

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

Extracción continua en contracorriente en sistema
líquido-líquido.-Aplicación a la extracción de vi-
tamina "A" del aceite de hígado de tiburón.-

Tesis presentada por
Sergio Dante Vitali para
optar al grado de Doctor
en Química.-

L A P L A T A

1 9 5 1

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

Extracción continua en contracorriente en sistema

líquido-líquido. Aplicación a la extracción

de Vitamina "A" del aceite de hígado de tiburón.-

Tesis presentada para optar
al grado de Doctor en Química
por Sergio Dante Vitali.-

LA PLATA

1951

PADRINO DE TESIS

PROFESOR DOCTOR G. ANGLI

Introducción

En virtud de la difusión alcanzada en la industria en los últimos años, por los procesos de extracción continua en contracorriente en sistemas líquido-líquido, procesos que fueron utilizados por vez primera por Edleena (1) y en un intento de contribuir a la resolución por tales métodos de un aspecto particular de su aplicación es que se ha gestado el presente trabajo.-

No es propósito nuestro, en el desarrollo de los fundamentos teóricos de la concentración de la fracción vitamínica de un aceite de hígado de tiburón, cuya parte experimental constituye el motivo principal de éste trabajo de tesis, poner al día las teorías ni los métodos de la extracción en contracorriente en un sistema líquido-líquido, sino simplemente fundamentar, con una ligera revista y con las consideraciones teóricas esenciales, las experiencias que hemos realizado y los cálculos que como consecuencia de la teoría y las experiencias, nos han permitido obtener los resultados sobre los que se basan las conclusiones de éste trabajo.-

Se realizó con tal fin, un estudio del sistema cloroformo-ácido acético-agua, en una columna cuyos caracteres se detallan más adelante.-

Posteriormente, y en el deseo de hacer viable el estudio previo realizado, es que se aplicaron las características de la columna para la obtención de un concentrado de Vitamina "A" por extracción de un aceite de hígado de tiburón con metanol, proceso que eliminaría el uso de presiones, como las existentes en el proceso "Solerox" aplicado al mismo problema (2) que utiliza como solvente selectivo al propano líquido a una temperatura próxima a su temperatura crítica, con todos los inconvenientes que para la industria representa el tener que trabajar a presiones más o menos elevadas.

Cumple agradecer ahora, al Prof. Dr. Gerónimo Angli, quién ha sido el factor preponderante en la realización de ésta tesis, ya sea por el hecho de haberla sugerido, ya por las valiosas y siempre oportunas observaciones que en el desarrollo de la misma hiciera. Agradezco asimismo al Prof. Dr. Teodoro Krenkel su infinita paciencia y su desinteresado afán de guía.

Quedo reconocido a las autoridades de los Laboratorios de la Armada y en especial al Prof. Dr. Arturo A. Solari, que me concediera permiso para realizar parte del trabajo en esa casa.

También expreso mi gratitud a Fudeco, Cia. Com. e Ind., S.A. de Mar del Plata, por la provisión sin cargo del aceite de hígado de tiburón, utilizado en éstas experiencias.

A todos, muchas gracias.

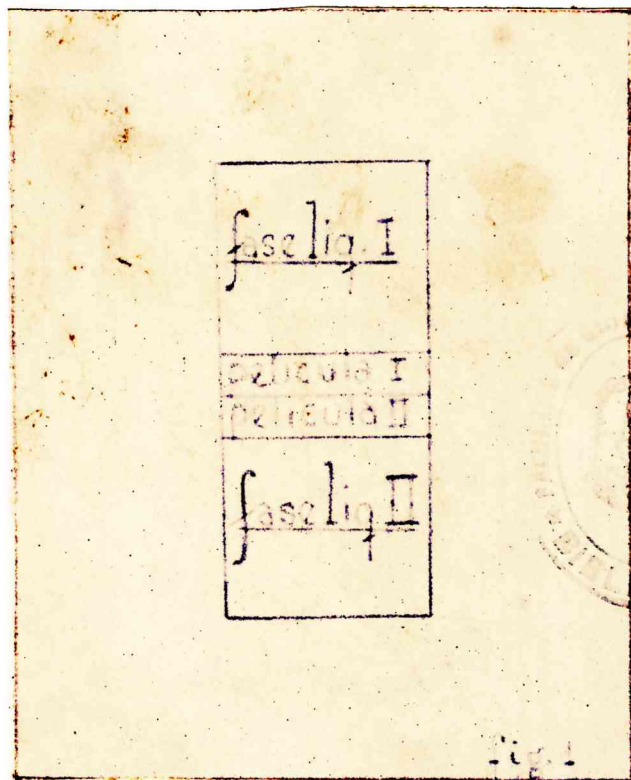
Teoría del proceso de extracción en contracorriente
en un sistema líquido-líquido

Aunque la experiencia sobre el mecanismo y velocidad de extracción es escasa, ambos aspectos han sido estudiados en la extracción por solventes.(3)

Las consideraciones teóricas basadas en la estrecha similitud física con el proceso de la absorción de gas, aunque respaldadas por pocos resultados, justifican la suposición de que el mismo mecanismo de difusión rige la transferencia de soluto entre las dos fases líquidas. .

En la extracción líquido-líquido, dos películas líquidas en serie reemplazan al gas y a la película líquida en absorción.

El proceso involucra transferir el soluto a través de éstas dos películas laminares en serie, así como también el estudio de los mecanismos de convección en las porciones internas de las masas líquidas.



La teoría de las dos películas propuesta por Whitman (4), es la más aceptada en la actualidad y aplicada al sistema liq-liq sería la siguiente.

Si consideramos dos líquidos inmiscibles con un soluto común, puestos en contacto se originaría de inmediato un sistema cuyos elementos están dispuestos de acuerdo con el esquema representado en la fig.1.-

Habrá dos películas líquidas en contacto en las cuales el movimiento de convección será prácticamente nulo en comparación con el mismo movimiento en el seno de ambas masas líquidas.

El movimiento en el seno líquido es muy rápido, considerándose por lo tanto, uniforme la concentración del soluto en todos sus puntos; y en las película, la transferencia de soluto a través de ellas se hará solamente por un proceso de difusión.

El desarrollo matemático para la absorpci n, considera en general al gas inerte y que el solvente líquido sea prácticamente inmiscible. Puede ser aplicado satisfactoriamente a la extracción, si los dos solventes líquidos pueden considerarse inmiscibles, teniendo en consecuencia un único soluto que se transfiere de una fase a otra. (5)

Su aplicación al caso más general de solventes parcialmente miscibles es insegura, pues en tal sistema los tres componentes se difunden entre las dos fases y debe considerarse la concentración de los tres en cada una de ellas.

Por otra parte las velocidades molares de flujo varian mucho con el aparato y por consiguiente las simplificaciones logradas y que usualmente se requieren para facilitar su uso práctico no pueden ser adoptadas.

Nomenclatura para la extracción

A: superficie total de contacto interfacial, cm^2 a.v

B: espesor efectivo de película líquida, cm

D: coeficiente de distribución de equilibrio para la ley ideal

Df: coeficiente de difusión del soluto a través del solvente,

$$\frac{g}{h \cdot \text{cm} \cdot g/\text{cm}^3} \quad \text{cm}^2/h$$

H.T.U._w: altura de una unidad de transferencia en base de la película correspondiente a la fase w, cm

H.T.U._g: idem correspondiente a la fase g, cm

H. .U._{ow}: altura total de una unidad de transferencia en base a la fase w, cm

H. .U._{og}: idem en base a la fase g, cm

- K_w : coeficiente total de extracción basado en datos de la fase w . mol.g/h.cm³ (mol.g/cm³)
idem, para la fase E
- L : total de moles de líquido en la unidad de tiempo; soluto más solvente, mol.g/h
- L : moles de soluto, libre de solvente en la unidad de tiempo, mol.g/h
- N_L : moles de soluto transferidos en la unidad de tiempo, mol.g/h
- N_w : número de unidades de transferencia de la fase líquida w, adimensional
- N_E : idem, fase líquida E, adimensional
- N_{ow} : número total de unidades de transferencia basado en datos de la fase w
- N_{oE} : idem, basado en fase E
- V : volumen efectivo de la columna, cm³
- a : superficie efectiva de contacto interfacial por unidad de volumen, cm²/cm³
- c : concentración de soluto, mol.g/cm³
- c_L : concentración del soluto en el cuerpo principal de la fase líquida
- c_{i1} : concentración de soluto en la interfase entre las dos películas líquidas
- c^* : concentración de soluto, mol.g/cm³, en una fase líquida la cual estaría en equilibrio con la concentración del cuerpo principal en la fase líquida opuesta
- c_{av} : promedio del total de moles por cm³ sobre la película líquida
- d_1 : diámetro de la columna, cm
- k : coeficiente de película líquida, mol.g/h.cm³ (mol.g/cm³)
- m : inclinación de la curva de equilibrio en coordenadas x-y
- m^* : idem, en coordenadas c-c
- u : velocidad del líquido en la torre, cm/seg.
- x : fracción molar de soluto en la fase líquida E
- x^* : fracción molar de soluto en la fase líquida E, la cual

- estaría en equilibrio con la fracción molar y del soluto en la fase w
- x_L fracción molar del soluto en el cuerpo principal de alguna fase líquida
- x_i fracción molar del soluto en la interfase para cualquier fase líquida y también para la fase E en equilibrio con y_i para la fase w
- x valor medio logarítmico de la fracción molar de solvente en el cuerpo líquido principal y en la interfase
- $(1-x)_{om}$: media logarítmica de $(1-x)$ y $(1-x')$ para la fase E
- y fracción molar de soluto en fase w
- y' fracción molar de soluto en fase w la que estaría en equilibrio con la fracción molar x del soluto en el cuerpo principal de la fase E
- y_i : fracción molar del soluto en la fase w y en la interfase
- $(1-y)_{om}$: media log. de $(1-y)$ y $(1-y')$ para la fase w
- S sección de la columna, cm²
- z altura efectiva de la columna
- μ viscosidad del líquido, g/h.cm

Los subíndices E y w, indican respectivamente a la fase E y a la fase w

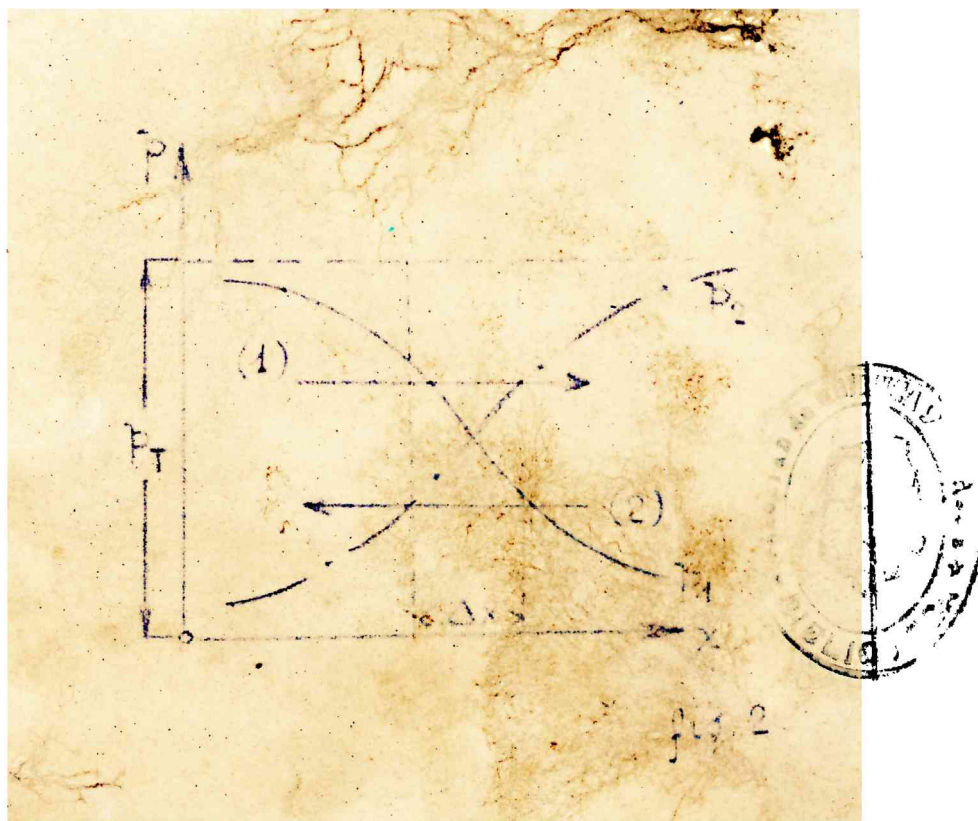
Los subíndices 1 y 2, el principio y fin de la columna

Estudio del proceso de difusión

Habíamos dicho en páginas anteriores, que la transferencia de un soluto a través de dos películas líquidas en contacto se hacía exclusivamente por un proceso de difusión, es por lo tanto necesario estudiar las leyes que rigen a este fenómeno para poder luego aplicarlas al caso particular de éste ensayo.-

Podemos desarrollar la teoría ocupándonos de la difusión de dos cuerpos gaseosos que satisfacen las leyes de los gases ideales para luego aplicar lo dicho en el caso de los líquidos

con las restricciones indicadas en páginas anteriores.-



Consideremos el caso representado en la fig.2; dentro de la zona (1) la mezcla gaseosa está constituida casi exclusivamente por gas (1). En la zona (2) es el gas (2) el que predomina.-La presión total p_T , se mantendrá constante en toda la región que nos ocupa y será siempre la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes;

$$p_T: p_1 + p_2$$

El factor intensidad que tiende a hacer pasar el cuerpo (1) de izquierda a derecha y al cuerpo (2) en sentido contrario, es la caída en la presión parcial de cada uno de ellos.-

Se admite la hipótesis de que la caída elemental de la presión parcial del cuerpo que se difunde es proporcional a las resistencias que encuentra en su marcha, siendo éstas:
1°) la densidad molecular propia y la del cuerpo a través del cual ha de pasar (densidad molecular: número de moles por

$$\text{unidad de volumen} = \frac{\gamma}{M} \quad (6)$$

γ : densidad parcial; peso por unidad de volumen

M : peso molecular del gas

2°) la velocidad relativa con respecto al desplazamiento del otro cuerpo y 3°) el espacio que corresponde a esa presión.

Para el cuerpo (1) que se difunde a través del (2) será:

$$-dp_1 = \alpha_{1.2} \frac{\gamma_1}{M_1} \cdot \frac{\gamma_2}{M_2} (w_1 - w_2) dx \quad (1)$$

en donde:

w : velocidades

x : espesor

$\alpha_{1.2}$: constante de proporcionalidad

La ecuación anterior es la expresión del potencial de difusión (7)

De igual manera se tendrá;

$$-dp_2 = \alpha_{2.1} \frac{\gamma_2}{M_2} \cdot \frac{\gamma_1}{M_1} (w_2 - w_1) dx \quad (2)$$

pero como

$$P = P_1 + P_2 = \text{etc.}, dp_1 = dp_2 = 0 ; dp_1 = dp_2$$

teniendo presente esta relación, se deduce de (1) y (2)

$$\alpha_{1.2} = \alpha_{2.1} = \alpha \quad (3)$$

Luego de dicho valor podrá ser suprimido el subíndice.

Conviene introducir para ulteriores consideraciones la magnitud densidad de corriente N , expresada en moles por unidad de superficie y por unidad de tiempo

$$N \text{ moles/cm}^2 \cdot \text{seg.} = \frac{w \cdot \gamma}{M} \quad (4)$$

En muchos procesos el número de moles que pasa en un sentido, N_1 , tendrá que ser el mismo que pasa en el otro, N_2 .

$$N_1 = -N_2$$

$$\frac{w_1 \gamma_1}{M_1} = \frac{w_2 \gamma_2}{M_2} \quad (5)$$

el signo contrario es para tener en cuenta la dirección de pasaje.

La ecuación (1) puede escribirse

$$-dp_1 = \left[\frac{\gamma_1 \gamma_2 w_1}{M_1 M_2} - \frac{\gamma_1 \gamma_2 w_2}{M_1 M_2} \right] dx \quad (6)$$

que teniendo en cuenta la igualdad (5) se transforma en:

$$-dp_1 = \propto \frac{\gamma_1 w_1}{M_1} \left[\frac{\gamma_2}{M_2} + \frac{\gamma_1}{M_1} \right] \quad (7)$$

DE LA ECUACIÓN

$$p \cdot v = \frac{R}{M} \cdot T \quad \therefore \quad \frac{1}{v} = \frac{p}{RT} = \frac{\gamma}{M}$$

reemplazando en (7)

$$-dp_1 = \propto \frac{\gamma_1 w_1}{1} \left[\frac{p_1}{R T} + \frac{p_2}{R T} \right] dx = \propto \frac{\gamma_1 w_1}{M_1} \cdot \frac{p}{R T} dx \quad (8)$$

Por transposición de términos

$$\frac{M_1 \gamma_1 w_1}{M_1} = - \frac{R T}{\propto p} \cdot \frac{dp_1}{dx} \quad (9)$$

teniendo presente la ecuación de estado

$$p_1 = \frac{R T}{M_1} \gamma_1 \quad \therefore \quad dp_1 = \frac{R T}{M_1} d\gamma_1 \quad y$$

$$\frac{dp_1}{dx} = \frac{R}{M_1} \frac{d\gamma_1}{dx}$$

sustituyendo en la (9)

$$\frac{\gamma_1 w_1}{M_1} = - \frac{R^2 T^2}{\propto \cdot p \cdot M_1} \cdot \frac{d\gamma_1}{dx} \quad (10)$$

El coeficiente $\frac{R^2 T^2}{\propto \cdot p}$ se denomina "coeficiente de difusividad" y se designa con la letra "Df".-

Puede la (10) escribirse entonces, previa eliminación de M_1 de ambos términos

$$\gamma_1 w_1 = -D_f \frac{d\gamma_1}{dx} \quad (11)$$

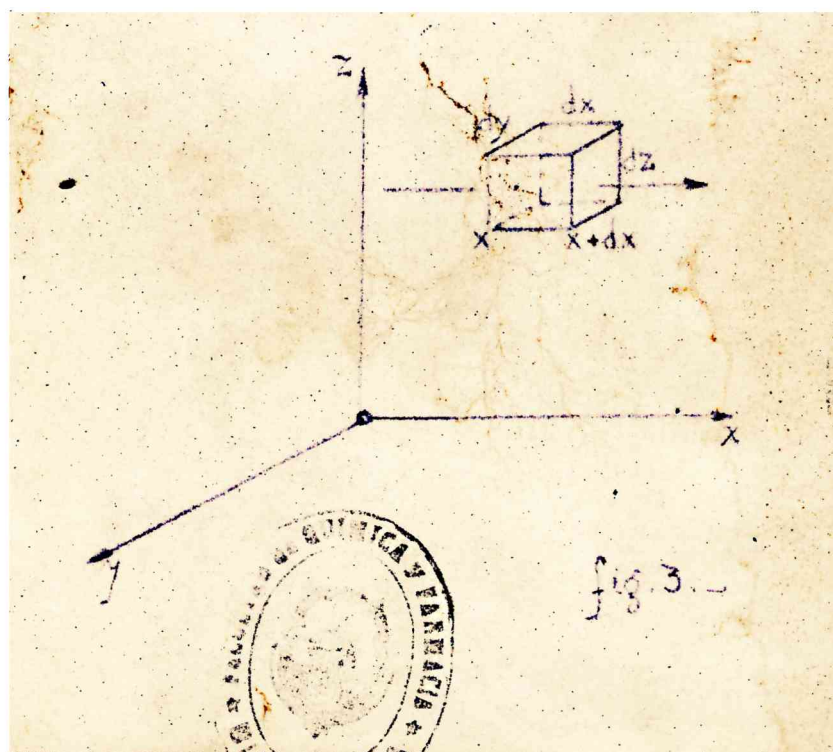
fórmula que nos dice que a temperatura y presión constante la "densidad de la corriente" del cuerpo que se difunde es proporcional al gradiente del peso específico en la dirección de la corriente.

El coeficiente de difusibilidad D_f , se expresa en unidades de superficie por unidad de tiempo.-

Ecuación diferencial de la difusión

Sea el paralelepípedo elemental de la figura 3. Por la cara que corresponde a la abscisa x y normal a ese eje penetra en la unidad de tiempo la cantidad

$$(w.\gamma)_x dy dz \quad (12)$$



y en el tiempo elemental dt :

$$(w.\gamma)_x dy dz dt \quad (13)$$

Por la cara correspondiente a la abscisa $x+dx$;saldrá en el mismo período

$$(w.\gamma)_{x+dx} dx dy dz dt \quad (14)$$

pero:

$$(w \cdot \gamma)_x dx = (w \cdot \gamma)_x + \frac{\delta}{\delta x} (w \cdot \gamma)_x dx \quad (15)$$

Procediendo análogamente en cada cara, sumando sus resultados y teniendo presente que:

$dx \cdot dy \cdot dz = dv$; se obtiene para la cantidad total perdida en el intervalo dt

$$\left[\frac{\delta}{\delta x} (w \cdot \gamma) + \frac{\delta}{\delta y} (w \cdot \gamma) + \frac{\delta}{\delta z} (w \cdot \gamma) \right] dv \cdot dt \quad (16)$$

Como la masa contenida es $\gamma \cdot dv$, su disminución en el tiempo dt puede también expresarse por:

$$- \frac{\delta}{\delta t} (\gamma \cdot dv) dt \quad (17)$$

Igualando ambas expresiones y suprimiendo factores comunes obtenemos:

$$\frac{\delta}{\delta x} (w \cdot \gamma) + \frac{\delta}{\delta y} (w \cdot \gamma) + \frac{\delta}{\delta z} (w \cdot \gamma) = - \frac{\delta \gamma}{\delta t} \quad (18)$$

y reemplazando el valor de la (11) según lo antedicho

$$D \nabla^2 \gamma = - \frac{\delta \gamma}{\delta t} \quad (19)$$

que es la ecuación diferencial de la difusión.

Difusión de los líquidos

La difusión en el seno de un líquido es un caso especial de la difusión.

Para que ella exista es indispensable tener una diferencia de concentración entre los sitios entre los cuales se efectúa y es siempre mucho más lenta (8) que en los gases.

Si llamamos c_1 y c_2 en moles/cm³, las concentraciones de los cuerpos, se hacen en este caso consideraciones semejantes a las establecidas para los gases.

Se supondrá que la caída de concentración entre dos pun-

tos infinitesimales próximos es proporcional a cada una de las concentraciones del cuerpo que se difunde y a la del cuerpo a través del cuál lo hace; a la velocidad relativa entre ambos y a la distancia entre los puntos considerados es decir:

$$-dc_1 = \beta c_1 c_2 (w_1 - w_2) dx \quad (20)$$

Si la difusión es igual en ambos sentidos

$$N_1 = w_1 c_1 = -N_2 = w_2 c_2$$

podemos obtener

$$\begin{aligned} -dc_1 &= \beta (c_1 c_2 w_1 - c_1 c_2 w_2) dx \\ &= \beta c_1 w_1 (c_2 + c_1) dx \end{aligned} \quad (21)$$

del primer y tercer miembro se obtiene

$$c_1 w_1 = N_1 = - \frac{1}{\beta (c_1 + c_2)} \frac{dc_1}{dx}$$

Se denomina coeficiente de difusividad (9) al valor:

$$Df = \frac{1}{\beta (c_1 + c_2)} \quad ; \text{ por lo tanto}$$

$$N_1 = -Df \frac{dc_1}{dx} \quad (22)$$

análoga a la ecuación (11) para gases

Ecuaciones para películas líquidas en la extracción

Consideráremos en lo que sigue a las dos películas líquidas en serie como fué dicho anteriormente, así como también las ecuaciones a usar serán adaptadas de similares usadas en absorción.

Para la transferencia de un soluto a través de una película líquida en la extracción bajo condiciones estacionarias en cualquier punto de un aparato que funciona continuamente (10)

el número de moles de soluto transferidos en la unidad de tiempo está dado por

$$N_A = k_L a (c_L - c_i) = k_L a C_{av} (x_L - x_i) \quad (23)$$

Para la transferencia del soluto en el sentido opuesto $(c_L - c_i)$ se reemplaza por $(c_i - c_L)$ y $(x_L - x_i)$ por $(x_i - x_L)$.

Teóricamente el coeficiente de película líquida está dado por:

$$k = \frac{Df}{B \cdot x_{LM}} \quad (24)$$

En donde B, espesor efectivo de película se supone sea alguna función del número de Reynolds.

Esta ecuación (24), nos suministra una información cualitativa de los factores que afectan la velocidad de extracción en condiciones estacionarias.

Como ejemplo citaremos el valor de un coeficiente de extracción, para película líquida en extracción (11) entre agua y querósene en una columna de paredes húmedas

$$\frac{k \cdot d_i}{Df} = 0.94 \left(\frac{d_i \cdot u \cdot \rho}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu}{D \cdot \rho} \right)^{0.46}$$

en donde ρ es la densidad de la masa principal

Las ecuaciones para películas líquidas pueden escribirse en función del coeficiente de película o bien en función del H.T.U. o altura de una unidad de transferencia como sigue:

$$dN_A = \frac{k_L \cdot dx}{(1-x)(x_i - x)} = \frac{k_B \cdot x_{BL} \cdot C_{av} \cdot dL}{L^2} \quad (25)$$

reduciéndose cuando la solución es diluida a:

$$dN_A = \frac{dx}{x_i - x} = \frac{k_F \cdot x_{BL} \cdot C_{av} \cdot dL}{L^2} \quad (26)$$

También

$$H.T.U. = \frac{L}{N_A} \quad (27)$$

$$\delta \quad H.T.U._E = \frac{L'/S}{K_E \cdot X_{EM} \cdot C_{AV} \cdot a} \quad (28)$$

Coefficientes totales de extracción

Los coeficientes totales de extracción están definidos por:

$$K_W = \frac{dN_A}{(c_W - c_W^i) da} \quad (29)$$

Para valores de la fase w

y por:

$$K_E = \frac{dN_A}{(c_E - c_E^i) da} \quad (30)$$

para valores de la fase E

Para equipos tales como columnas rellenas o de lluvia (spray) donde el área de contacto interfacial no es medible directamente (que es el caso corriente), da se reemplaza por a.dv. Las ecuaciones (29) y (30) son entonces empleadas en base al volumen de la torre y a los coeficientes de capacidad K_{Wa} y K_{Ea}, usándose la ecuación correspondiente a la fase que ofrece mayor resistencia a la extracción.

Los coeficientes totales están relacionados con los coeficientes de película por:

$$K_{Wa} = \frac{1}{\frac{a'}{K_{Wa}} + \frac{1}{K_{Ea}}} \quad (31)$$

$$K_{Ea} = \frac{1}{\frac{1}{K_{Ea}} + \frac{1}{K_{Wa} \cdot m'}} \quad (32)$$

en donde $m' = \frac{\Delta c_W}{\Delta c_E}$ (pendiente de la curva de equilibrio)

Si la ley de distribución se cumple, m': constante; o si c_W puede considerarse lineal con c_E sobre el rango de concentración usado, K_{Wa} y K_{Ea} pueden ser consideradas constantes e independientes de la concentración si k_{Wa} y k_{Ea} son cons-

tantes. De otra forma los coeficientes totales varían con la concentración aún cuando los coeficientes de película sean constantes.-

Lo antedicho restringe el uso de los coeficientes totales. Excepto como una aproximación empírica no deben ser considerados constantes en la integración de las ecuaciones citadas, pero pueden ser incluidos dentro del signo de integración si se calculan sus valores para cada concentración mediante las ecuaciones (31) y (32).-

El concepto de las películas que controlan el proceso se puede aplicar en la extracción.-

Si la distribución del soluto favorece en gran parte a la fase w, m' es muy grande, ($c_{E1} - c_{E2}$) llega a ser prácticamente igual a ($c_1' - c_2'$) y llega igual a $k_2 a$. La película líquida correspondiente a la fase E, es entonces la que presenta mayor resistencia a la extracción y los cambios operativos que afecten solamente a la fase w, no tienen influencia en la velocidad de extracción.-

La inversa es válida cuando la distribución del soluto favorece grandemente a la fase E, es decir que m' es muy pequeña.-

En el tercer caso, ninguna película controla el proceso y allí ambas películas deben ser consideradas en una extracción de ese tipo.-

Unidad de transferencia total (12)

Puede ser obtenida para la extracción líquido-líquido en base a valores de cualquiera de las fases líquidas.

El número de unidades de transferencia total, en función de valores de la fase w, está dado por:

$$N_{ow} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y) \ln dy}{(1-y)(y-y')} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{(1-y) \ln \frac{(1-y')}{(1-y)}} \quad (33)$$

ya que

$$(1-y)_{ol} = \frac{y-y'}{\ln \frac{(1-y')}{(1-y)}}$$

análogamente, en base a la fase E

$$N_{oE} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_{ol} dx}{(1-x)(x'-x)} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{(1-x) \ln \frac{(1-x)}{(1-x')}} \quad (34)$$

ya que

$$(1-x)_{ol} = \frac{x'-x}{\ln \frac{(1-x)}{(1-x')}}.$$

Análogamente a las ecuaciones (27) y (28), el H.T.U. total está dado por:

$$H.T.U._{ow} = \frac{Z}{N_{ow}} \quad (35)$$

$$H.T.U._{ow} = \frac{L'_{w1}}{K_w a_{owav} (1-y)_{ol} S} \quad (36)$$

$$H.T.U._{oE} = \frac{Z}{N_{oE}} \quad (37)$$

$$H.T.U._{oE} = \frac{L'_{E1}}{K_E a_{Eav} (1-x)_{ol} S} \quad (38)$$

Si se trata de soluciones diluidas, $(1-y')/(1-y)$ es aproximadamente igual a la unidad, la (33) se reduce, previo desarrollo en serie de ese valor a:

$$N_{ow} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{(y-y')_1} \quad (39)$$

y en forma similar la (34) se reduce a:

$$N_{oE} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{(x'-x)} \quad (40)$$

La relación rigurosa entre el H.T.U. total y los H. .U. de las películas es para la fase w :

$$H.T.U._{ow} = H.T.U._w \frac{(1-y)_M}{(1-y)_{OM}} + \left[H.T.U._E \frac{m.L'_E}{L'_w} \cdot \frac{(1-x)_M}{(1-x)_{OM}} \right] \quad (41)$$

y en base de la fase E :

$$H.T.U._{OE} = H.T.U._E \frac{(1-x)_M}{(1-x)_{OM}} + \left[H.T.U._w \frac{L'_E}{m.L'_w} \cdot \frac{(1-y)_M}{(1-y)_{OM}} \right] \quad (42)$$

donde $(1-y)_M$ y $(1-x)_M$ son los valores medios logarítmicos de $(1-y_L)$ y $(1-y_i)$ y de $(1-x_L)$ y $(1-x_i)$ respectivamente, por ejemplo los valores medios logarítmicos de las concentraciones del cuerpo principal y de la interfase respectiva.-

Si la película que controla el proceso corresponde a la fase w, la ecuación (41) se reduce a (13)

$$H.T.U._{ow} = H.T.U._w + \left[H.T.U._E \frac{m.L'_E}{L'_w} \cdot \frac{(1-x)_M}{(1-x)_{OM}} \right] \quad (43)$$

en forma similar la ecuación (42) se reduce a ;

$$H.T.U._{OE} = H.T.U._E + \left[H.T.U._w \frac{L'_E}{m.L'_w} \cdot \frac{(1-y)_M}{(1-y)_{OM}} \right] \quad (44)$$

cuando la fase que controla es la E.-

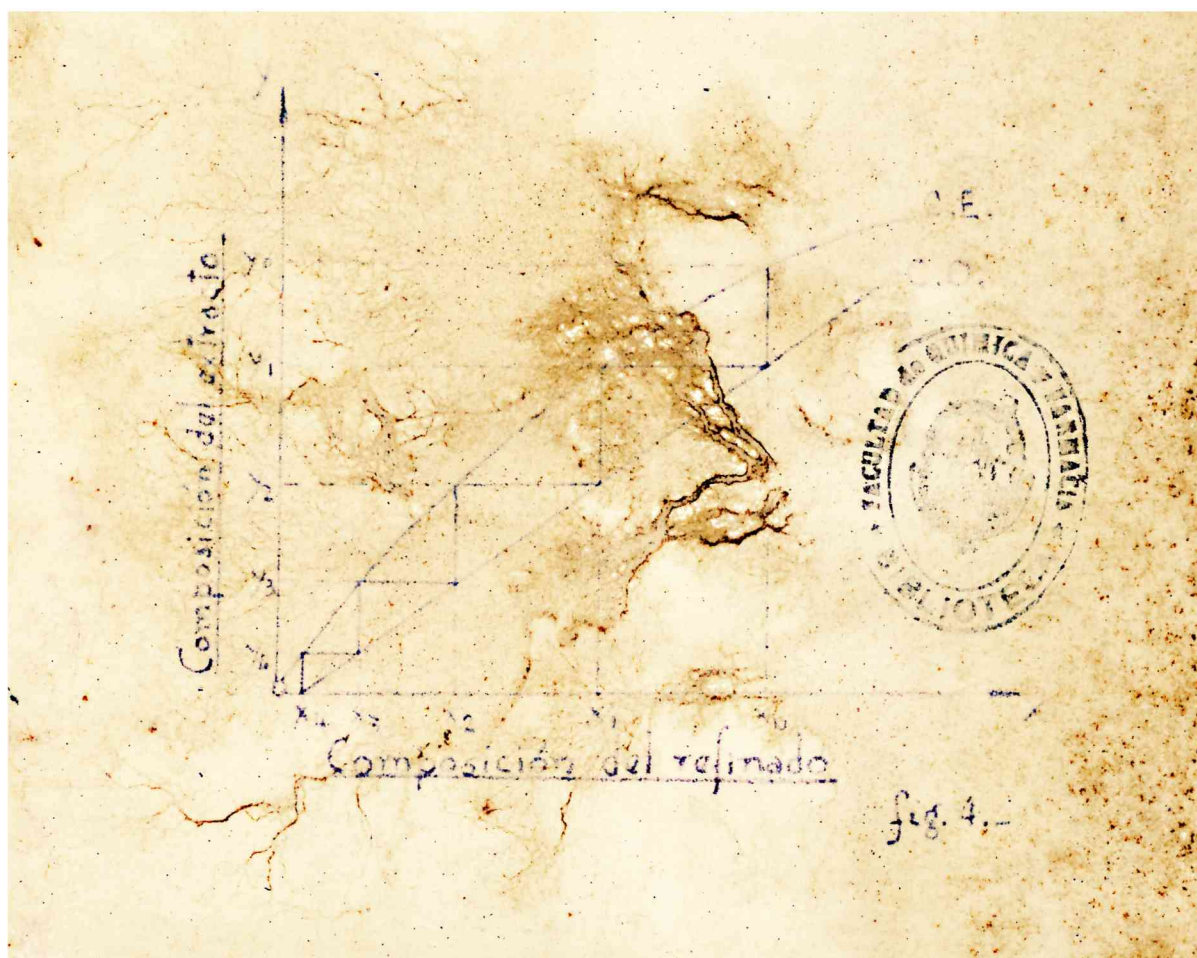
Donde ninguna película controla, estas dos últimas ecuaciones solo conducen a groseras aproximaciones.

Para soluciones suficientemente diluidas, las relaciones siguientes que son aproximaciones de las (41) y (42) son suficientemente satisfactorias

$$H.T.U._{ow} = H.T.U._w + \left(H.T.U._E \frac{m.L'_w}{L'_E} \right) \quad (45)$$

$$H.T.U._{OE} = H.T.U._E + \left(H.T.U._w \frac{L'_E}{m.L'_w} \right) \quad (46)$$

Para un sistema de solventes inmiscibles L'_w/L'_E , es la pendiente de la línea de operación (curva inferior del gráfico) fig.4.- μ es la pendiente de la curva de equilibrio en cualquier punto,siendo por lo tanto el término mL'_w/L'_E la relación de éstas dos pendientes.-



Si las curvas de operación y de equilibrio son rectas, éste término será constante y el H.T.U. total será constante si los H.T.U.'de película también lo son. Esto es más probable que suceda con soluciones diluidas, donde L'_w y L'_E no cambian apreciablemente a través de la columna y donde la ley de distribución ideal vale.-

Donde esto no se cumple, los H.T.U. totales varían a través de la columna y su uso requiere una integración gráfica rigurosa para el cálculo de la altura de la columna.-

En estas condiciones el uso del H.T.U. total, resulta ser más exacto cuando una u otra película ofrece la mayor resistencia y el valor del H.T.U. total es esencialmente igual

a sus valores de película.-

Resumen

El término K_a , o coeficiente de capacidad, o coeficiente total de extracción, nos da una medida de la tasa de soluto transferido de una fase a otra en una unidad de volumen de la sección rellena y con la unidad de fuerza impulsora.-

Corresponde el mismo concepto para el término k pero aplicado a la película líquida.-

La fuerza impulsora en extracción, está dada por la diferencia de concentración de los puntos bajo consideración.-

La H.T.E., o altura equivalente a un plato teórico es aquella longitud de columna que define una etapa de equilibrio en la extracción.- Puede ser calculada gráficamente midiendo paso a paso las etapas en un gráfico entre una línea de operación y una línea de equilibrio de manera análoga a la por la cual los platos teóricos son calculados en el diagrama de McCabe-Thiele (14)(15).-

El término H.T.U., o altura de una unidad de transferencia, es un concepto similar al anterior (16)(17) pero difiere de éste, en que en lugar de considerar la transferencia paso a paso a través de la columna, toma en cuenta la continua variación de la fuerza impulsora a través de la misma.-

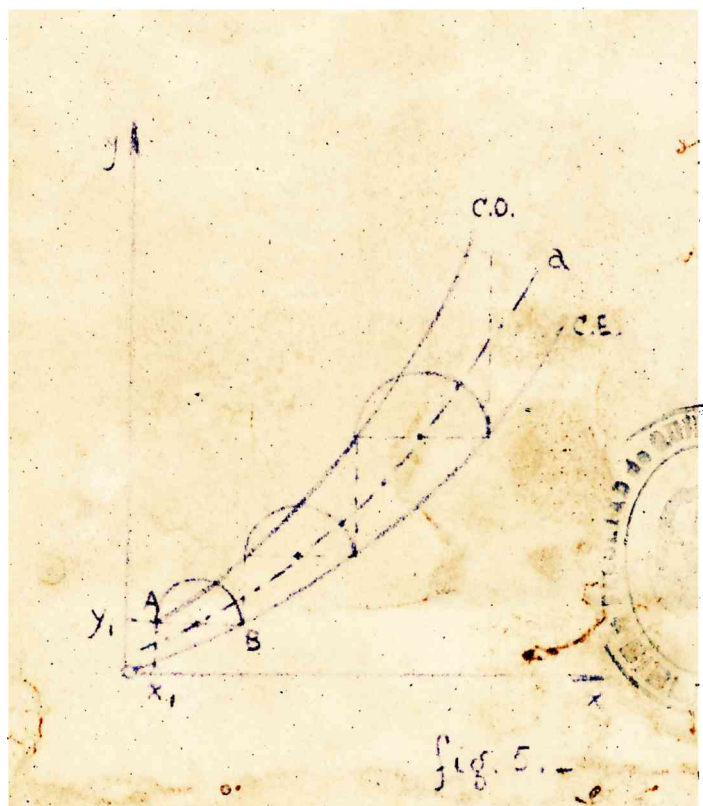
De lo precedente, se deduce, que el logro de condiciones óptimas de trabajo en una columna depende de la obtención de pequeños valores de H.T.U. o de valores grandes de K_a .-

Métodos de determinación de los coeficientes K_a y del H.T.U.

Método basado en el cálculo gráfico

La determinación gráfica del número de unidades transferidas se realiza de la siguiente manera (18) fig.5.-

La línea a se dibuja de manera que sus ordenadas sean las medias aritméticas de las ordenadas de C.O. y C.E. •



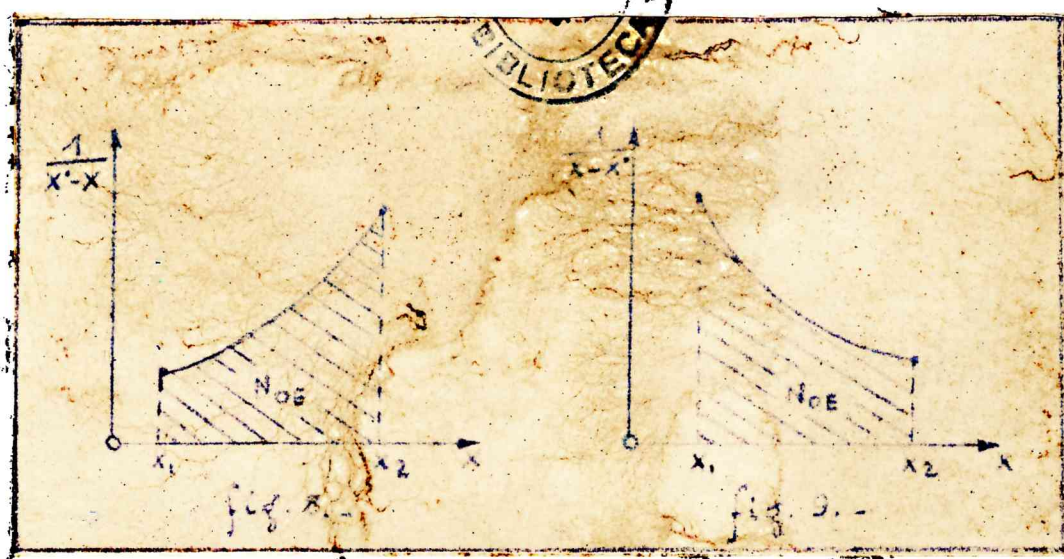
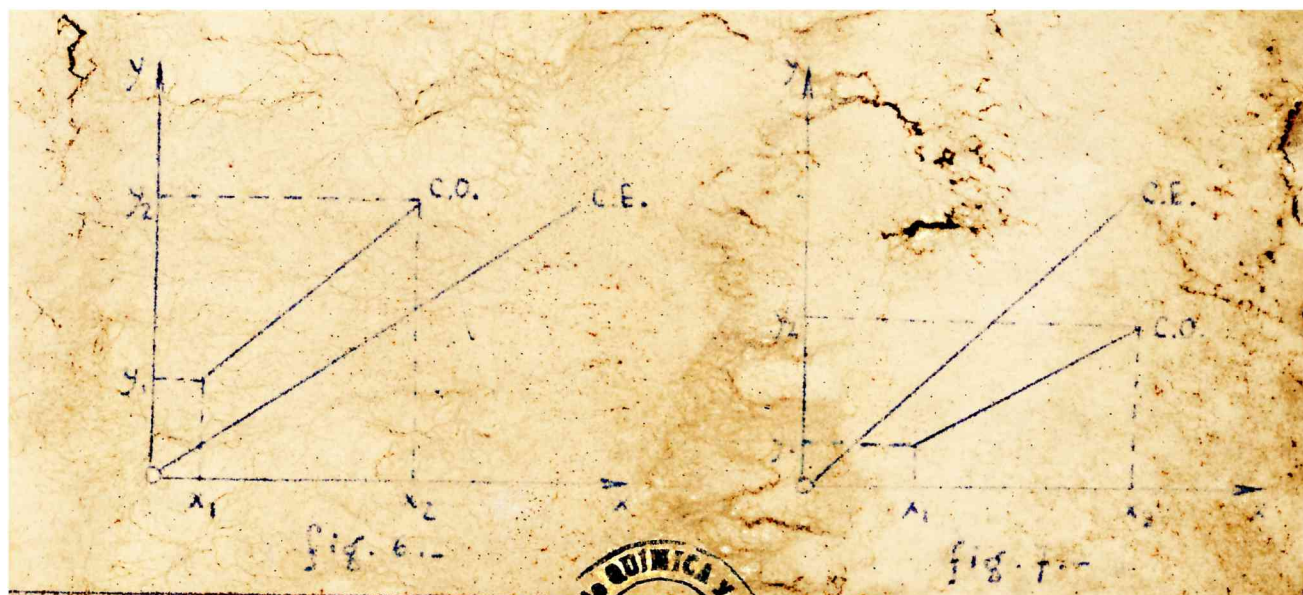
(curvas de operación y de equilibrio respectivamente) o que sus abscisas sean las medias aritméticas de las abscisas de C.O. y C.E. según el predominio de película. Partiendo de A, se traza la abscisa hasta B, se levanta luego la ordenada hasta encontrar a la C.O. y se repite hasta llegar al estado final.-

Con el número de unidades transferidas hallado se encuentra el H.T.U. dividiendo por aquel valor a la altura efectiva de la columna.-

Otro método consiste en:

Representadas en un gráfico la C.O. y la C.E. con los datos obtenidos de la experiencia, la diferencia en x de ambas curvas a través de la trayectoria de la línea de operación, figs. 6-7, dará los valores de las fuerzas impulsoras en los puntos considerados. La inversa de esta fuerza impulsora graficada en función de x representa generalmente una curva del tipo de la indicada en la figura correspondiente a cada uno de los casos posibles, figs. 8-9.-

La medición del área encerrada en la curva por alguno de los procedimientos conocidos (Regla de Simpson triangulación



etc.), es el valor de la integral: $\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x' - x}$ valor que nos da el número de unidades transferidas N_{07}

Con éste valor se obtiene el de ρ_a de la siguiente fórmula:

$$\rho_a = \frac{\text{candel}}{\rho_{\text{L. vol. rolleno}}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x' - x}$$

en donde ρ_m es la densidad media de la solución o sino el de H.T.U.₀₂

$$\text{H.T.U.}_{02} = \frac{Z}{N_{01}}$$

Método basado en la fórmula de Colburn

Colburn (19) ha puesto de manifiesto que las operaciones de absorción, destilación y extracción en general implican la existencia de dos resistencias de película y halla el valor superior de H.T.U. de sus valores simples de película.

Ecuaciones (45-46)

Elgin y Browning (20) demostraron para casos en donde el sistema no se aparta considerablemente de la ley de distribución del equilibrio y donde los volúmenes intercambiados, cantidades extraídas y concentraciones correspondientes no son grandes, la tasa de soluto transferido para la extracción líquido-líquido viene dada por:

$$N_A = K_E a \cdot V \cdot (\Delta x)_{OM}$$

$$(\Delta x)_{OM} = \frac{(x'_1 - x_1) - (x'_2 - x_2)}{2.3 \log \left[\frac{(x'_1 - x_1)}{(x'_2 - x_2)} \right]}$$

Obtienen finalmente aplicando un procedimiento análogo al de Chilton y Colburn (21) la siguiente expresión:

$$H.T.U._{OE} = \frac{Z}{N_{OE}} = \frac{Z}{\int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{(x' - x)}} = \frac{L' \cdot R}{K_E a \cdot S}$$

-----.

Equipo utilizado

Corresponde al del esquema adjunto, fig.14, tratándose de un tubo de vidrio "Pirox" convenientemente trabajado, tal como el mismo enseña.-

Está provisto de dos intercambiadores de calor con el fin de precalentar o preenfriar las alimentaciones a una temperatura dada antes de entrar a la columna. Este dispositivo no se usó en las experiencias realizadas pues éstas se hicieron a la temperatura ambiente.-

Elección del empaquetado

En la extracción en contracorriente continua, el tamaño, la forma y la naturaleza de la superficie del relleno son factores de mucha importancia(22).-

Los empaquetados finos tienen amplias áreas por unidad de volumen, siendo de esperar por lo tanto que sean eficientes en la extracción líq.-líquido en columnas ya que la transferencia de soluto depende del área interfacial de contacto.-

En nuestro caso se usaron anillos de Rasching de vidrio ya que su uso, al igual que la lana de vidrio, las helices de vidrio, etc. en experiencias análogas a la presente produjeron muy buenas performances.-

Por otra parte (23), los anillos de Rasching ofrecen la mejor combinación de bajo peso por unidad de volumen, volumen libre, sección libre y superficie total que cualquier otro tipo de relleno.-

Datos de la torre y del relleno

Diámetro interno(promedio)	49 mm
Longitud total de la torre	1041 mm
" de la torre con relleno	1015 mm
Volumen efectivo de la columna	1914,03 cm ³
" de la columna con empaquetado (experimental, promedio)	1406,00 cm ³
Volumen % del empaquetado	26,59
" % de espacio libre	73,41

Anillos de Roschig

altura (promedio)	9 mm
diámetro interno (promedio)	6 mm
" ext rno (promedio)	8 mm

El relleno fué dispuesto sobre un soporte de vidrio curvado en forma de espiral, colocado éste, sobre la estrangulación de la columna. Los anillos fueron arrojados al azar (24) hasta alcanzar la altura deseada.-

Aunque diversos autores remarcan la importancia (25)(26) del terminal inferior y de la cabeza distribuidora, una construcción simple fué utilizada siendo ésta la descripta en el esquema.-

Los recipientes del alimento líquido fueron colocados a cierta altura sobre la columna y por estar dispuestos como frascos de Mariotte suministraron un caudal constante.-

La medición de estos caudales fué posible por disponer de dos frascos receptores que poseían cada uno un tubo graduado cuya calibración se efectuó previamente con volúmenes conocidos de líquido. Se puede observar el esquema y el gráfico de calibración fig.10.-

Se realizaron varias corridas haciendo penetrar por la parte superior cloroformo con una determinada acidez acética y por la parte inferior agua corriente común.-

La columna funcionó durante todos los pasajes teniendo como fase continua a la acuosa, observándose a través de ésta la dispersión de la fase clorofórmica como finas gotas que describían sinuosos caminos a través de toda la longitud empaquetada.-

Cuando la columna fué considerada en régimen se tomaron muestras de extracto y refinado y se procedió a su análisis.

Fuó dable observar el fenómeno de "flooding" o inundación de la columna durante algunas de las corridas de ensayo.-(27)

De las varias corridas realizadas se toma en este trabajo una para ejemplificar los métodos de cálculo.

Análisis de las muestras

Cloroformo-ácido acético (28)

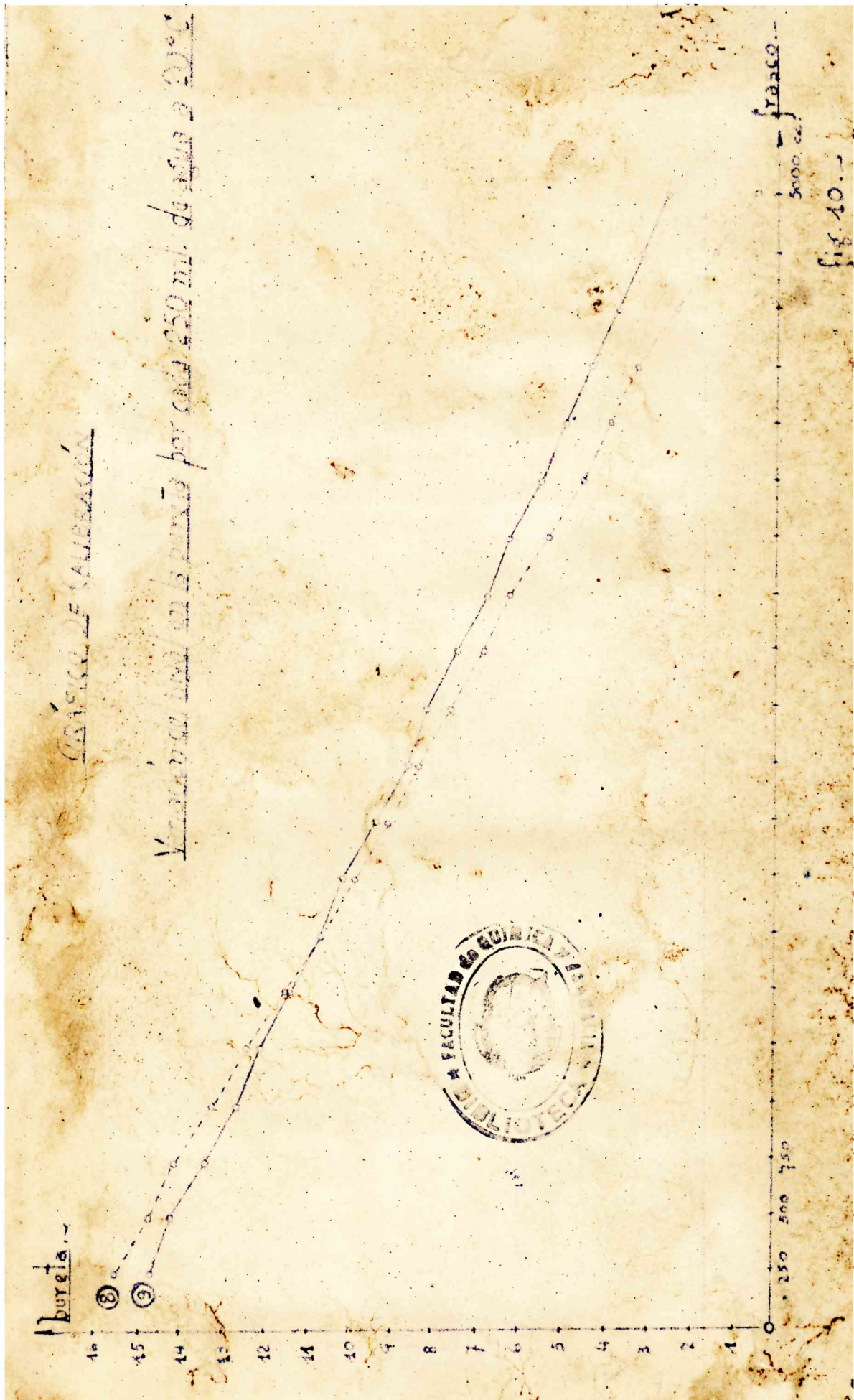
Sobre 25 ml. de la mezcla se agregaron 25 ml. de agua destilada hervida y enfriada y algunas gotas de fenolftaleína titulándose con solución 0,1 N. o 1N de NaOH hasta aparición de color rosado persistente después de una enérgica agitación.-

Agua-ácido acético (29)

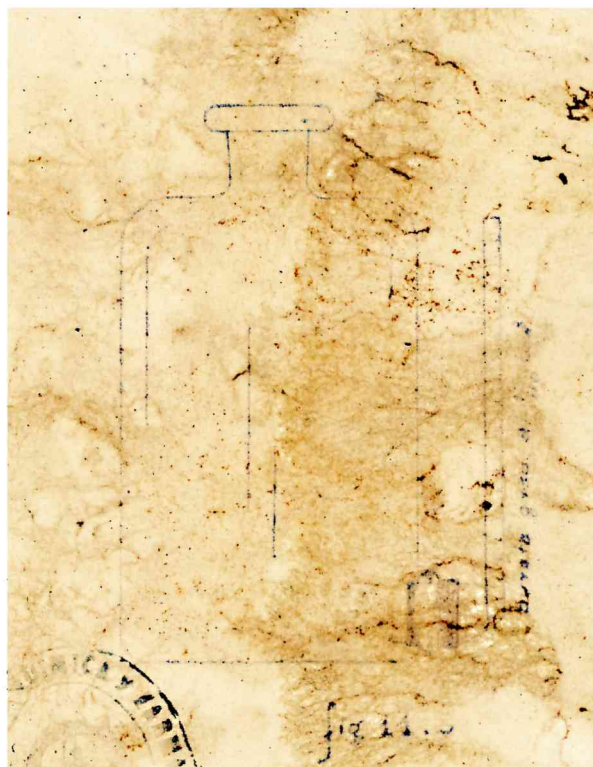
Sobre 25 ml. de muestra se tituló con solución 0,1 N. o 1N. de NaOH usando como indicador a la fenolftaleína.-

GRÁFICO DE CALIBRACION

Variación del nivel en la bureta por cada 250 ml. de agua a 20° C.

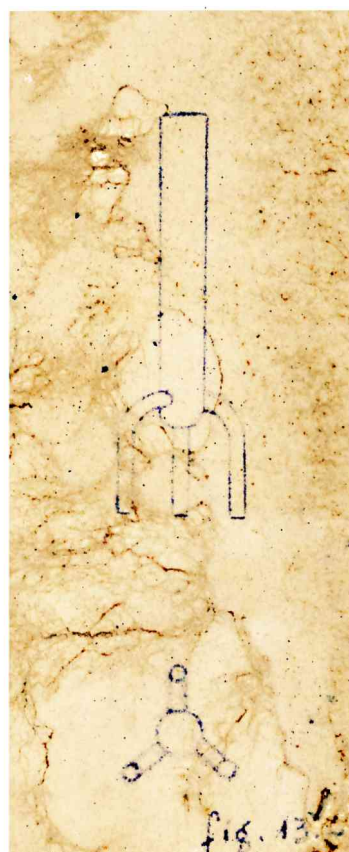
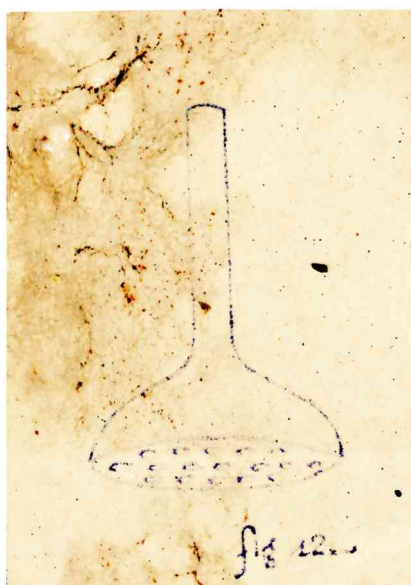


Diseño de los francos colectores (8-9)

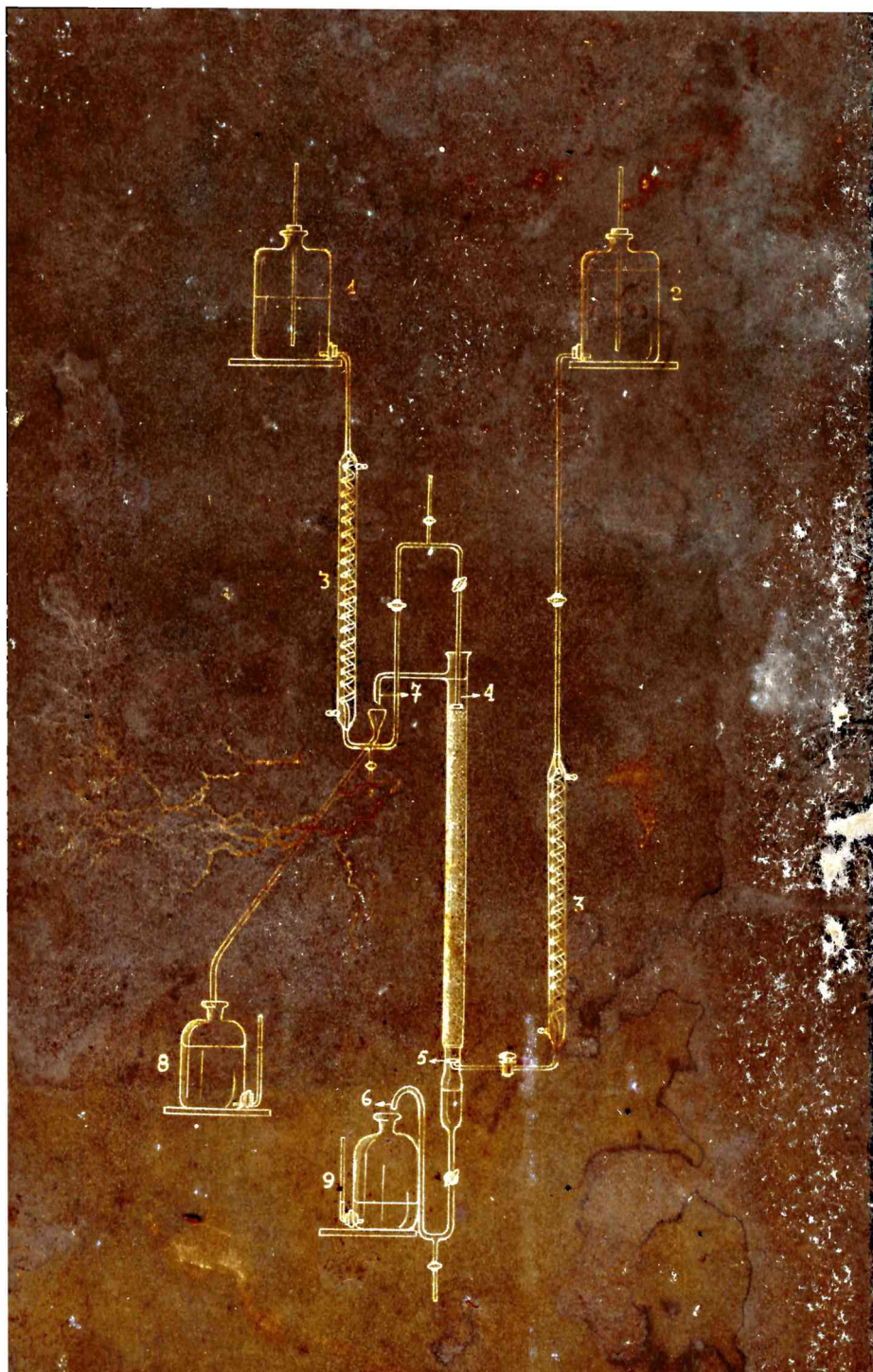


Cabezal distribuidor superior
usado para la dispersión del aceite de
tiburón

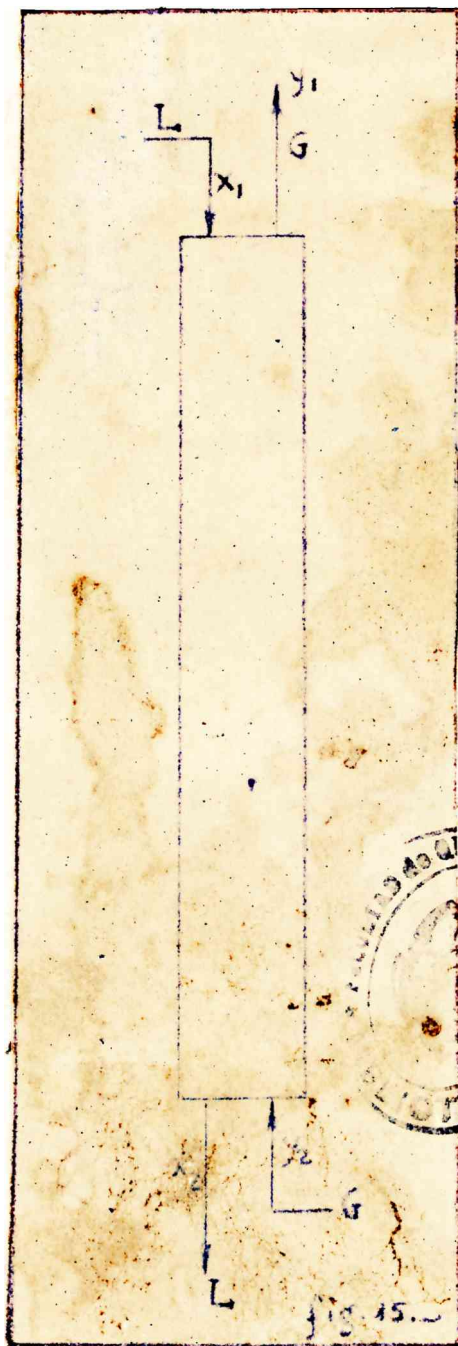
Cabezal distribuidor
(4-5)



DICHO DEL EQUIPO



BALANCE DE MATERIAL EN LA TORRE



- x_1 : concentración de soluto en el alimento a extraer mol/mol; g/cm³ etc.
- x_2 : concentración de soluto en el alimento extraído mol/mol; g/cm³ etc.
- y_1 : concentración de soluto en el solvente selectivo a la salida, mol/mol; g/cm³ etc.
- y_2 : concentración de soluto en el solvente selectivo a la entrada, mol/mol; g/cm³ etc.
- L : caudal de alimento por unidad de tiempo que entra o sale.
- G : caudal de solvente por unidad de tiempo que entra o sale.

Igualando las cantidades de cuerpo a absorber que entran y salen de la torre, tendremos de acuerdo a la nota-

ción indicada;

$$L \cdot x_1 - G \cdot y_2 = L \cdot x_2 - G \cdot y_1$$

$$G(y_2 - y_1) = L(x_2 - x_1)$$

ecuación que representa una recta en un plano donde se tome como coordenadas a x e y ; y cuya pendiente es L/G .-

Composición P/2 % que corresponden a los estados de equilibrio de ambas fases en el diagrama triangular para el sistema agua-ac. acético-cloroformo (30)(31)

I	II	III	IV	V	VI
Puntos	% A. acético en fase acuosa	% Cloroformo	% Agua	% A. acético	% A. acético en fase clorof.
(1)		98,63	0,22	1,15	1,15
(1')	6,63	1,55	91,82	6,63	
(2)		95,78	0,25	3,97	3,97
(2')	17,03	2,15	80,82	17,03	
(3)		86,75	1,04	12,21	12,21
(3')	32,78	3,98	63,30	32,78	
(4)		79,00	2,50	18,50	18,50
(4')	44,25	7,65	48,10	44,25	
(5)		66,25	5,50	28,25	28,25
(5')	50,75	17,60	31,65	50,75	
<u>k</u>	42,30	42,00	15,70	42,30	42,30

Referencias:

Columna I) Indica los puntos extremos de la línea de unión en el diagrama triangular

Columna III) Las respectiva composición de dichos puntos

Columna IV) Idem

Columna V) Idem

Columna II-VI) Datos que intervienen en la construcción del diagrama de equilibrio en coordenadas cartesianas

Los puntos indicados en la columna I y correspondientes a los estados de equilibrio en el diagrama fueron comprobados experimentalmente (32).-

Sistema $H_2O-AcOH-CHCl_3$

Diagrama de equilibrio en

coordenadas triangulares

AcAcético
C

100.0

90

10

20

80

70

30

40

60

50

50

40

60

30

70

20

80

10

90

30

70

40

60

50

50

60

40

70

30

80

20

90

100

Cloroformo

Agua

B 400

fig. 16.~

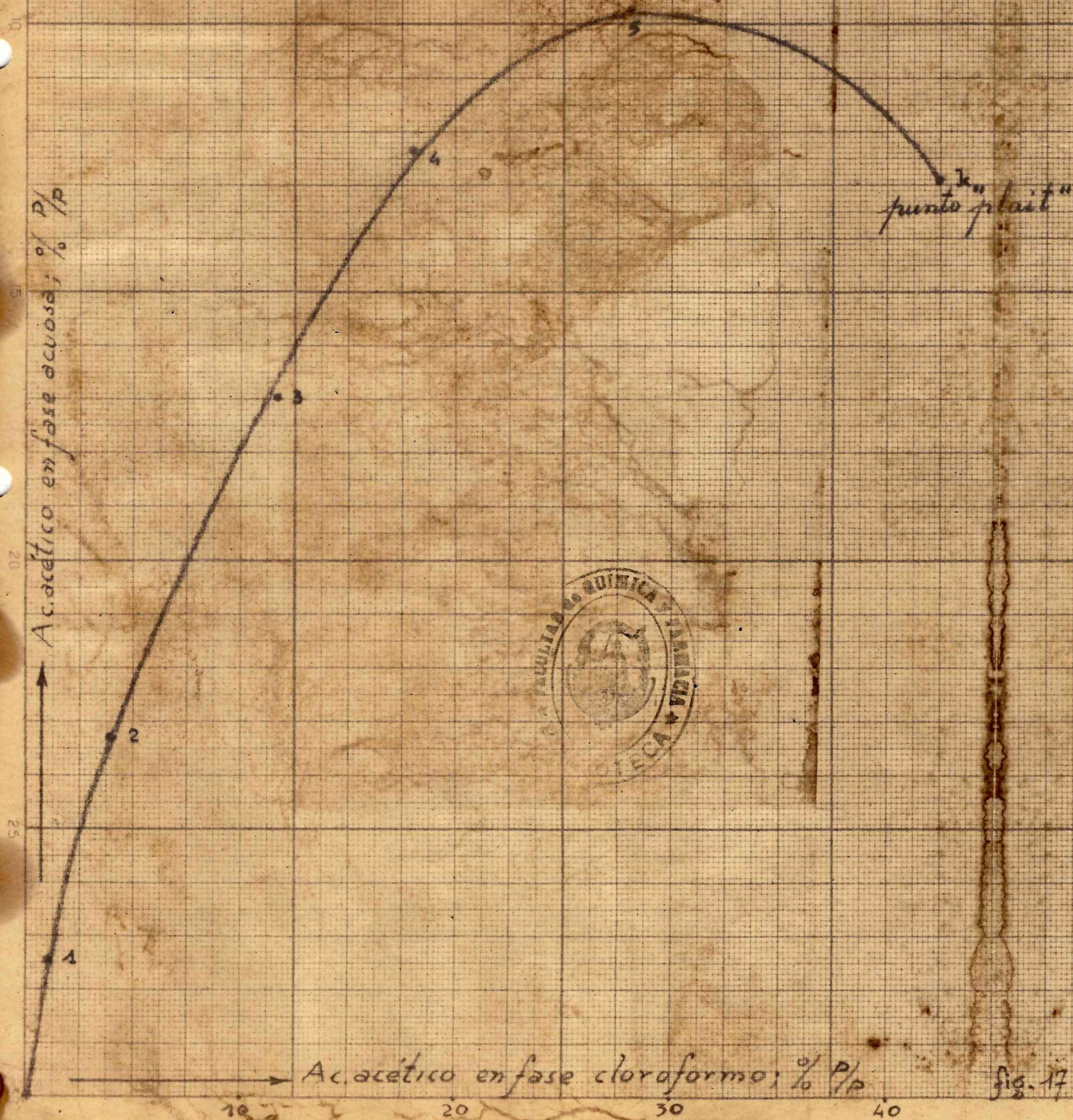
100% = 17.35cm.~

línea conjugada



Sistema agua-ac. acético-cloroforme...

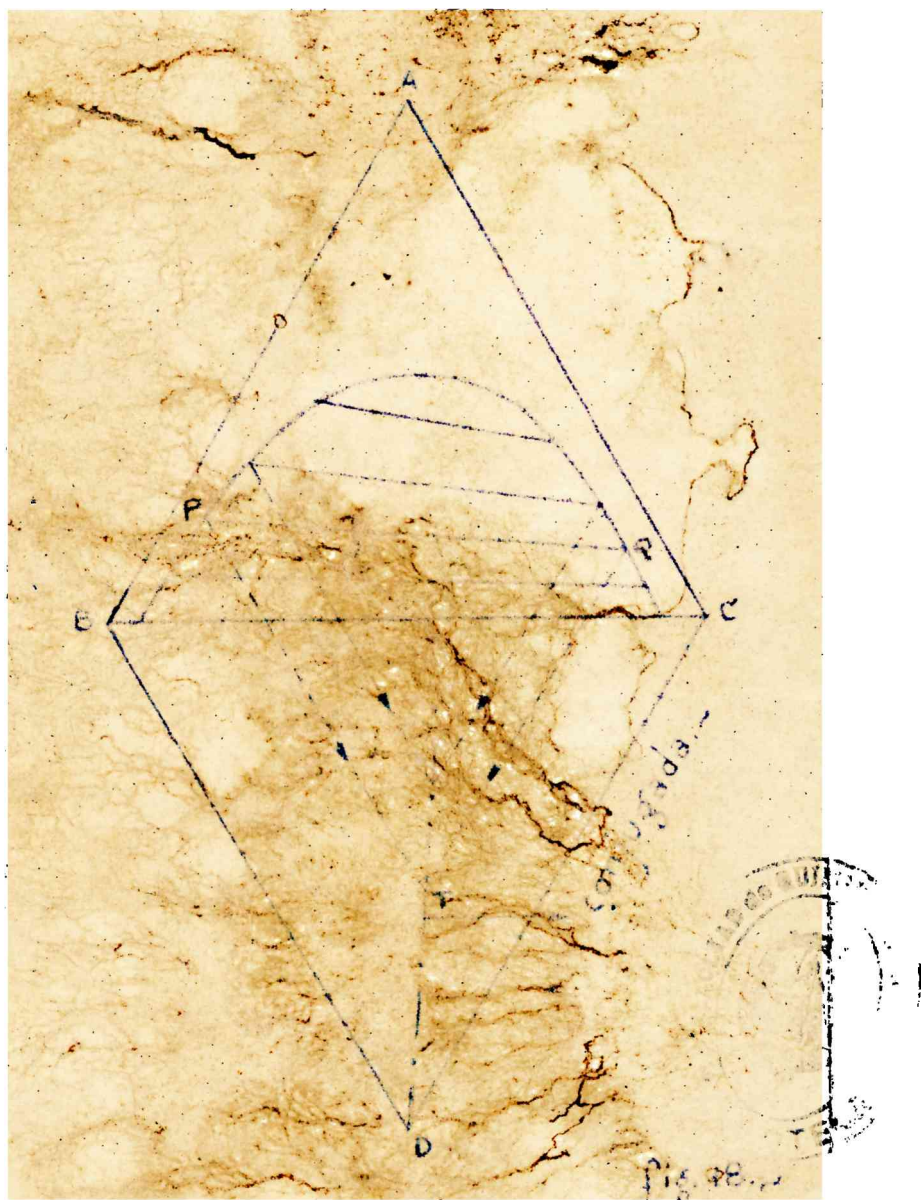
Diagrama de equilibrio...



Interpolación de estados de equilibrio en el
diagrama triangular

Para la obtención de valores situados entre dos puntos cualesquiera de la curva se efectúa una interpolación gráfica en el diagrama triangular, fig.16.-

Ello se logra obteniendo previamente una línea conjugada de la curva de equilibrio como se indica en dicho diagrama (33) o aún por el siguiente método también gráfico (34).- fig.18.-



A partir de la línea conjugada obtenida se logran los puntos que se desean interpolar procediendo a la inversa de su construcción.-

Los valores obtenidos de acuerdo al primer procedimiento fueron los que se indican en la página 32.-

Puntos	% Ac. Acético en fase acuosa	% Cloroformo	% Agua	% Ac. Acético en fase cloro	% Ac. Acético en fase cloro
(d)		99,23	0,22	0,55	0,55
(d)	3,34	1,44	95,22	3,34	
(1)		98,63	0,22	1,15	1,15
(1)	6,63	1,55	91,82	6,63	
(c)		97,91	0,22	1,87	1,87
(c)	9,15	1,75	89,10	9,15	
(b)		96,95	0,23	2,82	2,82
(b)	11,60	1,88	86,52	11,60	
(a)		96,30	0,24	3,46	3,46
(a)	14,35	2,07	83,58	14,35	
(2)		95,78	0,25	3,97	3,97
(2)	17,03	2,15	80,82	17,03	
(3)		86,75	1,04	12,21	12,21
(3)	32,78	3,98	63,30	32,78	

Datos obtenidos en algunas de las experiencias
realizadas

Exp. Nº	I	II	III	IV	V
1	400	71,0	43,15	0,90	7,55
2	765	47,0	53,25	1,50	5,60
3	778	57,0	36,75	0,70	4,60
4	955	285,0	36,80	4,15	9,90
5	908	122,0	36,80	2,70	7,85
6	759	114,7	274,00	5,40	60,00

Columna I) Caudal de agua $\text{cm}^3/\text{min.}$

Columna II) Caudal de cloroformo $\text{cm}^3/\text{min.}$

Columna III) Alimento ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HCCl}_3$) .-Titulación sobre 25 cm^3
 cm^3 de NaOH 0,1 N. gastados

Columna IV) Extraído ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HCCl}_3$) .-Titulación sobre 50 cm^3
 cm^3 de NaOH 0,1 N. gastados

Columna V) Extracto (Agua- CH_3COOH) .-Titulación sobre 25 cm^3
 cm^3 de NaOH 0,1 N. gastados

Datos correspondientes a las distintas experiencias

Corrida N°	1	2	3	4	5	6
N_A g/h.	43,63	35,60	29,80	142,00	62,48	448,88
$(V_L)_{Cl}$ cm/h	226	149	182	910	388	365
x_1 g/cm ³	0,01035	0,01278	0,00882	0,00884	0,00884	0,06580
x_1^i (gráfico) g/cm ³	0,00040	0,00030	0,00025	0,00055	0,00045	0,00350
x_2 g/cm ³	0,000108	0,000180	0,000084	0,000498	0,000324	0,000000
x_2^i (gráfico) g/cm ³	0	0	0	0	0	0
y_1 g/cm ³	0,00181	0,00134	0,00110	0,00238	0,00188	0,01440
K_{Cl}^{SA}	10,47	6,41	4,67	25,79	13,32	29,64
H.T.U. _{Cl} cm	21,61	23,27	38,90	34,00	29,08	12,30
$x_1 - x_1^i$	0,00995	0,01248	0,00857	0,00829	0,00839	0,06230
$x_2 - x_2^i$	0,000108	0,000180	0,000084	0,000498	0,000324	0,000000

cálculo gráfico del H.T.U.

Ejemplo con los datos obtenidos en una experiencia

Tomamos la indicada con el N° 6

Cálculo de x_1 :

Se titula sobre 25 cm³ del alimento
cm³ de NaOH N/1 : 27,40: 274,00 cm³ NaOH N/10
0,0060 x 274,00 : 1,646 g. de ac.acético
densidad del alimento a 20°C. (picnométrica)
1,455 g./cm³
25 cm³ x 1,455 g/cm³ : 36,375 g.
1,646 x 100% / 36,375 : 4,53 % ac.acético P/P

Cálculo de x_2

Se titula sobre 25 cm³ de refinado
cm³ de NaOH N/10 : 2,70
0,0060 x 2,70 : 0,0161 g. de ac.acético
densidad del refinado a 20°C (picnométrica)
1,489 g/cm³
25 cm³ x 1,489 g/cm³ : 37,260 g.
0,0161 x 100% / 37,260 : 0,0433 % ac.acético P/P

Cálculo de y_1 :

Se titula sobre 25 cm³ del extracto
cm³ de NaOH N/10 : 60,00
0,0060 x 60,00 : 0,36 g. de ac.acético
densidad del extracto a 20°C (picnométrica)
1,006 g/cm³
25 cm³ x 1,006 g/cm³ : 25,15 g.
0,36 x 100% / 25,15 : 1,43 % ac.acético P/P

Cálculo de y_2 :

Como el solvente utilizado es agua corriente común
su acidez acética es nula.- Por lo tanto y_2 : 0

Se construye la curva de operación en base a los datos

obtenidos (x_1, y_1) y (x_2, y_2)..

Se obtienen los siguientes valores de equilibrio para los correspondientes de la curva de operación. fig. --

x	x'	$x-x'$	$\frac{1}{x-x'}$
4.53	0.24	4.29	0.233
4.09	0.21	3.79	0.264
3.50	0.18	3.32	0.302
3.00	0.16	2.84	0.352
2.50	0.13	2.37	0.422
2.00	0.10	1.90	0.526
1.50	0.075	1.425	0.7020
1.00	0.050	0.950	1.0525
0.50	0.025	0.475	2.1040
0.0433	0.000	0.0433	23.0840

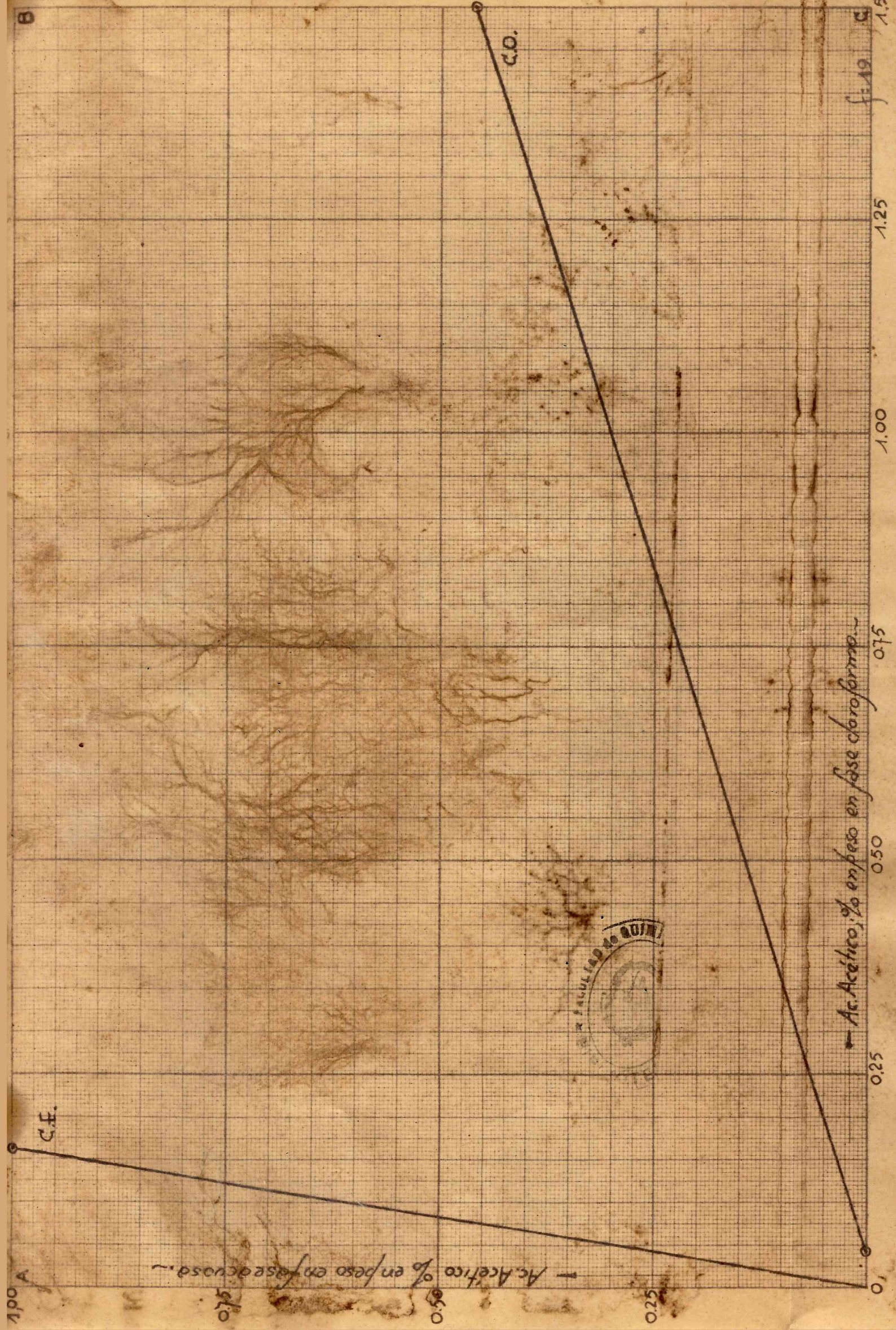
Se construye una curva, fig. 24, tomando como ordenadas los valores de $\frac{1}{x-x'}$ y como abscisas los correspondientes de x ..

El valor del área encerrada por la curva y las ordenadas extremas nos da el número de unidades de transferencia N_{Cl} , valor que es el de $\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x' - x}$

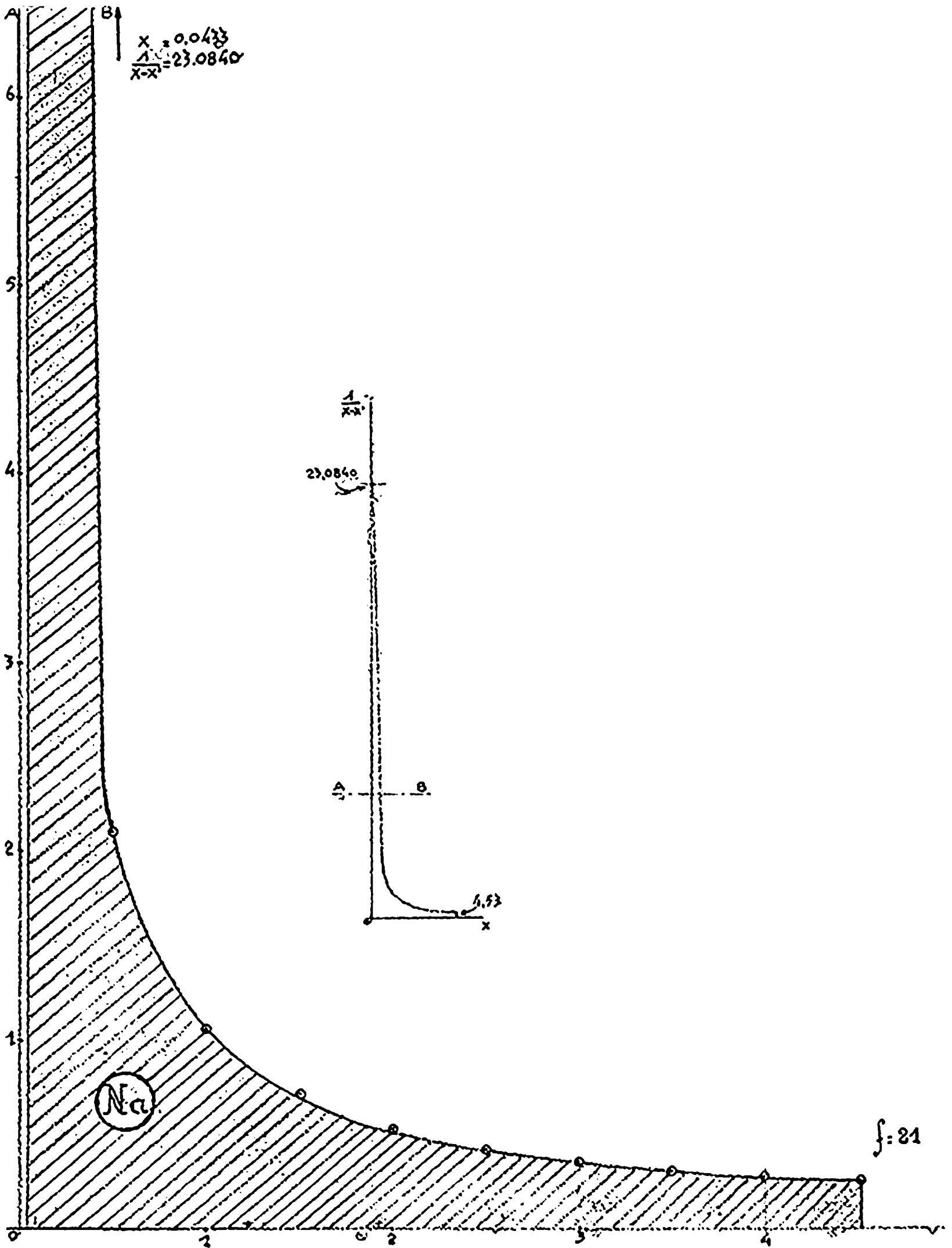
En nuestro caso:

$$N_{Cl} = 8.10 \text{ (adimensional)}$$

$$H.T.U._{Cl} = \frac{101.5}{8.10} = 12.53 \text{ cm.}$$









0.0150

0.0100

0.0050

f. 23

B

C

0.0250

0.0200

0.0150

0.0100

0.0050

0.00045

— radioactivo fase ciberniforme, 8.613



CE

— de radioactivo fase ciberniforme, 8.613

Cálculo analítico del H.T.U.

Ejemplo con los datos de la experiencia N° 6.-

Para la resolución analítica pueden representarse las curvas de operación y de equilibrio en función de los valores de la concentración de ácido acético en ambas fases expresada en g/cm³.-

Para ello y teniendo en cuenta las densidades del agua, ácido acético y cloroformo se puede proceder así

	Densidad a 15°C	Punto d' cm ³	Punto d cm ³
Cloroformo	1,485	0,97	66,80
Acido Acético	1,056	3,17	0,52
Agua*	1,000	95,22	0,22
Volumen total	--	99,36	67,54

Puede considerarse prácticamente con ese valor a la densidad.-

Para la curva de equilibrio

punto d:

$$67,54:0,55::1:x$$

$$x: 0,00814 \text{ g/cm}^3 \text{ ac.acético fase clorof.}$$

Punto d':

$$99,36:3,34::1:x$$

$$x: 0,03400 \text{ g/cm}^3 \text{ ac.acético fase acuosa}$$

y sucesivamente, para los demás puntos.-

Para la curva de operación

Esta se obtiene directamente de los datos analíticos.-

Cálculo de N_A:

(Moles de soluto transferidos en la unidad de tiempo, mol.g/h)

$$114,7 \text{ cm}^3 \times 1,455 \text{ g/cm}^3: 166,8 \text{ g.}$$

$$4,53 \times 166,8 / . 100 : 7,55 \text{ g. a.acético/min.}$$

$$\text{(entrada)} \quad 7,55 \text{ g} \times 60 \text{ min}^{\circ} / . 60 \text{ g/mol.g} : 7,55 \text{ mol.g/h}$$

$$137,0 \text{ cm}^3 \times 1,409 \text{ g./cm}^3 : 159,2 \text{ g.}$$

$$0,0433 \times 159,2 \% \cdot 100 : 0,0688 \text{ g. ac.acético/min.}$$

$$(\text{salida}) \quad 0,0688 \times 60 \% / \cdot 60 : 0,0688 \text{ mol.g./h.}$$

$$\text{Diferencia: } 7,55 - 0,0688 : \underline{7,4812 \text{ mol.g./h.}}$$

V: (volumen efectivo de la columna)

$$1.914,03 \text{ cm}^3$$

Cálculo de x_1 :

$$0,0658 \% / \cdot 60 : 0,001095 \text{ mol.g./cm}^3$$

x_1 : del gráfico (fig.22)

$$0,0035 \text{ g./cm}^3$$

$$0,0035 \text{ g.} \% / \cdot 60 : 0,000584 \text{ mol.g./cm}^3$$

Cálculo de x_2 :

$$0,000645 \% / \cdot 60 : 0,0000108 \text{ mol.g./cm}^3$$

x_2 : del gráfico (fig.23)

$$0 \text{ g./cm}^3 \quad 0 \text{ mol./cm}^3$$

Reemplazando los valores en las fórmulas de la página, 22,

$$\begin{aligned} H_{01}^a &= \frac{7,4812}{1.914,03 \frac{(0,001095 - 0,000584) - (0,0000108)}{2,3 \log. \frac{0,001095 - 0,000584}{0,0000108}}} \\ &= 29,64 \text{ mol.g./h.cm}^3 \text{ mol.g./cm}^3 \end{aligned}$$

Cálculo de la velocidad superficial $(V_L)_{01}$

$$(V_L)_{01} = 114,7 \text{ cm}^3/\text{min} \times 60 \text{ min.}^4 / \cdot 18,857 \text{ cm}^2$$

(sección)

$$= 365 \text{ cm/hora}$$

$$\therefore H.T.U._{001} = \frac{365 \text{ cm/h}}{29,64 \text{ l/h}} = 12,30 \text{ cm}$$

CURVAS DE OPERACION Y DE EQUILIBRIO CORRESPONDIENTES

A LAS EXPERIENCIAS 1-2-3-4-5

g/cm³ acetico fase acuosa

G.O.

g/cm³ acetico fase cloroformo

f. 24

10.0

7.5

5.0

2.5

BIEL
FACIL
MARCA

25

30

45

100-10-3

OBTENCIÓN DE UN CONCENTRADO DE VITAMINA "A"
A PARTIR DE HIGADO DE TIBURÓN POR MEDIO
DE UN SOLVENTE SELECTIVO

ENSAYOS PREVIOS

Búsqueda de un solvente selectivo

Ensayo con furfurool

Se agita vigorosamente una porción de aceite con cinco o seis veces su volumen de furfurool recientemente destilado y seco con cloruro de calcio.

Se dejó 24 horas en reposo. Las dos fases separaron netamente.

Se tomó una porción de la fase furfurool y se practica la reacción de Carr-Price dando positiva. (35)

Se trata la capa de furfurool con éter de petróleo (experiencia anterior a la presente) agitando, se decanta la capa etérea. La fase furfurool, no da la reacción de Carr-Price.

Se evapora el extracto etéreo a 50-55 °C.

Sobre el residuo se practica la reacción de Carr-Price dando positiva.

Para la determinación cuantitativa se procedió de la siguiente manera:

Peso del extracto etéreo. 0,0612 g.

se lleva a 50 ml. con cloroformo (35)

Peso de aceite sin tratar. 0,0796 g.

se lleva a 65 ml. con cloroformo. Por lo tanto ambas soluciones tienen igual cantidad de soluto por ml.

En dos tubos iguales limpios y secos se toman 5 ml. de las diluciones y se agregan a ambos 10 ml. de reactivo de Carr-Price (solución saturada clorofórmica de $SbCl_3$)

No se observan diferencias apreciables en las intensidades de color.-

Se repitió la experiencia extrayendo varias

veces con porciones nuevas de furfurool arribándose siempre a idéntica conclusión.-

No hay concentración de vitamina "A" en el extracto obtenido por tratamiento con furfurool.-

Disolviendo el aceite previamente en éter de petróleo

Esta experiencia fue anterior a la precedente.

Se diluyó el aceite en un volumen igual de éter de petróleo. Se trató esta solución con furfurool, agitando enérgicamente en una ampolla de decantación.-

La fase furfurool no acusó reacción positiva de vitamina "A".

Proviamente fue comprobada la miscibilidad del éter de petróleo en el furfurool de la siguiente forma:

Miscibilidad del éter de petróleo en furfurool a 22 °C.

Densidad picnométrica a 22 °C.

	Furfurool	Éter de petróleo
Pic. vacío	14.0524 g.	39.6888 g.
" + H ₂ O	24.4460 g.	89.5290 g.
" + sust.	26.0352 g.	73.0316 g.
Densidad a 22°C.	1.155 g/cm ³	0.670 g/cm ³

El éter de petróleo se fue añadiendo desde una bureta graduada al 1/10 de ml. con tapa esmerilada, de 0,10 en 0,10 de ml. sobre el furfurool colocado en una próbete graduada con tapa esmerilada, agitando cada vez hasta aparición de turbiedad permanente.-

En la pagina siguiente se tabula la experiencia.-

Probeta N°	1	2	3
Furfurol ml.	10	15	20
Eter ml.	1,9	2,9	3,7
Miscibilidad en volumen %	15,95	16,15	14,80
Miscibilidad en peso %	9,97	10,12	9,73

Ensayo utilizando alcohol etílico absoluto como solvente de elección

En un tubo de centrifuga con tapa esmerilada se colocan 10 g. de aceite y 10 g. de etanol.-

Se agita vigorosamente en tres períodos de dos minutos cada uno y se centrifuga.-

Se decanta la capa alcohólica y se evapora una porción al vacío y a baja temperatura

Volumen evaporado	3 ml.
Peso desp. de la evaporación	22,0040 g.
" antes " " "	21,8922 g.
" extracto	0,1118 g.

Se lleva a 50 ml. con alcohol isopropílico. De esa dilución se toman 2 ml. y se llevan a 100 ml. con alcohol isopropílico para con ésta solución efectuar la determinación espectrofotométrica de la vitamina "A". (36) con el Beckmann.-

Dilución: 2.500

T a 328 m μ 1,59,56 %

ϵ : 0,233

$$\text{U.I.V. "A" / g.} = \frac{2500 \times 1000 \times 0,233}{100 \times 0,1118} = 83.500$$

Hay por lo tanto con éste procedimiento una concentración de vitamina "A" de aproximadamente el doble, ya que

el aceite original tiene una potencia vitaminica de 43.000 U.I.
8

Ensayo utilizando alcohol isopropílico

El procedimiento utilizado fué análogo al anterior.-

Volumen evaporado	4 ml.
Peso desp.de evaporar (extracto)	0,5250 g.

Se toman 0.0590 g. en un matraz de 25 ml. y se enrasa con alcohol isopropílico. Se toman 2 ml. de esta dilución y se lleva a 100 ml. con el mismo alcohol.-

T a 328 m⁴: 70,0 %

 $\delta: 0.155$

Dilution 1.250

$$\text{U.I.V. "A" / g.} : \frac{1600 \times 1250 \times 0.155}{100 \times 0.059} : 52.500$$

No hay practicamente concentracion.-

Ensayos con otros solventes

acetato de Etilo; Solubiliza totalmente al aceite

Acetato de Amilo: " " " "

Acetato de Butilo: " " " "

Solución acuosa saturada de fenol: En la fase acuosa se extrae con cloroformo y se practica la reacción de Carr-Price dando debilmente positiva.

Fenol saturado de agua: Igual al anterior.

Ensayo utilizando alcohol metilico

El procedimiento utilizado fue análogo a los anteriores.

Volumen evaporado	3 ml.
Peso del extracto	0.0280 g.

Se lleva a 25 ml. con alcohol isopropílico; se toman 2 ml. y se llevan a 100 ml. con alcohol isopropílico.

Dilución : 1.250
T a 328 m μ : 65,0 %
(densidad óptica) α_D : 0,187

$$\text{U.I.V. "A"/g.: } \frac{1250 \times 1000 \times 0,187}{100 \times 0,0280} : 130.300$$

Hay una concentración aproximadamente tres veces superior al contenido inicial de vitamina "A", en el aceite.-

Decidimos en base a los resultados obtenidos con los distintos solventes ensayados utilizar al metanol como solvente de elección.-

Análisis del aceite de hígado de tiburón
de acuerdo a las especificaciones para el aceite de
hígado de bacalao (37)

Color	amarillo parduzco
Olor	característico
Aspecto	límpido
Solubilidad en éter	total
" " cloroformo	total
" " sulfuro de carbono	total
Densidad a 20 °C.	0,928
Índice de refracción a 20 °C	1,4840
Butirorrefractometría a 20 °C	89,93
Índice de saponificación	165,5
Índice de iodo	178,2
Prueba de enfriamiento	satisfactoria
Otros ensayos de identificación y pureza	satisfactorios
Vitamina "A" U.I./g.	43.000
Vitamina "A" U.I./ml.	39.800

Análisis del alcohol metílico según

Normas Analar (38)

	Norma	Muestra
Color	incoloro	incoloro
Olor	caract.	caract.
Aspecto	limpido	limpido
Sedimento	--	vestigios
Solubilidad en agua	total	total
Peso específico a 20°C	0,792-0,794	0,792
Materia fija P/V	0,0020%	0,0032%
Acetona P/V	0,050%	0,012%
Impurezas orgánicas	. 0	0
Reacción al tornasol	--	neutra

Destilación A.S.T.M. (39)

1a. gota destila a	--	64,5 °C
95 % destila a	--	66,0 °C
99,5 % destila a (punto seco)	--	68,5 °C

CURVA DE DISTRIBUCION DEL EQUILIBRIO DE VITAMINA "A"
ENTRE ACEITE DE HIGADO DE TIBURON Y ALCOHOL METILICO

Para la realización de ésta curva se agitan vigorosamente en cuatro periodos de dos minutos cada uno las cantidades de aceite y alcohol indicadas en la tabla.-

La temperatura a que se realizaron los distintos ensayos oscilo alrededor de los 20°C, centrifugándose en cada caso para la mejor separación de las fases.-

La determinación de vitamina "A" se realizó sobre el extracto obtenido de evaporar a Baño María una porción de la fase alcohólica.-

Proporciones utilizadas-

<u>Aceite de hígado de</u> <u>tiburón</u>			<u>alcohol metílico</u>	
1	10 g.	10,80 ml.	100 g.	126 ml.
2	15 g.	16,12 ml.	100 g.	126 ml.
3	20 g.	21,56 ml.	100 g.	126 ml.
4	30 g.	32,22 ml.	100 g.	126 ml.
5	40 g.	43,08 ml.	100 g.	126 ml.
6	50 g.	53,80 ml.	100 g.	126 ml.
7	60 g.	64,30 ml.	100 g.	126 ml.
8	80 g.	86,10 ml.	100 g.	126 ml.
9	100 g.	107,50 ml.	100 g.	126 ml.
10	100 g.	107,50 ml.	60 g.	76 ml.
11	100 g.	107,50 ml.	40 g.	50 ml.
12	100 g.	107,50 ml.	20 g.	25 ml.

Se evaporan 25 ml. de la solución alcohólica en un recipiente tarado y se vuelve a pesar. Los datos en el cuadro que sigue;

	peso del tubo g.	peso del tubo + extracto g.	peso del extracto g.
1	28,7150	28,8218	0,1068
2	27,7336	27,8566	0,1230
3	29,7818	29,9190	0,1372
4	28,7150	28,8720	0,1570
5	27,8412	28,0348	0,1866
6	28,6042	28,8044	0,2002
7	27,7330	27,9446	0,2116
8	27,6548	27,8908	0,2360
9	28,3214	28,5694	0,2480
10	27,6570	27,9276	0,2706
11	29,1236	29,4406	0,3170
12	28,7148	28,8488	0,1340 *

En esta oportunidad se evaporaron 10 ml. de extracto, por lo que a este resultado hay que multiplicarlo por 2,5 para llevarlo al que se obtendría trabajando sobre 25 ml.

Pesadas para el dosaje de vitamina "A" en el
extracto

Se efectúa la pesada en un matraz aforado de 25 ml. para lo cual se tara éste y luego se introducen con una pipeta dos o tres gotas del concentrado.--

	Matraz g.	Matraz + extr. g.	Extracto g.
1	---	-----	0,1068
2	20,1634	20,2244	0,0610
3	21,6636	21,7354	0,0718
4	21,1432	21,2072	0,0640
5	22,1264	22,1888	0,0624
6	20,1638	20,2444	0,0806
7	21,6636	21,7448	0,0812
8	21,1438	21,2152	0,0714
9	20,1640	20,2502	0,0862
10	22,1260	22,1902	0,0642
11	21,6642	21,7362	0,0720
12	---	-----	0,1340

Las pesadas 1 y 12 fueron utilizadas directamente de los residuos de evaporación añadiendo a éstos con una pipeta de doble enrase 25 ml. de alcohol isopropílico, para luego efectuar la posterior dilución a 100 ml.

Todas las pesadas de extracto, son llevadas en el matraz de 25 ml. en que se pesaron a enrase con alcohol, isopropílico cuya transmisión (T), a 328 m es de 100 %.

De ésta dilución se toman luego con pipeta de 2 ml. de doble enrase, esa cantidad y se llevan en un matraz a 100 ml. con el mismo alcohol.

Las diluciones de las pesadas 1 y 12 fueron hechas to-

mando un mililitro de la primitiva y llevado a 100 ml.

Se procedió así puesto que los datos de transmisión obtenidos daban con la dilución primera, valores por debajo del 20 %, que para el aparato utilizado es el límite inferior a usar.-

Luego de una perfecta homogeneización, la solución es llevada a las cubas del espectrofotómetro, para allí efectuar las lecturas de transmisión correspondientes.-

	Transmisión T, %	Densidad óptica: δ
1	36,0	0,444
2	32,0	0,495
3	26,5	0,576
4	32,0	0,495
5	35,0	0,456
6	27,0	0,569
7	27,0	0,569
8	33,5	0,475
9	27,0	0,569
10	38,0	0,420
11	34,5	0,462
12	37,5	0,426

Los datos de transmisión y densidad óptica están tomados del A.O.A.C. (40)

Las U.I. de vitamina "A" por gramo de extracto se obtienen de los datos tabulados en la página 48 y de los presentes por medio de la siguiente fórmula:

D: dilución 1250 (para las pesadas 12-1 : 2500)
 1600: factor de conversión a U.I.V. "A" / g.
 δ : densidad óptica

$$U.I.V. "A" / g. = \frac{1600 \times D \times \delta}{100 \times \text{pesada}}$$

	U.I. Vit. "A"/g. extracto	U.I. Vit."A"/ml. extracto	U.I. Vit."A"/ml. aceite
1	166.292	709	31.700
2	162.295	800	33.600
3	160.445	878	34.600
4	154.687	972	36.000
5	146.153	1090	36.600
6	141.191	1132	37.100
7	140.147	1182	37.500
8	133.053	1254	38.000
9	132.018	1309	38.600
10	129.629	1494	39.100
11	128.333	1630	39.400
12	127.164	1704	39.700

Con los datos obtenidos en las dos últimas columnas se construye la curva de equilibrio, que luego relacionándola con la curva de operación obtenida de los datos de la columna, nos dará una idea de la efectividad de la misma para el sistema propuesto. Esta relación se hará de acuerdo con los métodos descritos anteriormente para el sistema cloroformo-ácido acético-agua.

Los datos de la segunda columna se obtienen multiplicando la pesada utilizada por las unidades obtenidas por gramo y dividiendo por 25.-

Los de la tercera por:

$$U.I./ml.(aceite original) \times ml.aceite usado - (U.I./ml.alcohol usado \times ml.alcohol usado)$$

Este resultado se divide por los ml. de aceite usado.-

ENSAYOS CON LA COLUMNA

Se efectuaron dos corridas con la técnica indicada para el primer sistema.-

El aceite fué intraducido por la parte superior de la columna y el alcohol por la inferior.-

La cabeza distribuidora del aceite, pag. 27., fué reemplazada después de un primer ensayo usando la primitiva, por otra con tres orificios de mayor diámetro, fig. 13., con el fin de que el aceite fluyera libremente.-

La dispersión pudo considerarse aceptable.-

Los caudales fueron regulados de forma que el régimen fuese próximo al de "flooding" pero sin llegar a él.-

No se observó una tan buena dispersión a través del empaquetado como con el primer sistema separarándose el aceite notablemente en gotas al abandonar el nivel inferior del empaquetado.-

Solamente se observó una emulsión lechosa en el nivel interfase inferior, quedando las fases perfectamente limpias.-

Debido a la pequeña diferencia de densidades de las fases, los caudales obtenibles no pueden ser muy grandes, pues rápidamente se llega al "flooding".-

Los datos obtenidos se tabulan en la página siguiente.-

Experiencia N°	1	2
Tiempo	12 m.40 s.	9m.00 s.
Toma de muestra		
a los	12 m.00 s.	8 m.00 s.
Volumen de alcohol		
pasado	5000 ml.	3000 ml.
Volumen de aceite		
pasado	462 ml.	468 ml.
Residuo de evaporación		
g/100ml.	0,1296 g.	0,2068 g.
U.I.V."A"/g. en el		
extracto	122.000	115.000
U.I.V."A"/ml. de sol.		
alcohólica	158	238
U.I.V."A"/ml. de		
aceite sin tratar	39.800	39.800
U.I.V."A"/ml. de aceite		
tratado	38.100	38.200

Datos para el dosaje de vitamina "A" en el extracto

1) pesada en matraz de 25 ml. 0,0500 g.

se toman 2 ml. y se llevan a 100 ml. con alcohol isopropílico.

T : 49,5 %

δ : 0,305

2) pesada en matraz de 25 ml. 0,0740 g.

se toman 2 ml. y se llevan a 100 ml. con alcohol isopropílico.

T : 37,5 %

δ : 0,426

Cálculo analítico correspondiente a la experiencia N° 1.-

Se aplica las fórmulas de la pag. 22.-

N_A)

1 ml. ----- 158 U.I.V."A"

50 ml. ----- 158 x 5000 : 790.000 U.I.V."A"

760 s. ----- 790.000 U.I.V."A"

3600 s. ----- 3.740.000 U.I.V."A"/hora

x₁) : 0 U.I.V."A"

x₁ⁱ) 1260 U.I.V."A"

x₂) : 158 U.I.V."A"

x₂ⁱ) 1800 U.I.V."A"

V) : volumen efectivo de la columna : 1914,03 cm³

V_{LM}) velocidad superficial

$$\frac{3600 \times 5000}{760} \cdot \frac{18,857}{(sección)} : 1258 \text{ cm/hora}$$

$$K_{La} : \frac{3.740.000}{1914,03 \frac{(1800 - 158) - (1260 - 0)}{2,3 \log \left(\frac{(1800 - 158)}{(1260 - 0)} \right)}}$$

$$K_{La} : 1,417 \text{ U.I./h.cm}^3 \cdot \text{U.I./cm}^3$$

$$H.T.U._{OM} : \frac{1258 \text{ cm/h.}}{1,417 \text{ 1/h.}} : 887 \text{ cm}$$

Cálculo gráfico de la experiencia N° 1.-

x	x'	$x' - x$	$\frac{1}{x' - x}$
0	1260	1260	0,000795
25	1290	1265	0,000792
50	1345	1295	0,000774
75	1410	1335	0,000750
100	1475	1375	0,000728
125	1545	1440	0,000695
150	1710	1560	0,000641
158	1800	1642	0,000609

Como los valores de $\frac{1}{x' - x}$ son muy pequeños respecto de los valores de x , para graficar éstos habría que disponer de mucho espacio.

Como la curva a obtener va a ser aproximadamente una recta podemos sin gran error tomar su valor medio (el de la ordenada media) y multiplicarlo por el de la abscisa máxima para tener el valor del número de unidades de transferencia.-

Valor medio de las ordenadas: 0,000724

$$N_M = 158 \times 0,000724 = 0,11599 \text{ (adimensional)}$$

$$H.T.U._{OM} = \frac{101,5 \text{ cm}}{0,11599} = 875 \text{ cm.}$$

Valor que es bastante aproximado al obtenido por cálculo analítico.-

Cálculo analítico correspondiente a la experiencia N°2.-

Se aplica las fórmulas de la pág. 22.-

$$\begin{aligned}
 N_A) : & \\
 & 1 \text{ ml.} \text{ ----- } 238 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ} \\
 & 3000 \text{ ml.} \text{ ----- } 238 \times 3000 \quad 715.000 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ} \\
 & 540 \text{ s.} \text{ ----- } 715.000 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ} \\
 & 3600 \text{ s.} \text{ ----- } 4.758.000 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ}/\text{hora}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_1) & \quad 0 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ} \\
 x_1') & : 1270 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ} \\
 x_2) & : 238 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ} \\
 x_2') & : 1800 \text{ U.I.V.}^{\circ}\text{A}^{\circ} \\
 V) & : 1914,03 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

$$V_{LM}) : \quad \frac{3600 \times 3000}{540} \% \cdot 18,857 \quad ; 1061 \text{ cm/hora}$$

$$K_M a : \quad \frac{4.758.000}{1914,03 \cdot \frac{(1800 - 238) - (1270 - 0)}{2,3 \log \left(\frac{1800 - 238}{1270 - 0} \right)}}$$

$$K_M a : 1,760 \text{ U.I./h.cm}^3 \text{ U.I./cm}^3$$

$$\text{H.T.U.} \quad : \quad \frac{1061 \text{ cm/h}}{1,76 \text{ 1/h}} \quad : 603 \text{ cm.}$$

Cálculo gráfico de la experiencia N°2.-

x	x'	$x' - x$	$\frac{1}{x' - x}$
0	1270	1270	0,000788
25	1295	1270	0,000788
50	1325	1275	0,000784
75	1365	1290	0,000774
100	1405	1305	0,000768
125	1440	1315	0,000762
150	1500	1350	0,000740
175	1560	1385	0,000723
200	1615	1415	0,000707
225	1710	1485	0,000674
238	1800	1562	0,000640

Valor medio de $\frac{1}{x' - x}$ 0,000740

$N_K : 0,000740 \cdot x'_{238} \quad 0,1761 \text{ (adimensional)}$

$H.T.U._{OM} : \frac{101,5 \text{ gr.}}{0,1761} : 578 \text{ mm.-}$

Valor aproximado al analítico.-

ENSAYO REALIZADO RECICLANDO EL ACEITE

DOS VECES CON TRES PORCIONES DISTINTAS DE SOLVENTE

Ciclo	1	2	3	Total
Tiempo	6 m.13 s.	7 m.00 s.	7 m.00 s.	20 m.13 s.
Volumen de alcohol pasado	2300 ml.	2100 ml.	2000 ml.	6400 ml.
Volumen de aceite p pasado	400 ml.	390 ml.	385 ml.	400 ml.
Residuo de evaporación s/25 ml.en g.	0,0420	0,0462	0,0464	0,0468
U.I.V."A"/g. en el extracto	107.142	109.090	111.207	109.629
U.I.V."A"/ml. de sol. alcohólica	180	202	206	206
U.I.V."A"/ml. de aceite original	39.800	38.800	37.800	39.800
U.I.V."A"/ml. de aceite tratado	38.800	37.800	36.760	36.500
Dilución para determi- nar vit. "A"	1.250	1.250	1.250	1.250
Transmisión %	59,5	56,0	55,5	55,3
Densidad óptica	0,225	0,252	0,258	0,258

ENSAYO RECICLANDO DOS VECES EL SOLVENTE

CON TRES PORCIONES DISTINTAS DE ACEITE

Ciclo	1	2	3
Volumen de alcohol pasado ml.	2500 ml.	1800 ml.	1800 ml.
Volumen de aceite pasado ml.	400 ml.	400 ml.	400 ml.
R.de evaporación s/25 ml. g.	0,0420	0,0554	0,0892
Tiempo de pasaje	6 m. 13 s.	6 m. 00 s.	7 m. 00 s.
U.I.V."A"/g. en el extracto	107.142	99.638	98.206
U.I.V."A"/ml. de sol.alcohólica	180	121	250
U.I.V."A"/ml. de aceite antes	39.800	39.800	39.800
U.I.V."A"/ml. de aceite después	38.800	39.600	39.200
Dilución p. vit. "A"	1.250	1.250	1.250
Transmisión %	59,5	53,0	36,5
Densidad óptica	0,225	0,276	0,438

CONCLUSIONES

1°) Se observa que la apreciación de la eficiencia de la columna para un sistema dado (en nuestro caso, sistema ácido-acético-agua-cloroformo y sistema aceite-vitamina "A"-metanol) ya sea por el método gráfico o el analítico, conduce a resultados de aproximación satisfactoria.-

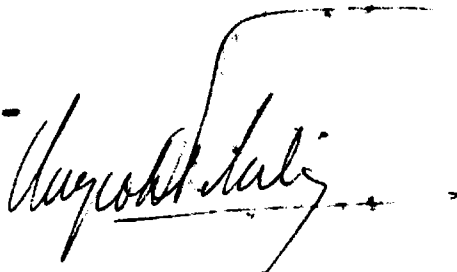
2°) La columna rellena de anillos de Raschig y afectada de las condiciones operatorias adecuadas es eficiente para la extracción en el sistema ácido acético-agua-cloroformo.-

3°) Con las condiciones operatorias logradas la columna no muestra ser eficiente para el sistema aceite-vitamina "A"-metanol.-

4°) De todos los solventes ensayados, el que demostró poseer mayor poder de concentración fue el metanol.-

5°) No hay apreciable modificación en el tenor final de vitamina "A" en el concentrado por un reciclado de los elementos del sistema como muestran los cuadros de las páginas 57 y 58.-

6°) Si bien es cierto que la concentración final de vitamina "A" obtenida, aproximadamente 120.000 U.I./g., no se adapta a su comercialización posterior por ser relativamente baja queda en nosotros la certidumbre de que el hallazgo de un solvente selectivo que posea una propiedad de concentración superior a la del metanol y que pueda ser usado en una columna abierta resuelva dicha faz comercial, sin que varíe fundamentalmente por ello la índole del proceso.-



BIBLIOGRAFIA

- 1) Dunstan, The Science of Petroleum, Vol. III, pg. 1918.-
- 2) H.J. Pussino, The Solvexol Process, Ind. Eng. Chem., 41, 2, 280-287, 1949.-
- 3) J. Perry, Chem. Eng. Hand Book (2nd. Ed.), 1247, 1941.-
- 4) Ind. Eng. Chem., 16, 1215, 1924.-
- 5) J. Perry, Chem. Eng. Hand Book (2nd. Ed.), 1248, 1941.-
- 6) T.K. Sherwood, Absorption and Extraction, 3, 1937.-
- 7) Stefan, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse, Abt. II, 63, 63, 1871.- Cit. p. Perry, II Ed., 1139.-
- 8) T.K. Sherwood, Absorption and Extraction, 22, 1937.-
- 9) C.R. Wilkie, Chem. Eng. Progress, 45-28/24, 1949.-
- 10) J. Perry, Chem. Eng. Handbook (2nd. Ed.), 1145-1249, 1941.-
- 11) Fallah, Hunter and Nash, J. Soc. Chem. Ind., 54, 497, 1935.-
- 12) A.P. Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 35, 211, 1939.-
- 13) Walker, Lewis, McDermott and Gilliland, Princ. of Chem. Engrs., (3th. Ed.) Chap. XV, 1937.-
- 14) Ibid., 490, 1937.-
- 15) T.K. Sherwood, Absorption and Extraction, (1th. Ed.), 1937
- 16) T.H. Chilton and A.P. Colburn, Ind. Eng. Chem., 27, 255-60, 904, 1935.
- 17) A.P. Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 35, 211-26, 1939.-
- 18) Walker, Lewis, McDermott and Gilliland, Princ. of Chem. Engrs., (3th. Ed.) 490, 1937.-
- 19) A.P. Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 35, 211-26, 1939.-
- 20) J.C. Elgin and F.H. Browning, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 31, 639, 1935
- 21) T.H. Chilton and A. Colburn, Ind. Eng. Chem., 27, 255-60, 904, 1935.
- 22) H.L. Hou and N.W. Franke, Chem. Engrs. Progress, 45, N°1, 64 y sig., 1949.-
- 23) J. Perry, Chem. Eng. Handbook. (2nd. Ed.), 1198, 1941.-
- 24) S.B. Row and J.H. Koffolt and J.R. Wihrow, Trans. Am. Inst. Chem. En 37, 566, 1941.-
- 25) J.C. Elgin, F.H. Blanding, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 305-306, 1942

- 26) H.F. Johnson and H. Bliss, *Ibid.*, 42, 331-58, 1946.-
- 27) E.G. Scheibel, *Chem. Ind. Eng.*, 49, 102, 1942.-
- 28) *Normas Anal. 1a. Ed. Esp.*, 123.
- 29) Scott, *Standard Meth. of Chem. An.*, Vol. 1, 1545-47.
- 30) Wright, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 49, 174 (1891); 50, 375, (1892). Cit.
por Perry (2nd. Ed), 1230, 1941.-
- 31) K. Varteressian and Penske M.R., *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1353-4, 1936.-
- 32) S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, 2nd. Ed., 734.
- 33) J. Perry, *Chem. Eng. Handbook* (2nd. Ed.), 1941-1228.
- 34) T.K. Sherwood, *Absorption and Extraction*, (1th. Ed.), 243, 1937.-
- 35) F.G. Gstimar, *Met. Fis.*, *ufm. para la determinación de vitaminas*,
3a. Ed., 18, 1944.-
- 36) J. Carmona, *Tesis Doctoral*, 1951.-
- 37) *Farmacopea Nacional Argentina*, 3a. Ed., 87, 1943.-
- 38) *Normas Anal. 1a. Ed. Esp.*.
- 39) A.S.T.M., *Nonmetallic Materials, General, Part III*, 137, 1942.-
- 40) *Official and Tentative Methods of Analysis of the A.O.A.C.*,
(6th. Ed), 601, 1945.-
