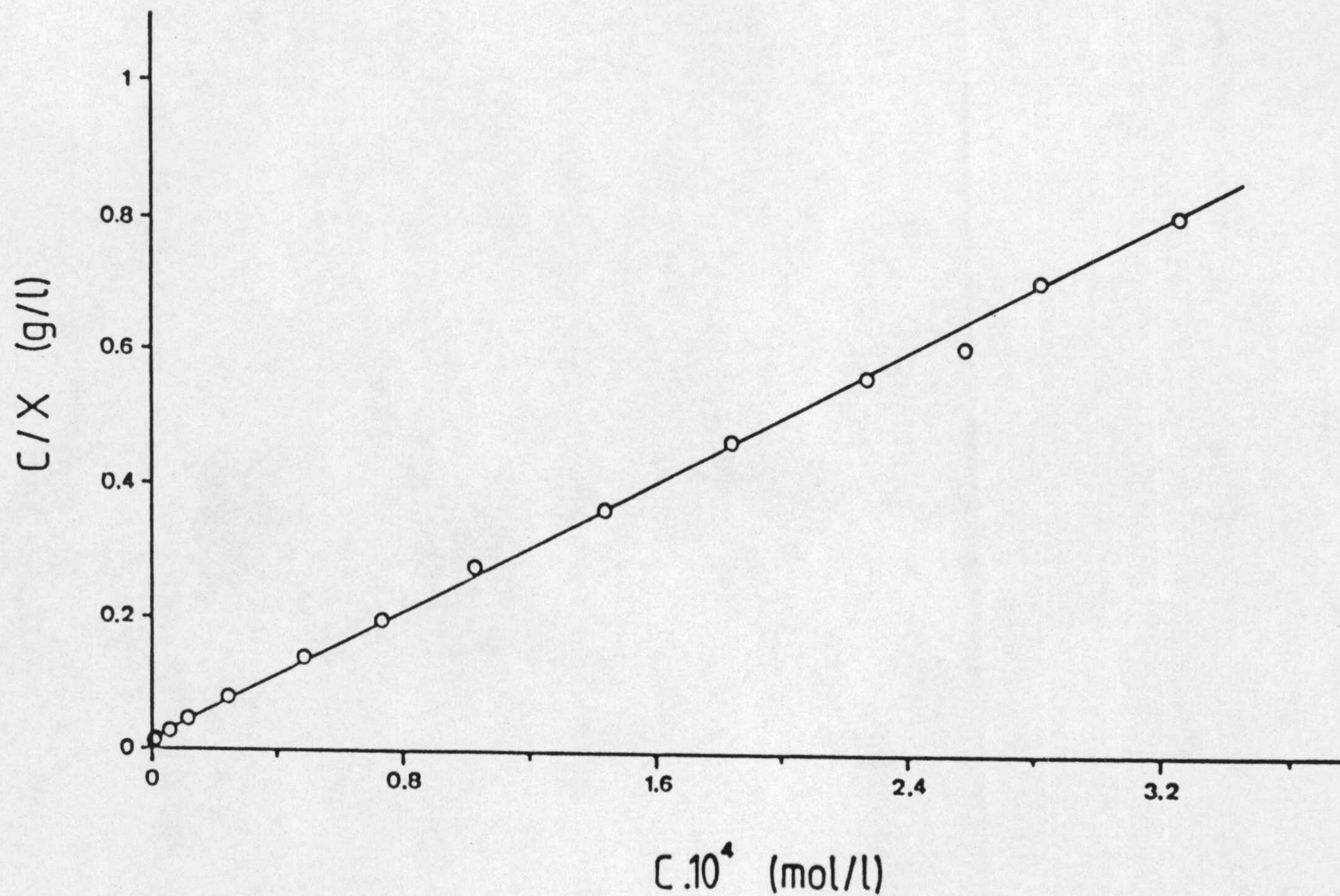


FIGURA 4.15.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita a 10°C.

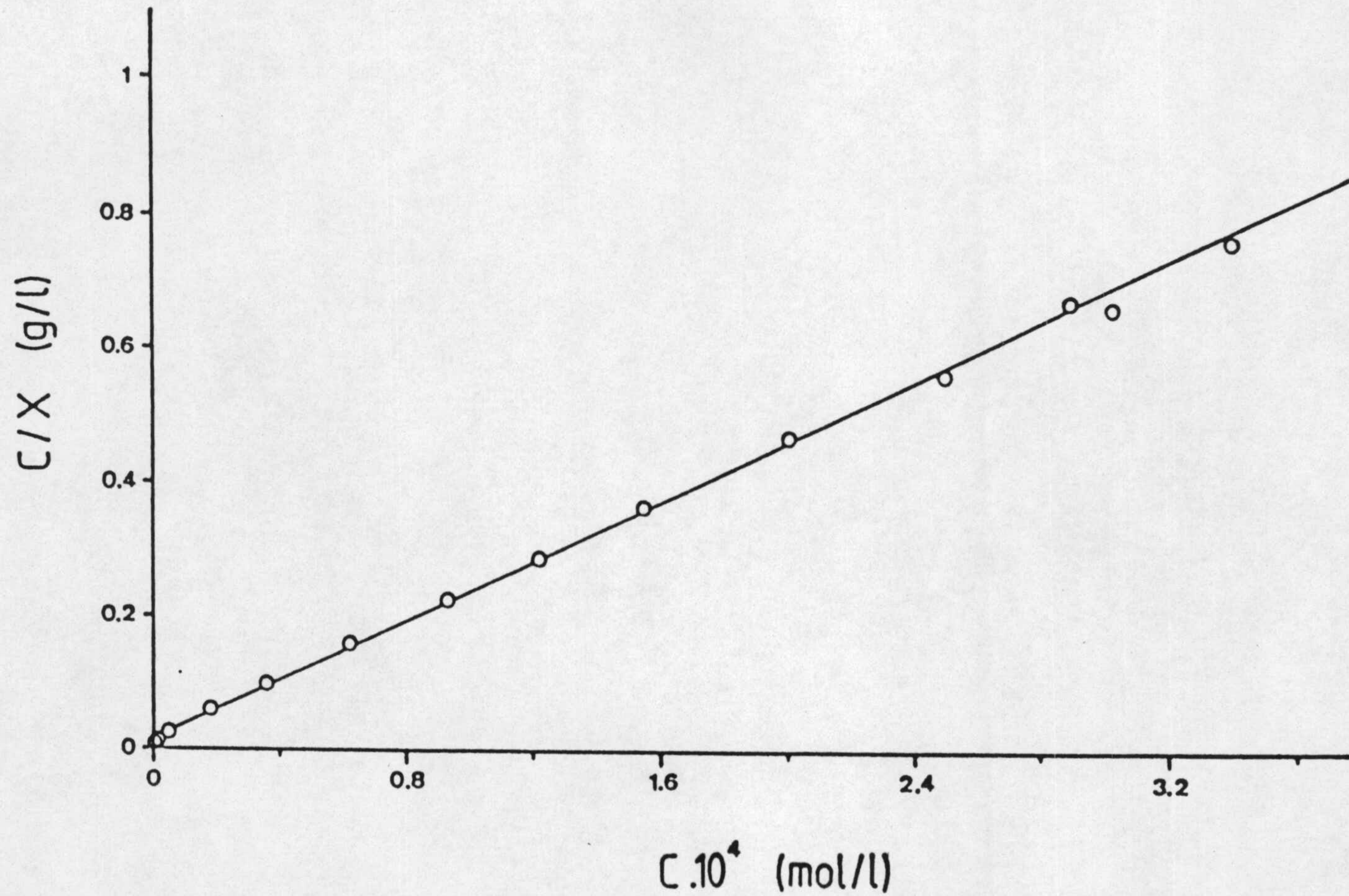


FIGURA 4.16.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita, a 20°C.

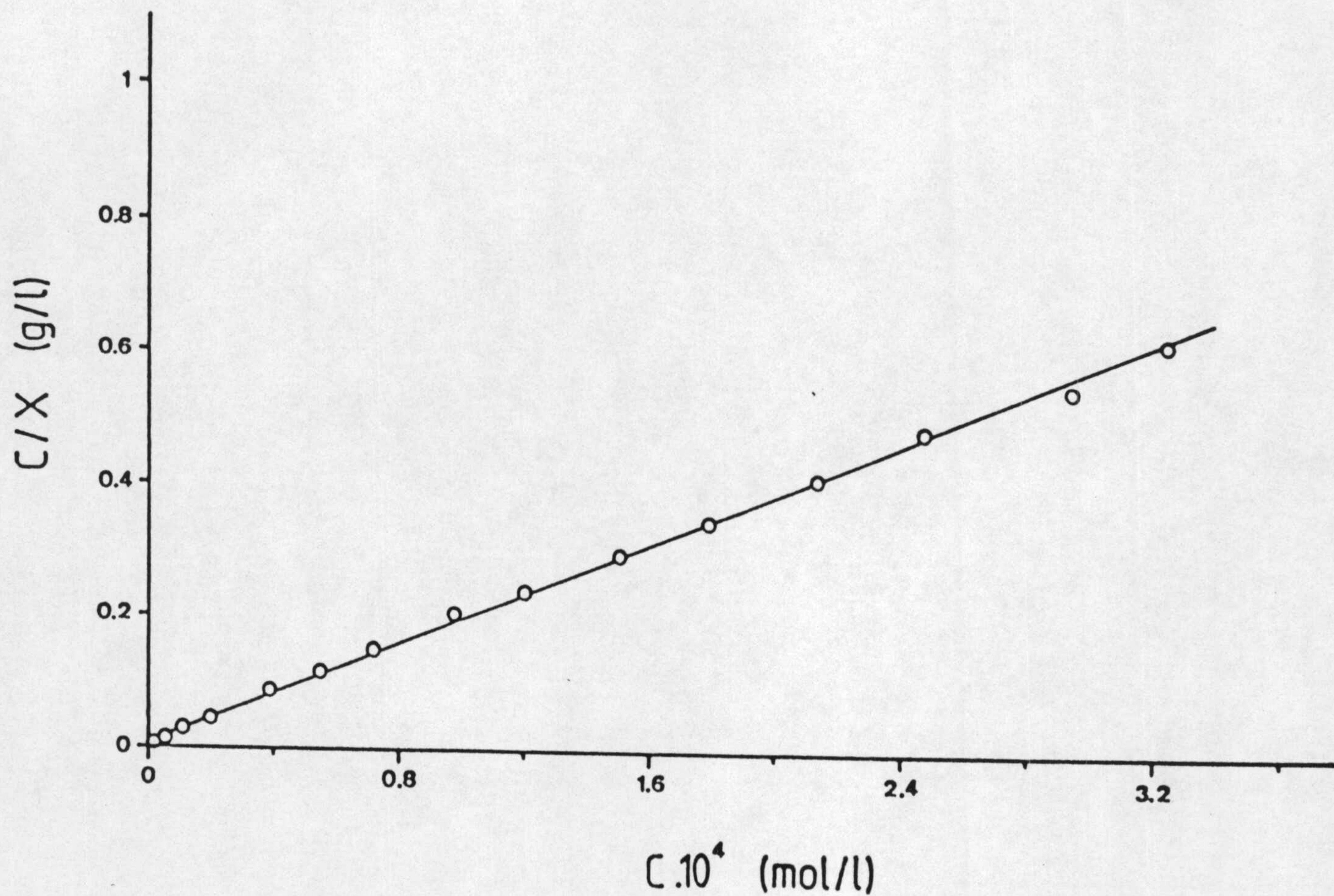


FIGURA 4.17.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita, a 30°C.

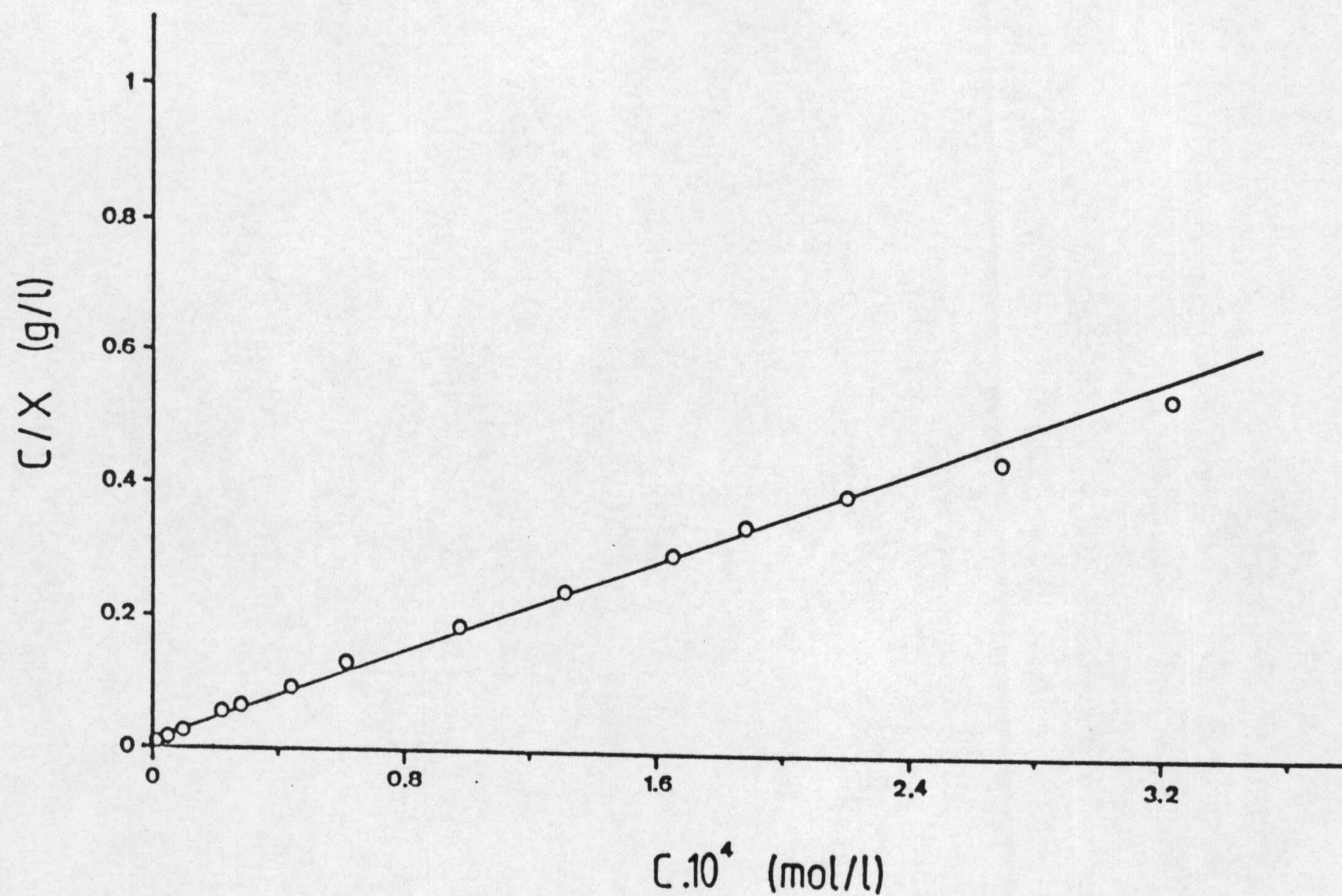


FIGURA 4.18.- Ajuste a la isotérma de Langmuir de los datos de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita, a 40°C.

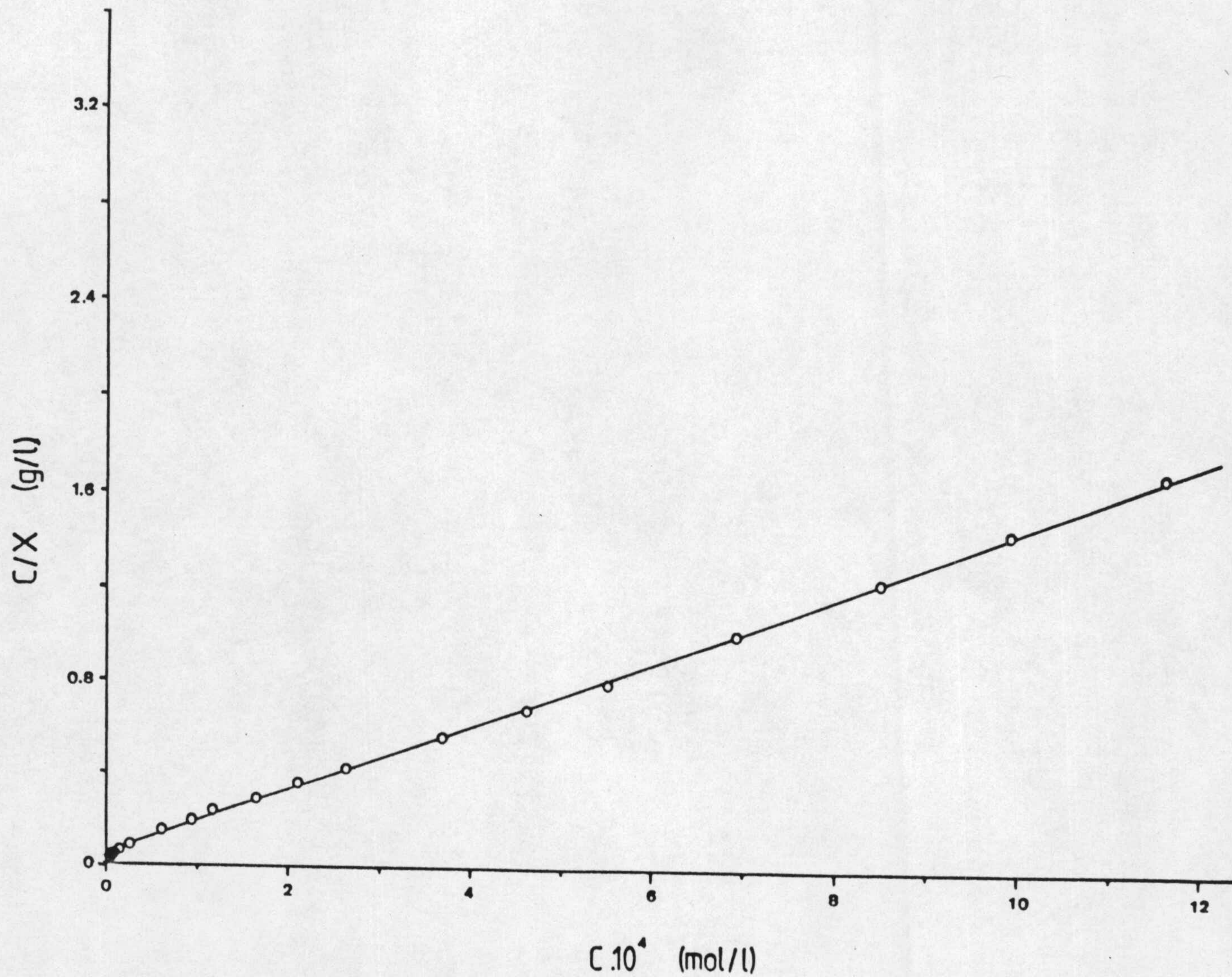


FIGURA 4.19.- Ajuste de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la o-fenilendiamina por la sepiolita, a 10°C.

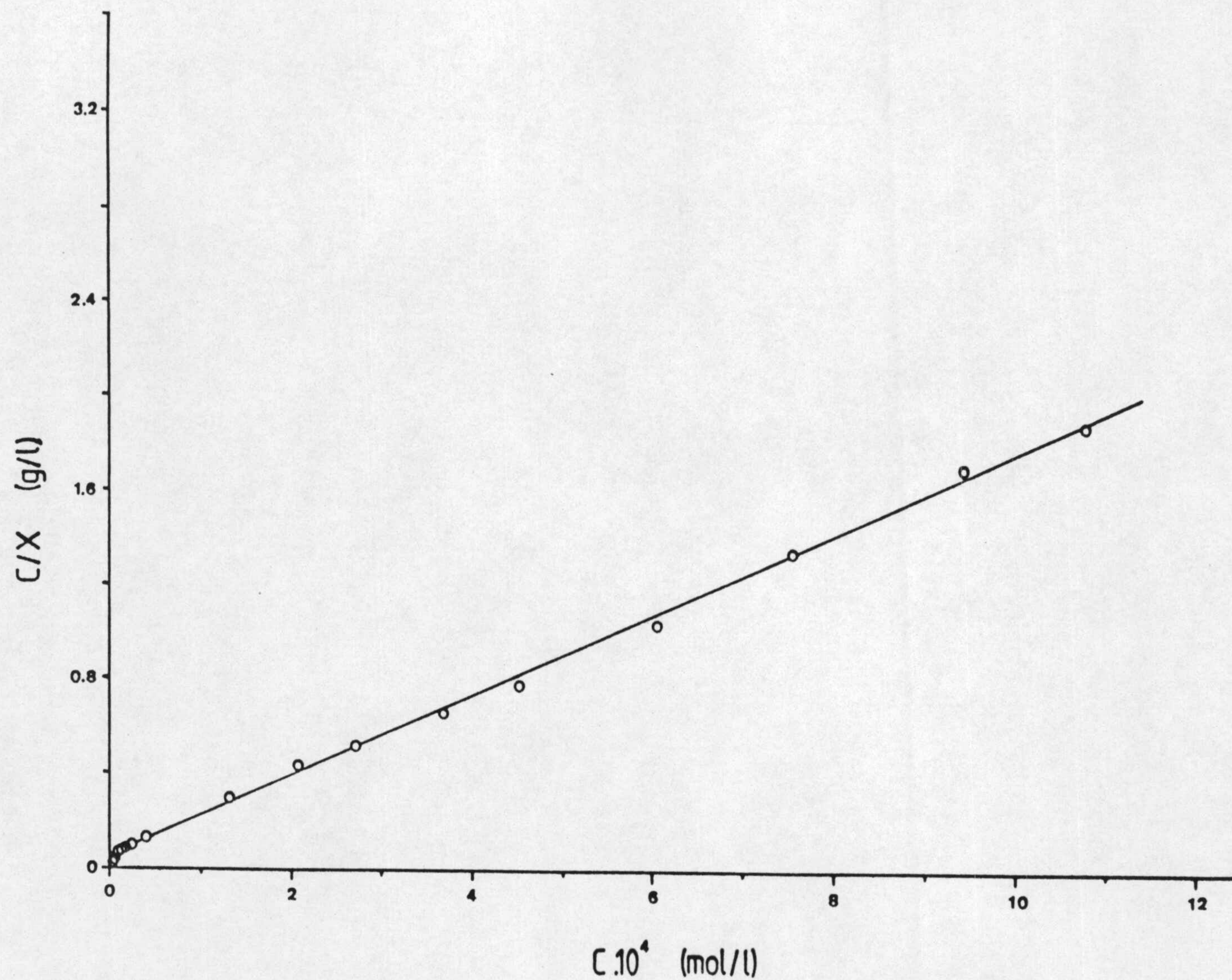


FIGURA 4.20.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la o-fenilendiamina por la sepiolita, a 20°C.

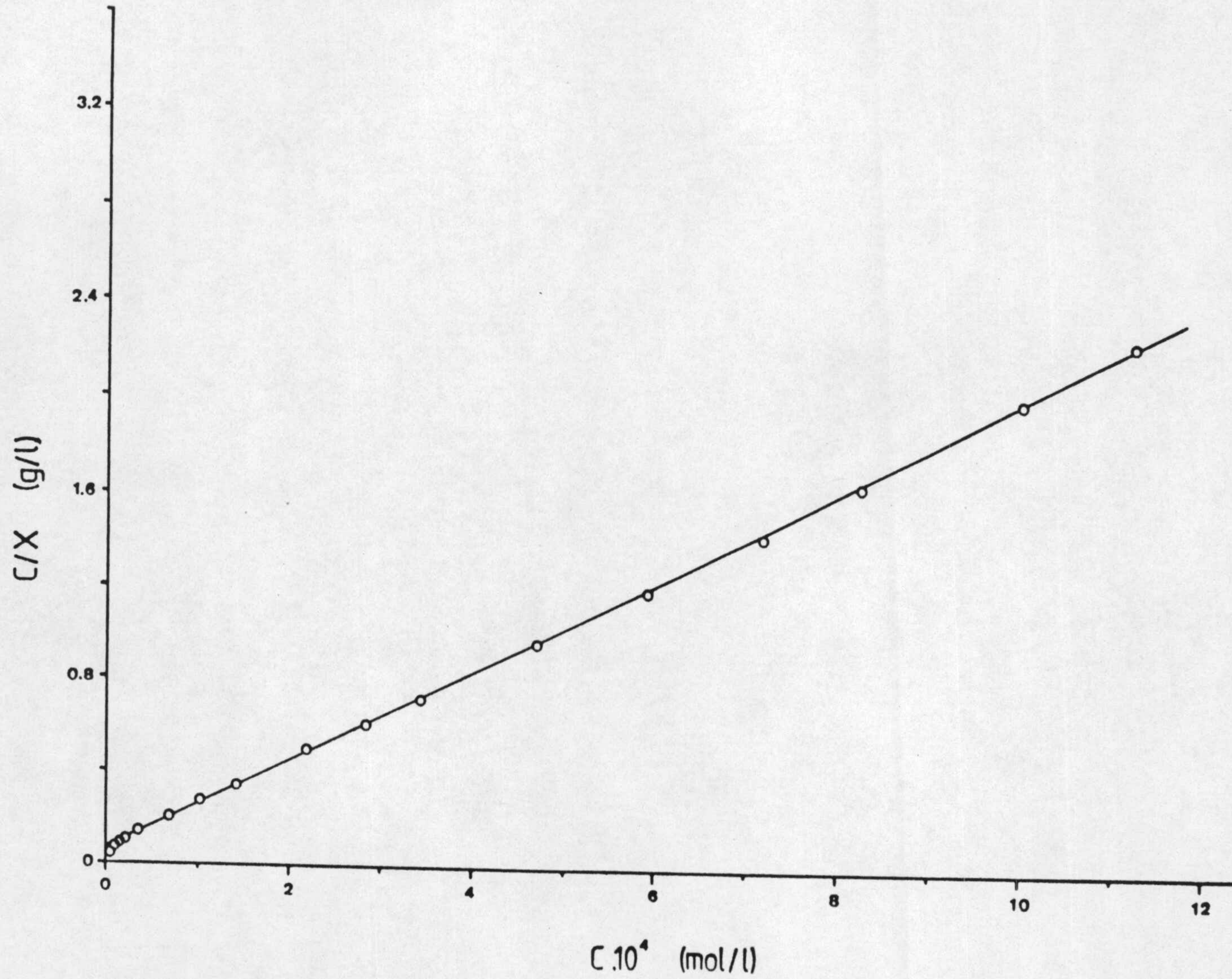


FIGURA 4.21.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la o-fenilendiamina por la sepiolita, a 30°C.

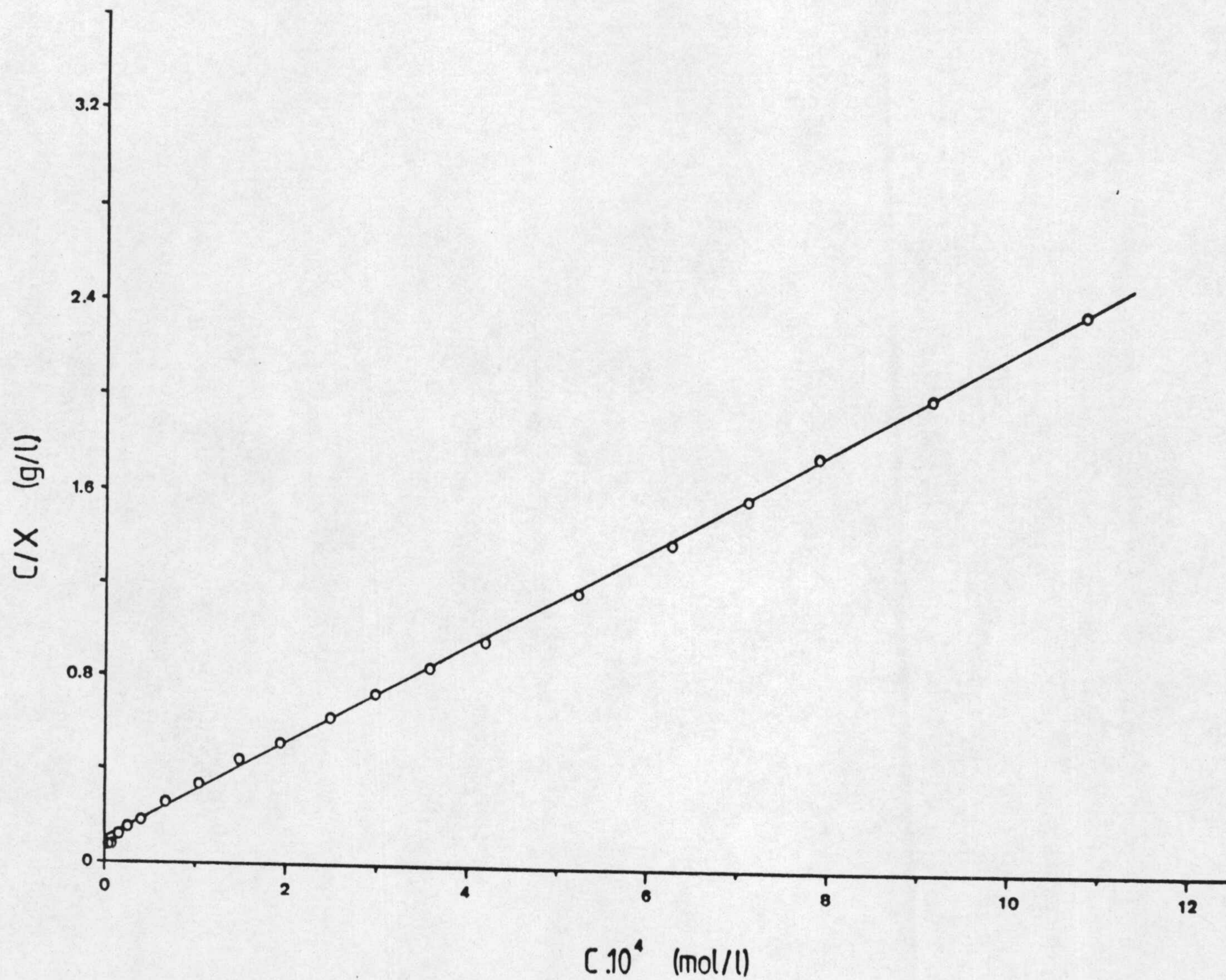


FIGURA 4.22.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la o-fenilendiamina por la sepiolita, a 40°C.

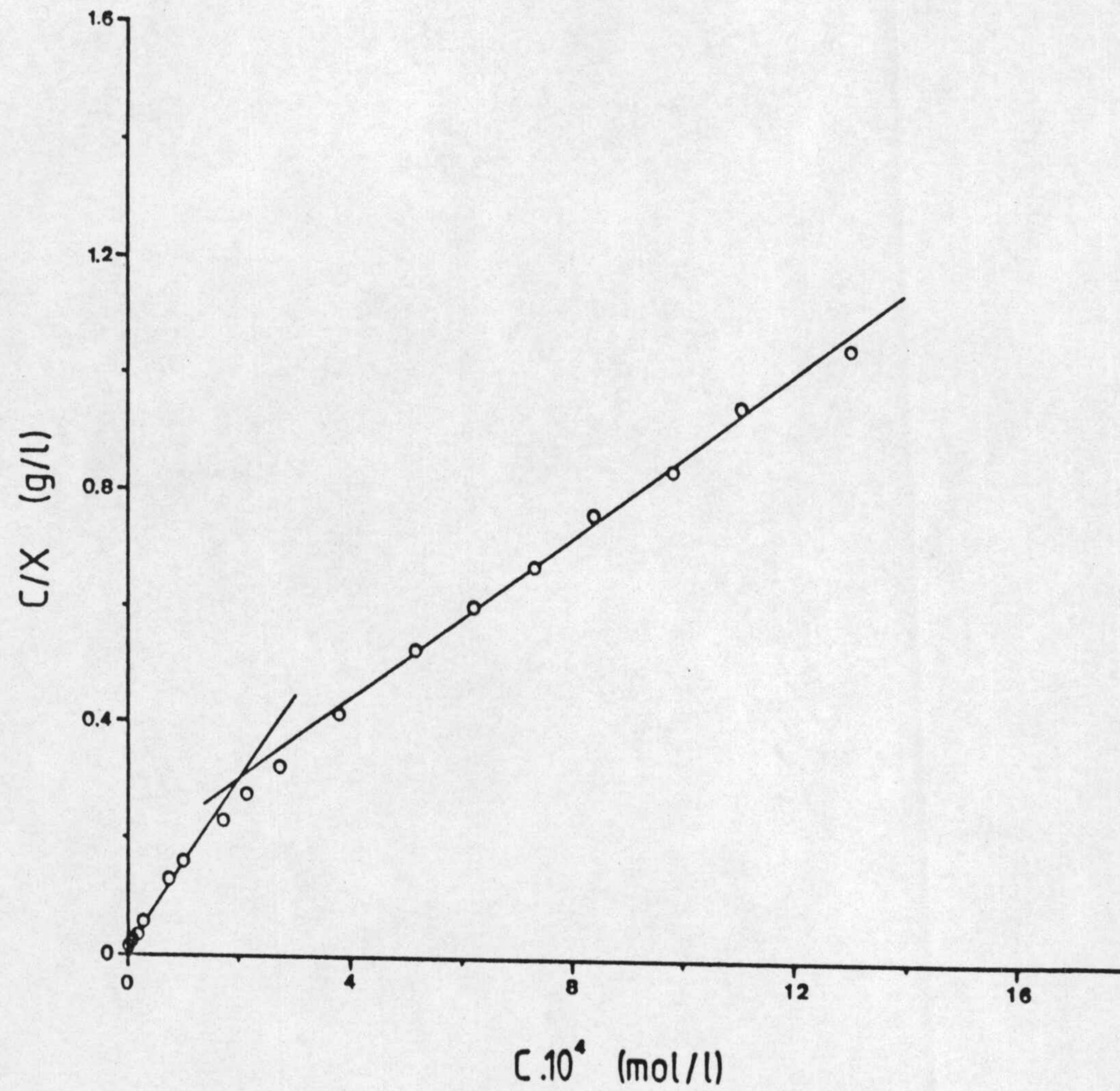


FIGURA 4.23.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita, a 10°C.

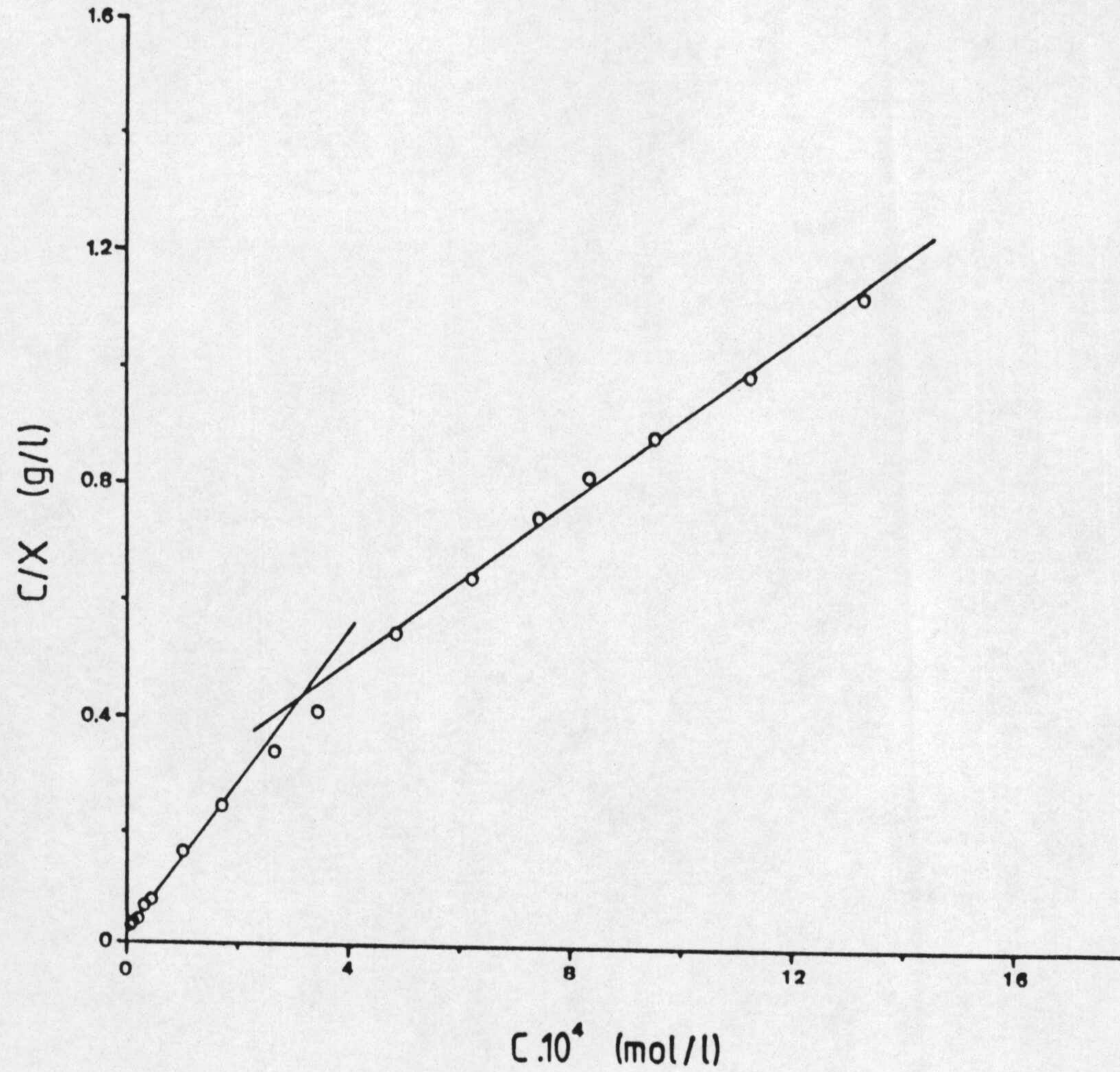


FIGURA 4.24.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita, a 20°C.

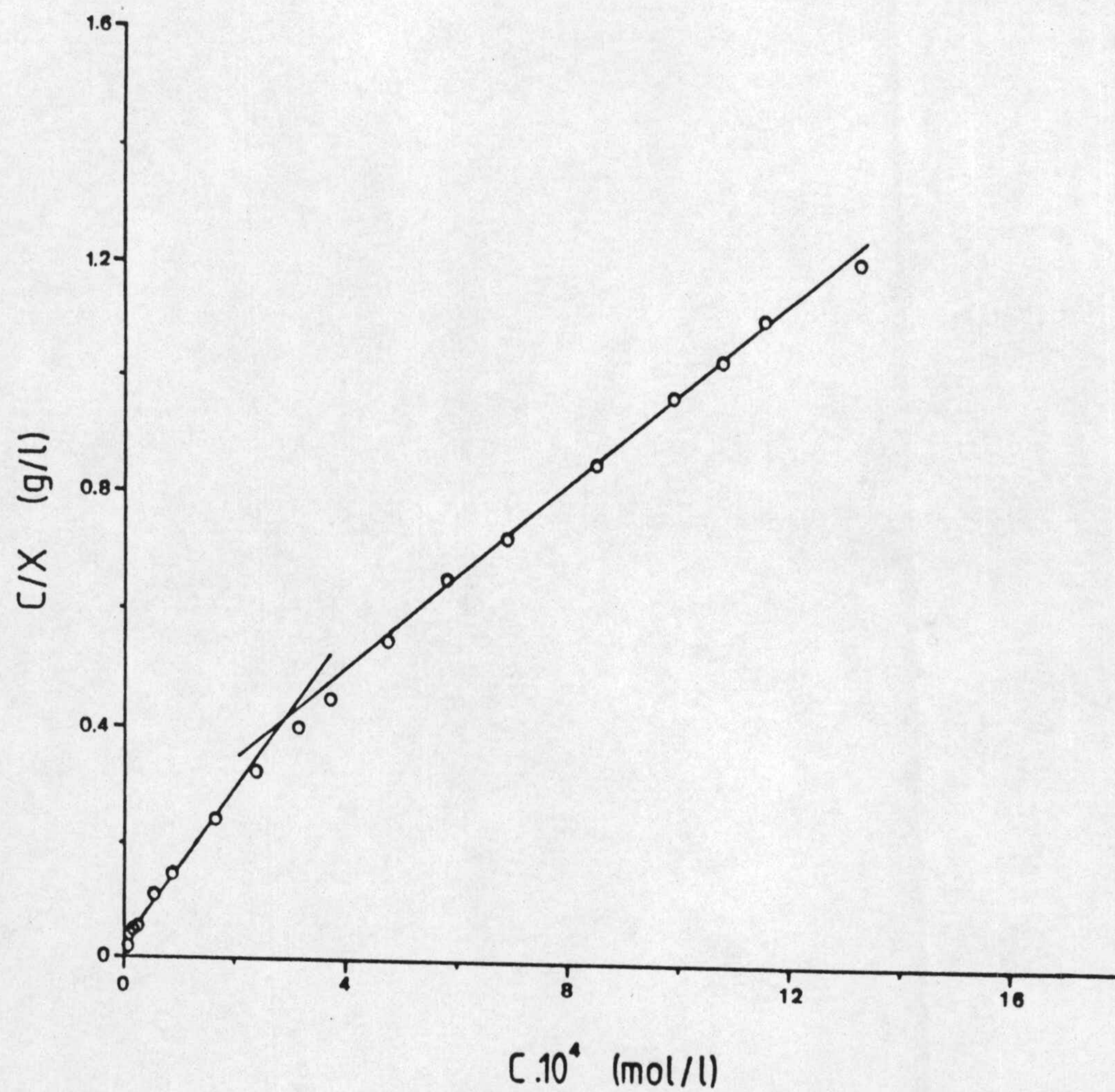


FIGURA 4.25.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita, a 30°C.

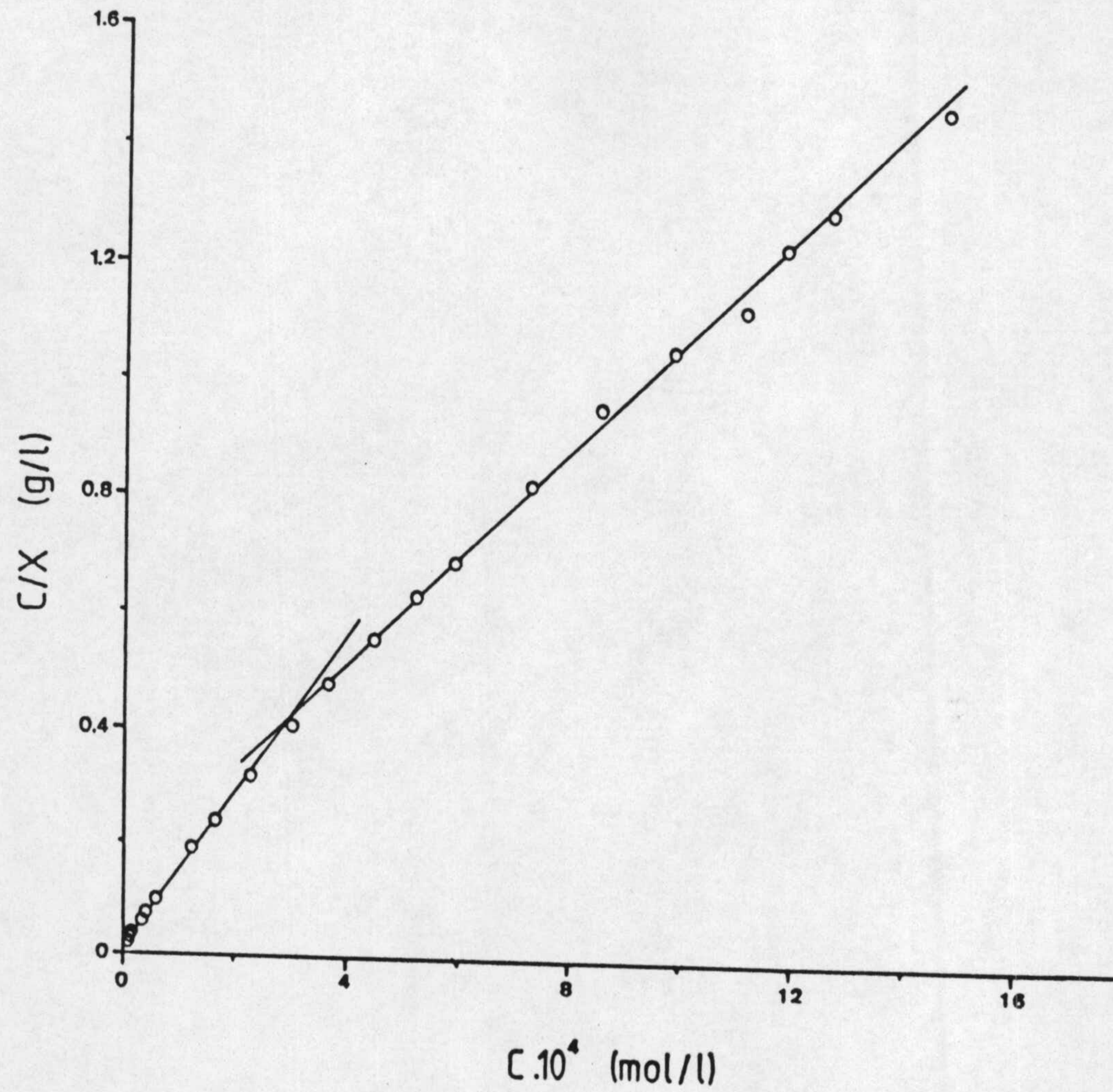


FIGURA 4.26.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita, a 40°C.

dos tramos rectos en el ajuste de las isothermas correspondientes a la retención de m-fenilendiamina (Figuras 4.23 a 4.26), confirma que el proceso de retención no responde en su totalidad a un proceso único, sino que se corresponde con dos fases diferenciadas: formación de una primera monocapa de moléculas de m-fenilendiamina retenidas directamente sobre los centros ácidos de la superficie de la sepiolita, y retención de una segunda cantidad de moléculas sobre aquellas ya retenidas de la primera fase.

Todas las rectas obtenidas han sido ajustadas siguiendo el método de los mínimos cuadrados, calculándose la pendiente y ordenada en el origen. A partir de tales datos se han calculado los valores de X_m y b de la ecuación de Langmuir para la anilina, p-toluidina, p-aminoacetofenona, p-bromoanilina y o-fenilendiamina, para todas las temperaturas de trabajo, y los de X'_m , X''_m , b y b' para la m-fenilendiamina, también para todas las temperaturas de trabajo, los cuales aparecen indicados en la Tabla 4.8.

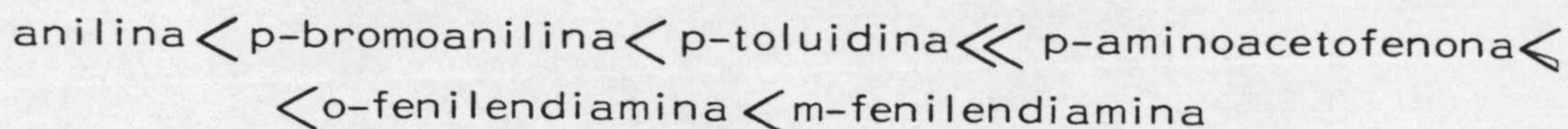
Como es conocido, X_m representa la capacidad de retención del adsorbente referida al adsorbato; el valor de X_m define pues, el número de moles de cada una de las citadas aminas necesarios para cubrir mediante una capa monomolecular de éstas, la superficie de un gramo de la sepiolita accesible a las mismas; es decir, se corresponde con la primera fase de retención en el caso de la m-fenilendiamina y con la única fase de retención de las restantes aminas. Por otra parte, b puede considerarse como la relación entre las constantes de velocidad de retención y desorción, por lo que estará relacionada con la energía de retención. En lo que respecta a X'_m y b' , son parámetros equivalentes a X_m y b , sólo que para la segunda fase de retención.

TABLA 4.8

PARAMETROS CORRESPONDIENTES AL AJUSTE
A LA ECUACION DE LANGMUIR

Soluto	T (°C)	$X_m \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-4}$ (mol ⁻¹ .l)	$X'_m \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	$b' \cdot 10^{-3}$ (mol ⁻¹ .l)
Anilina	10	4,8	21,0		
	20	3,6	25,0		
	30	3,2	25,0		
	40	2,7	26,0		
p-Bromoanilina	10	13,0	2,5		
	20	10,4	2,1		
	30	7,2	2,1		
	40	6,4	1,6		
p-Toluidina	10	17,0	1,9		
	20	13,6	2,0		
	30	11,0	2,0		
	40	9,3	1,9		
p-Aminoacetofenona	10	41,3	15,0		
	20	45,3	15,0		
	30	52,6	15,0		
	40	57,4	16,0		
o-Fenilendiamina	10	72,9	2,6		
	20	61,1	2,6		
	30	53,5	2,5		
	40	47,9	2,3		
m-Fenilendiamina	10	68,6	14,0	150	0,4
	20	62,2	12,0	139	0,4
	30	66,5	11,0	130	0,4
	40	72,1	9,0	113	0,5

A la vista de la Tabla 4.8, se observa que los valores de X_m varían entre $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$, para el caso de la anilina a la temperatura de 40°C y $72,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ para el caso de la o-fenilendiamina a la temperatura de 10°C , variando, en general según el orden:



Al igual que ocurrió al hablar de la afinidad del adsorbente por cada una de las aminas, se puede distinguir nuevamente -atendiendo a los valores de X_m - una marcada diferencia entre las aminas más solubles (anilina, p-bromoanilina y p-toluidina) y las menos solubles (p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina) en ciclohexano, siendo en general, los valores de X_m del orden de $10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ en las primeras y de $10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ en las segundas.

Para la m-fenilendiamina, los valores de X'_m varían entre $113,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ y $150,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$, según la temperatura de trabajo. Estos valores son aproximadamente el doble de los correspondientes a X_m para el mismo adsorbato, hecho que nos permite suponer que, en las condiciones experimentales en las que se ha operado, parece que tiene lugar la formación de una segunda monocapa completa de moléculas de m-fenilendiamina superpuestas sobre la primera.

Los valores de X_m correspondientes a la retención de anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina sobre la sepiolita natural activada a 200°C durante 10 horas, son, en general, del orden de 10-100 veces inferiores a los obtenidos para la retención,

sobre una sepiolita de la misma procedencia que la utilizada por nosotros, aunque activada a 200°C durante 100 horas, de n-propilamina, n-butilamina, isobutilamina, secbutilamina y tercbutilamina, también en disolución ciclohexánica (6). Asimismo, los valores de X'_m para la retención de m-fenilendiamina, son del mismo orden que los encontrados para X'_m para la n-propilamina en el trabajo anteriormente citado (6).

Por otro lado, los valores de b son muy elevados, del orden de $10^4 - 10^5 \text{ l.mol}^{-1}$, no observándose una clara variación de éstos frente a la temperatura. Asimismo en el caso de la m-fenilendiamina, los valores de b' son unas 30 veces inferiores a los correspondientes a b, lo que indica que las moléculas que forman la segunda fase de retención están más débilmente retenidas que las de la primera fase.

4.3.3.2.- Ajuste a la ecuación de Freundlich

De acuerdo con la ecuación de Freundlich (83):

$$X = A.C^n \quad (\text{IV-3})$$

en la que A y n son constantes características del sistema, se ha procedido, dada la naturaleza del adsorbente utilizado -en el que no tiene por qué darse una homogeneidad energética superficial, condición requerida para el ajuste a la isoterma de Langmuir-, a representar $\log X$ frente a $\log C$, obteniéndose las Figuras 4.27 a 4.32.

En las citadas figuras se observa que prácticamente en ningún caso la totalidad de los valores experimentales se ajustan a lo previsto por la ecuación de Freundlich; sin

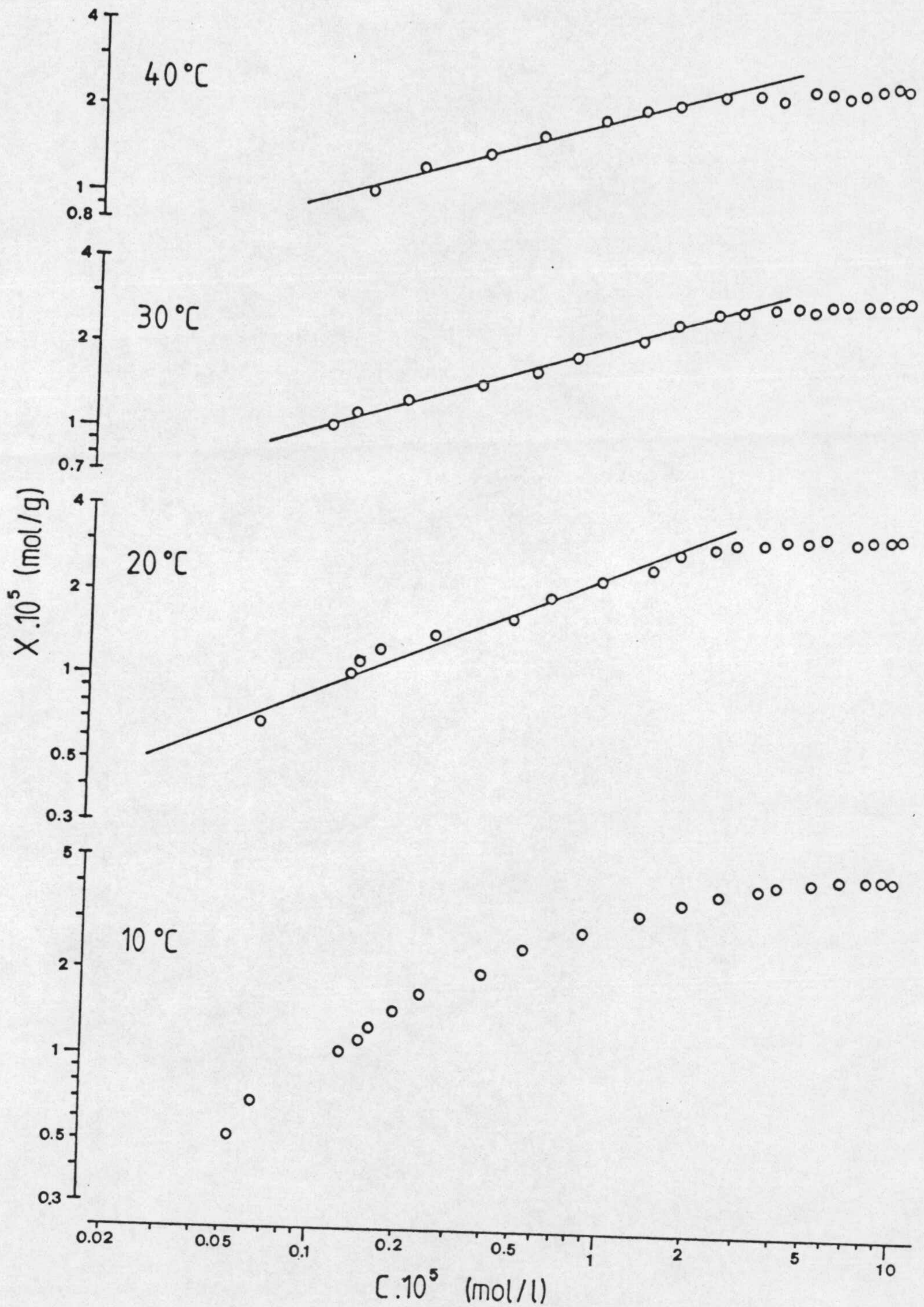


FIGURA 4.27.- Aplicación de la ecuación de Freundlich a los datos de retención de la anilina por la sepiolita.

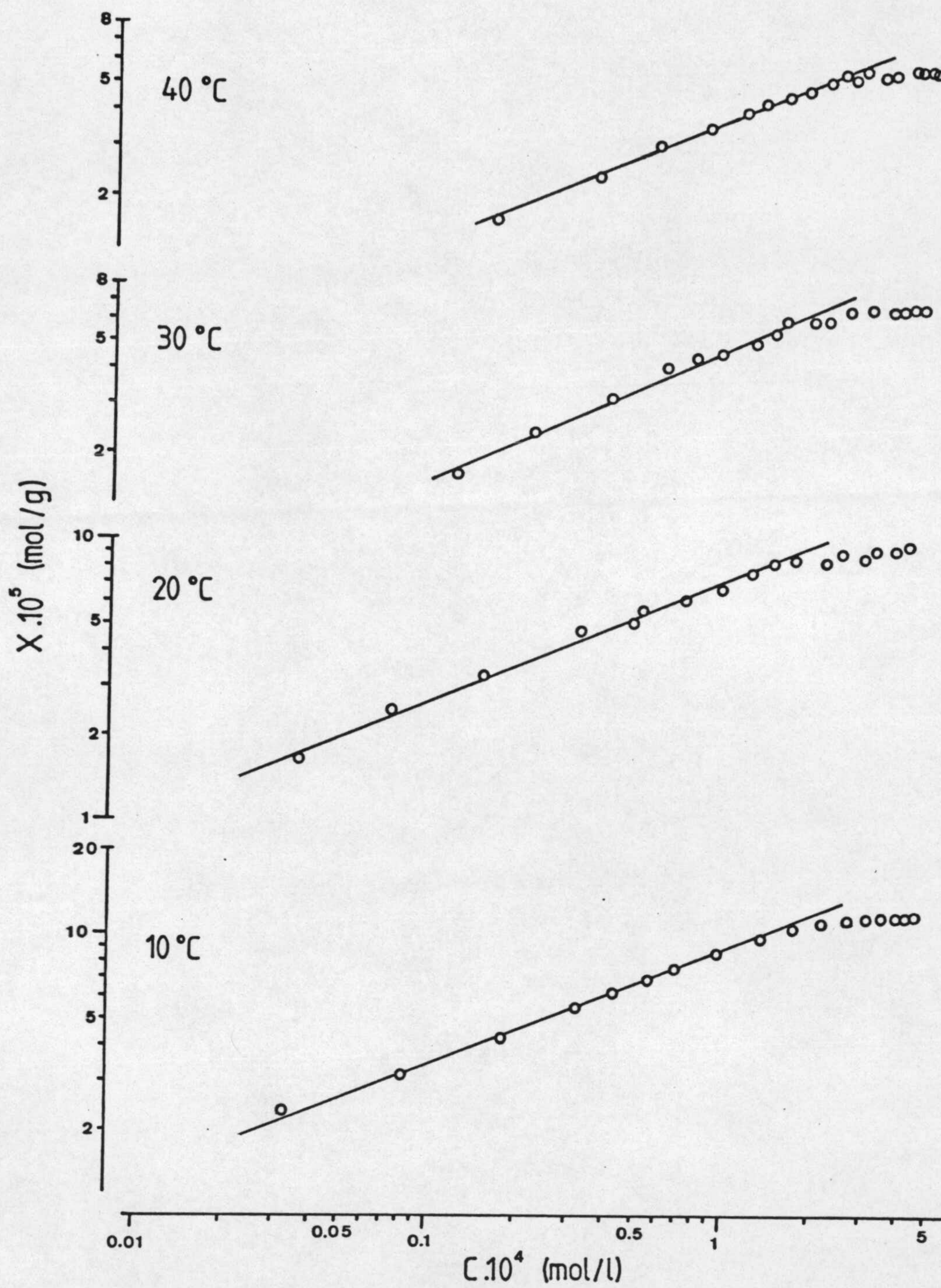


FIGURA 4.28.- Aplicación de la ecuación de Freundlich a los datos de retención de la p-bromoanilina por la sepiolita.

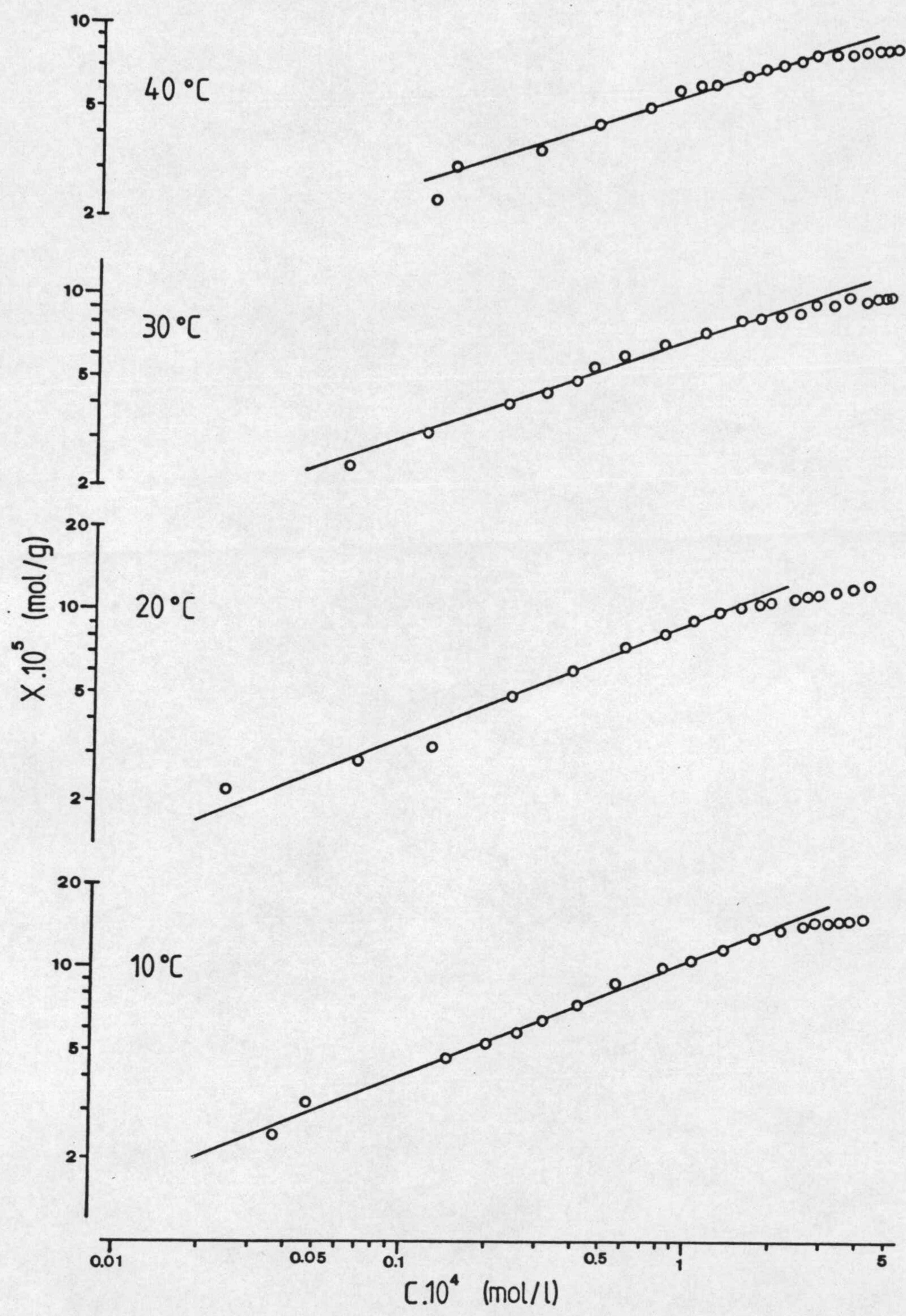


FIGURA 4.29.- Aplicación de la ecuación de Freundlich a los datos de retención de la p-toluidina por la sepiolita.

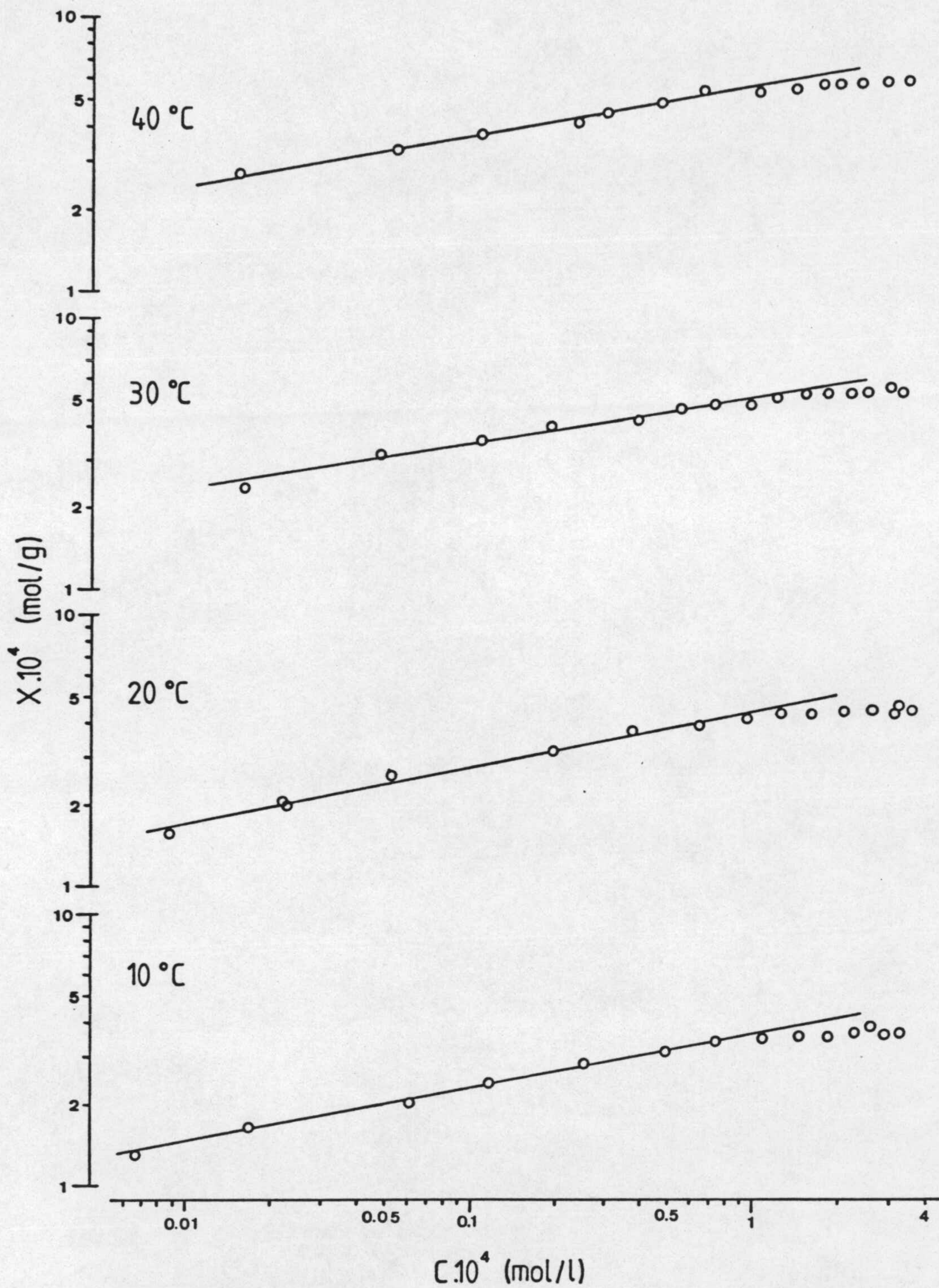


FIGURA 4.30.- Aplicación de la ecuación de Freundlich a los datos de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita.

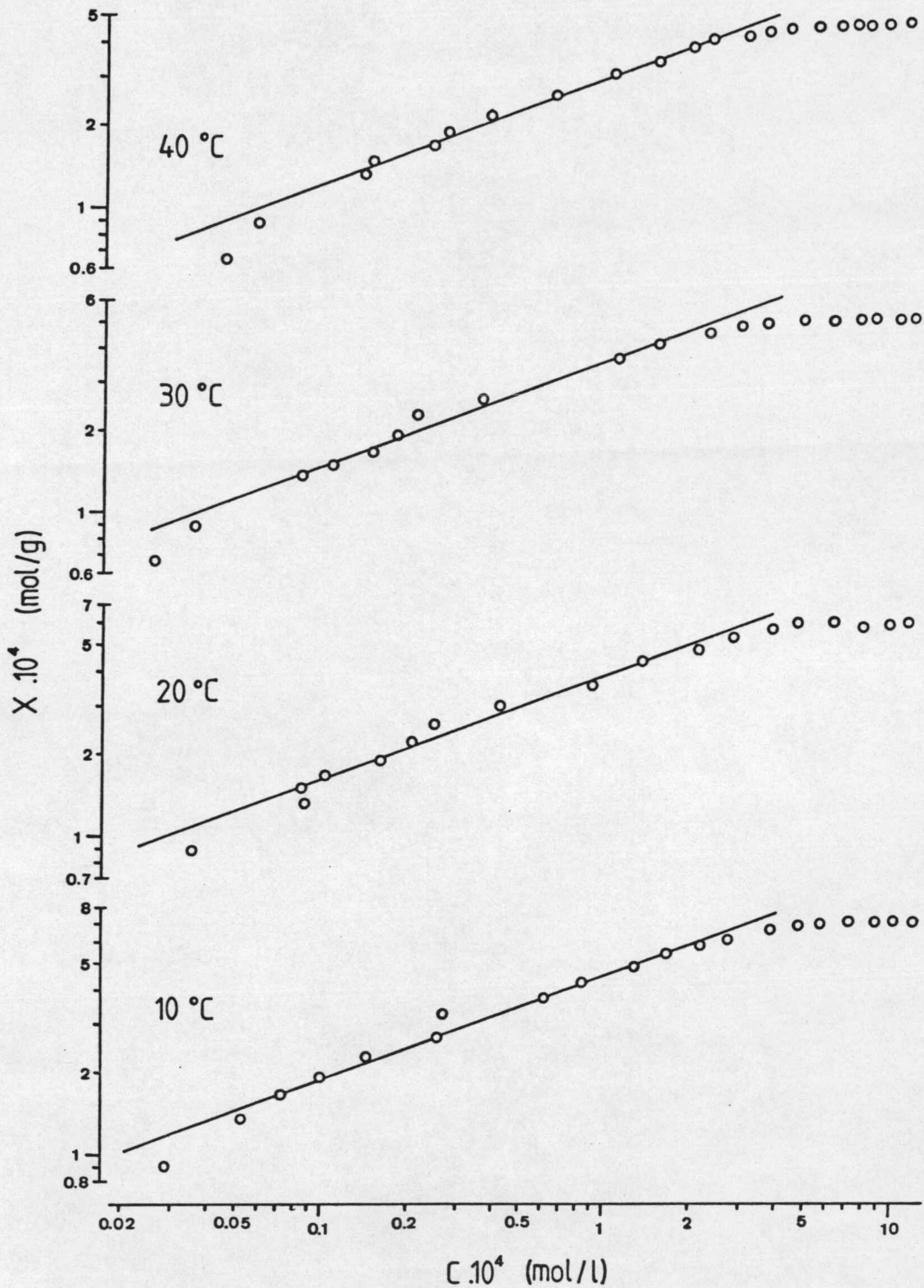


FIGURA 4.31.- Aplicación de la ecuación de Freundlich a los datos de retención de la o-fenilendiamina por la sepiolita.

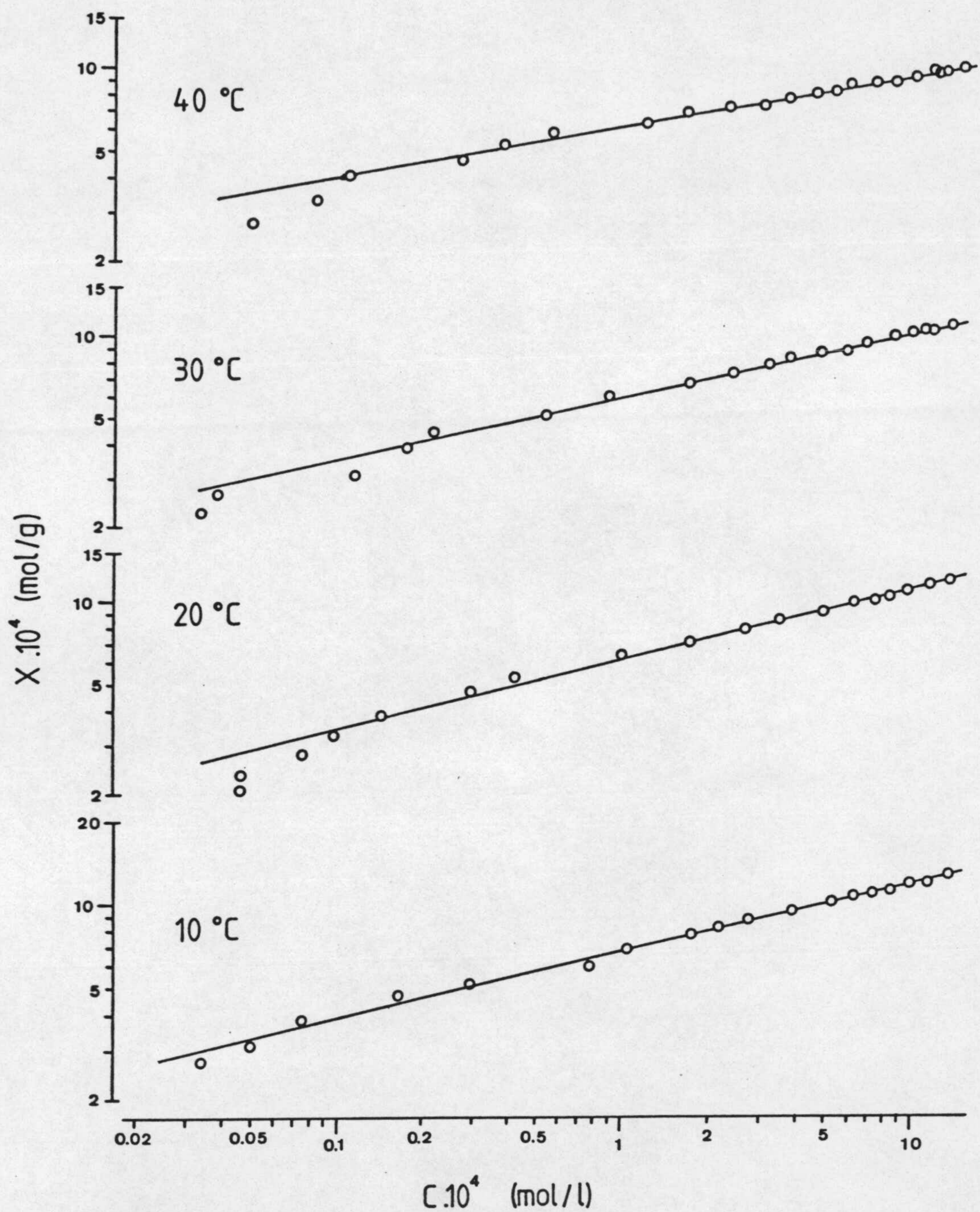


FIGURA 4.32.- Aplicación de la ecuación de Freundlich a los datos de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita.



embargo, al igual que ocurría en las isothermas experimentales, podemos distinguir dos tipos de isothermas distintas, que lógicamente corresponderán a los dos comportamientos diferentes observados en la retención por la sepiolita de las distintas aminas: el de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona y o-fenilendiamina por un lado, y el de la m-fenilendiamina por otro, tal como ya se ha comentado exhaustivamente en apartados anteriores. En el primero de los casos, las isothermas presentan un tramo paralelo al eje de abscisas, lo que parece indicar que se ha completado una monocapa para el adsorbente; hecho que no sucede en el caso de la m-fenilendiamina, tal como cabría esperar a la vista de las isothermas experimentales.

Con fines únicamente comparativos se han ajustado los tramos rectos correspondientes a cada isoterma de cada amina, y se han calculado los valores de A y n, que aparecen en la Tabla 4.9. En ésta se observa que los valores de A para la p-toluidina y la p-bromoanilina decrecen al aumentar la temperatura, no observándose en el resto de los casos una variación clara de este factor con la temperatura. En cuanto a los valores de n, están comprendidos entre 0,16 para la p-aminoacetofenona a 40°C y 0,45 para la p-bromoanilina a 30°C, no observándose una variación definida de los mismos con la temperatura en alguno de los casos.

4.3.3.3.- Ajuste de la ecuación de B.E.T.

Aunque la ecuación de B.E.T. fue deducida por Brunauer, Emmett y Teller (84) para ser aplicada exclusivamente al estudio de la adsorción física de gases, es posible adaptarla

TABLA 4.9

DATOS CORRESPONDIENTES A LA APLICACION DE LA
ECUACION DE FREUNDLICH

Soluto	T (°C)	$A \cdot 10^3$ ($l^n \cdot mol^{1-n} \cdot g^{-1}$)	n
Anilina	10	-	-
	20	3,5	0,43
	30	0,8	0,31
	40	0,6	0,29
p-Bromoanilina	10	3,7	0,41
	20	3,2	0,41
	30	2,9	0,45
	40	1,9	0,42
p-Toluidina	10	4,7	0,41
	20	4,5	0,43
	30	2,0	0,36
	40	1,4	0,35
p-Aminoacetofenona	10	2,7	0,20
	20	3,2	0,21
	30	2,3	0,17
	40	2,4	0,16
o-Fenilendiamina	10	13,0	0,37
	20	10,0	0,36
	30	14,0	0,39
	40	8,0	0,36
m-Fenilendiamina	10	5,9	0,24
	20	6,1	0,25
	30	5,3	0,24
	40	3,3	0,18

al estudio de la adsorción en disolución, fundamentalmente cuando se trabaja a concentraciones muy bajas de adsorbato. Esta ecuación ha sido aplicada pues en nuestras experiencias debidamente modificada (79)(85)(86)(87)(88) en la forma:

$$\frac{KC}{X(S-KC)} = \frac{1}{X_m \cdot B} + \frac{B-1}{X_m \cdot B} \cdot \frac{KC}{S} \quad (IV-4)$$

donde B es una constante, S la solubilidad del adsorbato, X los moles retenidos por gramo de adsorbente para una concentración de equilibrio C, X_m la capacidad de retención y K un parámetro correctivo que da una medida del campo de potencial del adsorbente y que puede tomar valores de 0 a 1.

La aplicación de esta ecuación lleva consigo el encontrar el valor de K que mejor ajuste a una recta los datos experimentales representados en la forma:

$$\frac{KC}{X(S-KC)} = f(KC/S)$$

En nuestro estudio, a la hora de aplicar esta ecuación a los datos de las isotermas experimentales, se han observado dos comportamientos diferenciados atendiendo nuevamente a las distintas solubilidades de los adsorbatos. Así, para el grupo de aminas más solubles (anilina, p-toluidina, p-bromoanilina) se observa que la linealidad de los puntos obtenidos en el ajuste a dicha ecuación, no depende prácticamente del valor de K, tal como puede verse en la Figura 4.33 para el caso de la p-toluidina a la temperatura de 20°C, que damos como ejemplo. Este hecho se puede observar con mayor claridad aún, a la vista de las Tablas 4.10, 4.11 y 4.12, donde se dan la pendiente, la ordenada en el origen, y el

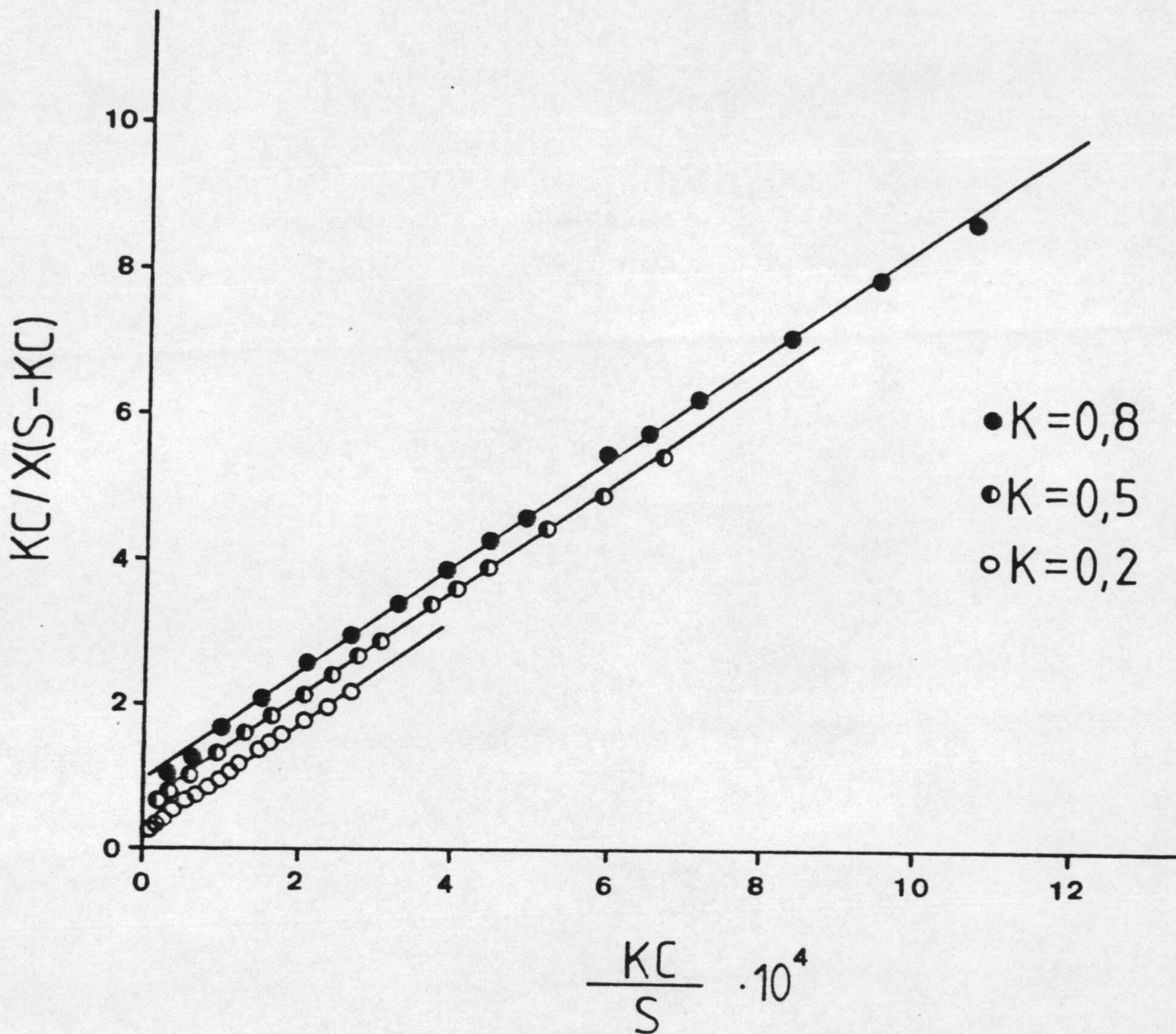


FIGURA 4.33.- Ajuste a la ecuación de B.E.T. de los datos de retención de la p-toluidina por la sepiolita, a la temperatura de 20°C.

TABLA 4.10

DATOS DE LA PENDIENTE (m), ORDENADA EN EL ORIGEN (O.O.) Y COEFICIENTE DE CORRELACION (r), OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LAS ISOTERMAS EXPERIMENTALES DE LA ANILINA A LA ECUACION DE B.E.T., PARA DISTINTOS VALORES DEL PARAMETRO K*

K	Temperatura											
	10°C			20°C			30°C			40°C		
	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.
0,2	0,9997	20,96	0,047	0,9994	28,05	0,024	0,9993	31,61	0,015	0,9987	37,67	0,002
0,4	0,9997	20,96	0,095	0,9994	28,05	0,048	0,9993	31,61	0,029	0,9987	37,67	0,004
0,6	0,9997	20,97	0,142	0,9994	28,05	0,072	0,9993	31,61	0,044	0,9987	37,67	0,006
0,8	0,9997	20,98	0,190	0,9994	28,06	0,096	0,9993	31,61	0,058	0,9987	37,67	0,008
1,0	0,9997	20,98	0,237	0,9994	28,06	0,120	0,9993	31,61	0,073	0,9987	37,67	0,010

(*) Para la aplicación de la ecuación de B.E.T. a la isoterma de 40°C se ha tomado como valor de S, el de la molaridad de la Anilina pura (d = 10.97 moles/l)

TABLA 4.11

DATOS DE LA PENDIENTE (m), ORDENADA EN EL ORIGEN (O.O.) Y COEFICIENTE DE CORRELACION (r), OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LAS ISOTERMAS EXPERIMENTALES DE LA p-TOLUIDINA A LA ECUACION DE B.E.T., PARA DISTINTOS VALORES DEL PARAMETRO K *

K	Temperatura											
	10°C			20°C			30°C			40°C		
	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.
0,2	0,9960	6,12	0,409	0,9965	7,67	0,178	0,9984	9,31	0,092	0,9990	10,95	0,011
0,4	0,9960	6,13	0,818	0,9965	7,67	0,355	0,9984	9,31	0,184	0,9990	10,95	0,021
0,6	0,9960	6,13	1,226	0,9965	7,67	0,532	0,9984	9,31	0,276	0,9990	10,95	0,032
0,8	0,9960	6,14	1,634	0,9965	7,68	0,709	0,9984	9,31	0,369	0,9990	10,95	0,042
1,0	0,9960	6,14	2,042	0,9965	7,68	0,887	0,9984	9,31	0,460	0,9990	10,95	0,053

(*) Para aplicar la ecuación de B.E.T. a la isoterma de 40°C se ha tomado como valor de S, el de la molaridad de la p-toluidina pura (d = 8,98 moles/l)

TABLA 4.12

DATOS DE LA PENDIENTE (m), ORDENADA EN EL ORIGEN (O.O.) Y COEFICIENTE DE CORRELACION (r), OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LAS ISOTERMAS EXPERIMENTALES DE LA p-BROMOANILINA A LA ECUACION DE B.E.T., PARA DISTINTOS VALORES DEL PARAMETRO K

K	Temperatura											
	10°C			20°C			30°C			40°C		
	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.	r	m.10 ⁻³	O.O.
0,2	0,9978	7,94	0,630	0,9968	10,15	0,419	0,9990	13,86	0,446	0,9969	15,74	0,373
0,4	0,9978	7,95	1,258	0,9968	10,15	0,838	0,9990	13,86	0,892	0,9969	15,75	0,746
0,6	0,9978	7,96	1,884	0,9968	10,16	1,256	0,9990	13,87	1,337	0,9969	15,75	1,099
0,8	0,9978	7,97	2,508	0,9969	10,16	1,674	0,9990	13,87	1,782	0,9969	15,75	1,492
1,0	0,9978	7,98	3,131	0,9969	10,17	2,091	0,9990	13,88	2,227	0,9969	15,75	1,864

coeficiente de correlación obtenidos del ajuste mediante mínimos cuadrados, de las rectas correspondientes a cada amina, para distintos valores de K y a cada una de las temperaturas de trabajo.

Este comportamiento ante la ecuación de B.E.T. es lógico si tenemos en cuenta que la solubilidad de estas tres aminas es del orden de $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, mucho mayor que el rango de concentraciones de equilibrio estudiados (del orden $10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$), con lo que, a la hora de ajustar los datos experimentales a la ecuación de B.E.T., se está representando en la práctica:

$$\frac{KC}{XS} = f(K.C/S)$$

ecuación que nos da la misma pendiente que la isoterma de Langmuir para cualquier valor de K, y por tanto un valor de X_m análogo al obtenido en dicha isoterma, tal como puede apreciarse en la Tabla 4.13, en la que se da el valor de X_m y B, cuando $K = 1$, para las tres aminas de este grupo (anilina, p-toluidina, p-bromoanilina).

En definitiva, podemos concluir que la aplicación de la ecuación de B.E.T. a este grupo de aminas con una solubilidad alta en ciclohexano, no nos aporta alguna información complementaria a la ya dada por la ecuación de la isoterma de Langmuir.

En lo que respecta al grupo de aminas menos solubles (o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-aminoacetofenona), si se observa una variación de la linealidad de los puntos obtenidos en el ajuste a la ecuación de B.E.T. con el valor

TABLA 4.13

PARAMETROS CORRESPONDIENTES AL AJUSTE A LA ECUACION DE B.E.T. DE LAS ISOTERMAS DE LA ANILINA, p-TOLUIDINA Y p-BROMOANILINA, CUANDO $K = 1$

Adsorbato	T (°C)	$X_m \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	B
Anilina	10	4,8	$8,8 \cdot 10^4$
	20	3,6	$2,3 \cdot 10^5$
	30	3,2	$4,3 \cdot 10^5$
	40	2,7	$3,8 \cdot 10^6$
p-Toluidina	10	16,3	$3,0 \cdot 10^3$
	20	13,0	$8,7 \cdot 10^3$
	30	10,7	$2,0 \cdot 10^4$
	40	9,1	$2,1 \cdot 10^5$
p-Bromoanilina	10	12,5	$2,5 \cdot 10^3$
	20	9,8	$4,9 \cdot 10^3$
	30	7,2	$6,2 \cdot 10^3$
	40	6,4	$8,5 \cdot 10^3$

dato al parámetro K tal como puede verse en la Figura 4.34 para el caso de la *m*-fenilendiamina a la temperatura de 10°C que damos como ejemplo. Asimismo, en las Figuras 4.35, 4.36 y 4.37 aparecen las representaciones de la ecuación de B.E.T. aplicada a los datos experimentales de las Tablas 3.36 a 3.47, para el valor de K que definía a cada temperatura y para cada una de estas tres aminas, una mejor linealidad de los puntos obtenidos. Del ajuste de las rectas que aparecen en estas últimas figuras, se han obtenido los valores de B y X_m para cada isoterma, valores que junto a los de K y a los de r (coeficiente de correlación lineal) aparecen indicados en la Tabla 4.14. Los valores de r muestran que la linealidad obtenida ha sido buena en todos los casos.

Los valores de X_m obtenidos para la *o*-fenilendiamina y la *p*-aminoacetofenona a partir de la ecuación de B.E.T. son ligeramente inferiores a los encontrados mediante el ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir. Para el caso de la *m*-fenilendiamina, se ha encontrado un sólo tramo recto, siendo los valores de X_m intermedios entre los de X_m y X'_m de las dos fases de retención determinadas al ajustar los datos experimentales a la ecuación de la isoterma de Langmuir, estando por lo general más próximos a los de la primera fase de retención que a los de la segunda. Asimismo, no se observa una clara variación de los valores de X_m (B.E.T.) con la temperatura, al igual que ocurría con los X_m correspondientes al primer tramo obtenido del ajuste a Langmuir.

En cuanto a los valores de B , se observa que son mucho más elevados en el caso de las aminas más solubles que en el de las menos solubles; observándose en las primeras un aumento de este parámetro con la temperatura, mientras

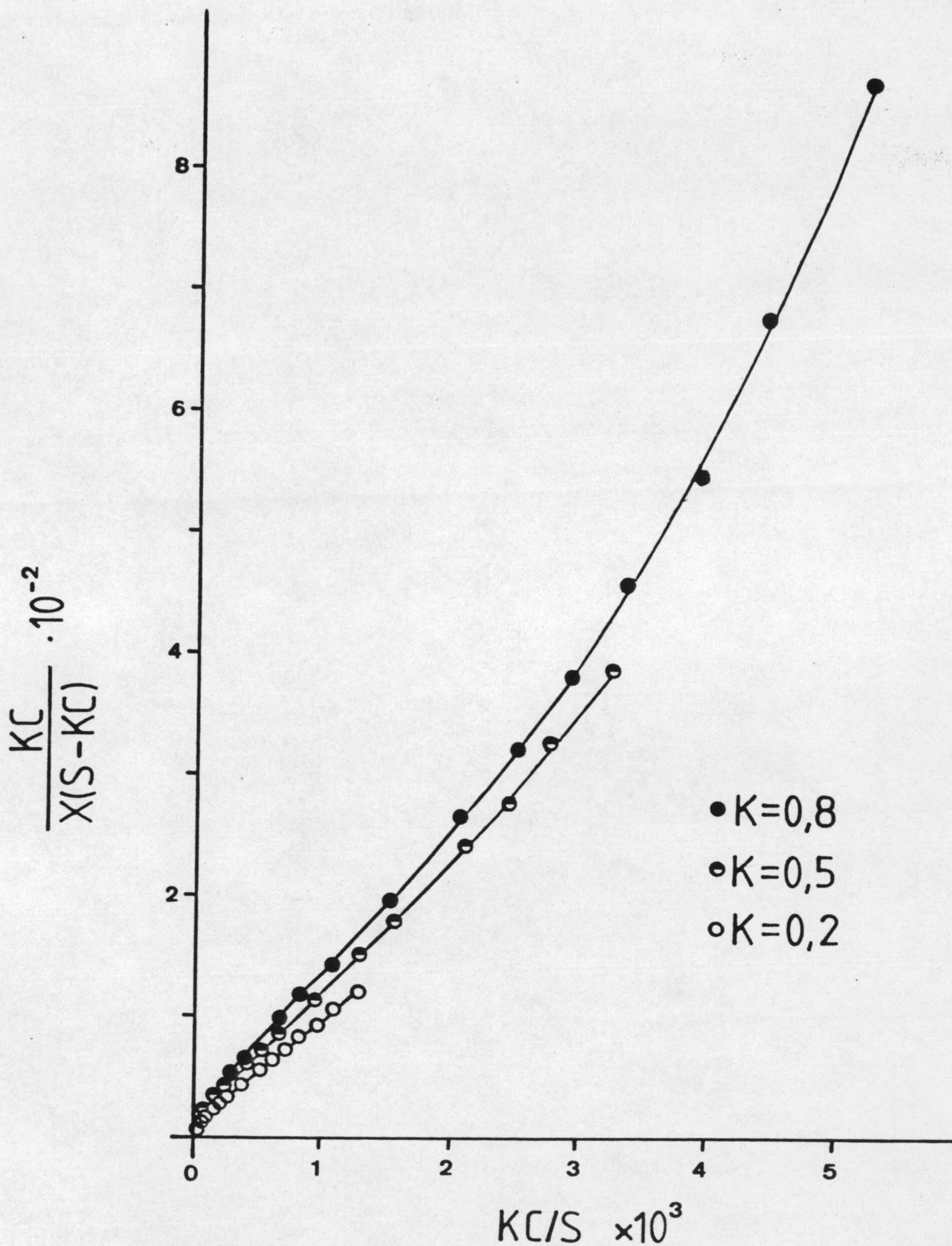


FIGURA 4.34.- Ajuste a la ecuación de B.E.T. de los datos de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita, a la temperatura de 10°C.

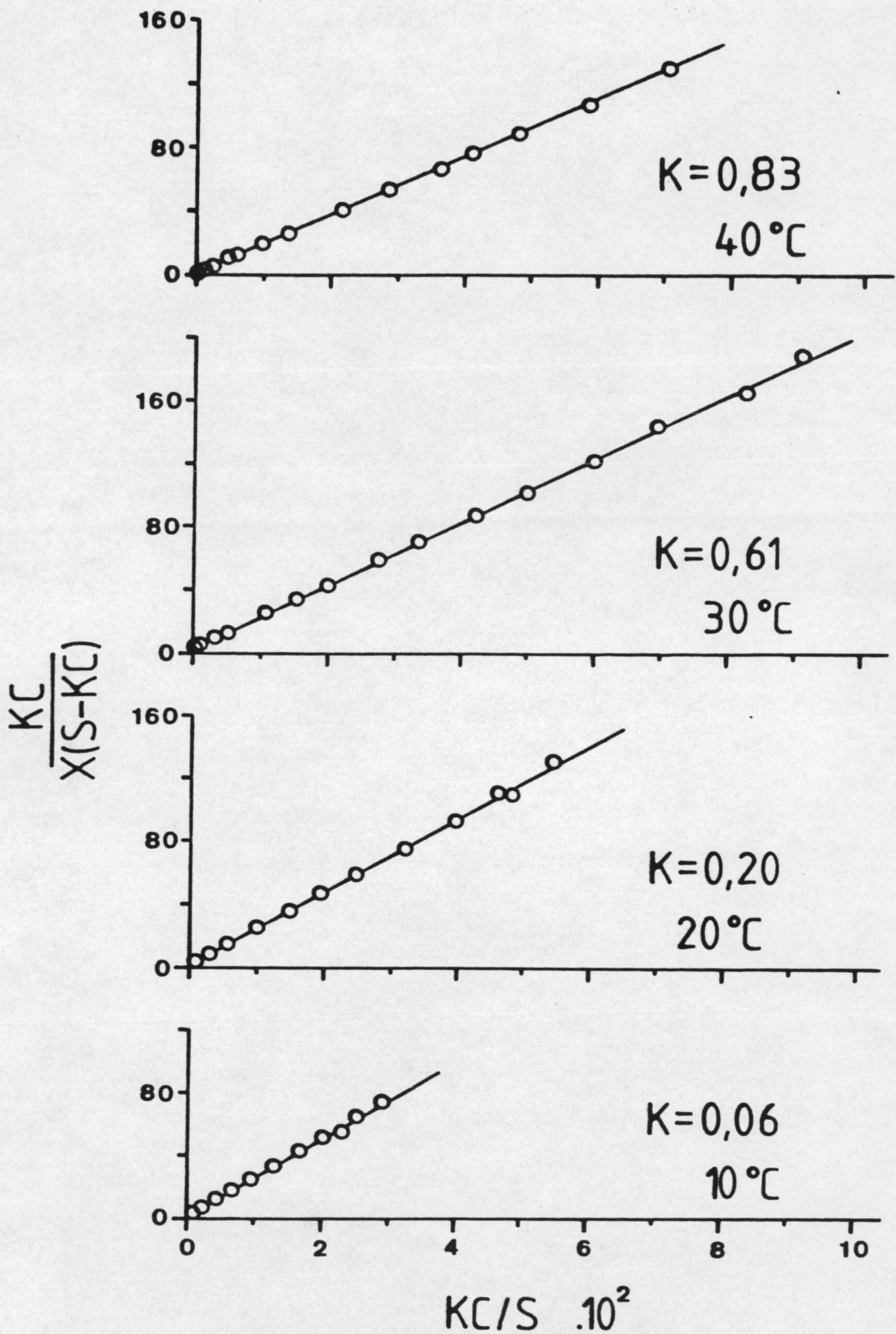


FIGURA 4.35.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita.

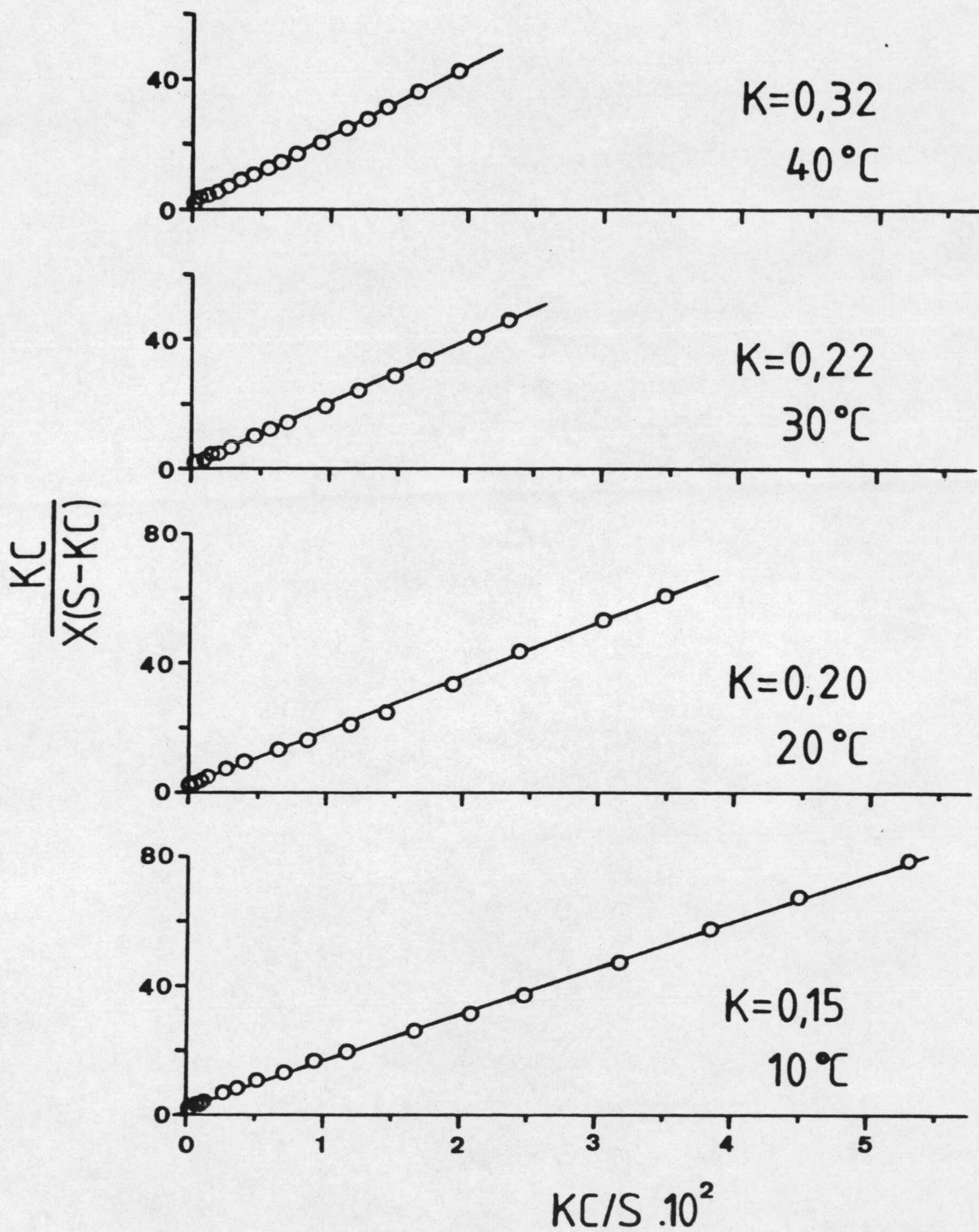


FIGURA 4.36.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de retención de la o-fenilendiamina por la sepiolita.

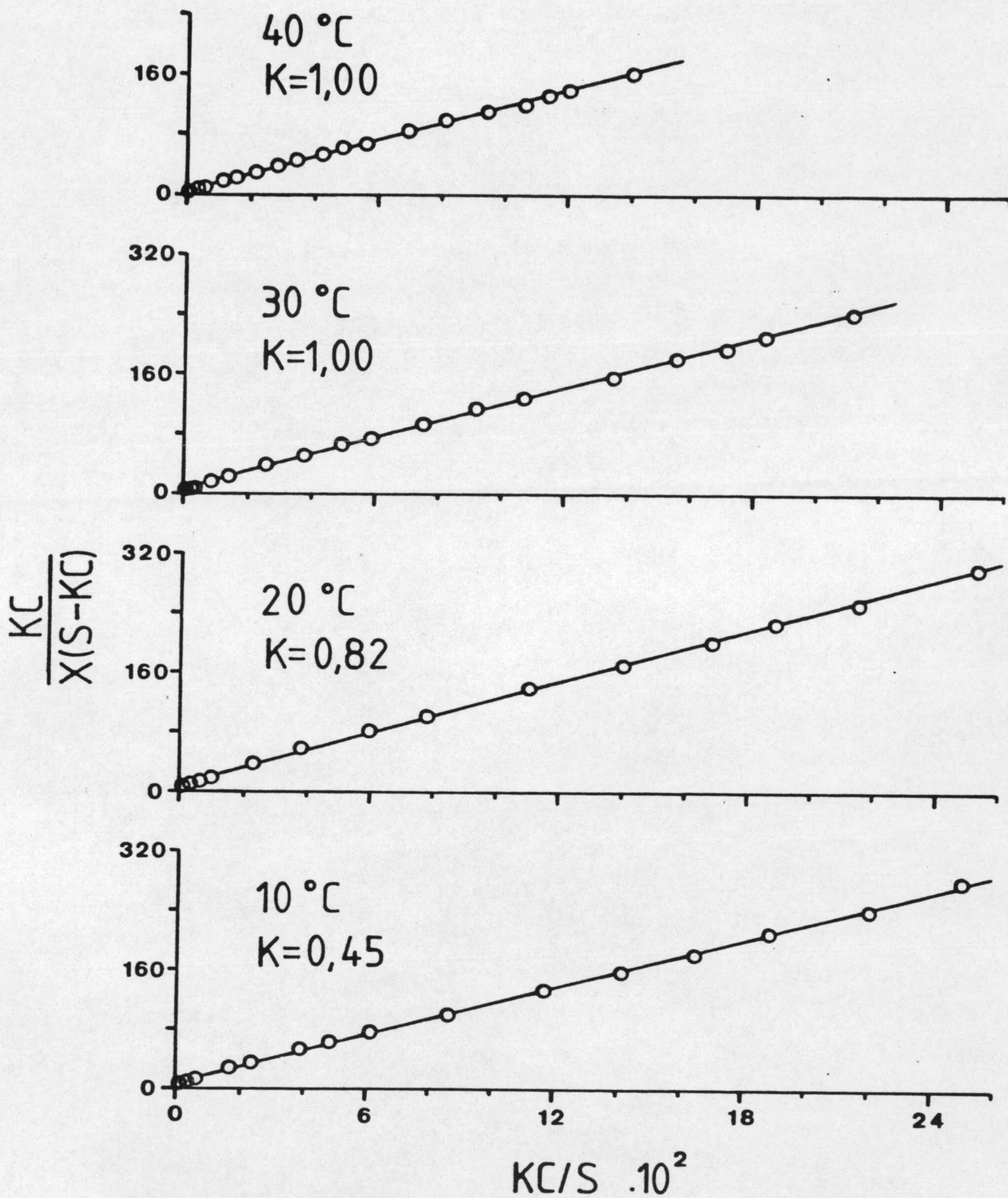


FIGURA 4.37.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita.

TABLA 4.14

APLICACION DE LA ECUACION DE B.E.T. A LOS PROCESOS DE
RETENCION DE p-AMINOACETOFENONA, o-FENILENDIAMINA
Y m-FENILENDIAMINA, POR LA SEPIOLITA

Adsorbato	T (°C)	$X_m \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	B	K	r
p-Aminoacetofenona	10	4,04	2405	0,06	0,9992
	20	4,29	1493	0,20	0,9994
	30	4,93	771	0,61	0,9996
	40	5,47	913	0,83	0,9998
o-Fenilendiamina	10	6,93	702	0,15	0,9993
	20	5,88	1065	0,20	0,9991
	30	5,18	1675	0,22	0,9997
	40	4,70	1364	0,32	0,9996
m-Fenilendiamina	10	9,10	195	0,45	0,9993
	20	8,47	192	0,82	0,9996
	30	8,79	196	1,00	0,9993
	40	8,84	270	1,00	0,9990

que en las segundas no aparece de forma clara dicha variación.

4.3.3.4.- Ajuste a la ecuación de López-González

Al igual que la ecuación de B.E.T., la ecuación de López-González fue propuesta para ser aplicada al estudio de la adsorción de gases y, con el fin de mejorar la aplicabilidad de la primera, ampliar el intervalo de presiones relativas en el cual podía aplicarse aquella. La ecuación propuesta por López-González (89) es:

$$\frac{P}{V \cdot P_o} \left[1 + K \frac{P}{P_o} \right] = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (IV.5)$$

donde:

V = volumen de gas (CNPT) adsorbido por gramo de adsorbente.

V_m = volumen de la monocapa

P = presión de equilibrio

P_o = presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo

C = constante estadística relacionada con el calor de adsorción.

K = parámetro relacionado con la entropía del adsorbato retenido

Esta ecuación ha sido debidamente modificada por Gómez Jimenez, García Rodríguez y López-González (90) para ser aplicada a proceso de retención en disolución llegando a la forma:

$$\frac{C}{X \cdot S} [1 + K C/S] = \frac{1}{B \cdot X_m} + \frac{1}{X_m} \cdot \frac{C}{S} \quad (IV-6)$$

donde B y K son dos constantes y el resto de las magnitudes tienen el mismo significado que el referido al describir la ecuación de B.E.T.

La aplicación de López-González en la forma (IV-6), lleva consigo, al igual que ocurría en la ecuación de B.E.T., el encontrar el valor de K que de una mayor linealidad de los puntos ajustados, teniendo en cuenta que, según la deducción de la ecuación, K solo puede tomar valores mayores o iguales a 1.

Cuando se ajustan los datos de las isoterms experimentales a la ecuación de López-González, se observaron, al igual que ocurría al aplicar B.E.T., dos comportamientos distintos según las solubilidades de los adsorbatos en ciclohexano. Por un lado el de los procesos de retención de la anilina, p-bromoanilina y p-toluidina, donde la linealidad de los puntos obtenidos no dependía prácticamente del valor dado al parámetro K, y obteniendo para $K = 1$ los mismos resultados, tanto para X_m como para B, que los determinados a partir del ajuste a B.E.T., datos que se dieron en la Tabla 4.13. Es decir, que para este grupo de aminas más solubles, la información dada por los ajustes a la ecuación de Langmuir, B.E.T. y López-González es totalmente equivalente.

El otro comportamiento indicado, corresponde al grupo de aminas menos solubles en ciclohexano (o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-aminoacetofenona), en las que sí se observa una variación de la linealidad de los puntos obtenidos en el ajuste a la ecuación de López-González, con el valor del parámetro K, tal como puede comprobarse en la Figura 4.38 para el caso de la p-aminoacetofenona a la temperatura de 20°C

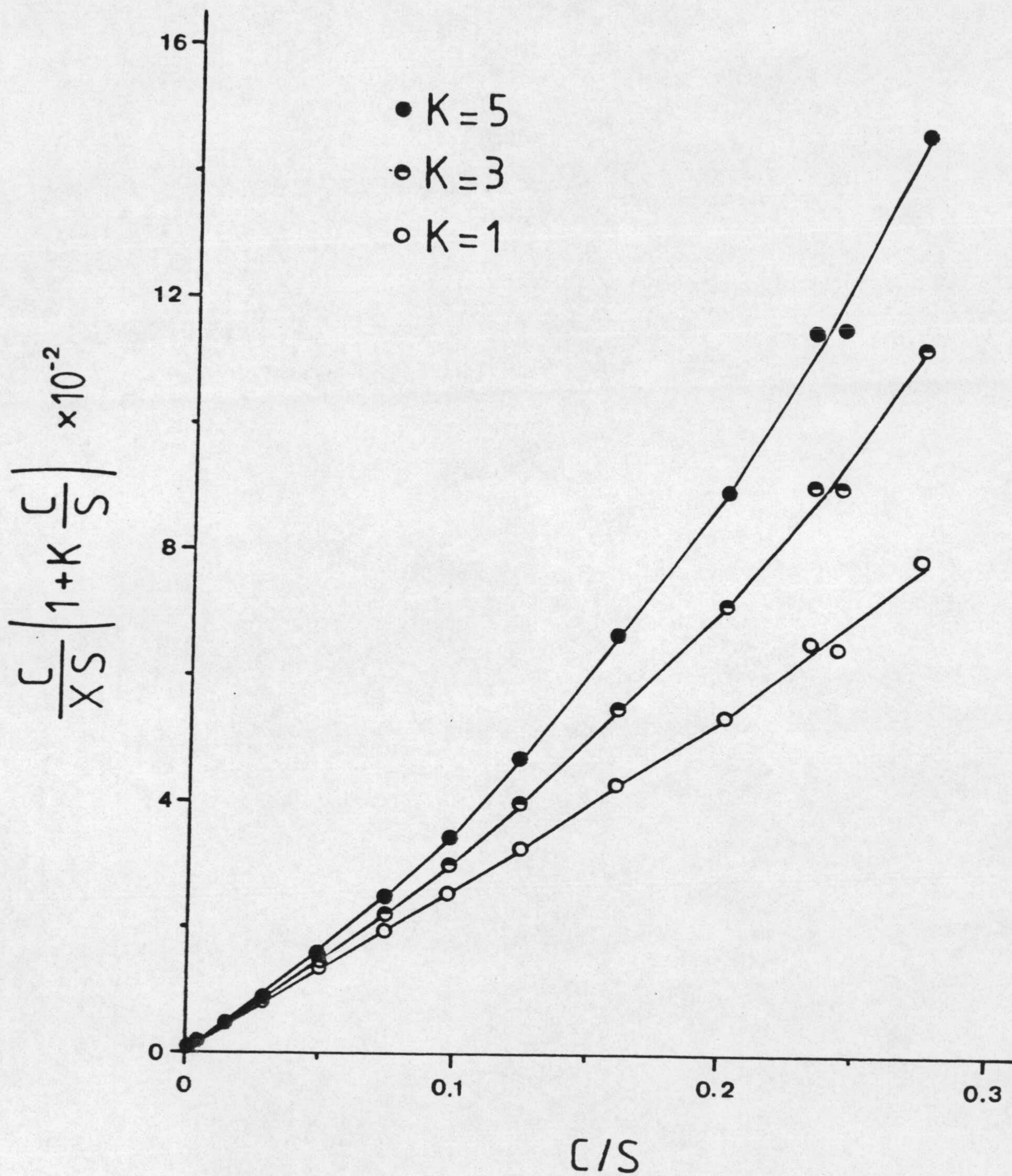


FIGURA 4.38.- Ajuste a la ecuación de López-González, de los datos de retención de la p-aminoacetofenona por la sepiolita, a la temperatura de 20°C.

que damos como ejemplo. Asimismo, en las Figuras 4.39, 4.40 y 4.41 aparecen las representaciones de la ecuación de López-González aplicada a los datos experimentales de las Tablas 3.36 a 3.47, para el valor de K , que define, a cada temperatura y para cada una de estas aminas, una mejor linealidad de los puntos obtenidos. Del ajuste de las rectas que aparecen en las últimamente citadas figuras, se han obtenido los valores de B y X_m para cada isoterma; los cuales aparecen indicados junto con los de K y r (coeficiente de correlación lineal) en la Tabla 4.15.

Los valores de X_m obtenidos para la o-fenilendiamina y la p-aminoacetofenona, son sensiblemente inferiores a los obtenidos a partir del ajuste a la ecuación de B.E.T. y a la de Langmuir, aunque hay que destacar que esta diferencia se hace menor conforme es mayor la temperatura.

En el caso de la m-fenilendiamina, la aplicación de la ecuación de López-González, define un solo tramo recto, siendo los valores de X_m mucho más próximos al X_m correspondiente a la primera fase de retención obtenido del ajuste a la ecuación de Langmuir, que los calculados al aplicar B.E.T.

Con respecto a los valores de B , se observa un comportamiento análogo al indicado al discutir los correspondientes valores de B en la ecuación de B.E.T.

- * - * - * -

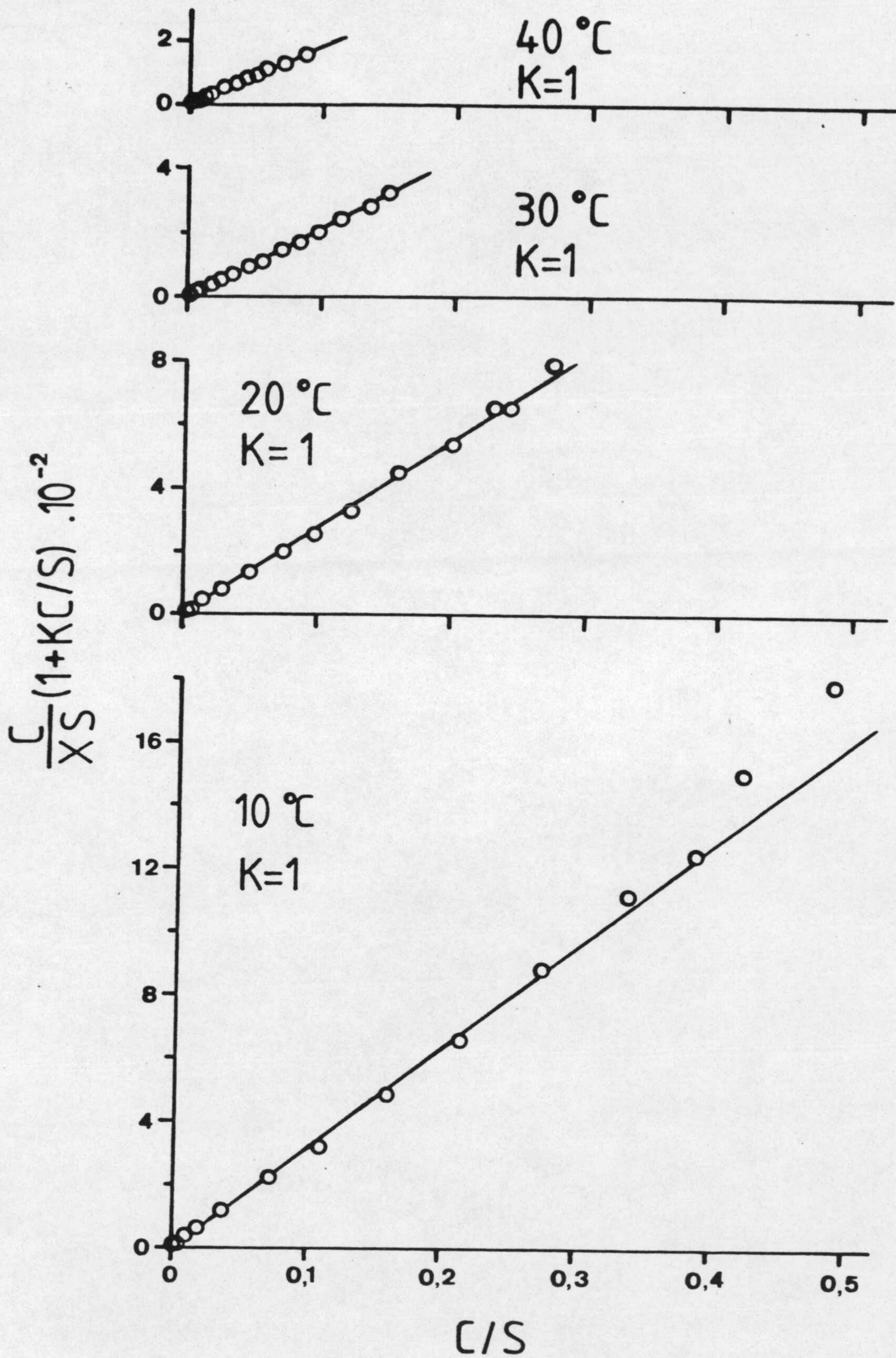


FIGURA 4.39.- Aplicación de la ecuación de L.G. a los datos de retención de p-aminoacetofenona por la sepiolita.

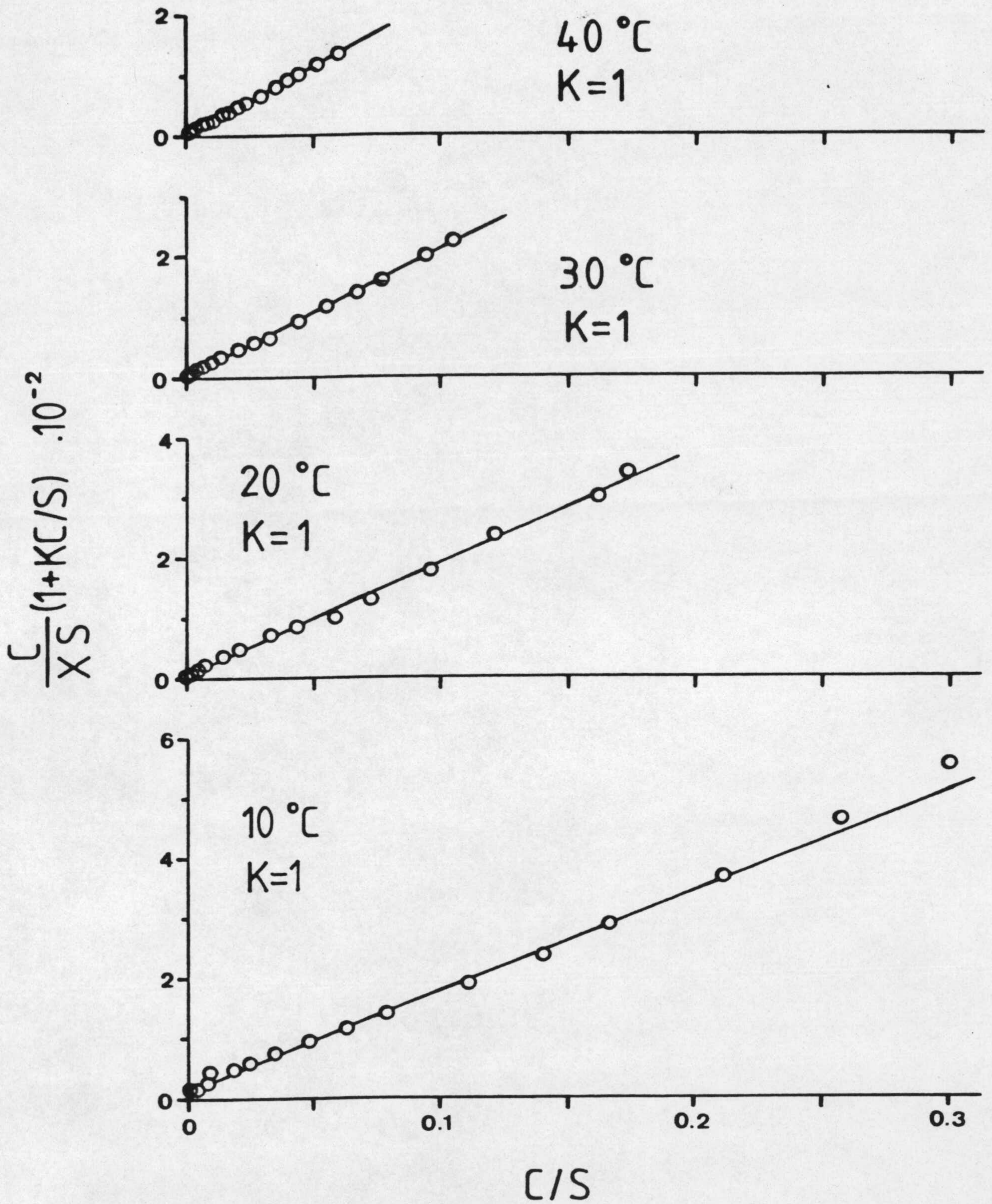


FIGURA 4.40.- Aplicación de la ecuación de L.G. a los datos de retención de o-fenilendiamina por la sepiolita.

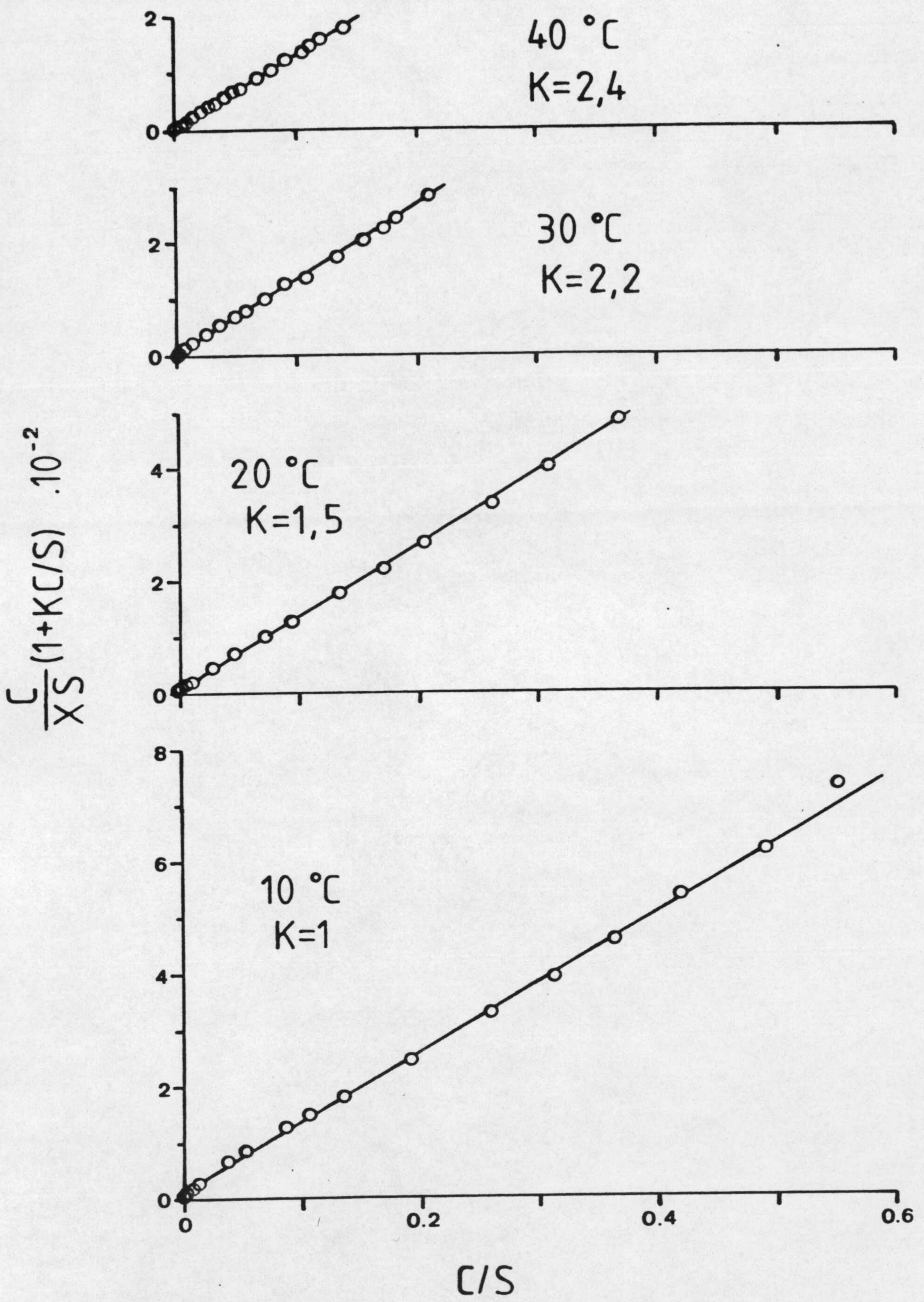


FIGURA 4.41.- Aplicación de la ecuación de L.G. a los datos de retención de m-fenilendiamina por la sepiolita.

TABLA 4.15

APLICACION DE LA ECUACION DE LOPEZ-GONZALEZ A LOS PROCESOS DE RETENCION DE p-AMINOACETOFENONA, o-FENILENDIAMINA Y m-FENILENDIAMINA, POR LA SEPIOLITA

Adsorbato	T (°C)	$X_m \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	B	K	r
p-Aminoacetofenona	10	3,22	1480	1,00	0,9988
	20	3,69	3616	1,00	0,9991
	30	4,73	702	1,00	0,9995
	40	5,43	795	1,00	0,9998
o-Fenilendiamina	10	5,56	297	1,00	0,9977
	20	5,26	317	1,00	0,9987
	30	4,84	487	1,00	0,9995
	40	4,55	496	1,00	0,9996
m-Fenilendiamina	10	7,82	205	1,00	0,9994
	20	7,81	203	1,50	0,9998
	30	7,69	356	2,20	0,9998
	40	7,78	529	2,40	0,9996

A la vista de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos de las isothermas experimentales a las distintas ecuaciones teóricas ensayadas (Langmuir, Freundlich, B.E.T. y López-González), podemos destacar que en el caso de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, o-fenilendiamina y p-aminoacetofenona, todas las ecuaciones utilizadas, excepto la de Freundlich, conducen a resultados similares (totalmente equivalentes para los tres primeros adsorbatos). En el caso de la m-fenilendiamina, ni la ecuación de B.E.T. ni la de López-González distinguen las dos fases de retención puestas de manifiesto mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir.

Con el fin de unificar criterios, los datos que utilizaremos de ahora en adelante serán los obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación de la isoterma de Langmuir.

4.3.4.- SUPERFICIE ACCESIBLE A LOS ADSORBATOS

Como es sabido, la superficie de un adsorbente accesible a las moléculas de un determinado adsorbato en unas condiciones experimentales dadas, puede calcularse a partir de la capacidad de retención del adsorbente para dicho adsorbato y de la superficie cubierta por una molécula de adsorbato. Así pues, a partir de los valores de X_m , determinados mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir para cada una de las aminas estudiadas, se ha calculado el valor de la superficie accesible a las moléculas de cada una de las aminas, utilizando la ecuación:

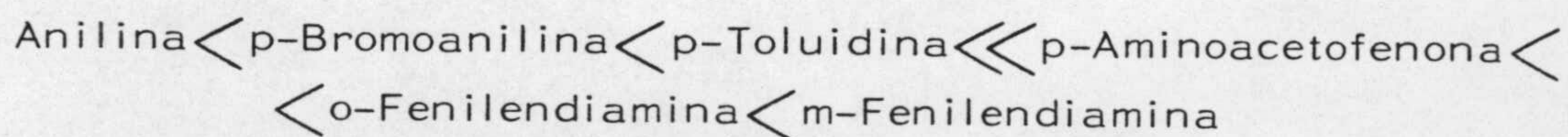
$$S = X_m \cdot N \cdot A \quad (IV-7)$$

en donde N es el número de Avogadro, X_m la ya citada capacidad de retención y A el área cubierta por una molécula de adsorbato retenida, expresada en m^2 .

Con el fin de determinar el valor de A , se ha supuesto que cada una de las moléculas de anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, se unen mediante el par electrónico libre del nitrógeno a los centros ácidos de la superficie de la sepiolita, fijándose con el anillo benzénico paralelo a la misma (76). A partir de estas premisas se han construido los correspondientes modelos moleculares y se han proyectado sobre un plano paralelo al anillo benzénico, utilizando los radios covalentes y de Van der Waals que se indican en la Tabla 4.16 (91)(92). Dichas proyecciones aparecen en las Figuras 4.42 a 4.47 y los valores de A calculados a partir de las mismas, se indican en la Tabla 4.17.

Con los valores de A y los de X_m (Tabla 4.8), y mediante la aplicación de la ecuación IV-7, se han calculado los valores de S que aparecen en la Tabla 4.18.

Los valores de S varían entre $6 m^2 \cdot g^{-1}$ para la anilina a $40^\circ C$ y $189 m^2 \cdot g^{-1}$ para la o-fenilendiamina a $10^\circ C$, siendo el orden de variación del valor medio para cada amina el siguiente:



orden que coincide con el determinado para los valores de X_m , tal como era de esperar dadas las mínimas diferencias

TABLA 4.16

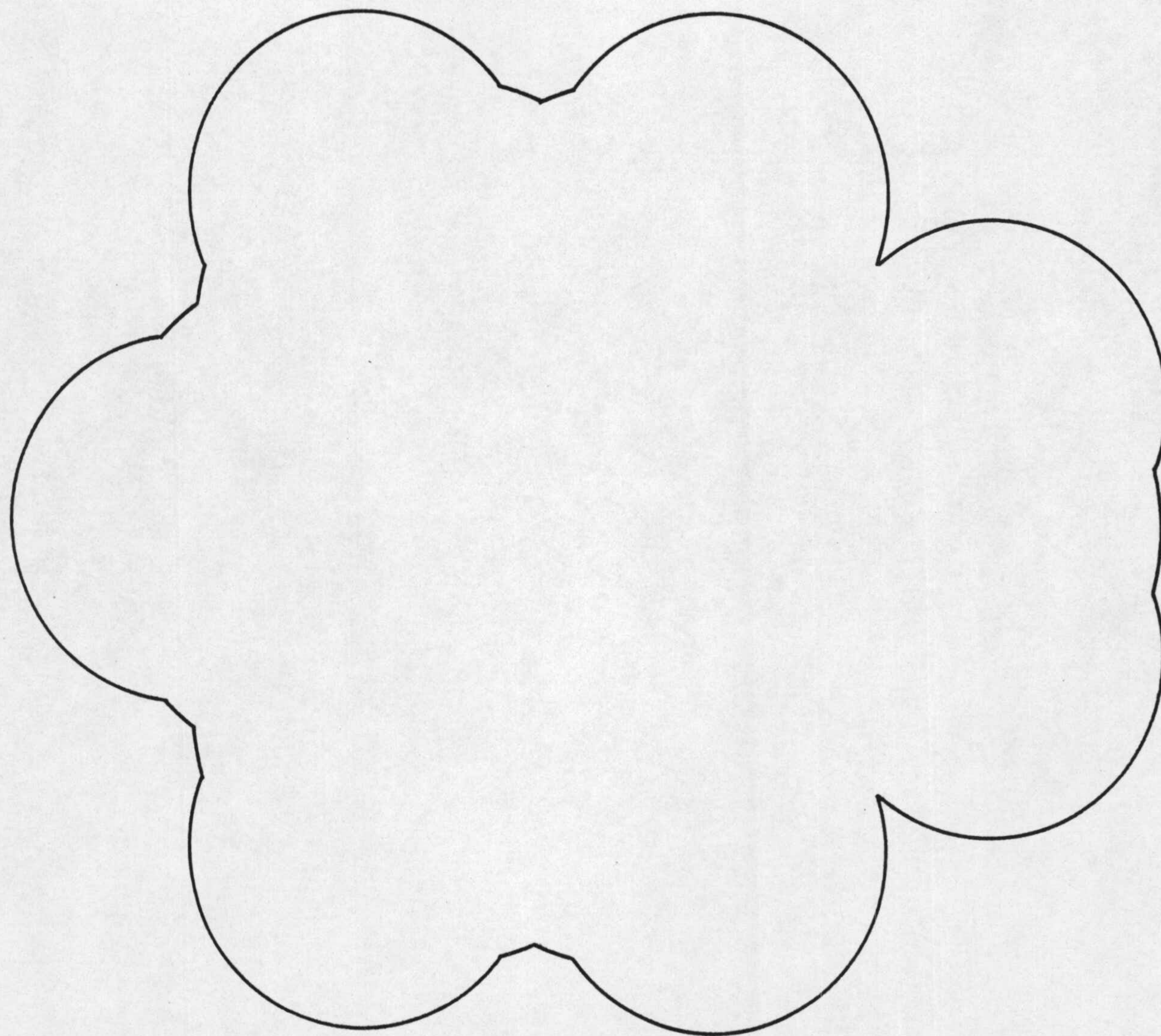
LONGITUDES DE ENLACE Y RADIOS DE VAN DER WAALS DE LOS
ATOMOS CONSTITUYENTES DE LAS MOLECULAS DE LAS
AMINAS OBJETO DE NUESTRO ESTUDIO (*)

Enlace	Longitud de Enlace (Å)	Atomo	Radio de Van Der Waals (Å)
C - H	1,10	C	1,70
C _a - H	1,08		
C - C	1,54	H	1,20
C _a - C	1,53	O	1,40
C _a - N	1,43	N	1,50
C _a - Br	1,93	Br	1,95
C = O	1,23		
N - H	1,01		

(*) Con el símbolo C_a, queremos indicar Carbono Aromático

1Å

FIGURA 4.42.- Superficie cubierta por la molécula de anilina.



1 Å

FIGURA 4.43.- Superficie cubierta por la molécula de p-toluidina.

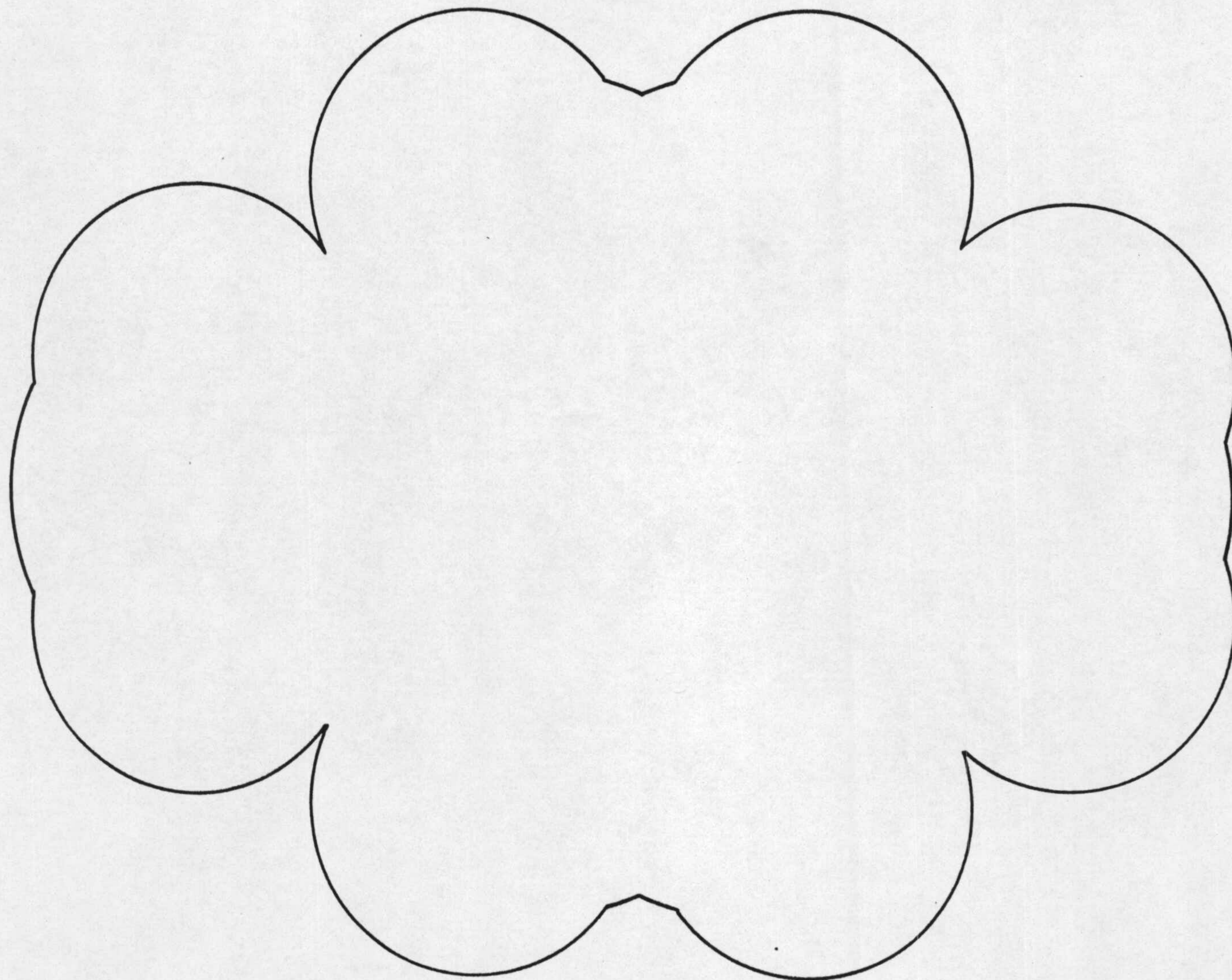


FIGURA 4.44.- Superficie cubierta por la molécula de p-bromo-anilina.

1Å

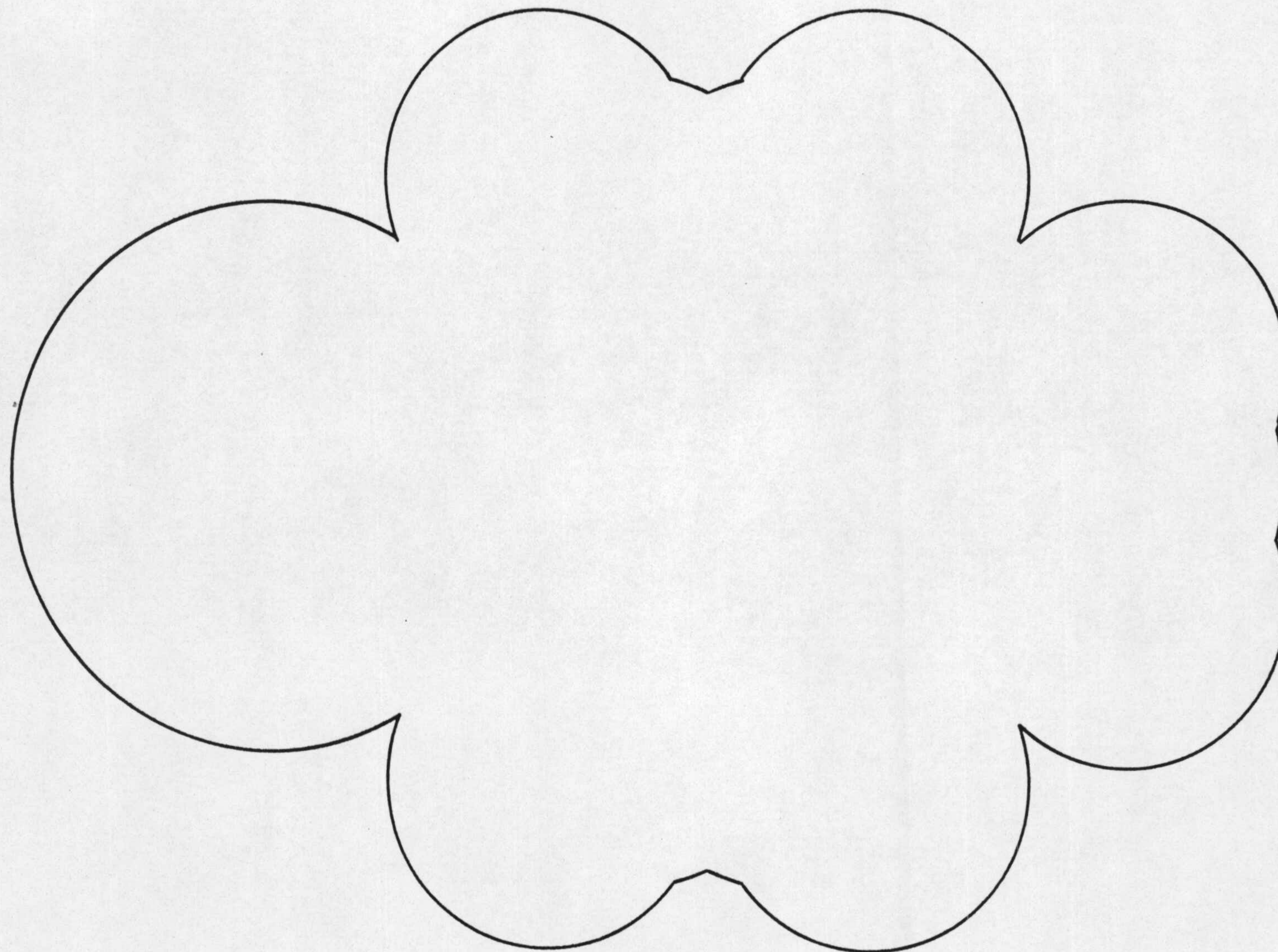
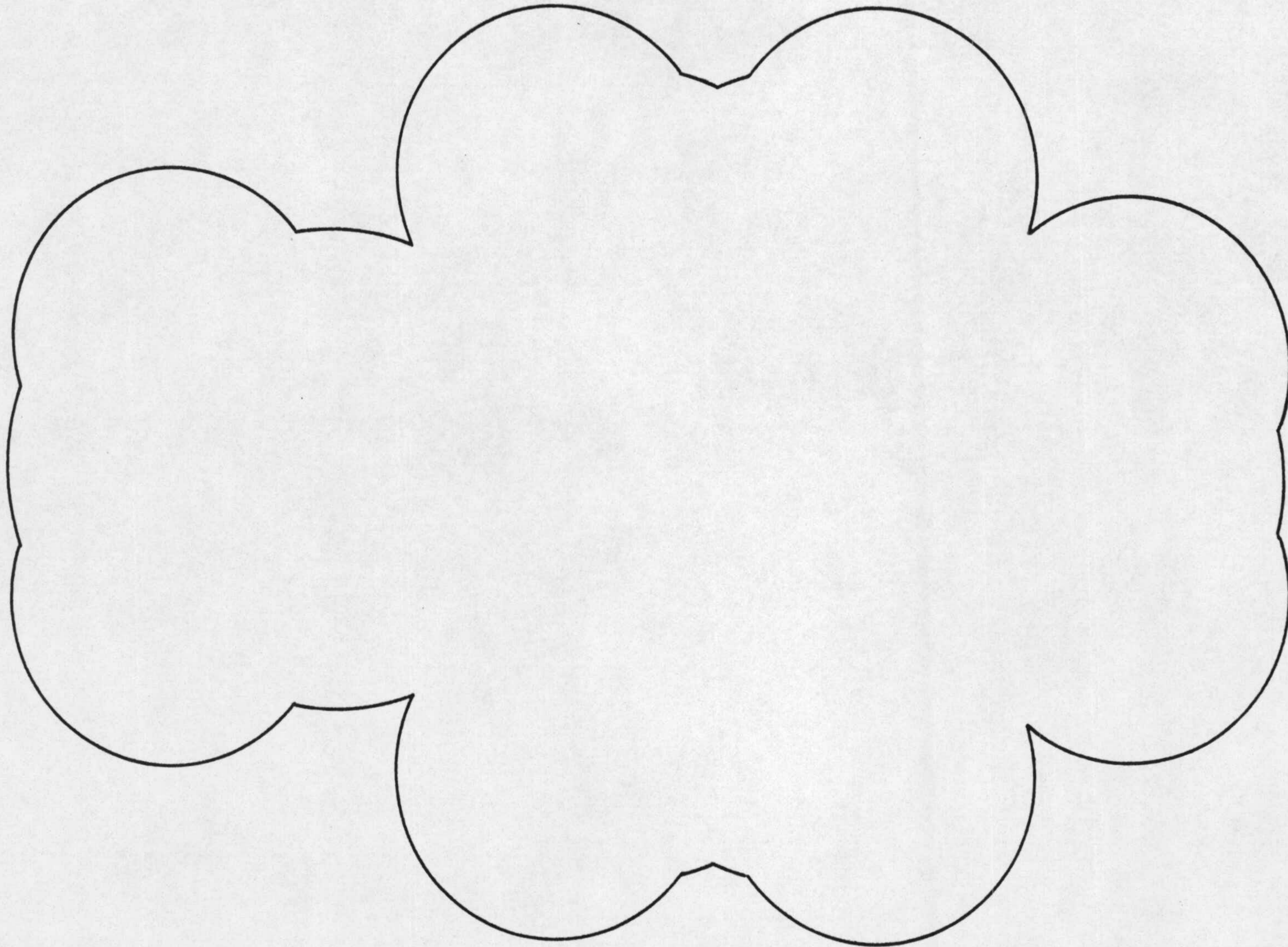



FIGURA 4.45.- Superficie cubierta por la molécula de p-aminoacetofenona.

1 Å



1 Å

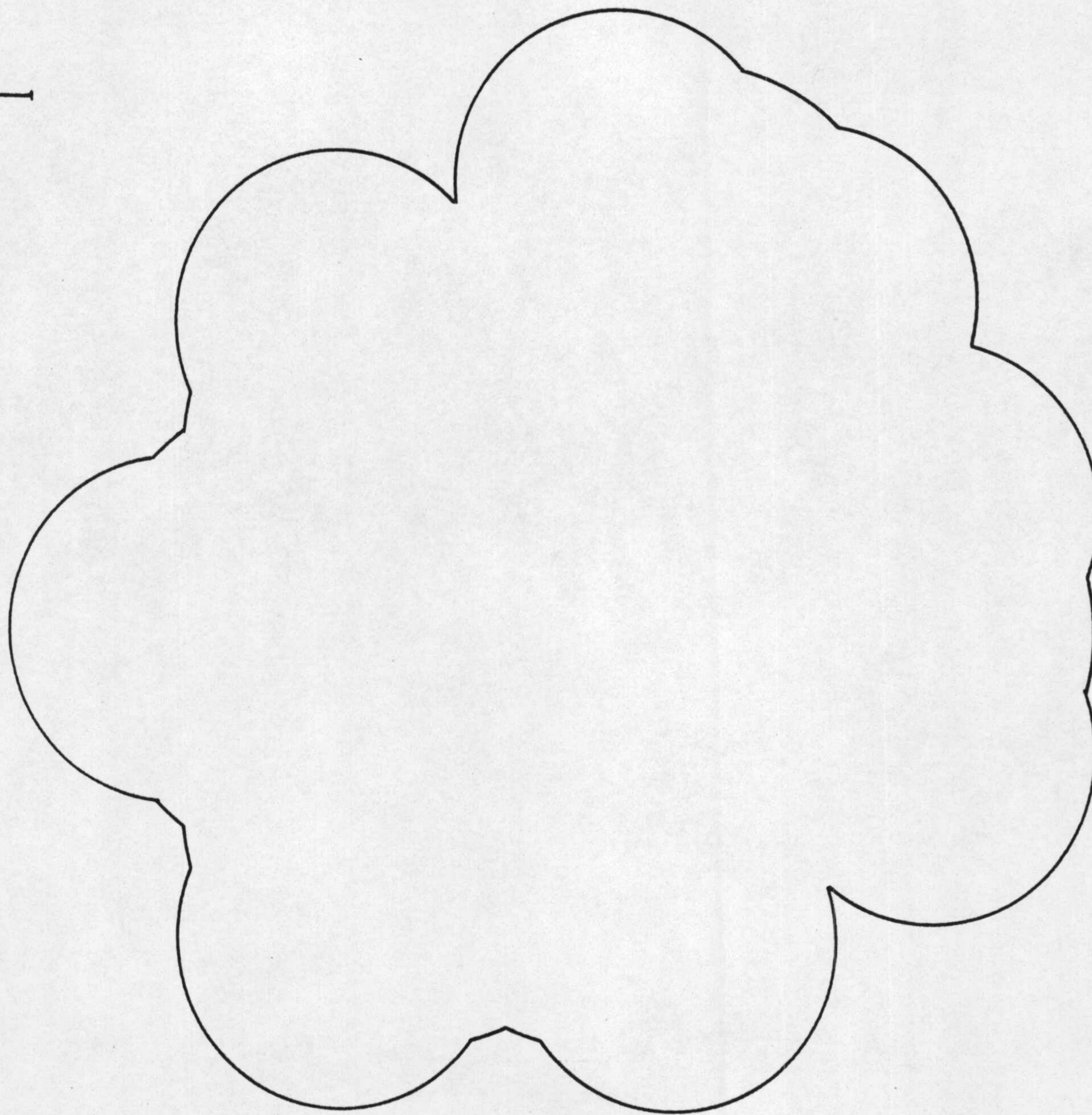


FIGURA 4.46.- Superficie cubierta por la molécula de o-fenilendiamina.

1 Å

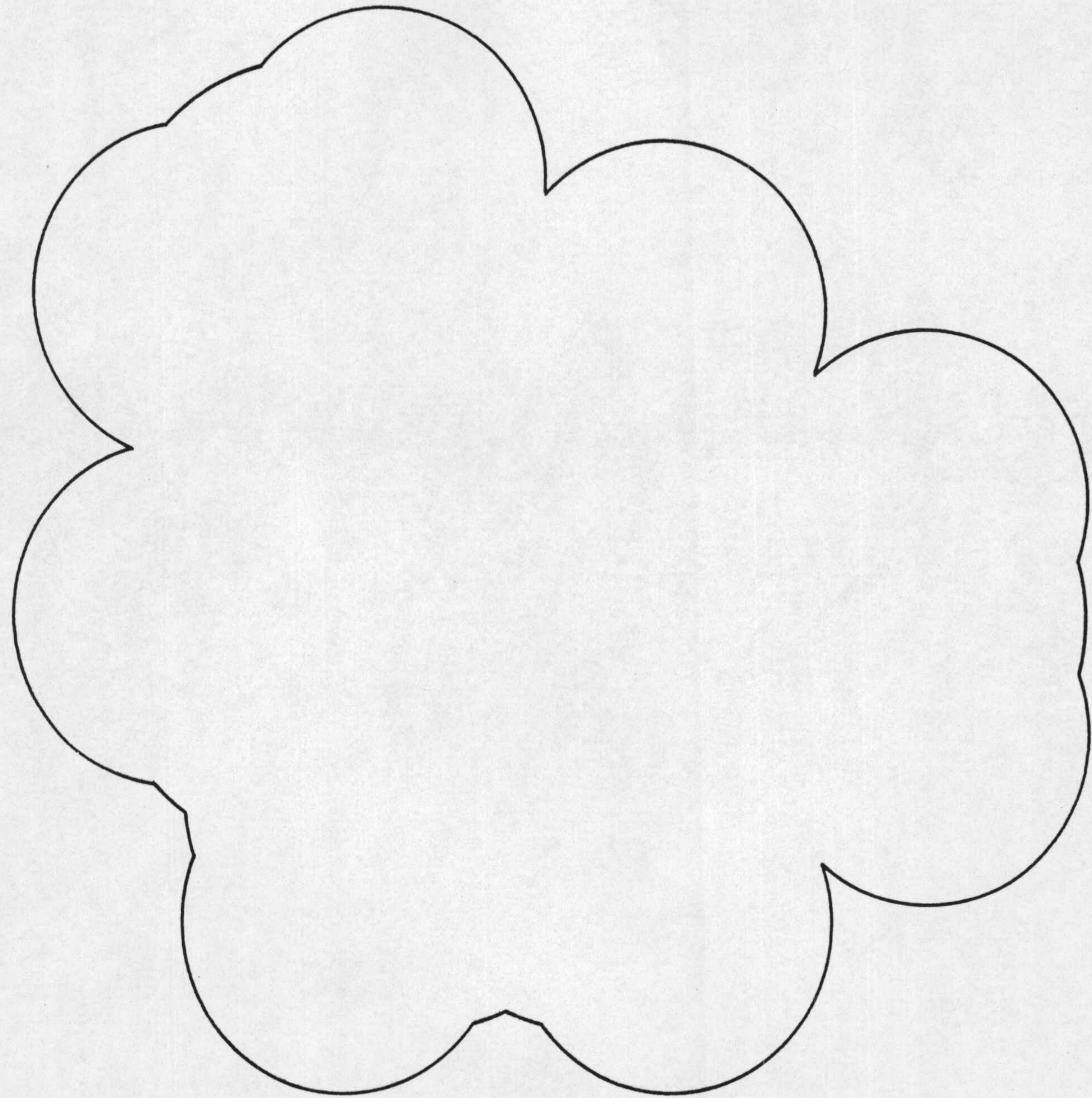


FIGURA 4.47.- Superficie cubierta por la molécula de m-fenilendiamina.

TABLA 4.17

SUPERFICIE CUBIERTA POR CADA MOLECULA DE ADSORBATO

Molécula	A (Å^2)
Anilina	38
p-Toluidina	44
p-Bromoanilina	45
p-Aminoacetofenona	47
o-Fenilendiamina	43
m-Fenilendiamina	43

TABLA 4.18

DATOS DE LA SUPERFICIE DE LA SEPIOLITA ACCESIBLE A LAS MOLECULAS DE CADA UNO DE LOS ADSORBATOS (S), Y DEL PORCENTAJE DE LA SUPERFICIE ACCESIBLE AL N₂ A 77,4K, QUE LO ES A LAS MOLECULAS DE LOS ADSORBATOS (S/S_{N₂} .100)

Adsorbatos	T (°C)	S (m ² .g ⁻¹)	S/S _{N₂} .100
Anilina	10	11	3
	20	8	2
	30	7	2
	40	6	2
p-Bromoanilina	10	35	10
	20	28	8
	30	20	6
	40	17	5
p-Toluidina	10	45	13
	20	36	10
	30	29	8
	40	25	7
p-Aminoacetofenona	10	117	33
	20	128	36
	30	149	41
	40	163	45
o-Fenilendiamina	10	189	53
	20	158	44
	30	139	38
	40	124	34
m-Fenilendiamina	10	178	49
	20	161	45
	30	172	48
	40	187	52

observadas en los valores del área cubierta por cada una de las moléculas de estas aminas.

A partir de los valores de S indicados en la Tabla 4.18 y del valor de la superficie específica de la sepiolita (determinada por López González y colaboradores por el método de B.E.T. a partir de la adsorción de nitrógeno gas a 77,4K, y que resultó ser de $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ cuando la sepiolita natural fue sometida a un tratamiento análogo al empleado por nosotros) (17), se han calculado los porcentajes de la superficie accesible al nitrógeno, que lo son a las moléculas de las aminas estudiadas en disolución ciclohexánica, encontrándose los resultados que se expresan también en la Tabla 4.18.

Estos porcentajes cubiertos son de la misma magnitud, en el caso de la *o*-fenilendiamina y *p*-aminoacetofenona, y bastante inferiores, en el caso de la anilina, *p*-toluidina y *p*-bromoanilina (sobre todo en el de la anilina), que los obtenidos en el estudio de la retención de algunas aminas alifáticas en disolución ciclohexánica sobre una sepiolita natural de la misma procedencia, aunque con diferente activación (6).

4.3.5.- CONSTANTES APARENTES DE EQUILIBRIO DE LOS PROCESOS DE RETENCION

En el caso de que las isotermas experimentales se ajusten a la isoterma de Langmuir, es posible obtener una medida de la afinidad relativa del adsorbente por el adsorbato mediante la constante aparente de equilibrio de retención K_a (53)(93)(94), la cual viene dada por la expresión:

$$K_a = X_m \cdot b \quad (\text{IV-8})$$

Mediante la aplicación de esta ecuación a los valores de X_m , b , X'_m y b' indicados en la Tabla 4.8 se han calculado los valores de las constantes aparentes de equilibrio K_a de los procesos de retención de cada una de las aminas sobre la sepiolita, obteniendo además el de K'_a para la segunda fase de retención de la m-fenilendiamina, y se han indicado todos en la Tabla 4.19.

Globalmente considerados, los valores de K_a correspondientes al grupo de aminas más solubles, son menores que los correspondientes al de las menos solubles, disminuyendo en todos los casos a medida que aumenta la temperatura, excepto en el caso de la p-aminoacetofenona, que aumentan con ésta, lo que podría ser indicativo de que en el proceso de retención de esta amina, hay una considerable contribución de quimisorción, o de adsorción activada, dada la existencia de canales intracristalinos en la sepiolita, que podrían hacer un efecto de sifón sobre las moléculas de p-aminoacetofenona al aumentar la temperatura.

4.3.6.- ENTALPIAS Y ENTROPIAS APARENTES DE RETENCION

La constante de equilibrio de un proceso está relacionada con la variación de energía libre, ΔG , que tiene lugar en el mismo mediante:

$$K = e^{-\Delta G/RT} = e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (IV-9)$$

en donde ΔH e ΔS son, respectivamente, las variaciones de entalpía y entropía que se producen en dicho proceso.



TABLA 4.19

CONSTANTES APARENTES DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE
RETENCION DE CADA UNA DE LAS AMINAS, POR LA
SEPIOLITA

Amina	T (°C)	K_a (l.g ⁻¹)	K'_a (l.g ⁻¹)
Anilina	10	9,8	
	20	8,9	
	30	8,1	
	40	7,1	
p-Bromoanilina	10	3,2	
	20	2,2	
	30	1,5	
	40	1,0	
p-Toluidina	10	3,2	
	20	2,7	
	30	2,2	
	40	1,8	
p-Aminoacetofenona	10	62,0	
	20	68,0	
	30	81,0	
	40	92,0	
o-Fenilendiamina	10	19,0	
	20	16,0	
	30	13,0	
	40	11,0	
m-Fenilendiamina	10	97,0	5,4
	20	77,0	5,2
	30	71,0	5,1
	40	65,0	6,0

En nuestro caso no se conocen los valores de K sino los de K_a , aproximadamente proporcionales a aquéllos. Por tanto, mientras los valores de ΔH_a pueden ser considerados como una medida orientativa de la entalpía de retención, los de ΔS_a deben ser considerados con mayores reservas y con una utilidad únicamente a fines comparativos.

Según la ecuación (IV-9), siempre y cuando ΔH_a e ΔS_a permanezcan constantes en el intervalo de temperaturas en el cual se han estudiado los procesos de retención, la representación de $\log K_a$ frente a $1/T$ debe definir una línea recta, a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se podrán determinar la variación aparente de entalpía neta de retención, ΔH_a , y la variación aparente de entropía neta de retención respectivamente, ΔS_a .

A fin de comprobar si ello se cumple en nuestro caso, se ha procedido a representar $\log K_a = f(1/T)$ para todas las aminas y $\log K'_a = f(1/T)$, en el caso de m-fenilendiamina. De esta forma se han obtenido las Figuras 4.48, 4.49 y 4.50, en las que se observa que los datos representados definen de forma general en todos los casos, líneas rectas con buen coeficiente de correlación, excepto para las dos fases de retención de la m-fenilendiamina, en las que se obtiene una mayor dispersión de los puntos. A partir del ajuste analítico de dichas rectas se han calculado los correspondientes valores de ΔH_a , $\Delta H'_a$, ΔS_a e $\Delta S'_a$, que aparecen indicados en la Tabla 4.20.

A la vista de la tabla últimamente citada, se observa que los valores de ΔH_a son en todos los casos negativos, excepto para la p-aminoacetofenona; es decir, que todos los

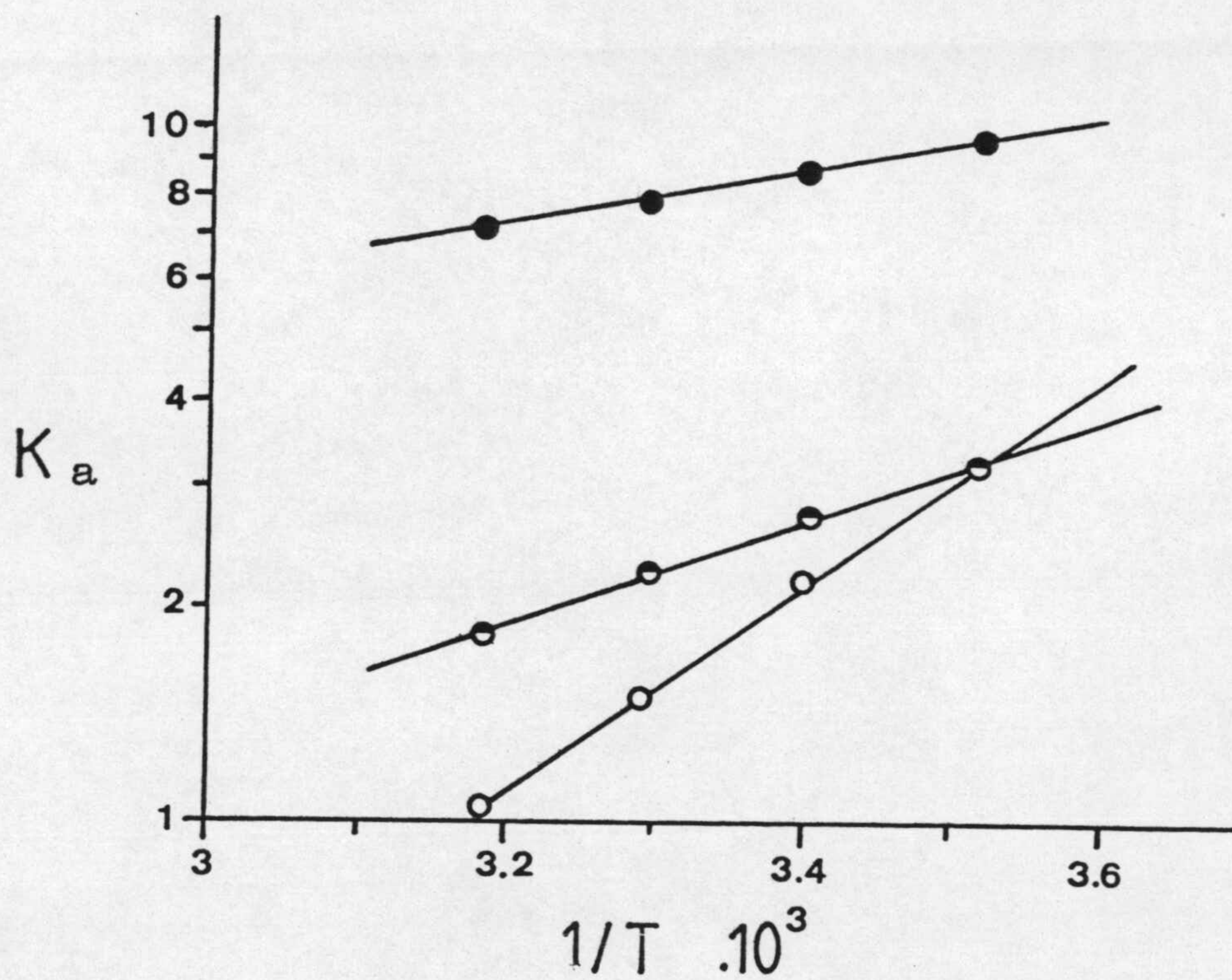


FIGURA 4.48.- Variación de K_a en función de $(1/T)$ en los procesos de retención por la sepiolita de: (o) p-bromoanilina, (◐) p-toluidina y (●) anilina.

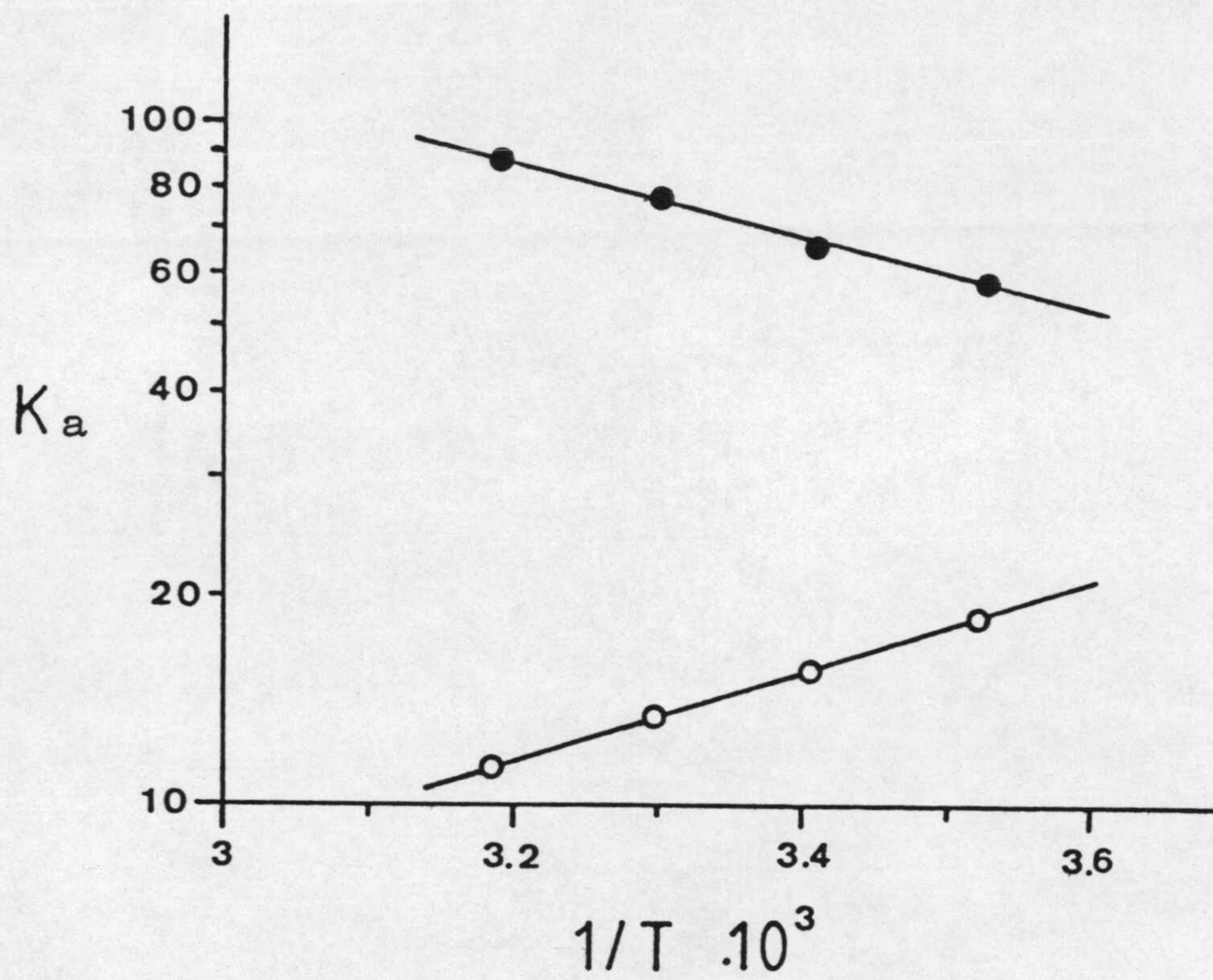


FIGURA 4.49.- Variación de K_a en función de $(1/T)$ en los procesos de retención por la sepiolita de: (o) o-fenilendiamina y (●) p-aminoacetofenona.

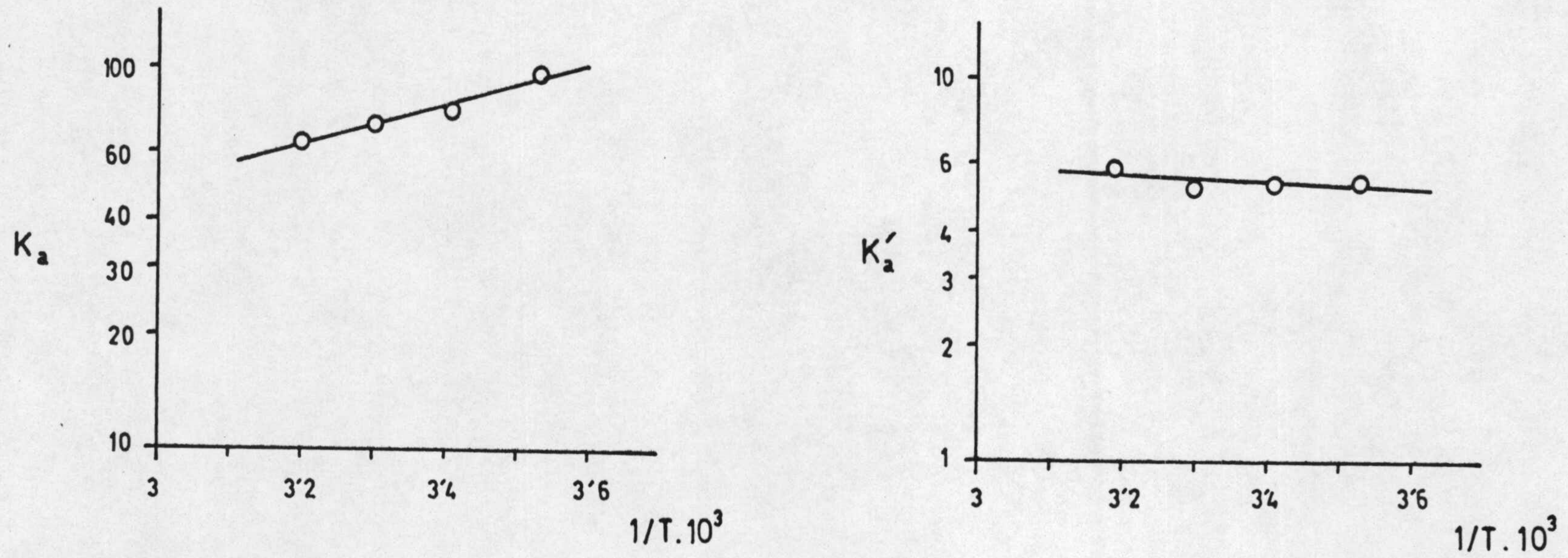


FIGURA 4.50.- Variación de K_a y K'_a en función de $(1/T)$, para el proceso de retención de la m-fenilendiamina por la sepiolita.

TABLA 4.20

VALORES DE LAS ENTALPIAS Y ENTROPIAS APARENTES DE LOS PROCESOS DE RETENCION DE LAS AMINAS POR LA SEPIOLITA

Adsorbato	ΔH_a (Kcal.mol ⁻¹)	$\Delta H'_a$	ΔS_a (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$\Delta S'_a$
Anilina	-1,9		- 2	
p-Bromoanilina	-6,6		-21	
p-Toluidina	-3,4		-10	
p-Aminoacetofenona	2,4		17	
o-Fenilendiamina	-3,1		- 5	
m-Fenilendiamina	-2,3	0,5	1	5

procesos transcurren en régimen exotérmico excepto el de retención de la p-aminoacetofenona que transcurre en régimen endotérmico. También puede verse que el mayor valor absoluto de ΔH_a corresponde a la p-bromoanilina ($\Delta H_a = -6,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) y el mínimo a la anilina ($\Delta H_a = -1,9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). En lo que respecta a la segunda fase de retención de la m-fenilendiamina, se puede observar que $\Delta H'_a$ toma un valor positivo, lo que indica que esta segunda fase de retención transcurre en régimen ligeramente endotérmico. Como $\Delta H'_a$ es sensiblemente inferior a ΔH_a , se puede apuntar que, como ya se ha comentado en ocasiones anteriores, estas moléculas de la segunda fase están más débilmente retenidas que las de la primera.

En la Tabla 4.20 también puede verse que las entropías netas de retención, ΔS_a , toman valores negativos para todos los procesos, excepto para la retención de p-aminoacetofenona y m-fenilendiamina, es decir, que salvo estos dos procesos que transcurren en régimen endoentrópico, el resto lo hacen en régimen exoentrópico. De igual forma el valor de $\Delta S'_a$ para la segunda fase de retención de la m-fenilendiamina parece indicar que ésta transcurre más endoentrópicamente que la primera.

A partir de los valores de ΔH_a , ΔS_a , $\Delta H'_a$, e $\Delta S'_a$ se han determinado las variaciones aparentes de energía libre de los procesos de retención para cada una de las temperaturas de trabajo, según la ecuación:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \quad (IV-10)$$

Los resultados obtenidos, que aparecen en la Tabla 4.21, muestran que todos los procesos de retención estudiados

TABLA 4.21

VALORES DE LAS ENERGIAS LIBRES APARENTES DE LOS PROCESOS DE RETENCION DE LAS AMINAS POR LA SEPIOLITA

Amina	T (°C)	ΔG_a (Kcal.mol ⁻¹)	$\Delta G'_a$ (Kcal.mol ⁻¹)
Anilina	10	- 1,3	
	20	- 1,3	
	30	- 1,2	
	40	- 1,2	
p-Bromoanilina	10	- 0,7	
	20	- 0,4	
	30	- 0,2	
	40	0,0	
p-Toluidina	10	- 0,7	
	20	- 0,6	
	30	- 0,5	
	40	- 0,4	
p-Aminoacetofenona	10	- 2,3	
	20	- 2,5	
	30	- 2,6	
	40	- 2,8	
o-Fenilendiamina	10	- 1,7	
	20	- 1,6	
	30	- 1,6	
	40	- 1,5	
m-Fenilendiamina	10	- 2,5	- 0,9
	20	- 2,6	- 1,0
	30	- 2,6	- 1,0
	40	- 2,6	- 1,1

transcurren termodinámicamente en forma espontánea. Dichos resultados también muestran que los procesos de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina y o-fenilendiamina son tanto más espontáneos cuanto más baja es la temperatura, ocurriendo lo inverso en el proceso de retención de la p-aminoacetofenona, lo que pone de manifiesto una vez más la posible contribución de quimisorción, o de adsorción activada, en este proceso. Por último, los valores de ΔG_a y $\Delta G'_a$ para el proceso de retención de la m-fenilendiamina permanecen prácticamente constantes con la temperatura, aunque con una leve tendencia a aumentar con ésta; asimismo y como era lógico esperar, el valor de $\Delta G'_a$ es menor que el de ΔG_a .

4.3.7.- CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE RETENCION

El conocimiento cuantitativo de las funciones termodinámicas que condicionan el proceso de retención de las moléculas de cada una de las aminas estudiadas sobre la superficie de la sepiolita, sería de gran interés a fin de obtener información acerca de la naturaleza y magnitud de las fuerzas que intervienen en la fijación de las moléculas de los distintos adsorbatos sobre la superficie del adsorbente.

La complicada naturaleza de estos procesos de retención hace muy difícil el cálculo de valores totalmente fiables de las correspondientes funciones termodinámicas; y, en cualquier caso, para el cálculo de dichas funciones hay que admitir que no se produce cambio sensible en el sustrato sólido a lo largo del proceso de retención. Si se considera que, en cada uno de los procesos que nos ocupa, se cumple

tal premisa, es posible determinar los correspondientes calores isostéricos de retención ($\overline{\Delta H}$) y las entropías diferenciales de retención ($\overline{\Delta S}$), partiendo para ello de las isothermas experimentales de retención (Figuras 3.40 a 3.45).

Para poder calcular $\overline{\Delta H}$ e $\overline{\Delta S}$ es necesario suponer que hay una transición brusca entre la disolución de adsorbato en equilibrio y la fase adsorbida; y además, que esta última es de espesor despreciable, por lo que constituye una superficie de separación entre el adsorbente y la disolución de adsorbato. De esta forma, el sistema adsorbente-adsorbato puede ser considerado como un sistema de dos componentes en equilibrio, de forma análoga a lo señalado por Caolidge (95) y desarrollado por Hill (96)(97) para la adsorción de gases por superficies de sólidos.

A partir de esas suposiciones y mediante la integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron (a concentración superficial constante), se obtiene, para la adsorción de gases, las siguientes ecuaciones (98):

$$\overline{\Delta H} = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln (X_1/X_2)_\eta \quad (\text{IV-11})$$

$$\overline{\Delta S} = \frac{R}{T_2 - T_1} (T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2)_\eta \quad (\text{IV-12})$$

donde T = Temperatura absoluta
 R = Constante de los gases
 η = Concentración superficial

La sustitución en (IV-11) y (IV-12) de las presiones relativas de equilibrio, X_1 y X_2 , para un volumen constante de gas retenido, permite calcular $\overline{\Delta H}$ e $\overline{\Delta S}$.

En el caso que nos ocupa, dado que los adsorbatos utilizados por nosotros son compuestos no-iónicos y no volátiles, y que la concentración de las disoluciones de adsorbato en equilibrio con el adsorbente es, en todos los casos, prácticamente igual o inferior a 10^{-3} M, podemos decir que las expresiones (IV-11) y (IV-12) se transforman en (98):

$$\overline{\Delta H} = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left[\frac{C_2/C_0}{C_1/C_0} \right]_{\theta} \quad (IV-13)$$

$$\overline{\Delta S} = \frac{R}{T_2 - T_1} \left[T \ln \frac{C_1}{C_0} - T \ln \frac{C_2}{C_0} \right]_{\theta} \quad (IV-14)$$

en donde θ representa la fracción de cubrimiento X/X_m y equivale a η (concentración superficial).

Sustituyendo en (IV-13) y (IV-14) los valores de C_2/C_0 y C_1/C_0 , obtenidos a partir de las isotermas de retención a las temperaturas de 10 y 40°C para constante, se obtienen los correspondientes valores de $\overline{\Delta H}$ e $\overline{\Delta S}$, que aparecen indicados en las Tablas 4.22 a 4.27. Asimismo, en las Figuras 4.51 a 4.53 y 4.54 a 4.56 se han representado los valores de $\overline{\Delta H}$ e $\overline{\Delta S}$, respectivamente, en función de θ , para cada uno de los procesos de retención estudiados.

El valor de X_m utilizado para el cálculo de la fracción de cubrimiento (θ), es la media logarítmica entre los valores de X_m encontrados para las isotermas de 10°C y de 40°C.

A la vista de las Figuras 4.51 a 4.53, teniendo en cuenta que para los calores isostéricos, debido a la mecánica de su cálculo, se utiliza un criterio contrario al seguido para las entalpías aparentes y para las integrales, se observa que

TABLA 4.22

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA ANILINA POR LA SEPIOLITA

θ	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta S}$ (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,31	0,6	6
0,33	1,1	5
0,36	2,1	1
0,39	3,4	- 4
0,42	4,2	- 7
0,45	4,6	- 9
0,47	5,0	-10
0,50	5,1	-11
0,53	5,3	-12
0,56	5,8	-14
0,59	6,7	-17
0,61	7,6	-21
0,64	8,4	-23
0,67	10,0	-29
0,70	11,5	-35
0,73	13,9	-44

TABLA 4.23

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA p-TOLUIDINA POR LA SEPIOLITA

θ	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta S}$ (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,20	7,0	- 15
0,22	6,8	- 15
0,25	6,6	- 14
0,27	8,2	- 20
0,29	8,0	- 20
0,32	7,6	- 19
0,34	7,3	- 19
0,36	7,4	- 19
0,39	7,3	- 19
0,41	7,2	- 19
0,44	6,9	- 18
0,46	6,7	- 18
0,48	7,2	- 20
0,51	8,2	- 23
0,53	8,4	- 25
0,55	8,5	- 25
0,58	8,8	- 26
0,60	9,2	- 28
0,63	9,5	- 29
0,65	11,6	- 36

TABLA 4.24

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA p-BROMOANILINA POR LA SEPIOLITA

θ	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta S}$ (cali.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,26	13,6	- 38
0,29	12,9	- 36
0,31	12,4	- 35
0,33	12,1	- 34
0,35	12,3	- 35
0,37	12,1	- 35
0,40	12,1	- 35
0,42	12,1	- 36
0,44	12,1	- 36
0,46	11,9	- 35
0,48	12,3	- 37
0,51	12,5	- 38
0,53	12,5	- 38
0,55	12,5	- 38
0,57	12,4	- 38
0,59	13,1	- 41
0,62	14,8	- 47

TABLA 4.25

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA p-AMINOACETOFENONA POR LA SEPIOLITA

θ	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta S}$ (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,57	- 12,8	52
0,58	- 12,2	49
0,59	- 11,6	47
0,60	- 11,2	46
0,61	- 10,9	45
0,62	- 10,7	43
0,63	- 10,4	43
0,64	- 10,3	42
0,65	- 10,1	41
0,66	- 10,3	41
0,67	- 10,5	42
0,68	- 10,7	43
0,69	- 10,7	42
0,70	- 10,7	42
0,71	- 10,8	42
0,72	- 10,8	42
0,73	- 10,9	42
0,74	- 11,0	42
0,75	- 11,0	43
0,76	- 11,1	43
0,77	- 11,2	43
0,78	- 11,5	44
0,79	- 12,1	45
0,80	- 12,4	46
0,81	- 12,5	46
0,82	- 14,1	51
0,83	- 14,3	51
0,84	- 14,0	50
0,85	- 13,8	50

TABLA 4.26

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA *o*-FENILENDIAMINA POR LA SEPIOLITA

θ	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta S}$ (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,24	5,2	- 8
0,27	6,4	- 12
0,30	6,3	- 12
0,34	6,4	- 13
0,37	6,7	- 14
0,41	6,5	- 15
0,44	6,3	- 14
0,47	7,0	- 17
0,51	7,8	- 20
0,54	9,0	- 24
0,57	7,8	- 21
0,61	6,9	- 18
0,64	6,5	- 17
0,68	7,0	- 19
0,71	8,3	- 24
0,74	8,9	- 26
0,78	13,5	- 43

TABLA 4.27

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA m-FENILENDIAMINA POR LA SEPIOLITA

θ	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta S}$ (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,41	1,1	4
0,47	1,2	3
0,53	0,9	4
0,58	0,3	8
0,64	1,4	- 1
0,70	0,9	2
0,75	- 0,1	8
0,81	- 0,8	12
0,87	0,1	5
0,92	0,9	0
0,98	0,8	- 1
1,04	1,6	- 6
1,09	2,0	- 9
1,15	2,0	-10
1,21	2,2	-11
1,27	2,3	-13
1,32	2,7	-15
1,38	2,4	-14
1,44	2,9	-17

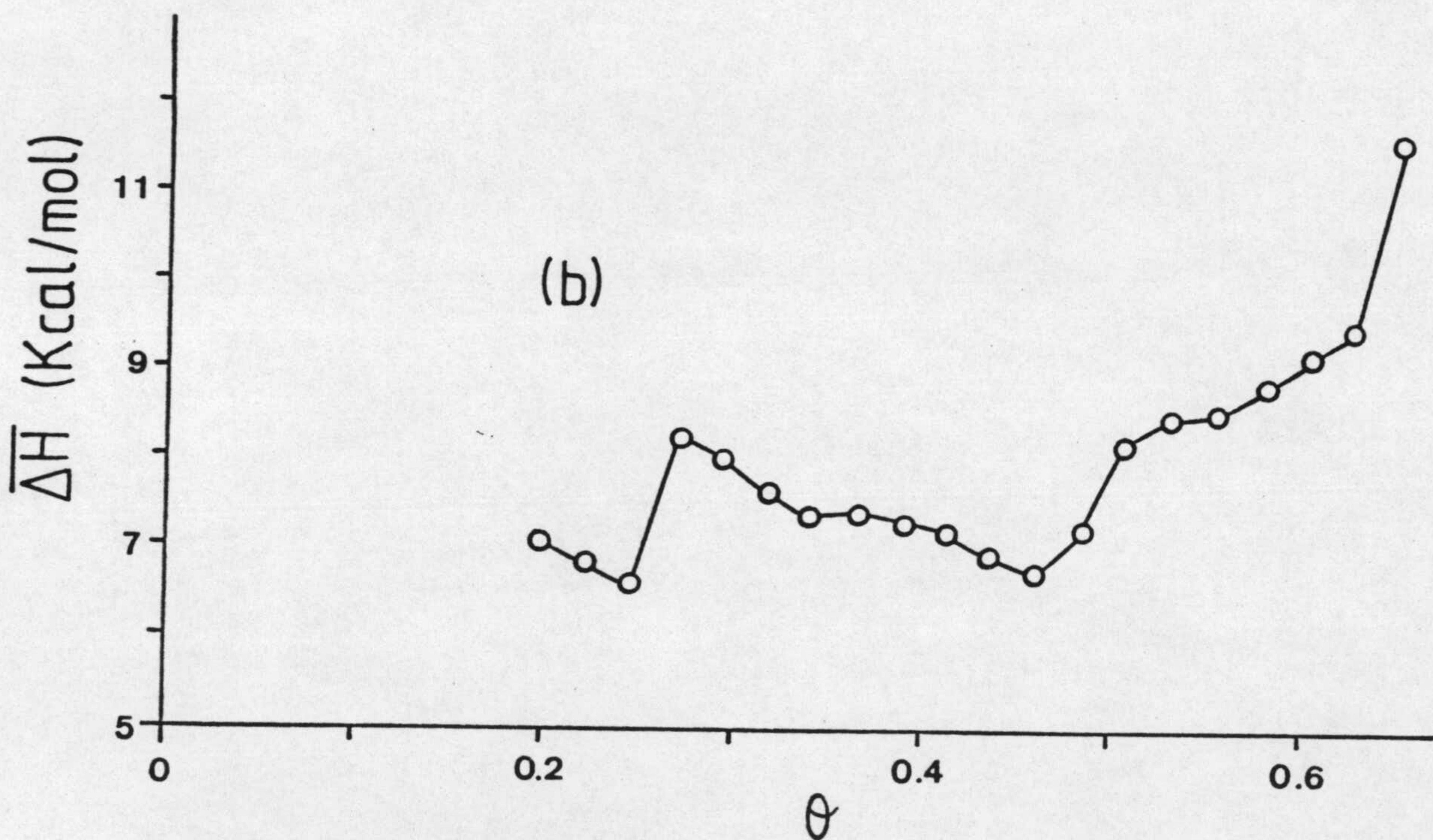
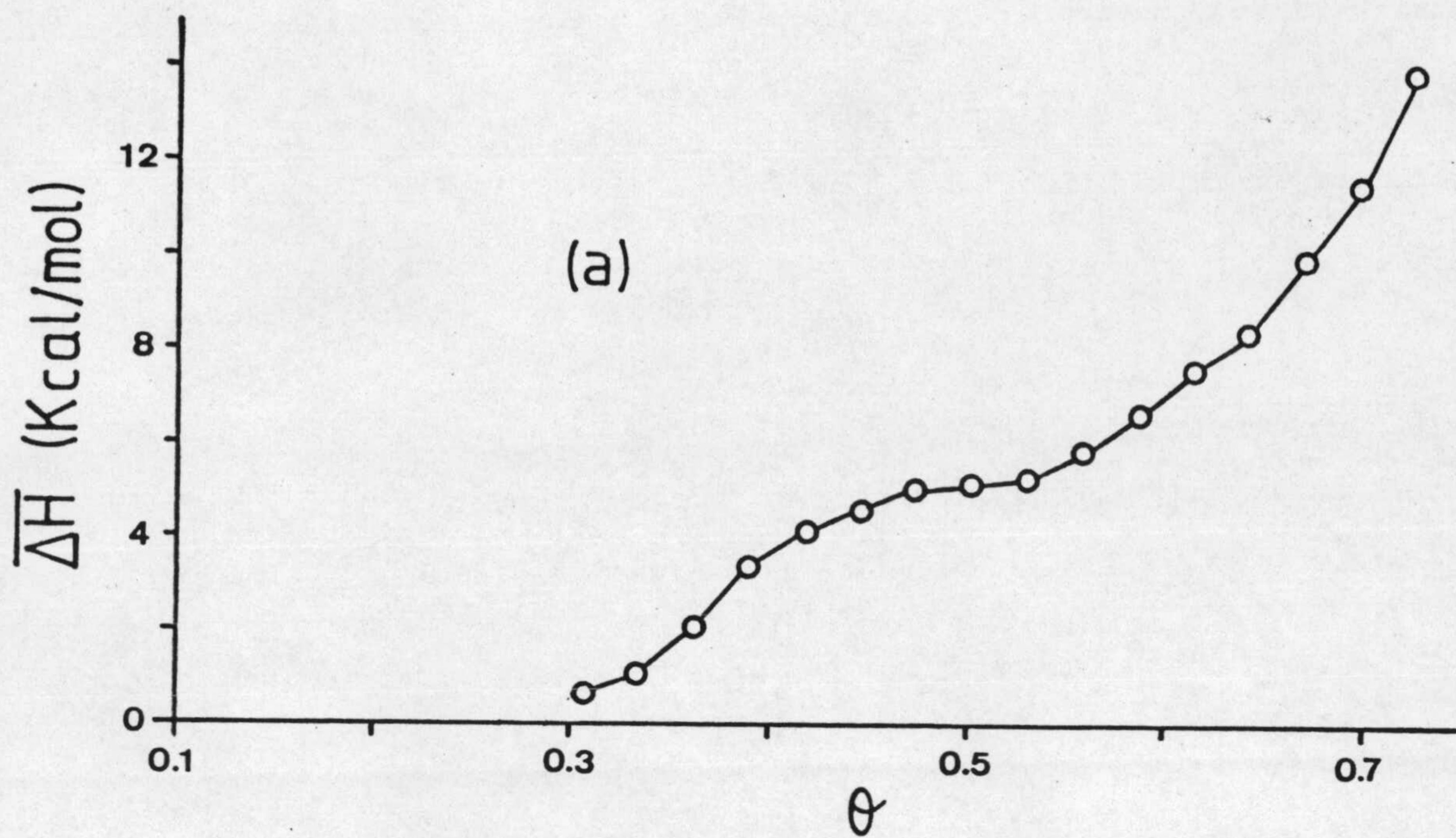


FIGURA 4.51.- Calores isostéricos de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) anilina y (b) p-toluidina.

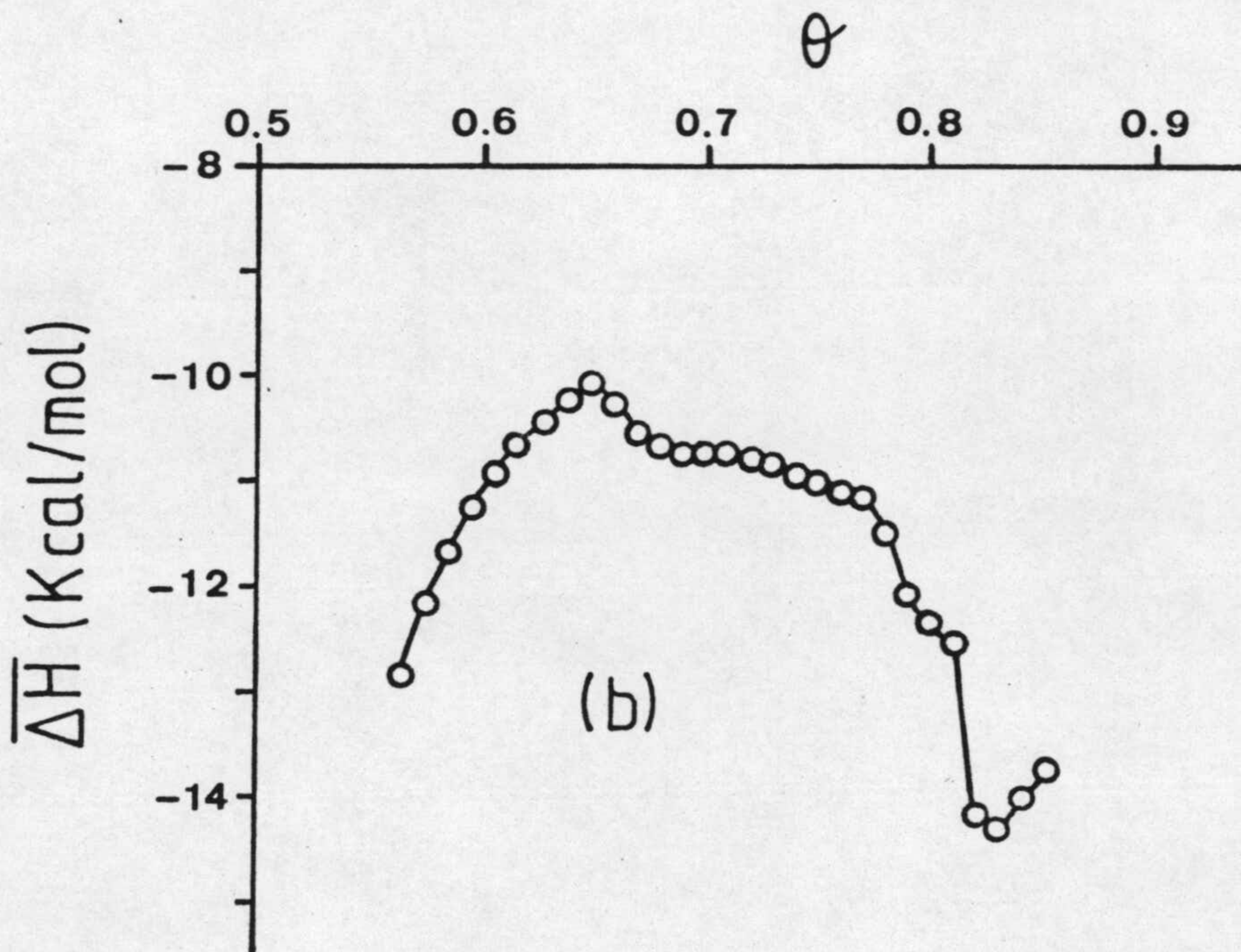
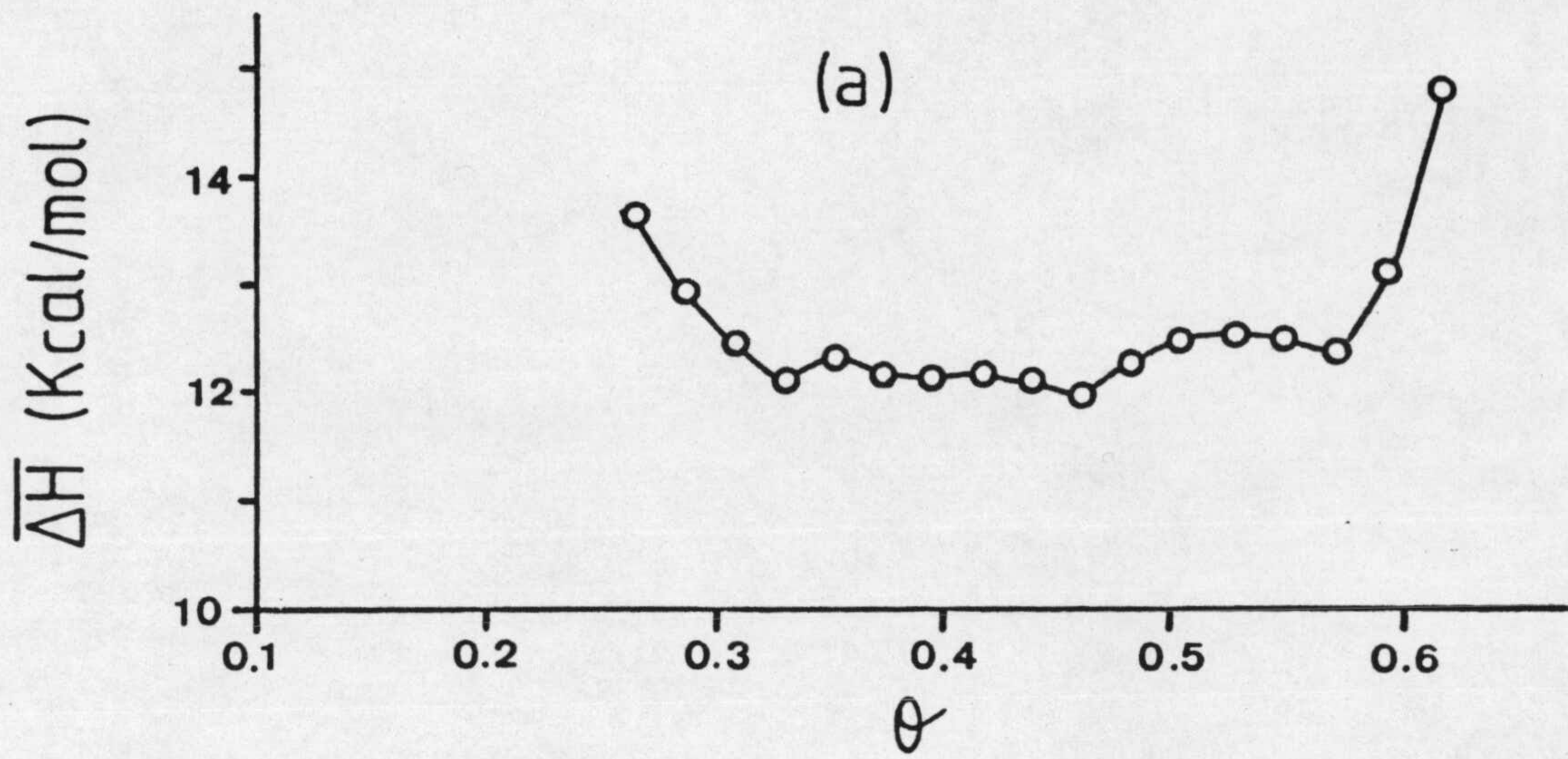


FIGURA 4.52.- Calores isostéricos de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) p-bromoanilina y (b) p-aminoacetofenona.

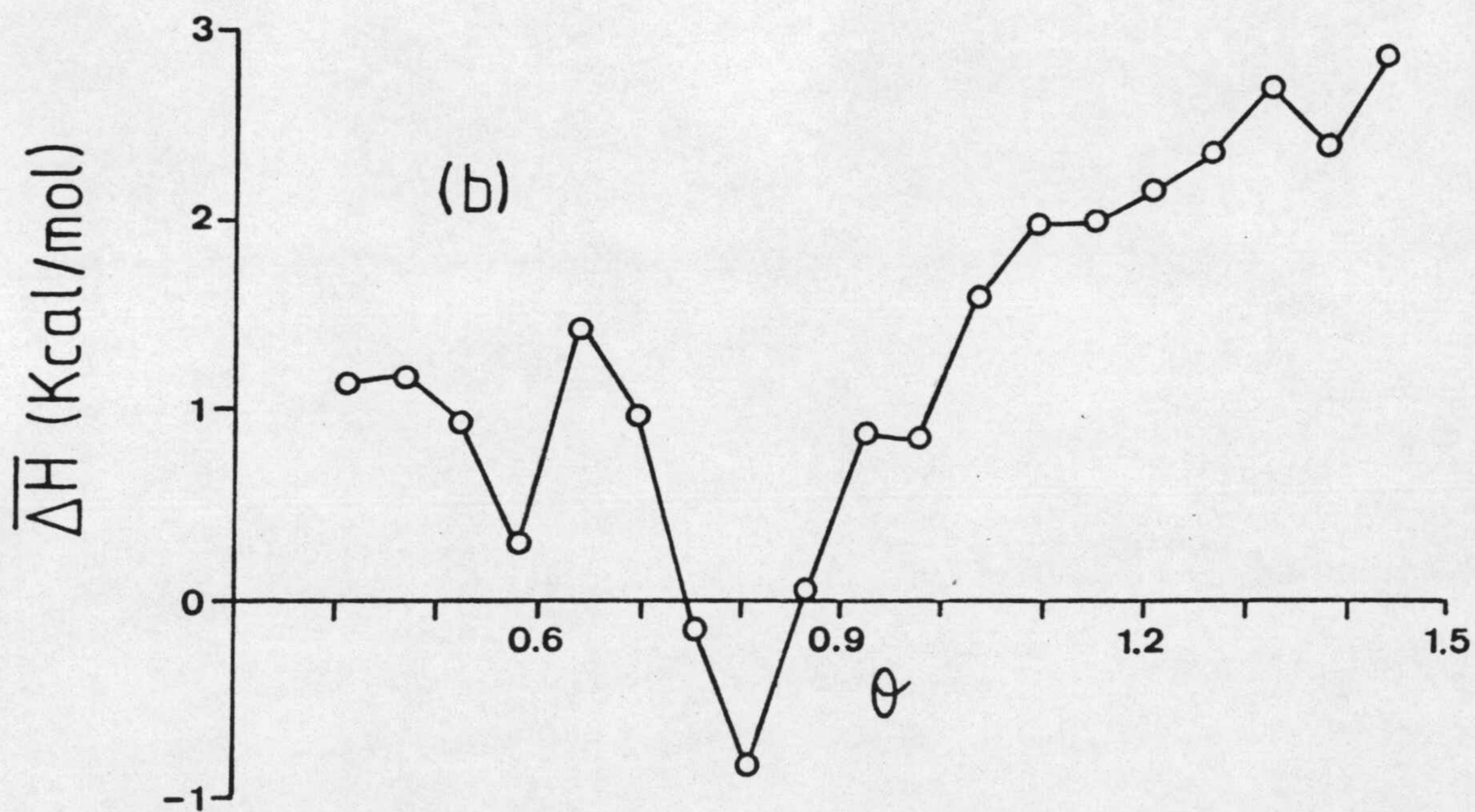
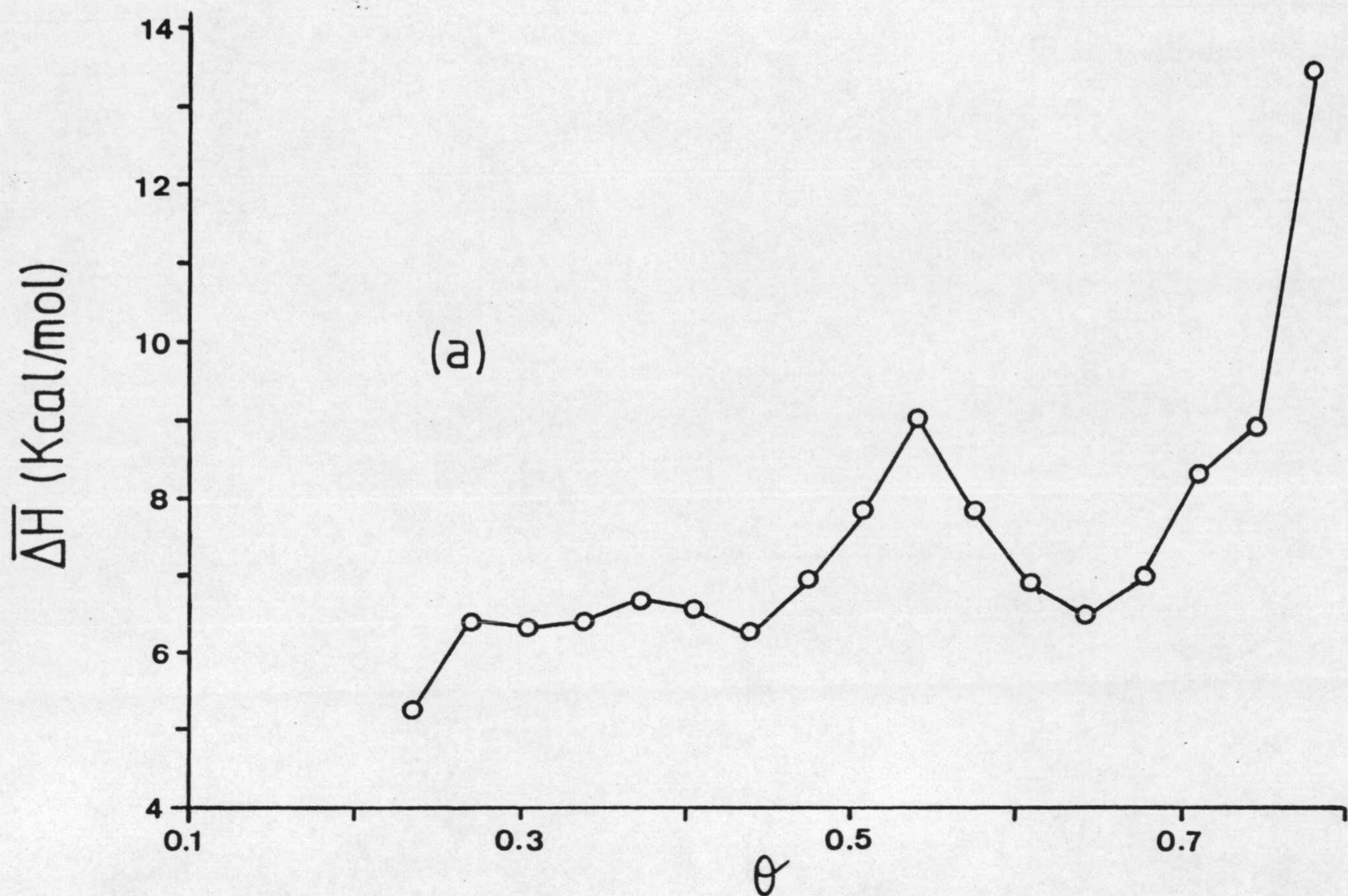


FIGURA 4.53.- Calores isostéricos de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) o-fenilendiamina y (b) m-fenilendiamina.

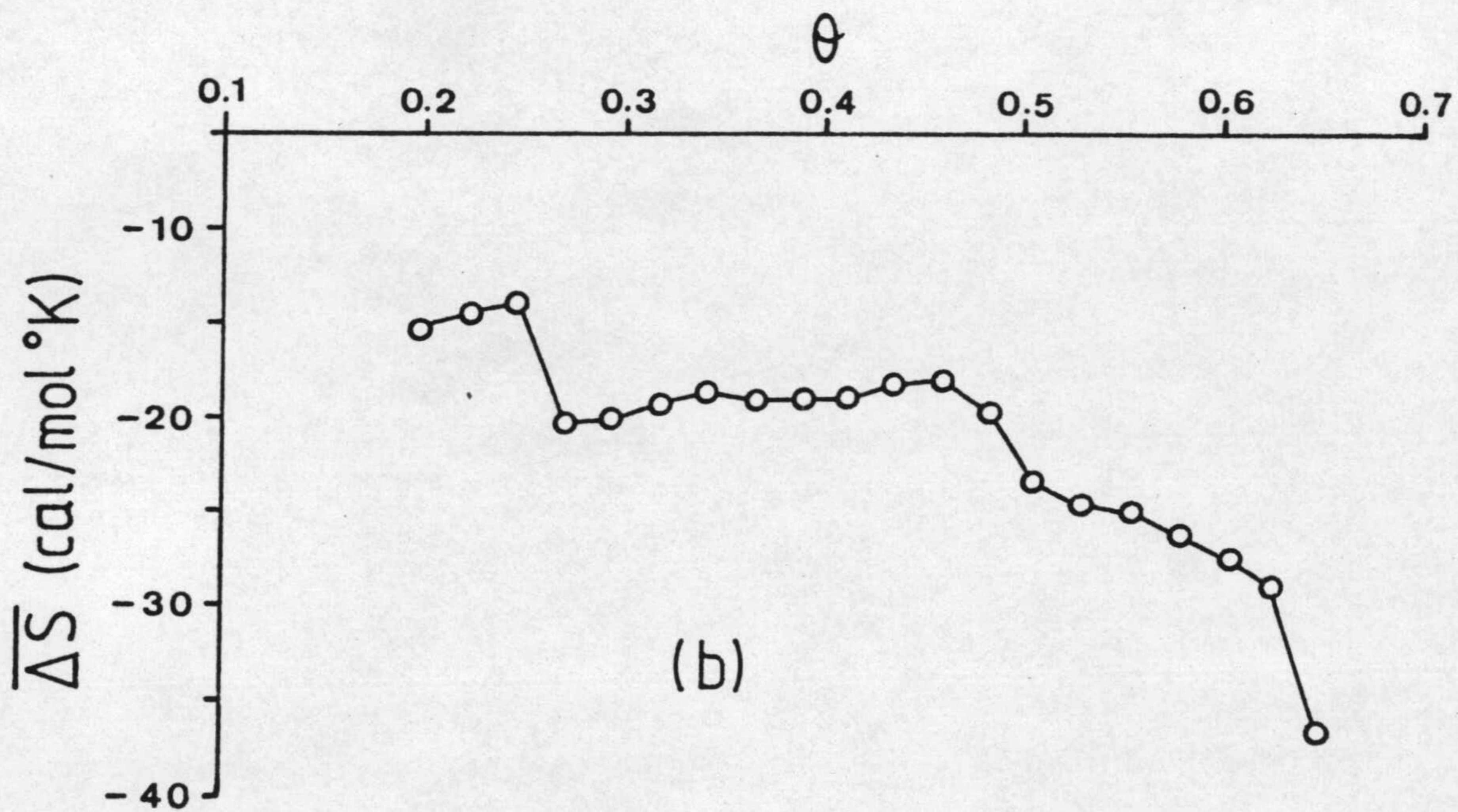
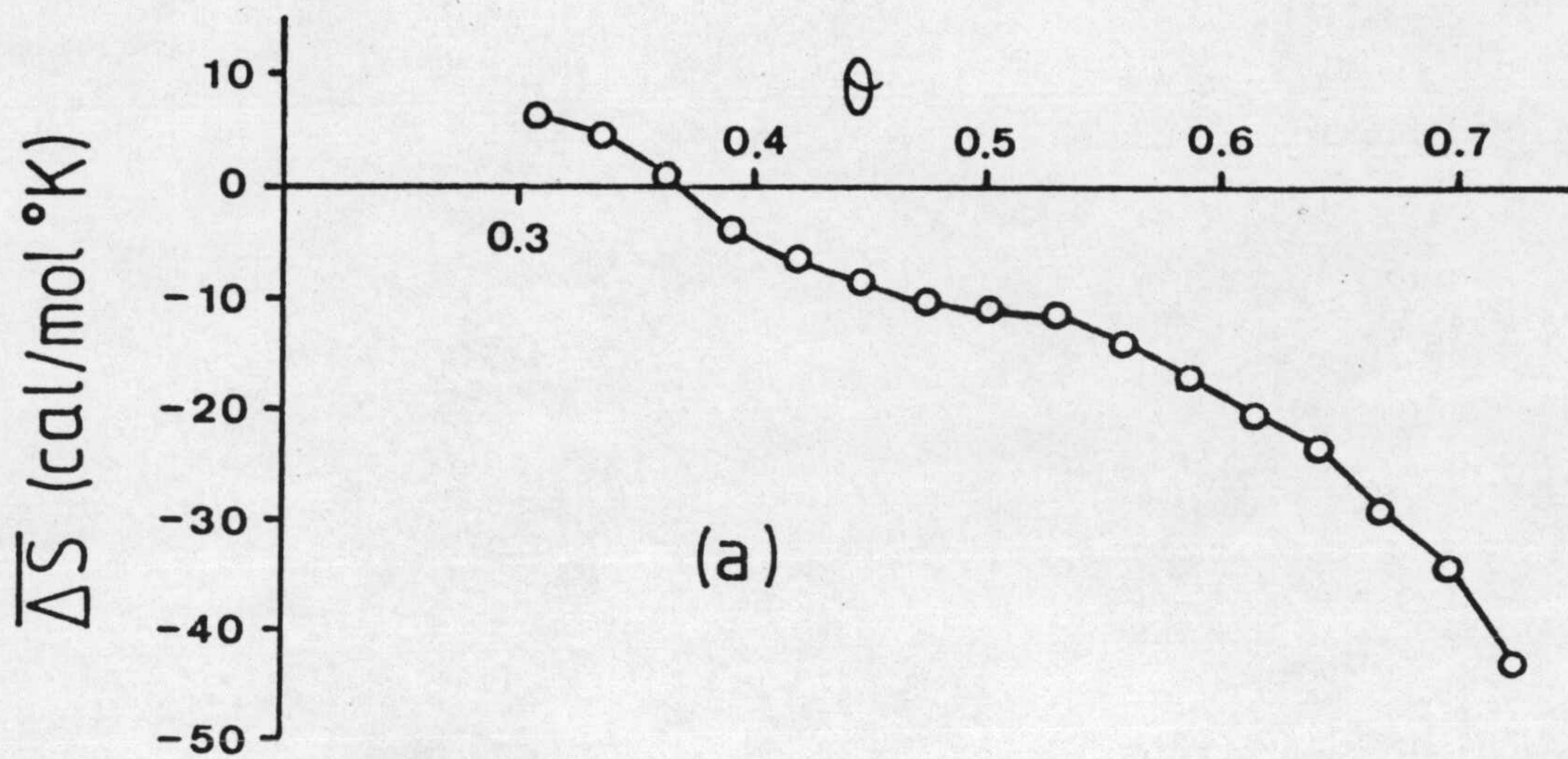


FIGURA 4.54.- Entropías diferenciales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) anilina y (b) p-toluidina.

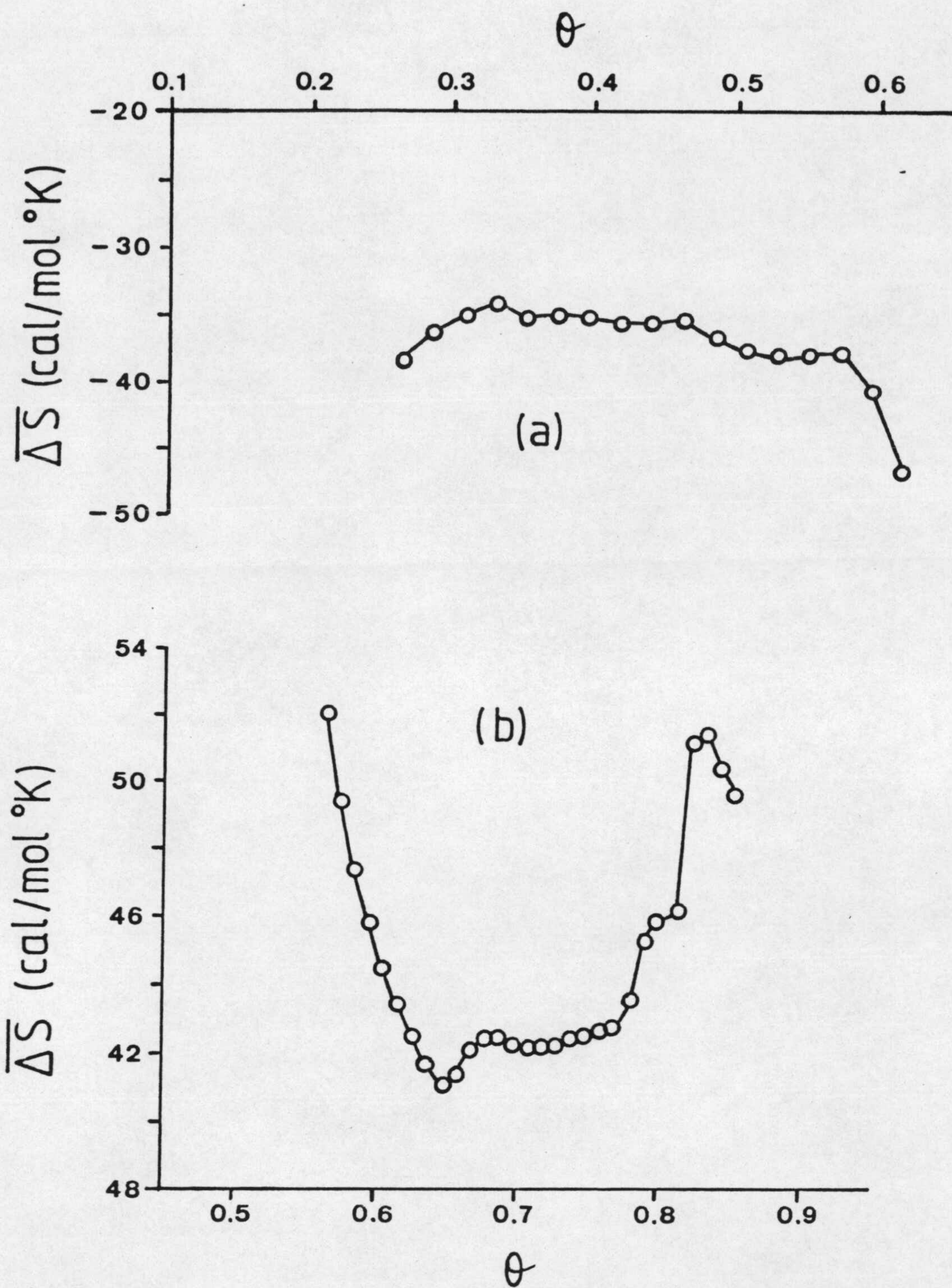


FIGURA 4.55.- Entropías diferenciales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) p-bromoanilina y (b) p-aminoacetofenona.

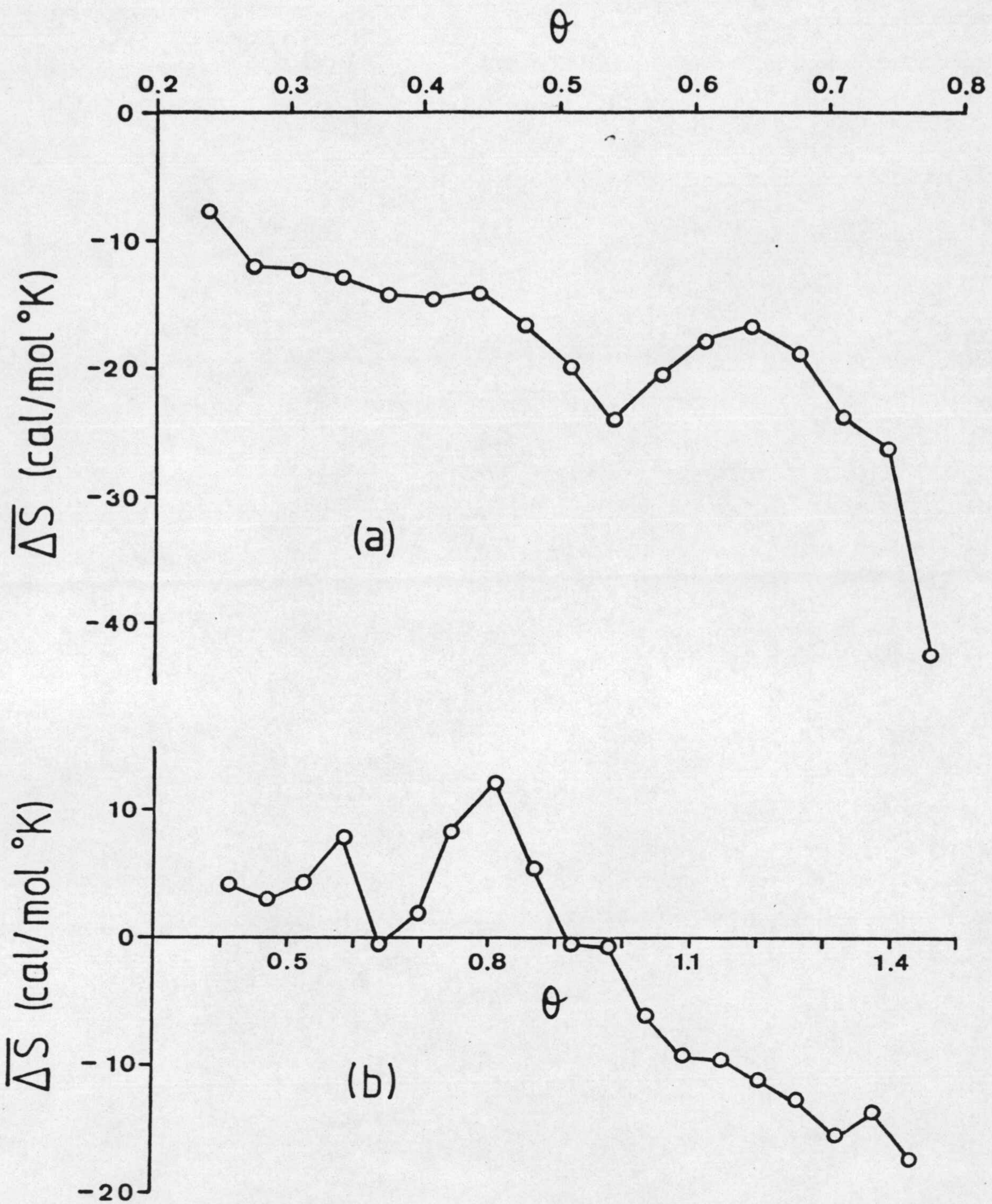


FIGURA 4.56.- Entropías diferenciales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) o-fenilendiamina y (b) m-fenilendiamina.

los valores de $\overline{\Delta H}$, positivos en su totalidad para los casos de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina y o-fenilendiamina y en su mayor parte para el caso de la m-fenilendiamina, indican procesos exotérmicos; y, únicamente en el caso de la p-aminoacetofenona, los valores negativos de $\overline{\Delta H}$ reflejan un proceso endotérmico, hecho que parece estar de acuerdo con lo ya citado anteriormente al discutir las entalpías aparentes netas de los procesos de retención.

En el caso de la anilina, observamos que, para el intervalo de θ estudiado, aumenta regularmente el calor desprendido conforme se va formando la monocapa, lo cual puede ser debido a desprendimientos de calor ocasionados por interacciones laterales entre las moléculas.

La retención de la m-fenilendiamina, aunque globalmente considerada constituye un proceso exotérmico, presenta un mínimo, para fracción de cubrimiento aproximadamente igual a 0,81, para el que el proceso consume calor, evolucionando nuevamente a continuación hacia valores positivos de $\overline{\Delta H}$, hasta alcanzar su máximo valor para $\theta = 1,43$.

En las curvas correspondientes a la p-toluidina, p-bromoanilina y o-fenilendiamina, observamos un proceso general en el que se desprende calor, con fluctuaciones en la evolución de la curva, siendo destacable únicamente el máximo que presenta la curva correspondiente a la o-fenilendiamina para valores de θ iguales a 0,53.

Como ya hemos indicado anteriormente, la curva de calores isostéricos correspondiente a la p-aminoacetofenona, indica un proceso netamente endotérmico, si bien para fracciones

de cubrimiento medias (0,57 a 0,65) el proceso tiende a consumir menor energía, ya que se van cubriendo puntos menos activos de la superficie de la sepiolita, evolucionando posteriormente el proceso hacia un mayor consumo de calor para valores de θ próximos a 0,85.

Por otra parte, a la vista de las Figuras 4.54 a 4.56, puede observarse que como es normal, las curvas de variación de $\overline{\Delta S}$ con la fracción de cubrimiento, son las inversas de las correspondientes curvas de $\overline{\Delta H}$. Por tanto, los puntos significativos de ambas curvas aparecen para idénticos valores de θ y, en definitiva, la interpretación de las curvas $\overline{\Delta S} = f(\theta)$ es idéntica a la ya considerada anteriormente para $\overline{\Delta H} = f(\theta)$, aunque usando términos entrópicos.

4.3.8.- ENTALPIAS Y ENTROPIAS INTEGRALES DE RETENCION

Cuando se estudia la adsorción de gases sobre sólidos, es posible calcular los calores integrales, ΔH , y las entropías integrales, ΔS , de adsorción, mediante las ecuaciones resultantes de la integración, a presión superficial (Φ) constante, de la ecuación de Hill (96)(97)(99)(100), de la que se obtienen las siguientes ecuaciones (79)(90):

$$\Delta H = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left| \frac{X_2}{X_1} \right|_{\Phi} \quad (IV-16)$$

$$\Delta S = \frac{R}{T_2 - T_1} \left| T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2 \right|_{\Phi} \quad (IV-17)$$

La aplicación de estas ecuaciones requiere el conocimiento previo de la presión superficial Φ , la cual, en el caso de gases, puede ser calculada mediante la ecuación de Gibbs

$$\Phi = RT \int_0^P \eta \, d(\ln)$$

donde η es la fracción de volumen adsorbido.

Es evidente que, en el caso de la retención de las aminas de nuestro trabajo sobre sepiolita, en la forma estudiada por nosotros, no es posible llegar a valores fiables de Φ , por lo que las ecuaciones (IV-16) y (IV-17) no resultan, ni aún adecuadamente transformadas, aplicables a nuestros procesos.

Por ello, se ha preferido recurrir a otro método para calcular las entalpías y entropías integrales de retención. En nuestro caso, según se ha indicado antes, las isotermas experimentales se ajustan en todos los casos a la ecuación de la isoterma de Langmuir; en consecuencia, en el equilibrio, se tiene que cumplir que:

$$K_1 C(1 - \theta) = K_2 \theta \quad (\text{IV-18})$$

donde K_1 y K_2 son respectivamente, las velocidades específicas de retención y de desorción; C , la concentración de equilibrio y θ la fracción de cubrimiento.

A partir de la ecuación (IV-18) se obtiene que:

$$\frac{\theta}{C(1-\theta)} = \frac{k_1}{k_2} = K = e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (\text{IV-19})$$

En el caso en que ΔH e ΔS permanezcan constantes dentro del intervalo de temperaturas de trabajo, en cada una de las series de isotermas de las Figuras 3.40 a 3.45, para valores de θ constantes, deben obtenerse valores de C que

al ser representados en la forma $\log C = f(1/T)$ definen líneas rectas. De acuerdo con ésto, y para valores de θ inferiores a la unidad (obtenidos haciendo la media de los valores de X_m calculados mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir), se han obtenido los valores de C y se han calculado la pendiente y ordenada en el origen de las rectas obtenidas del ajuste por mínimos cuadrados de la función $\ln C = f(1/T)$, lo que nos ha permitido calcular los valores de ΔH e ΔS ; que aparecen expresados, para cada una de las aminas utilizadas, en las Tablas 4.28 a 4.33. La representación de $\Delta H = f(\theta)$ e $\Delta S = f(\theta)$, ha permitido obtener las curvas que aparecen en las Figuras 4.57 a 4.62.

Las curvas que aparecen en las Figuras 4.57 a 4.59 son prácticamente iguales, aunque invertidas, a las indicadas anteriormente para los calores diferenciales de retención (Figuras 4.51 a 4.53); por tanto, las conclusiones que se pueden derivar de su análisis son las mismas que las ya expuestas en el apartado anterior. Ello es lógico si pensamos que ambas series de curvas son el resultado de aplicar dos métodos de cálculo distintos a los mismos resultados experimentales, por lo que no debe extrañar que también de la observación de las Figuras 4.57 a 4.59 se deduzca un régimen exotérmico para los procesos de retención de anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, o-fenilendiamina y la mayor parte del proceso de retención de m-fenilendiamina; mientras que es claramente endotérmico el proceso de retención de p-aminoacetofenona en disolución ciclohexánica por parte de la sepiolita.

Por otra parte hay que hacer notar que las curvas $\Delta S = f(\theta)$, (Figuras 4.60 a 4.62) aunque semejantes a las de las entropías diferenciales (Figuras 4.54 a 4.56), se

TABLA 4.28

ENTALPIAS Y ENTROPIAS INTEGRALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA ANILINA POR LA SEPIOLITA

θ	ΔH (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,32	- 0,4	24
0,34	- 1,0	22
0,37	- 2,1	18
0,40	- 3,5	13
0,43	- 4,1	11
0,46	- 4,5	9
0,49	- 4,9	8
0,52	- 5,0	7
0,55	- 5,3	7
0,57	- 5,9	4
0,60	- 6,7	2
0,63	- 7,6	- 1
0,66	- 8,2	- 3
0,69	- 9,5	- 8
0,72	- 10,7	-12
0,75	- 12,9	-20

TABLA 4.29

ENTALPIAS Y ENTROPIAS INTEGRALES CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE RETENCION DE LA p-TOLUIDINA POR LA SEPIOLITA

θ	ΔH (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,20	- 7,0	- 2
0,22	- 6,6	- 1
0,25	- 6,0	1
0,27	- 7,5	- 5
0,30	- 7,4	- 5
0,32	- 7,2	- 4
0,35	- 7,2	- 4
0,37	- 7,4	- 5
0,39	- 7,4	- 5
0,42	- 7,1	- 4
0,44	- 6,8	- 3
0,47	- 6,6	- 3
0,49	- 7,1	- 4
0,51	- 8,1	- 8
0,54	- 8,5	- 9
0,56	- 8,6	-10
0,59	- 9,0	-11
0,61	- 9,3	-12
0,64	- 9,6	-13
0,66	-11,5	-20

TABLA 4.30

ENTALPIAS Y ENTROPIAS INTEGRALES CORRESPONDIENTES AL
 PROCESO DE RETENCION DE LA p-BROMOANILINA
 POR LA SEPIOLITA

θ	ΔH (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,27	- 14,4	- 28
0,29	- 13,7	- 26
0,31	- 12,9	- 23
0,34	- 12,8	- 23
0,36	- 12,9	- 23
0,38	- 12,7	- 23
0,40	- 12,6	- 23
0,43	- 12,6	- 23
0,45	- 12,5	- 22
0,47	- 12,5	- 22
0,49	- 12,9	- 24
0,52	- 13,3	- 25
0,54	- 13,5	- 26
0,56	- 13,2	- 25
0,59	- 13,0	- 24
0,61	- 13,7	- 27
0,63	- 15,2	- 32

TABLA 4.31

ENTALPIAS Y ENTROPIAS INTEGRALES CORRESPONDIENTES AL
PROCESO DE RETENCION DE LA p-AMINOACETOFENONA
POR LA SEPIOLITA

θ	ΔH (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,57	12,9	68
0,59	12,2	65
0,62	11,8	64
0,64	11,3	62
0,66	11,1	61
0,68	11,4	62
0,70	11,3	62
0,72	11,3	61
0,74	11,4	62
0,76	11,5	62
0,78	11,6	62
0,80	13,3	68
0,82	14,7	72
0,84	14,5	71

TABLA 4.32

ENTALPIAS Y ENTROPIAS INTEGRALES CORRESPONDIENTES AL
 PROCESO DE RETENCION DE LA o-FENILENDIAMINA
 POR LA SEPIOLITA

θ	ΔH (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,24	- 4,9	4
0,27	- 6,3	- 1
0,31	- 6,0	0
0,34	- 5,9	1
0,38	- 6,0	0
0,41	- 6,3	- 1
0,45	- 6,2	- 1
0,48	- 6,8	- 3
0,52	- 7,5	- 5
0,55	- 8,4	- 8
0,58	- 7,2	- 5
0,62	- 6,4	- 2
0,65	- 6,1	- 1
0,69	- 6,6	- 3
0,72	- 8,0	- 8
0,76	- 8,7	-10
0,79	-12,7	-24

TABLA 4.33

ENTALPIAS Y ENTROPIAS INTEGRALES CORRESPONDIENTES AL
PROCESO DE RETENCION DE LA m-FENILENDIAMINA
POR LA SEPIOLITA

θ	ΔH (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0,43	- 2,1	16
0,49	- 2,6	14
0,55	- 2,1	16
0,61	- 0,7	21
0,67	- 2,4	15
0,73	- 2,1	16
0,79	- 0,4	21
0,85	1,2	27
0,91	- 0,1	22
0,97	- 1,6	19

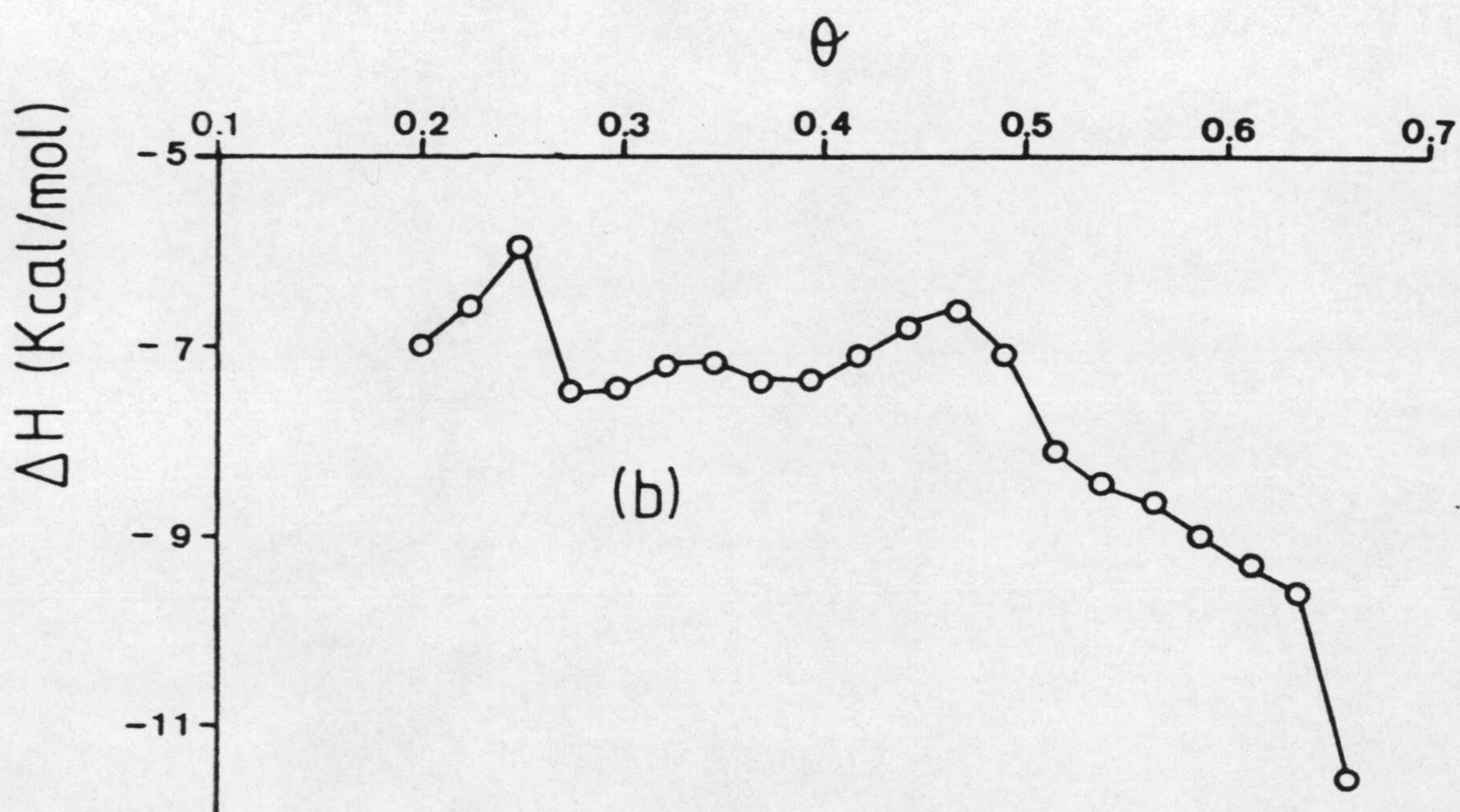
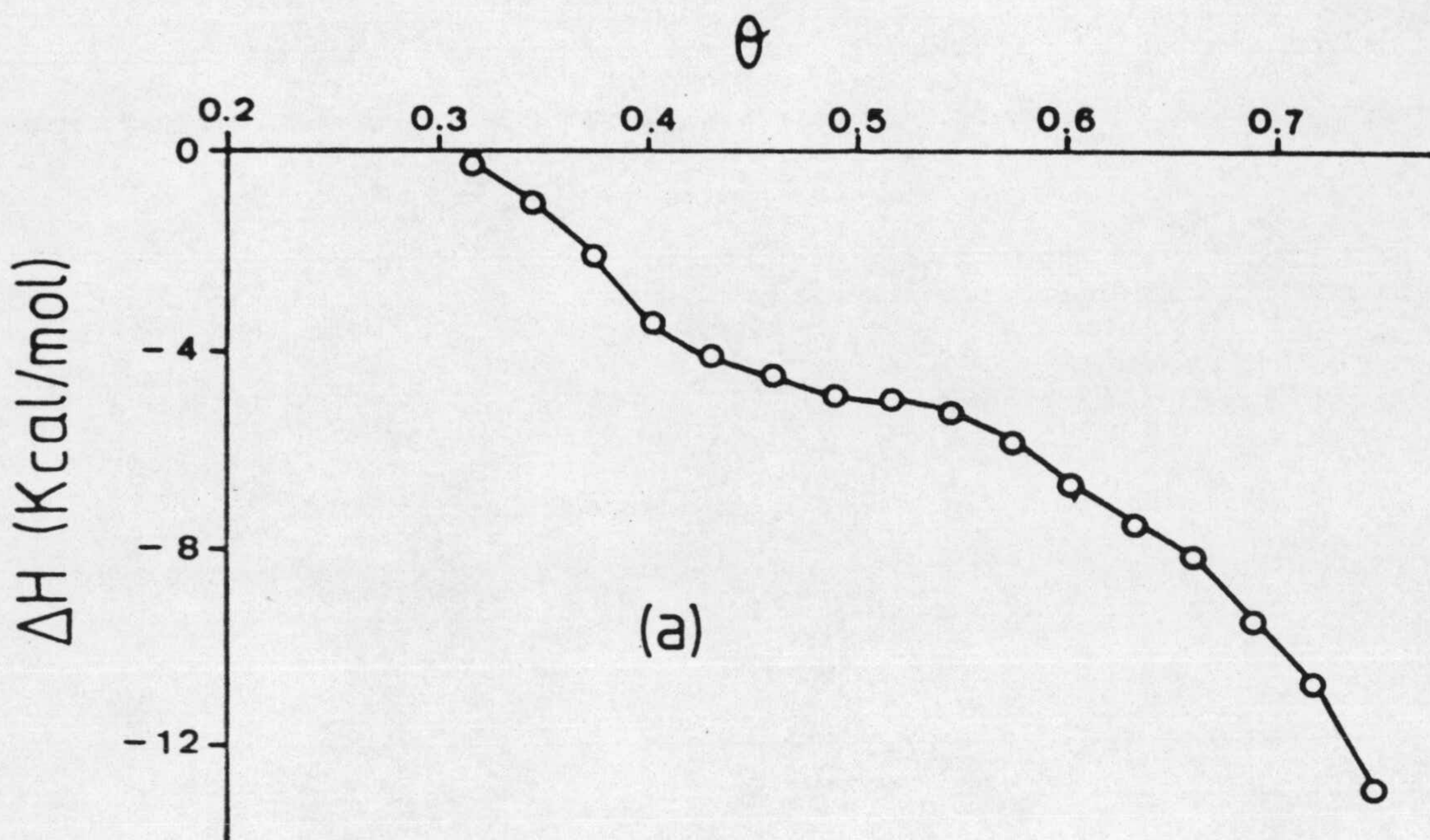


FIGURA 4.57.- Entalpias integrales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) anilina y (b) p-toluidina.

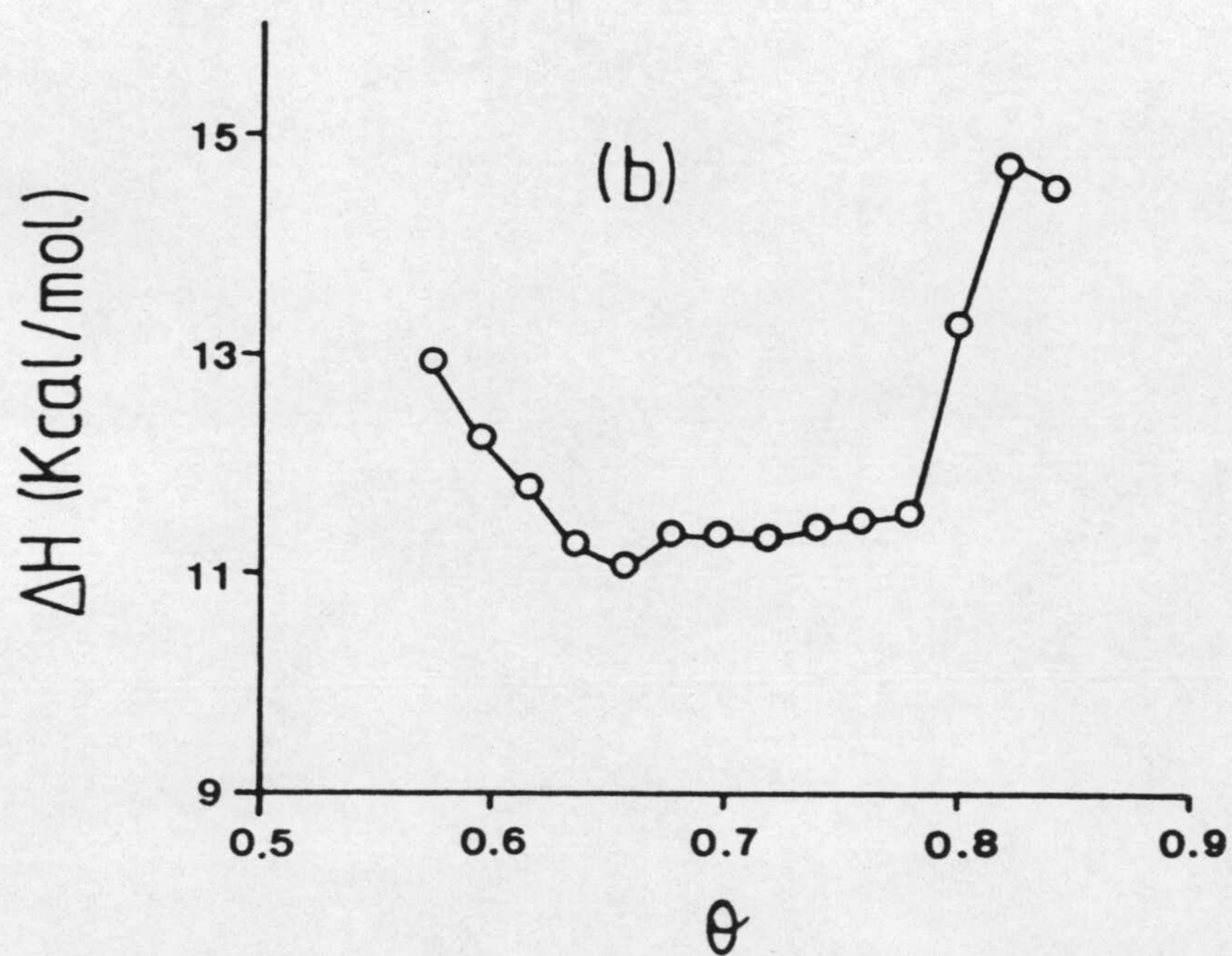
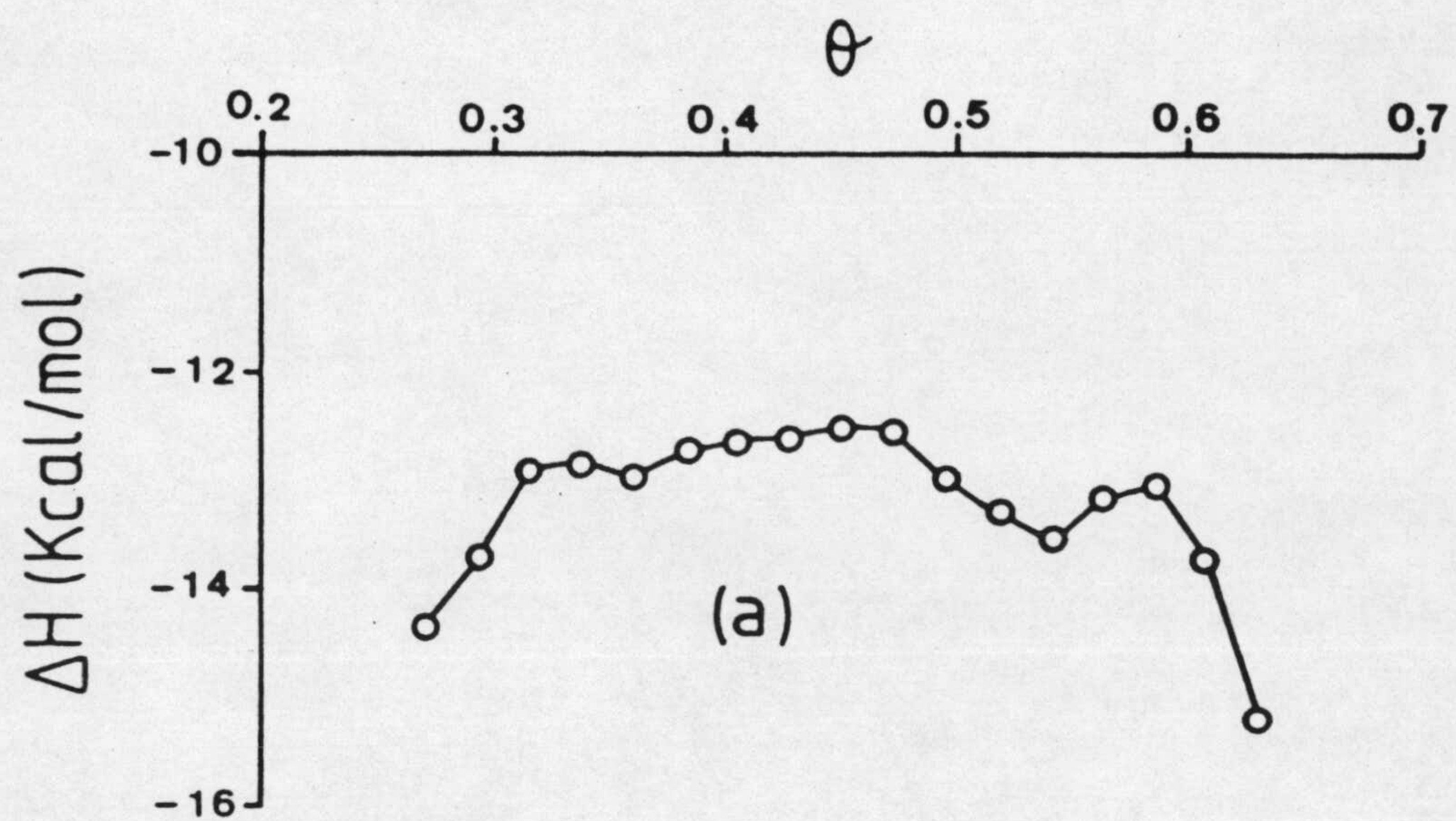


FIGURA 4.58.- Entalpias integrales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) p-bromoanilina y (b) p-aminoacetofenona.

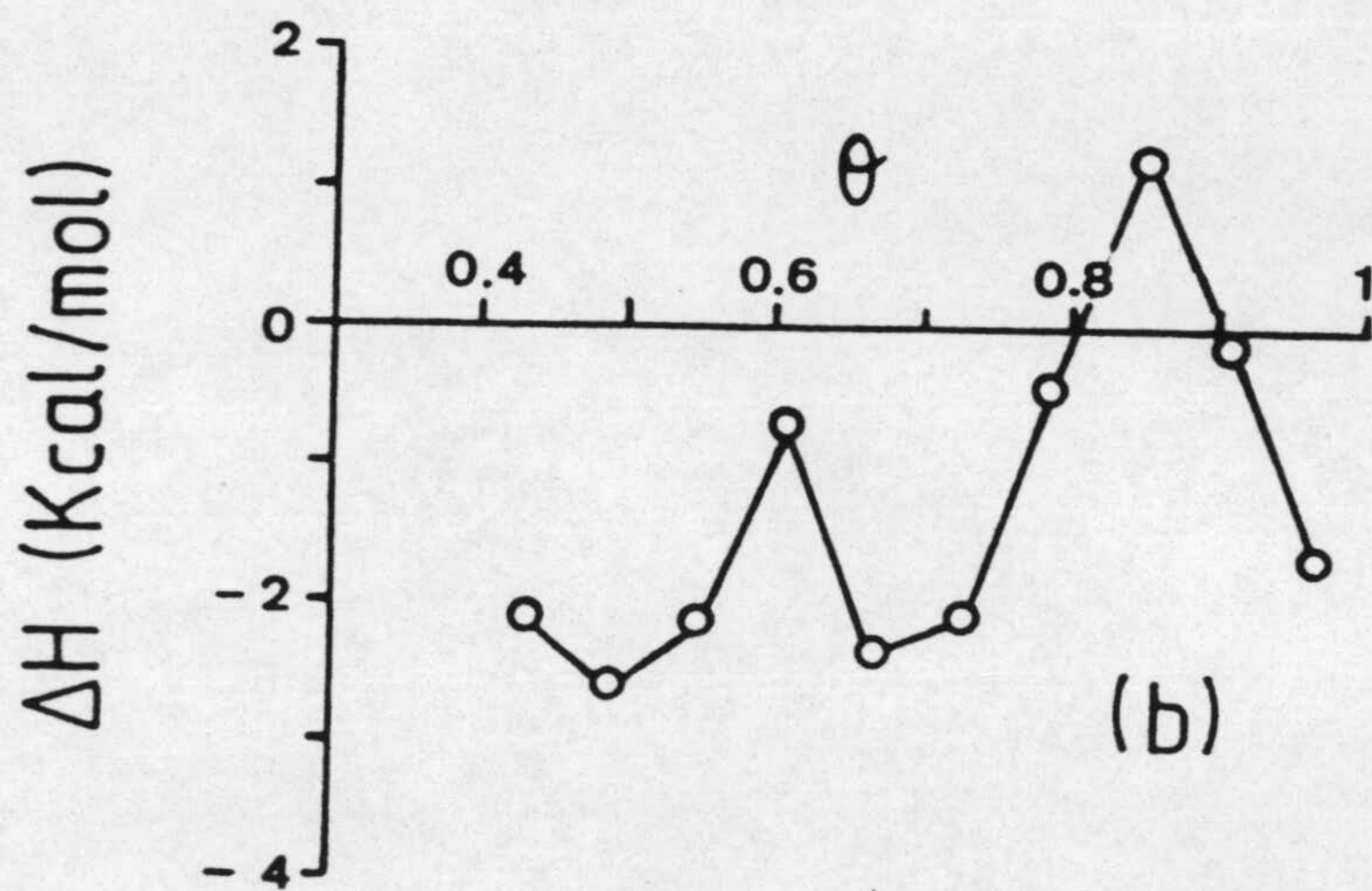
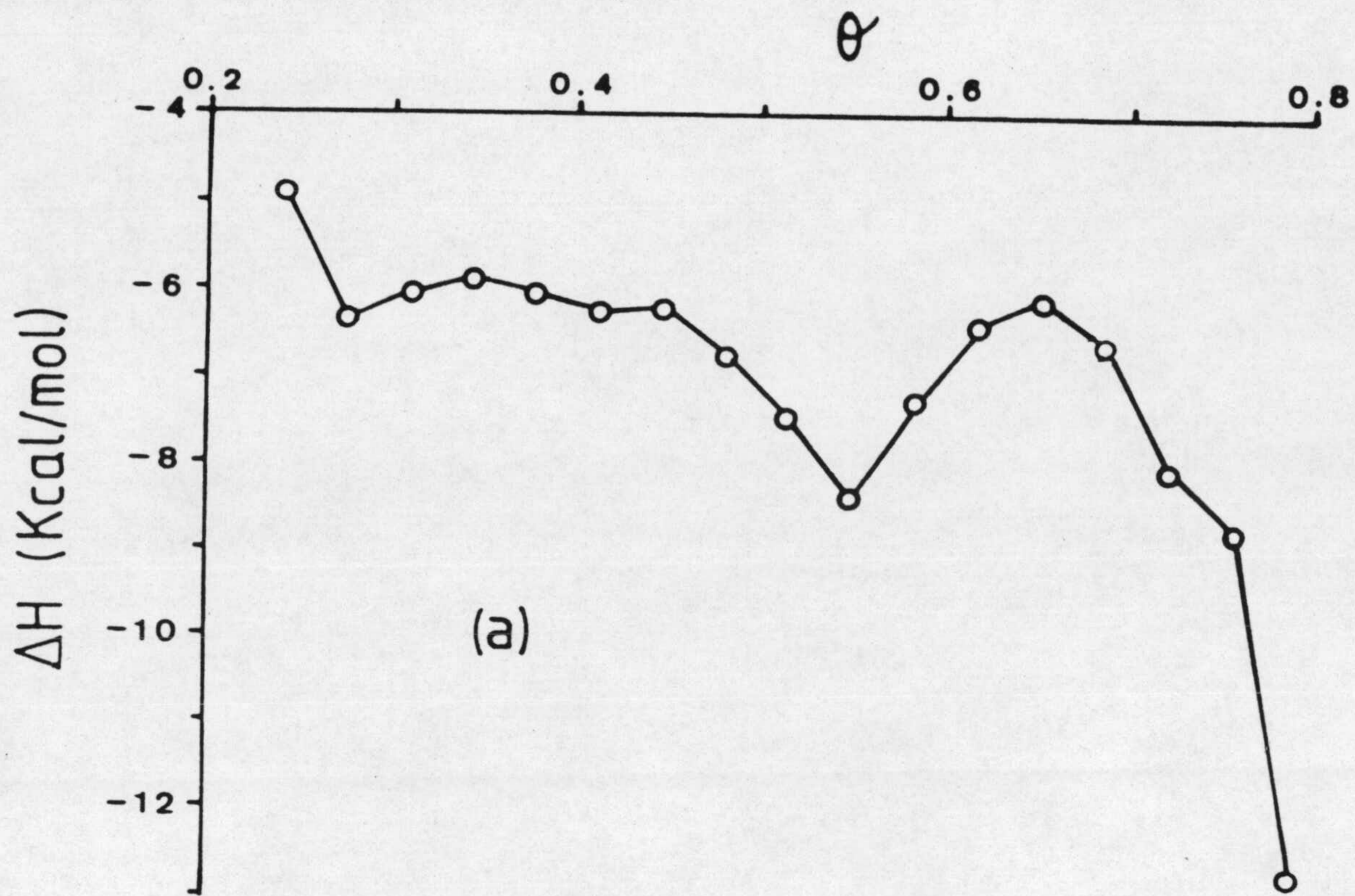


FIGURA 4.59.- Entalpias integrales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) o-fenilendiamina y (b) m-fenilendiamina.

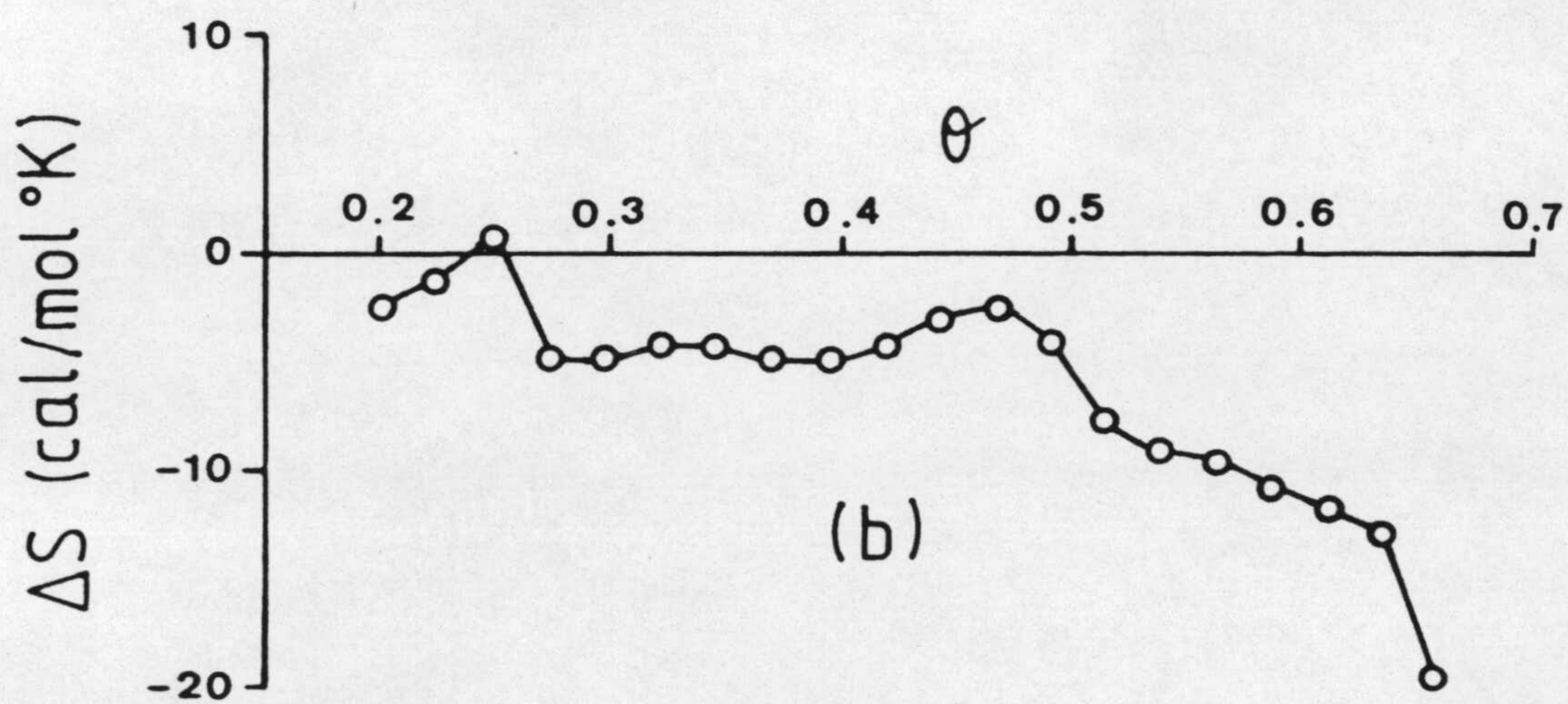
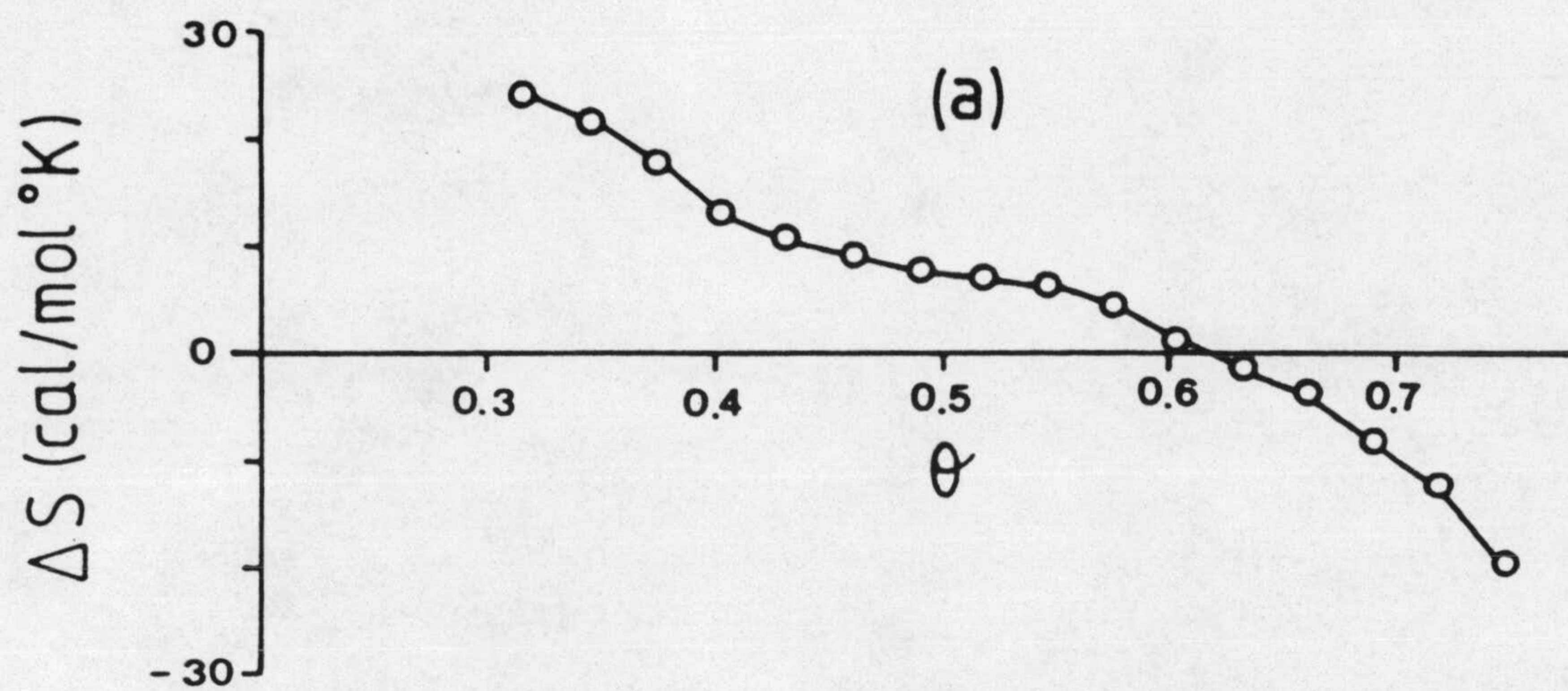


FIGURA 4.60.- Entropías integrales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) anilina y (b) p-toluidina.

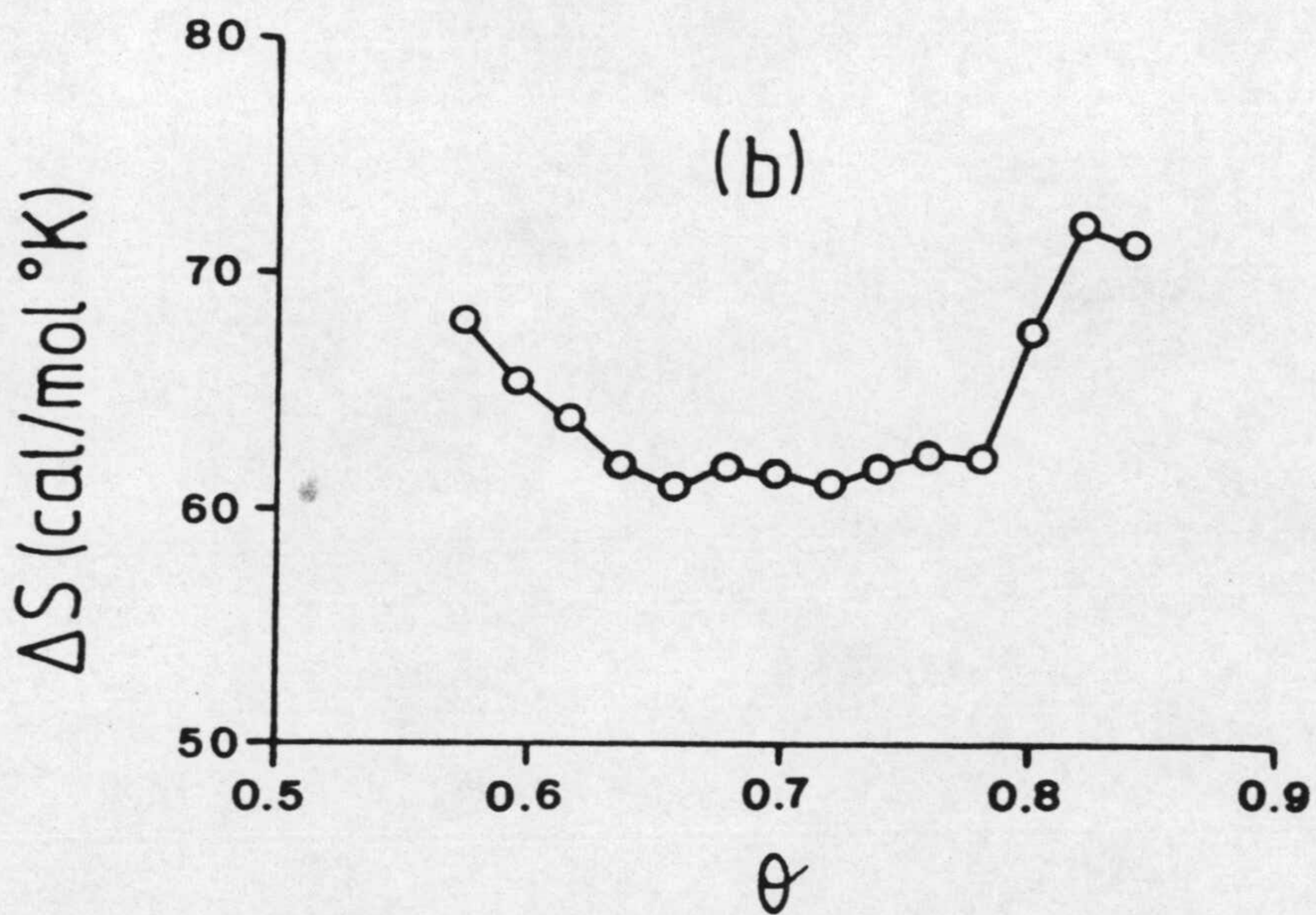
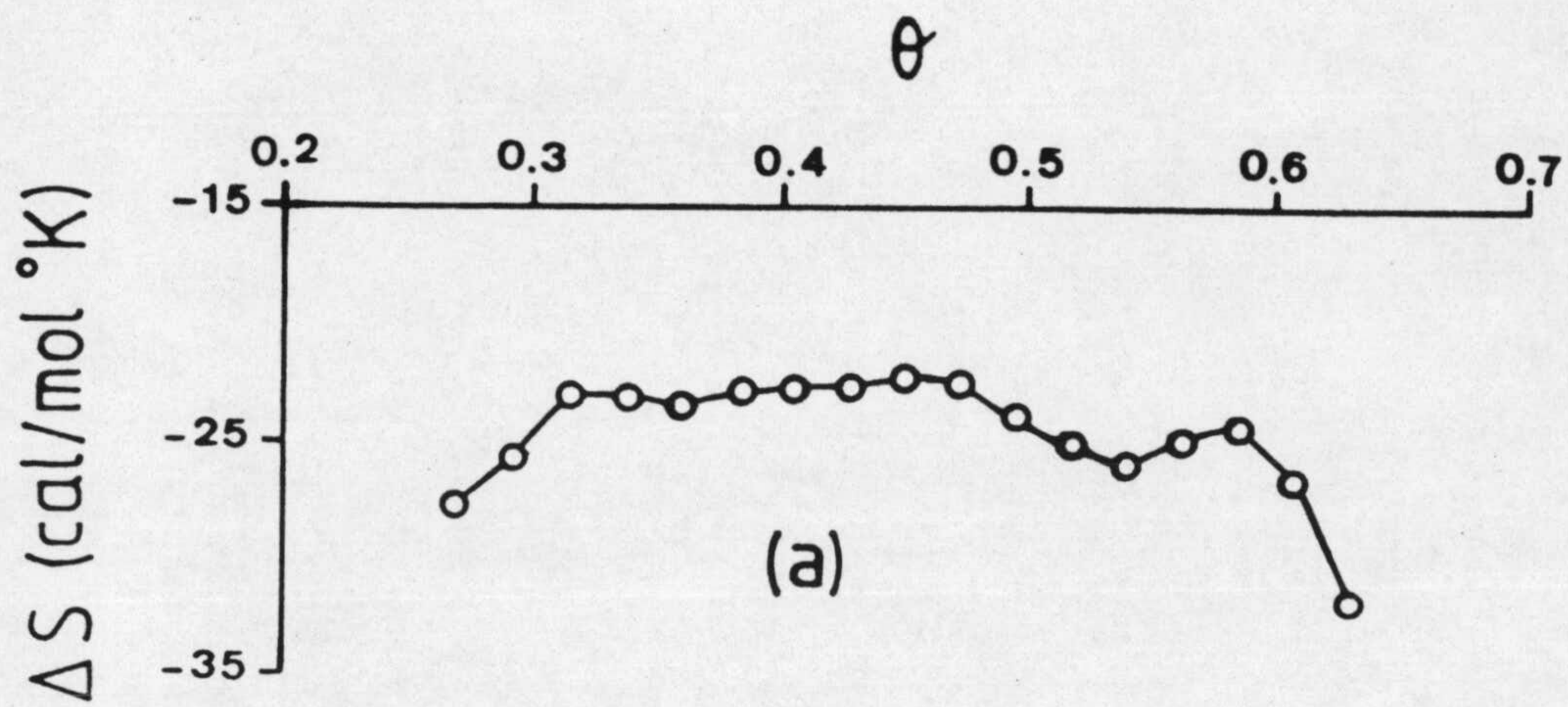


FIGURA 4.61.- Entropías integrales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) p-bromoanilina y (b) p-aminoacetofenona.

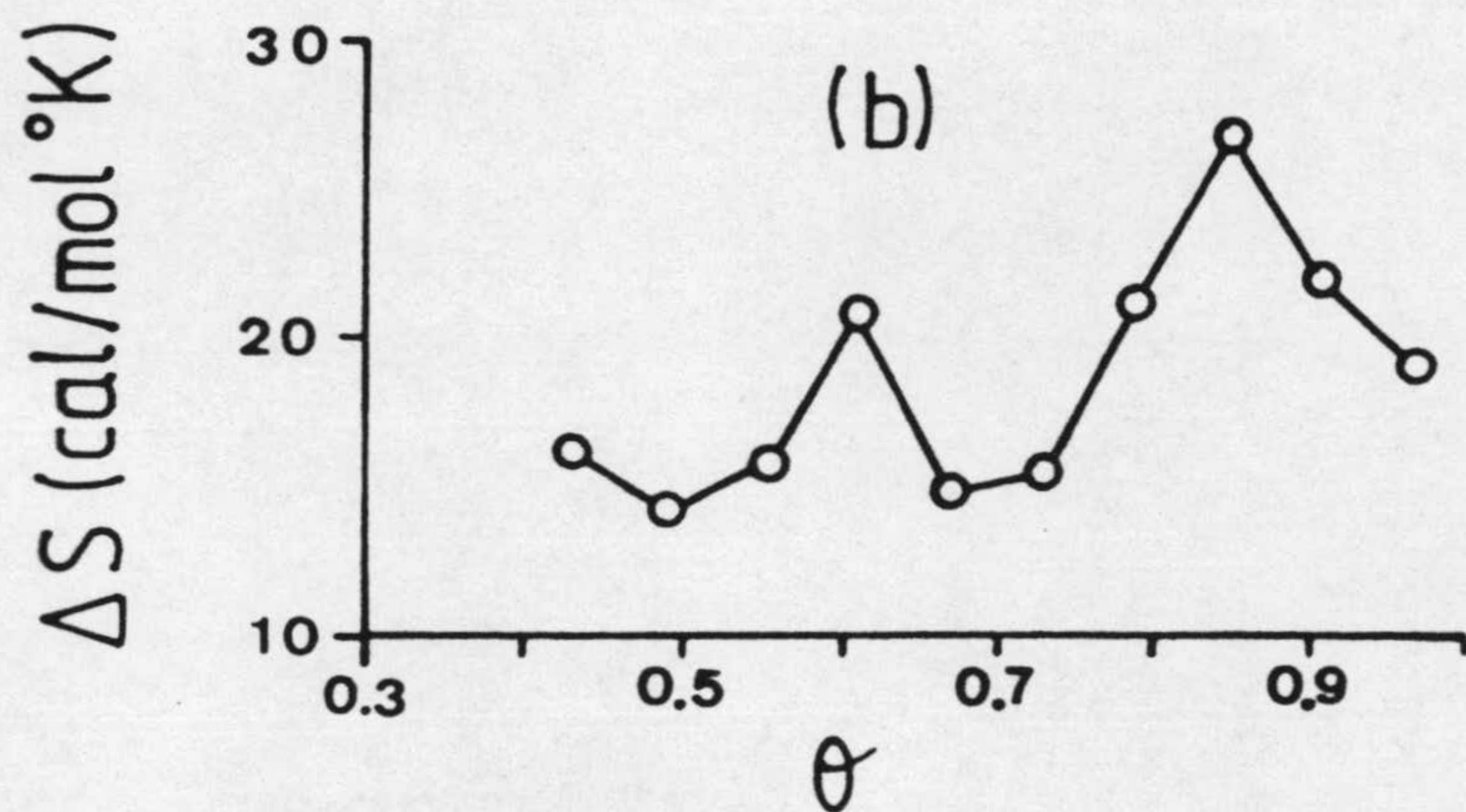
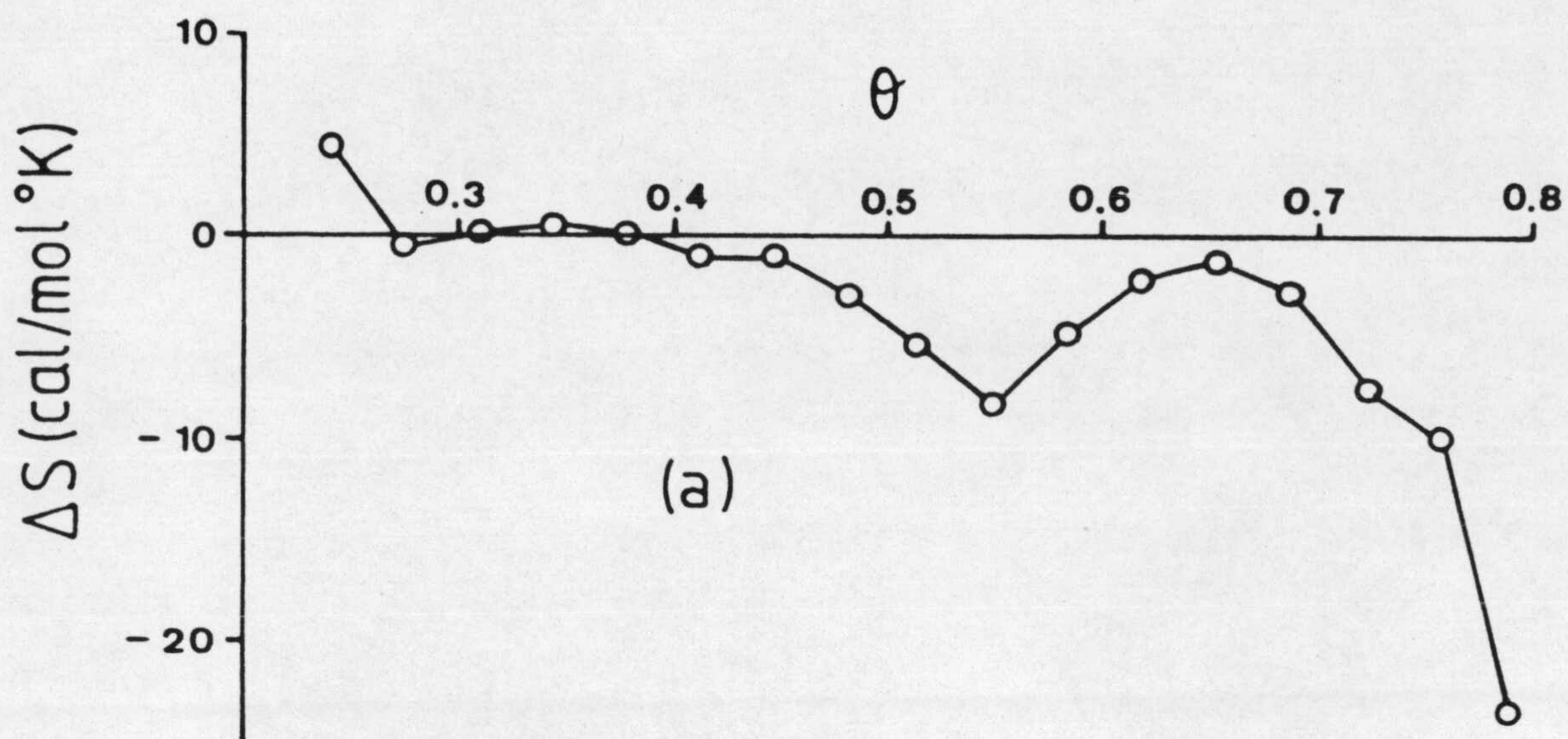


FIGURA 4.62.- Entropías integrales de los procesos de retención por la sepiolita de: (a) o-fenilendiamina y (b) m-fenilendiamina.

encuentran ligeramente desplazadas hacia valores más altos de ΔS .

4.3.9.- COLORACION DE LAS MUESTRAS DE SEPIOLITA

Tal como indicamos en el apartado 3.3.2, las muestras de sepiolita que habían estado en contacto con disoluciones ciclohexánicas de p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina y p-fenilendiamina, tomaban una coloración mas o menos intensa, que iba desde el amarillo limón para las que habían retenido p-aminoacetofenona, hasta azul-violáceo o negro grisáceo, las que habían estado en contacto respectivamente con p-fenilendiamina o m-fenilendiamina.

Consultada la bibliografía no hemos encontrado una explicación unánime para justificar dicho fenómeno, ya que, la coloración que toman diferentes arcillas al retener algunas aminas aromáticas, la achacan unos autores a la formación de complejos con el agua estructural (67), mientras que otros la justifican por un proceso redox que implica la oxidación de las aminas a sus formas quinónicas (68)(69).

V.- CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

Como consecuencia del estudio realizado acerca de la retención de anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica, por una sepiolita activada durante 10 horas a 200°C, y del examen de los antecedentes bibliográficos encontrados, hemos llegado, entre otras, a las siguientes conclusiones:

- 1ª.- Atendiendo al orden de magnitud de su solubilidad en ciclohexano se han agrupado las aminas estudiadas en un grupo, formado por la anilina, p-toluidina y p-bromoanilina, cuyas solubilidades son del orden de $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ y en otro formado por p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina para las que se han encontrado valores de $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.
- 2ª.- El tiempo de equilibrio del proceso adsorción-desorción de las aminas estudiadas en disolución ciclohexánica, sobre las muestras de sepiolita calentadas 10 horas a 200°C, no depende de la cantidad de adsorbente y oscila entre 50-65 horas para el grupo de aminas mas solubles (anilina, p-bromoanilina y p-toluidina) y entre las 150-290 horas para el grupo de aminas menos solubles (p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina).

El tiempo de equilibrio del proceso adsorción-desorción de la p-fenilendiamina, en las condiciones de nuestras experiencias, es tan elevado que impide de hecho la realización de las experiencias de retención de la citada amina en un plazo razonable de tiempo.

3^a.- Las isotermas experimentales de retención correspondientes a las aminas que hemos clasificado como mas solubles (anilina, p-toluidina y p-bromoanilina) son análogas a las del tipo L-2 de la clasificación de Giles.

Las isotermas experimentales que corresponden a las aminas menos solubles (p-aminoacetofenona, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina) son semejantes a las del tipo H-2 de la clasificación de Giles, si bien las de m-fenilendiamina podrían considerarse análogas a las del tipo H-3 de la citada clasificación.

4^a.- Parece existir una íntima relación entre los procesos de solubilización de las aminas aromáticas estudiadas en ciclohexano y su retención en la sepiolita, de manera que podría decirse que la causa responsable de ambos fenómenos es la misma. Con la excepción de la anilina, el grupo de aminas menos solubles en ciclohexano, las más polares, se retienen mas fuertemente y son, por el contrario, las menos polares, las más solubles y las que presentan una menor afinidad por la superficie de la sepiolita.

5^a.- El proceso de retención de anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, p-aminoacetofenona y o-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica por parte de la sepiolita empleada por nosotros, en el rango de temperaturas estudiado, parece transcurrir en una sola etapa, correspondiente a la formación de una monocapa de moléculas de adsorbato directamente unidas a la superficie del adsorbente.

La retención de m-fenilendiamina, por el contrario, parece transcurrir en dos fases diferenciadas, que se corresponden con la formación de una monocapa de moléculas

retenidas directamente sobre la superficie de la sepiolita y una segunda depositada sobre las constituyentes de la primera monocapa.

6ª.- La aplicación de los modelos teóricos de Langmuir, B.E.T. y López-González a los datos experimentales obtenidos por nosotros, nos ha permitido calcular los valores de la capacidad de retención, X_m , correspondientes a la monocapa. Dichos valores son del orden de $10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$.

En el caso de la m-fenilendiamina se han evaluado, asimismo, los de X'_m , capacidad de retención correspondiente a la segunda fase, y que son superiores al doble de los calculados para X_m de esta amina.

7ª.- La influencia de la temperatura pone de manifiesto dos tipos de comportamiento. Así, para un mismo valor de C/C_0 , la cantidad de adsorbato retenido por gramo de adsorbente, X , disminuye a medida que aumenta la temperatura de trabajo, para la retención de todas las aminas, excepto para el caso de la p-aminoacetofenona en el que X aumenta claramente conforme es mayor la temperatura de trabajo.

8ª.- La superficie de la sepiolita accesible a las moléculas de las distintas aminas empleadas, en las condiciones de nuestras experiencias y en el rango de temperaturas estudiado, oscilan entre los $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para la anilina a 40°C y $189 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para la o-fenilendiamina a 10°C .

Igualmente, el tanto por ciento de la superficie de la sepiolita accesible a las moléculas de $\text{N}_2(\text{g})$ a $77,4\text{K}$, determinada por el método de B.E.T., que lo es a las

moléculas de las distintas aminas utilizadas, varía entre el 2% para la anilina a 30 y 40°C y el 53% para la o-fenilendiamina a 10°C.

- 9ª.- Los valores de las constantes aparentes de equilibrio, K_a , de los procesos de retención varían entre 1,0 l.g⁻¹ para la p-bromoanilina a 40°C y 97,0 l.g⁻¹ para el caso de la m-fenilendiamina a 10°C, observándose que, salvo en el caso de la retención de la p-aminoacetofenona en que aumentan conforme se hace mayor la temperatura de trabajo, los valores de K_a disminuyen, en todos los demás casos, conforme aumenta la temperatura.

Asimismo, los valores de K'_a correspondientes a la segunda fase de retención de la m-fenilendiamina, son del orden de 5,4 l.g⁻¹, no estando clara su secuencia de variación con la temperatura.

- 10ª.- De acuerdo con los valores calculados para las distintas magnitudes termodinámicas, podemos decir que, en las condiciones de nuestras experiencias, los procesos de retención de la anilina, p-toluidina, p-bromoanilina, o-fenilendiamina y m-fenilendiamina, en disolución ciclohexánica, sobre la sepiolita objeto de nuestro estudio, transcurren en régimen exotérmico y exoentrópico.

El proceso de retención de p-aminoacetofenona y la segunda fase de la retención de m-fenilendiamina, parecen transcurrir en régimen endotérmico y endoentrópico.

En todos los casos, los procesos de retención tienen lugar de forma espontánea.

VI.- BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- ROBERTSON, R.H.S.; Chem. Ind. (London), 1492 (1957).
- 2.- B.P.; 104, 433.
- 3.- Neth. P.; Appl. 6, 609, 522.
- 4.- Fr. P.; 1, 424, 344.
- 5.- B.P.; 1, 051, 625.
- 6.- VILLAFRANCA SANCHEZ, M.; Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (1982).
- 7.- PLAZA CAPEL, R.J.; Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (1985).
- 8.- PREISINGER, A.; Clays and Clay Minerals, 10, 365 (1963).
- 9.- BARRER, R.M. y MACKENZIE, N.; J. Phys. Chem., 58, 560 (1954).
- 10.- DANDY, D.J.; J. Phys. Chem., 72, 34 (1968).
- 11.- DEL REY BUENO, F.; VILLAFRANCA SANCHEZ, M.; GONZALEZ PRADAS, E. y LOPEZ GONZALEZ, J.D.; An. Quim. 81 B, nº 1, 18 (1985).
- 12.- Fr. P.; 1, 477, 150.

- 13.- NAGY, B. y BRADLEY, W.F.; Amer. Min. 40, 885 (1955).
- 14.- BRAUNER, K. y PREISINGER, A.; Mineral. Petrog. Mitt. 6, 120 (1956).
- 15.- RAUTUREAU, M. y MIFSUD, A.; Clay Minerals 12, 309 (1977).
- 16.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; RAMIREZ SAENZ, A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; VALENZUELA CALAHORRO, C. y ZURITA-HERRERA, L.; Clay Minerals 16, 103 (1981).
- 17.- JIMENEZ LOPEZ, A.; LOPEZ GONZALEZ, J.D.; RAMIREZ SAENZ, A.; RODRIGUEZ REINOSO, F.; VALENZUELA CALAHORRO, C. y ZURITA HERRERA, L.; Clay Minerals 13, 375 (1978).
- 18.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; JIMENEZ LOPEZ, A.; RAMIREZ SAENZ, A. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; An. Quim. 74, 220 (1978).
- 19.- BONILLA, J.L.; LOPEZ GONZALEZ, J.D.; RAMIREZ SAENZ, A.; RODRIGUEZ REINOSO, F. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; Clay Minerals 16, 173 (1981).
- 20.- RODRIGUEZ REINOSO, F.; RAMIREZ SAENZ, A.; LOPEZ GONZALEZ, J.D.; VALENZUELA CALAHORRO, C. y ZURITA HERRERA, L.; Clay Minerals 16, 375 (1981).
- 21.- ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; The Interscience Encyclopedia, Inc., Vol. 1, p. 919, New York (1947).
- 22.- ROJAHN, C.A.; GIRAL, F.; "Productos químicos y farmacéuticos". Vol. II, Ed. Atlanta, México (1946).

- 23.- ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; The Interscience Encyclopedia, Inc.; Vol. 1, p. 926, New York (1947).
- 24.- GEISSBUHLER, H.; "The substituted ureas. Degradation of Herbicides". p. 79, Dekker, New York (1969).
- 25.- MEINCK, F.; STOOFF, H.; KOLHSCHUTTER, H.; "Les eaux residuaires industrielles". p. 728, Masson et Cia., Paris (1970).
- 26.- BOOMER, G.; Mon. Bull. Schweir. Ver. Gas-u Wasserfachm. 25, 237 (1945).
- 27.- KATZ, M.; "Water and Water pollution handbook". Vol. 1, cap. 6, Dekker, New York (1971).
- 28.- BRANDT, H.J.; Wiss. Abhandl., Akademic Verlag, Berlin (1958).
- 29.- CAILLERE, S. y HENIN, S.; "Mineralogie des Argiles", p. 256, Masson et Cie., Paris (1963).
- 30.- FERNANDEZ ALVAREZ, T.; Clay Minerals 13, 325 (1978).
- 31.- PREISINGER, A.; Clays and Clay Minerals 6, 61 (1957).
- 32.- RAUTUREAU, M. y TCHOUBAR, C.; Clay and Clays Min. 24, 43 (1976).
- 33.- LONGCHAMBON, H.; Bull. Soc. Fr. Min. 60, 232 (1937).
- 34.- BRINDLEY, G.W.; Amer. Min. 44, 495 (1959).

- 35.- CALLEIRE, S.; HENIN, S. y MERIAUX, S.; C.R. Acad. Sci. 227, 855 (1948).
- 36.- CAILLERE, S.; Bull. Soc. Fr. Min. 59, 163 (1936).
- 37.- HEYDSTEK, H. y SCHMIDT, E.R.; Trans. Geol. Soc. S. Africa 56, 99 (1954).
- 38.- FERSMANN, A.; Men. Acad. Sci. S. Petersbourg. 32, 430 (1913).
- 39.- LACROIX, A.; "Mineralogie de la France et de les Colonies", Paris (1895).
- 40.- LONGCHAMBON, H. y MOURGUES, F.; Bull. Soc. Fr. Min. 50, 66 (1927).
- 41.- LAPPARENT, J.; C.R. Acad. Sci 203, 553 (1936).
- 42.- MILLOT, G.; Geol. Appl. Prospect. Min. 11, 1 (1949).
- 43.- CAILLERE, S.; Bull. Soc. Fr. Min. 59, 353 (1936).
- 44.- CAILLERE, S. y HENIN, S.; Nature 163, 962 (1949).
- 45.- RAUTUREAU, M.; TCHOUBAR, C. y MERING, J.; C.R. Acad. Sci., Paris, 274, 269 (1972).
- 46.- MARTIN VIVALDI, J.L. y FENOL-HACH-ALI, P.; An. Quim. 64, 77 (1968).

- 47.- SERNA, C. y FERNANDEZ ALVAREZ, T.; An. Quim. 70, 760 (1974).
- 48.- PREISINGER, A.; "Proc. 10th Nat. Conf.", Clays and Clay Min. 10, 365 (1963).
- 49.- FERNANDEZ ALVAREZ, T.; "Proc. Reunión Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla", 202, Madrid (1970).
- 50.- MacCARTER, W.S.W.; Ind. Eng. Chem. 42, 529 (1950).
- 51.- GRANKIST, W.; J. Amer. Chem. Soc. 70, 3265 (1948).
- 52.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; RAMIREZ SAENZ, A.; RODRIGUEZ REINOSO, F.; VALENZUELA CALAHORRO, C. y ZURITA HERRERA, L.; Clay Minerals 16, 103 (1981).
- 53.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; JIMENEZ LOPEZ, A. y RAMIREZ SAENZ, A.; An. Quim. 74, 225 (1978).
- 54.- GORDONNY BEROZA, M.; Anal. Chem. 24, 1968 (1952).
- 55.- RINGBOM, A.Z.; Anal. Chem. 115, 332 (1939).
- 56.- PERRY, R.H. y CHILTON, C.H.; "Manual del Ingeniero Químico", 3-65, MacGraw-Hill de México, S.A., 2ª Ed., México (1982).
- 57.- HANDBOOK of Chemistry and Physics; 54 Ed., C-107, C.R.C. Press, Cleveland (1973-1974).

- 58.- LACROIX, ; "Analyse Chimique". Interpretation des results per le calcule statistique. Masson et Cia. Editeurs, Paris (1962).
- 59.- PERRY, R.H. y CHILTON, C.H.; "Manual del Ingeniero Químico", 3-80, MacGraw-Hill de México S.A., 2ª Ed., México (1982).
- 60.- HADBOOK of Chemistry and Physics; 54 Ed., C-513, C.R.C. Press, Cleveland (1973-1974).
- 61.- HANDBOOK of Chemistry and Physics; 54 Ed., C-107, C.R.C. Press, Cleveland (1973-1974).
- 62.- HANDBOOK of Chemistry and Physics; 54 Ed., C-93, C.R.C. Press, Cleveland (1973-1974).
- 63.- HANDBOOK of Chemistry and Physics; 54 Ed., C-149, C.R.C. Press, Cleveland (1973-1974).
- 64.- KLAGES, F.; "Tratado de Química Orgánica". Vol. 1, p. 637, Ed. Reverté, S.A.; Barcelona (1968).
- 65.- HANDBOOK of Chemistry and Physics; 54 Ed., C-150, C.R.C. Press, Cleveland (1973-1974).
- 66.- CAILLERE, S. y HENIN, S.; "Mineralogie des Argiles", p. 59, Masson et Cia editeurs, París (1963).
- 67.- TAKAHASHI, H.; Bull. Chem. Soc. Japan 28, 5 (1955).

- 68.- DODD, C.G. y RAY, S.; Clays and Clay Minerals, Proc. Natl. Conf. Clays Clay Minerals, 8th, Norman, 237 (1959).
- 69.- HAUSER, E.A. y LEGGETT, M.B.; J. Amer. Chem. Soc. 62, 1811 (1940).
- 70.- MOENKE, H.; Mineralspektren, Acad. Verlag., 6116, Berlin (1962).
- 71.- SERNA, C.I. y VANSCOYOC, G.E.; Proc. of the Inter. Clay Conf., "Developments in Sedimentology", M.H. Hortland and V.C. Farmer (Ed.) (1978).
- 72.- BROWN, G.; "The X-ray Identification and crystal structure of clay minerals", Cap. VIII, Mineralogical Soc., London (1971).
- 73.- POUCHERT, C.J. (Aldrich-Europe Division); "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2^a Ed., 532A, 538A, 539E, 550F, 551H, 552D, 647C, Janssen Pharmaceutica N.V. Belgium (1970).
- 74.- KIPLING, J.J.; "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes", p. 102, Academic Press, London (1965).
- 75.- RAPPOPORT, Z.; "Handbook of tables for organic compound identification", 3^a Ed., p. 436-39, C.R.C. Press, Florida (1980).
- 76.- GILES, C.H.; McEWANS, T.H.; NAKHWA S.N. y SMITH, D.; J. Am. Chem. Soc. 3973 (1960).

- 77.- GILES, C.H.; D'SILVA, A.P. y EASTON, I.A.; J. Colloid Interface Sic. 47(3), 766 (1974).
- 78.- GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A.; J. Colloid Interface Sci. 47, 755 (1974).
- 79.- BERNALTE GARCIA, A.; Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura (1981).
- 80.- GONZALEZ PRADAS, E.; Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (1980).
- 81.- GONZALEZ PRADAS, E.; VALVERDE GARCIA, A.; VILLAFRANCA SANCHEZ, M. y DEL REY BUENO, F.; An. Edaf. y Agrobiol. 42, 1991 (1983).
- 82.- LANGMUIR, I.; J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
- 83.- ADAMSON, A.W.; "Physical Chemistry of Surfaces", Acad. Press, London (1967).
- 84.- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. y TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- 85.- HANSEN, R.S.; FU, Y. y BARTELL, F.E.; J. Phys. Chem. 53, 769 (1949).
- 86.- SINGER, S.L.; J. Chem. Phys. 16, 872 (1948).
- 87.- BRUNAUER, S.; SKALNY, I. y BODOR, E.E.; J. Colloid Interface Sci. 30, 546 (1967).

- 88.- TIREN, Gu; J. Colloid Interface Sci. 85(2), 601 (1982).
- 89.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 52 B, 387 (1956).
- 90.- GOMEZ JIMENEZ, L.; Tesis Doctoral; Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada (1984).
- 91.- PAULING, L.; "The nature of the chemical bond", 3^a Ed., Cornell University Press, New York (1960).
- 92.- HANDBOOK of Chemistry and Physics; 54 Ed., F-199, C.R.C. Press, Cleveland (1973-1974).
- 93.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; JIMENEZ LOPEZ, A. y RAMIREZ SAENZ, A.; An. Quim. 75, 186 (1979).
- 94.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; JIMENEZ LOPEZ, A. y RAMIREZ SAENZ, A.; An. Quim. 74, 225 (1978).
- 95.- COOLIDGE, A.S.; J. Am. Chem. Soc. 48, 1795 (1926).
- 96.- HILL, T.L.; J. Chem. Phys. 18, 246 (1950).
- 97.- HILL, T.L.; "Advances in Catalysis". Vol. IV, p. 212, Acad. Press, New York (1952).
- 98.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; VALENZUELA CALAHORRO, C. y NAVARRETE GUIJOSA, A.; An. Quim. 69(1), 63 (1973).

99.- HILL, T.L.; J. Chem. Phys. 17, 520 (1949).

100.- HILL, T.L.; Trans. Faraday Soc. 47, 376 (1951).

