



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**METODO PARA LA DETERMINACION DE ALQUILBENCENSULFONATO
DE SODIO DE TIPO NO LINEAL EN AGUAS DE RIOS UTILIZANDO
CROMATOGRAFIA DE GAS LIQUIDO**

TESIS

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO

presenta

JOSE IGNACIO ITURBIDE BOULLOSA

MEXICO, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INDICE

	<u>Pág. No.</u>
<u>INTRODUCCION</u>	
1. Antecedentes	1
2. Métodos tradicionales utilizados para análisis de ABS	6
3. Contaminación	12
 <u>CAPITULO I</u>	
I. DETERGENTES	
1. Generalidades	16
2. Principales aditivos en los detergentes	16
II. SURFACTANTES	
1. Clasificación	20
2. Surfactantes aniónicos y sus principales usos	20
3. Surfactantes catiónicos y sus principales usos	25
4. Surfactantes no iónicos y sus usos	28
5. Compuestos anfotéricos	35
III. FUNDAMENTOS FISICOQUIMICOS DE LOS SURFACTANTES	
1. Generalidades	35
2. Estructura	36
3. Tensión superficial	40
4. Angulo de contacto	42
 <u>CAPITULO II</u>	
I. TEORIA Y FUNDAMENTOS DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES	
1. Introducción	45
2. Breve descripción de un sistema de cromatografía de gases	48

CAPITULO III

I.	EXPERIMENTACION	
	1. Introducción	101
	2. Procedimiento analítico	103
	3. Preparación de la curva de calibración con ABSNa lineal	105
	4. Comparación de resultados en ambas curvas	120
	5. Análisis de los resultados	124

	CONCLUSIONES	129
--	--------------	-----

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

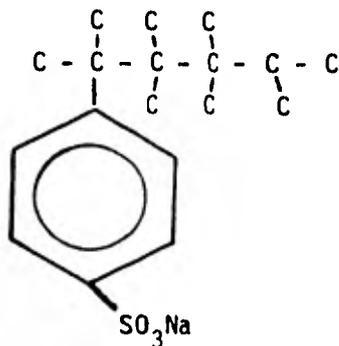
INTRODUCCION

1. Antecedentes

Desde que se inició el uso de los detergentes sintéticos a principios de la década de los 50's, se comenzó a notar un incremento de la espuma en los principales ríos cercanos a las ciudades. Esta situación provocó preocupación entre las compañías fabricantes de detergentes. Después de múltiples estudios, decidieron en el año de 1960, cambiar el tetrapropilbencensulfonato de sodio (TBSNa) que tradicionalmente venían utilizando y que constituía una de las principales materias primas dentro de su formulación, por un nuevo tipo que denominaron dodecilbencensulfonato de sodio lineal (LASNa).

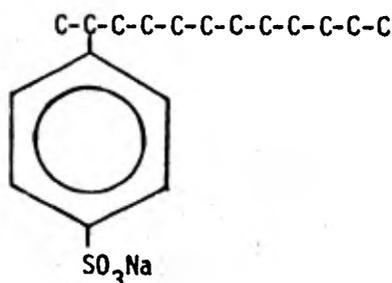
El objetivo que se perseguía con este cambio era el de abatir la contaminación que comenzaba a aparecer en algunos ríos de los Estados Unidos y de otros países. Los detergentes fabricados con esta nueva materia prima, presentaron un comportamiento mejor que los utilizados tradicionalmente; además, cumplían exitosamente las características de biodegradación que se buscaban.

En el (TBSNa), el grupo alquilo que está unido al anillo bencénico, es derivado del tetrapropileno, el cuál proporciona a la molécula el carácter ramificado. En el (LASNa), el grupo alquilo es de cadena lineal. Cuando se hable de ambas moléculas indistintamente, se utilizará el término ABSNa (alquil-bencensulfonato de sodio).



TBS Na
Tetrapropilbencensulfonato de sodio
(100 - 200 isómeros y homólogos)

Fig. 1



LASNa
Alquilbencensulfonato de sodio
lineal
(25-30 isómeros)

Fig. 2 Estructuras típicas del alquilbencensulfonato de sodio lineal (ABSNa)

Debido a su estructura ramificada, el TBSNa es más resistente a la acción bacteriológica en comparación con el LASNa, ya que su estructura lineal es mucho más susceptible de ser atacada por las bacterias que se encuentran en los drenajes.

El reemplazo del TBSNa requirió sin embargo algunos años para ser implementado. Los estudios de laboratorio que se llevaron a cabo, tenían que ser dirigidos para encontrar un material que no sólo fuera degradable por las bacterias, sino que también cumpliera las características de ser no tóxico, barato y cuyas materias primas fueran lo suficientemente disponibles para cumplir los requerimientos de las necesidades del mercado que día a día se iban incrementando. Finalmente, en el lavado de la ropa, tenía que ser al menos igual de efectivo que el TBSNa. Estos cambios también implicaban desarrollo de nueva tecnología dentro de las refinerías para poder hacer factible el proceso para la fabricación del alquilbenceno lineal.

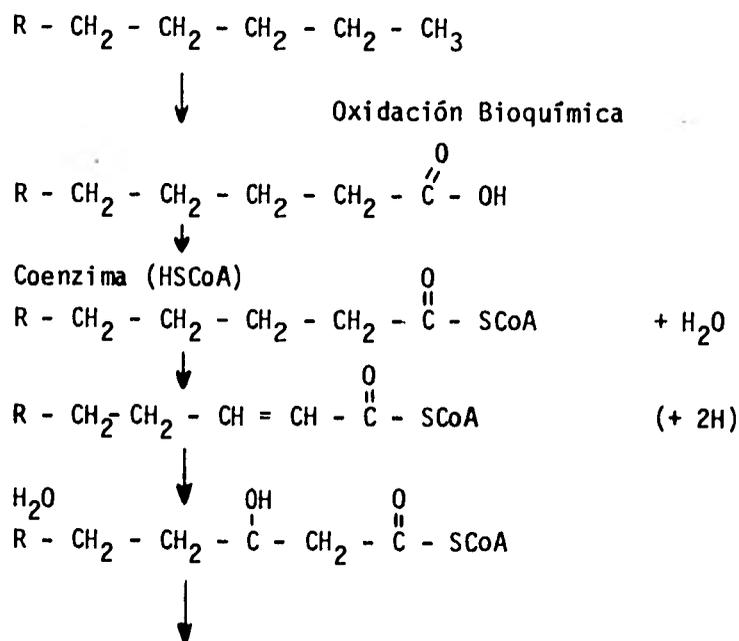
El estudio de la biodegradación de los detergentes sintéticos ha sido de gran preocupación tanto de los gobiernos como de las universidades, generándose gran cantidad de información en relación a este tema, prevaleciendo siempre la idea de que cualquier surfactante que contenga cadenas lineales de carbonos es realmente biodegradable. La presencia de una simple ramificación en la cadena que en este caso puede ser un grupo metilo, no disminuye apreciablemente la biodegradabilidad pero una acumulación de tales grupos como en el caso del (TBSNa), generalmente resulta de gran resistencia.

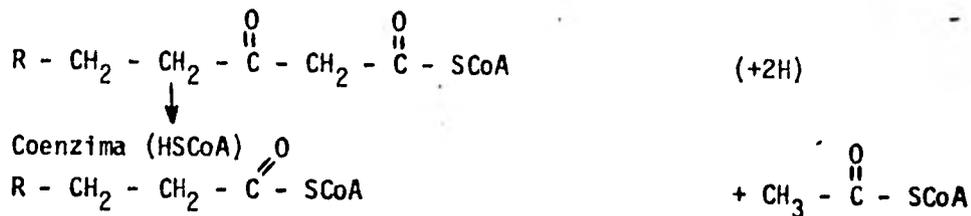
Las moléculas de (LASNa) pierden sus propiedades surfactantes casi al iniciarse el proceso de biodegradación, produciendo sustancias no-tóxicas para la vida

marina y una respuesta negativa a los análisis de azul de metileno. También ha quedado bien establecido que el proceso de biodegradación termina finalmente en la producción de dióxido de carbono, agua, sulfato de sodio y protoplasma bacterial.

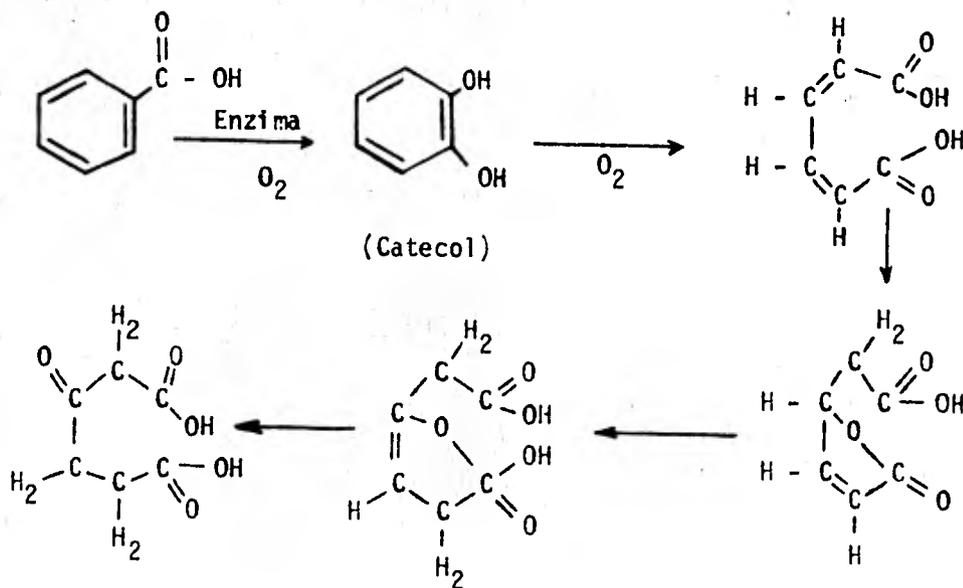
Uno de los modelos para explicar la biodegradación consiste primero en la oxidación del final de la cadena, seguida de una beta-oxidación; este mecanismo se lleva a cabo en todos los tipos de células vivas de animales, plantas ó microbios. La biodegradación del anillo bencénico sigue mecanismos muy similares a los de otros productos naturales que contienen derivados del benceno; generalmente la formación de catecol es originada por una oxidación catalizada por enzimas utilizando para ello, oxígeno molecular que produce dos grupos carboxilo que finalmente seguirán el proceso de beta-oxidación generando productos que están involucrados dentro del equilibrio metabólico de la célula. El grupo sulfonato puede separarse del anillo antes ó después de la degradación del anillo, para formar finalmente sulfato de sodio. Dependiendo del tipo de bacteria que intervenga en la degradación, será el mecanismo que se lleve a cabo.

Ya que el mecanismo de β -oxidación se lleva a cabo en todos los tipos de células vivas, se mencionará a continuación la reacción general por la cuál se lleva a cabo la biodegradación.





Para la reacción anterior, R es el anillo aromático que también se descompone por medio del mecanismo metabólico que a continuación se menciona:



(Esta molécula continuará su degradación por medio del mecanismo general de beta-oxidación)

Como un ejemplo de los mecanismos de biodegradación se puede mencionar la disminución tan marcada que tuvo el rfo Illinois en los Estados Unidos, ya que la concentración del (ABSNa) disminuyó en un 50% después del primer año que se utilizó el (LASNa). Estudios posteriores indicaron que la concentración había bajado a la décima parte del contenido original.

Gran cantidad de métodos analíticos se han utilizado para medir el contenido de ABSNa en aguas de ríos (ésto se verá más adelante).

El método de azul de metileno se ha utilizado para analizar la degradación del LASNa Y TBSNa en aguas de río, también se han realizado varios estudios de laboratorio en los que se encontró que paralelo a la degradación del ABSNa hay gran cantidad de componentes orgánicos en los drenajes, mismos que interfieren en la exactitud de este método tradicional por lo que actualmente la cromatografía de gases es el mejor camino para detectar contenidos de ABSNa con una exactitud de $\pm 0.1\text{ppm}$ de ABS.

En Japón el cambio de TBSNa a LASNa, ha sido más gradual y los métodos cromatográficos para medir el contenido de ABSNa han sido sumamente desarrollados e incluso han combinado la cromatografía con la espectroscopía de masas para obtener qué tipo de carbono ó isómero se encuentra presente en la muestra. Los análisis de espectroscopía de masas han sido fundamentales para demostrar que la muestra de agua de río es analizada sin ninguna interferencia de otros componentes orgánicos. Además, también se ha logrado detectar mediante este método si el ABSNa analizado es ramificado ó lineal.

Hay que hacer mención que en México las refinerías que están a cargo de la producción del alquilbenceno (AB) no han hecho todavía el cambio a lineal y por tanto se sigue utilizando el alquilbenceno ramificado que en la actualidad debería estar fuera de producción. La producción nacional de (AB), es actualmente insuficiente para abastecer el consumo interno, lo que nos obliga a importarlo de otros países. Este AB importado sí cumple con los requerimientos del alquilbenceno lineal. El alquilbenceno nacional es producido en proporciones hasta del 50% con un alquilbenceno que contiene dentro del anillo, un grupo metilo (alquiltolueno) cuya estructura se muestra en la Fig. 3

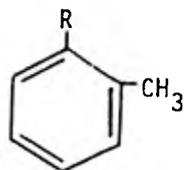


Fig. 3 Molécula de alquiltolueno

Esta molécula genera problemas adicionales dentro de la fabricación del detergente. Las condiciones de sulfonación de esta molécula son mucho más estrictas que las de un AB tradicional y ocasionan problemas de proceso dentro de las mismas fábricas de detergente.

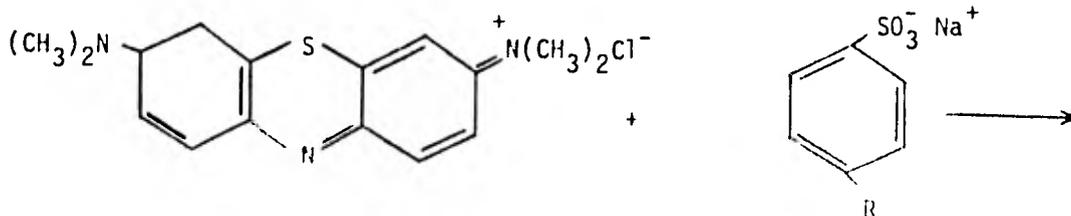
Finalmente, el futuro de los detergentes en el mundo, no se encuentra en la fabricación del alquilbenceno lineal, ya que tendrá que ser sustituido en los próximos años por algún detergente más económico y eficiente. Existen grandes perspectivas para los detergentes líquidos, en los que actualmente se están poniendo todos los recursos posibles para que puedan, finalmente, sustituir a los detergentes en polvo. Las nuevas tecnologías para la fabricación de detergentes líquidos, incluyen mezclas de compuestos cuyo poder de lavado es impresionante; dando como resultado que el consumidor realice un menor esfuerzo cuando requiera lavar o limpiar alguna prenda o utensilio de cocina.

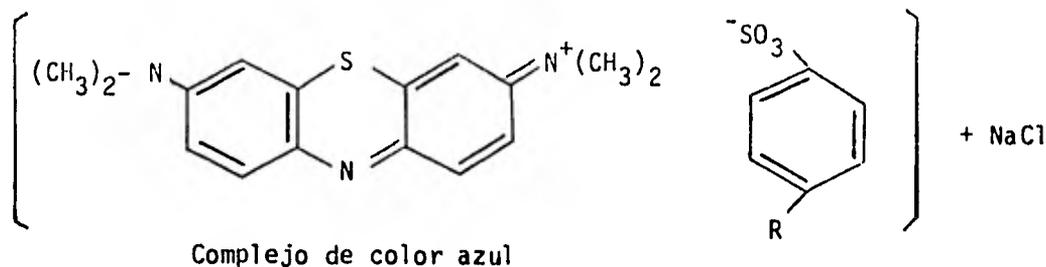
2. Métodos tradicionales utilizados para análisis de ABSNa.

En este inciso se explicará brevemente las ventajas y desventajas de los métodos analíticos utilizados para la determinación de pequeñas cantidades de ABSNa en aguas de ríos.

El método más utilizado ha sido el de azul de metileno, debido a su gran simplicidad y sensibilidad. Muchos investigadores han desarrollado variantes del procedimiento básico, usando diferentes solventes y pH, también se han utilizado diferentes colorantes catiónicos para minimizar las interferencias que desafortunadamente son ocasionadas por sustancias no surfactantes, las cuales interactúan con el azul de metileno dando como resultado que los valores obtenidos no sean del todo confiables.

El método consiste básicamente en la formación de un complejo de color azul entre el ABSNa y el azul de metileno, el cuál es perfectamente soluble en cloroformo. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:





Desafortunadamente esta reacción no es específica para un tipo de detergente en particular, ya que se ha comprobado que reacciona con otro tipo de sustancias que se encuentran en las aguas de río y que ocasionan interferencias con los valores reales de ABSNa. Muchos investigadores han usado estos resultados como valores absolutos, siendo que la prueba de azul de metileno pierde efectividad en aguas de río y sus resultados deben reportarse en términos no específicos; simplemente como sustancias activas al azul de metileno (MBAS).

Numerosas investigaciones han demostrado que las sustancias que interfieren con el análisis son de dos tipos:

1. Interferencias positivas debidas a la presencia de sustancias que forman con el colorante, compuestos coloreados similares al formado con el ABSNa, tales como sulfatos orgánicos, sulfonatos de algunos detergentes, (alquil sulfato y sulfonato de alquil éter), carboxilatos, fenoles, cianatos, tiocianatos y algunas sales inorgánicas.
2. Interferencias negativas por la presencia de materia orgánica que reaccionan con el ABSNa, tales como amidas, proteínas y algunos otros compuestos que compiten con el colorante en la reacción, causando bajos resultados.

Otros tipos de interferencias son ocasionados a la presencia de sólidos en suspensión ó precipitados que forman emulsiones difíciles de romper, ya que se absorben en el complejo colorido, originando bajos resultados. Como alternativas a la variación del método de azul de metileno, se han generado varios procedimientos de pre-purificación que han sido ideados para hacerlo más específico y remover de alguna manera las interferencias, antes de correr la prueba. Algunos autores han utilizado peróxido de hidrógeno para oxidar las sustancias que interfieren con el análisis; algunos otros han encontrado que una mezcla de ácido crómico con ácido sulfúrico, dá buenos resultados pero la reacción debe efectuarse a menos de 45°C y en un tiempo menor de 30 minutos.

Otros métodos utilizan una hidrólisis con ácido clorhídrico llevando la muestra a sequedad en baño de vapor y regresando los residuos al volúmen original con agua destilada. La hidrólisis se utiliza principalmente para destruir los sulfonatos de alquil éter ó sulfatos de alquilo. Otros autores han realizado sus extracciones en un pH alcalino (aproximadamente de 10) y han reportado buenos resultados en la recuperación de ABSNa. Después de estos pre-tratamientos a la muestra problema, queda la incertidumbre de que si el tratamiento fué lo suficientemente fuerte como para eliminar todas las interferencias. Finalmente las lecturas del complejo con azul de metileno son leídas en un espectrofotómetro a 650nm y son comparadas con la curva de una muestra patrón de ABSNa que previamente se llevó a una gráfica y cuyos puntos bajo la curva, son de concentración conocida.

Otra de las técnicas de análisis es la de infrarrojo, la cuál incluye una pre-purificación antes de la espectrofotometría. Esta pre-purificación consiste en adsorción por carbón activado, desorción, hidrólisis y tratamientos con disolventes. En el método de infrarrojo las cantidades de LASNa ó TBSNa son calculadas utilizando ciertas bandas en particular, las cuáles se comparan con mezclas conocidas de ABSNa en su forma pura. También queda cierta incertidumbre de que la muestra desconocida contenga otros materiales que se absorban en la misma región espectral dando como resultado cálculos erróneos. De ninguna manera podemos garantizar que los pasos de pre-purificación detengan los materiales de interferencia de una muestra desconocida y por lo tanto, la identificación de ABSNa será incierta. Los pasos iniciales del procedimiento de infrarrojo, consisten en la selección de un volúmen de muestra que contenga aproximadamente de 0.4 a 1.5 mg de ABSNa; a este volúmen seleccionado, se le agrega 1.7 mg de cloruro de dimetil amonio diesteárico (en solución acuosa), la muestra se concentra, se hidroliza y se extrae con éter etílico. El volúmen se concentra y se disuelve nuevamente con disulfuro de carbono. El espectro se registra entre 1300 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , la diferencia de adsorción de los valles entre 1035 cm^{-1} y 1010 cm^{-1} se calcula para obtener los mg de ABSNa partiendo de una curva de calibración previamente establecida. Los resultados de infrarrojo han servido para confirmar los análisis de MBAS.

Actualmente por encima de todos los métodos mencionados anteriormente, se encuentra la cromatografía de gases que ha probado ser, hoy en día, la mejor técnica para análisis de ABSNa en aguas de río. Se han logrado detectar can-

tidades por debajo de 0.1 mg/l en muestras de aguas de lavado ó afluentes, inclusive la literatura menciona que se pueden obtener cromatogramas de un detergente parcialmente biodegradado, el cuál puede ser comparado con una muestra conocida para determinar los isómeros que se degradaron primero. La determinación cuantitativa puede calcularse corriendo paralelamente muestras preparadas con concentraciones conocidas de ABSNa. 1 microgramo de ABSNa es cantidad suficiente para obtener una excelente respuesta en el cromatógrafo. Entre los investigadores que detectaron ABSNa por cromatografía de gases, están J.J. Kirkland (13) y J.S. Parson (21) quien propone en el año 1967, una nueva técnica de análisis fundamentada en la teoría de Kirkland. Entre los años de 1970 a 1978, los japoneses S. Watanabe y M. Nukiyama (26) de los Laboratorios de Salud Pública de Kanagawa así como M. Imaida y T. Sumimoto (12) del Instituto de Salud Pública de Osaka, continuaron con las investigaciones utilizando los avances que había dado la cromatografía de gases. Esta tesis está basada en los estudios que presentan estos artículos así como el de Hiromi Hon-Nami y Takahisa Hanya (11) del Departamento de Química de la Universidad Metropolitana de Tokio en el que aplican toda la experiencia que se tiene de casi 30 años de estar analizando ABSNa. Esta experiencia, hoy en día, debe ser base para analizar las aguas de nuestro país.

Estos investigadores además de la cromatografía de gases, utilizan la espectrometría de masas para saber exactamente la clase de compuesto ó isómero que aparece en los picos de un cromatograma. Las técnicas descritas en estos artículos, se utilizan actualmente para determinar incluso, la cantidad de detergente existente en las hojas de legumbres ó la adherida a la superficie de un plato después de ser lavado. Los resultados reportados detectan cantidades inferiores a 0.5 ppm de ABSNa.

Entre las bases fundamentales de las investigaciones de J.J. Kirkland utilizadas para análisis de ABSNa en aguas de río, están las siguientes:

1. Los ácidos sulfónicos y sus sales, fueron convertidos a derivados volátiles y las mezclas de sus homólogos e isómeros fueron separados por técnicas que posteriormente serán explicadas.
2. Los ácidos sulfónicos de compuestos aromáticos, alifáticos y alquil arilos y sus sales, son convertidos a sus correspondientes cloruros de sulfonilo por reacción del cloruro de tionilo en presencia de dimetilformamida.
3. También los ácidos sulfónicos pueden ser similarmente analizados como derivados de metil-éster, después de una esterificación con diazometano.

Aprovechando la excepcional selectividad de la cromatografía de gases, el Sr. J.J. Kirkland propone el análisis de mezclas complejas de los homólogos e isómeros, que contienen los ácidos sulfónicos y los transforma en derivados volátiles utilizando como catalizador la Dimetilformamida cuya función principal según este autor, es la de evitar la formación de anhídridos sulfónicos y producir la reacción deseada.

El aparato utilizado para la separación isotérmica de los cloruros de sulfonilo fue un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo 154-A equipado para operar a 225°C. El gas de acarreo a través de la columna fué helio y el tipo de columna usado fué de 2 pies de longitud, utilizando como fase líquida grasa de silicón Dow Corning de alto vacío y como fase estacionaria Chromosorb de lavado ácido; la columna utilizada fué de vidrio con 6 mm. de diámetro exterior. Todos los reactivos utilizados fueron de la Compañía Eastman Kodak. Para la preparación de los derivados de cloruro de sulfonilo, Kirkland parte del ácido sulfónico ó de su sal y los hace reaccionar con cloruro de tionilo y Dimetilformamida; el producto final es disuelto en tetracloruro de carbono.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Esta reacción se lleva a cabo mediante la sustitución del OH^- del ácido sulfónico por Cl^- . Los estudios cromatográficos de los cloruros de sulfonilo no requirieron técnicas especiales de manejo, los compuestos presentaron estabilidad térmica durante el análisis y se obtuvieron buenas separaciones de los compuestos estudiados. Para demostrar la versatilidad y exactitud de la técnica de análisis, varias mezclas de compuestos se prepararon y se convirtieron a cloruros de sulfonilos, utilizando una temperatura de 165°C en la columna. Las distribuciones de los compuestos dentro del cromatograma, fueron identificados perfectamente. Todas las muestras fueron comparadas contra una muestra preparada previamente.

J.S. Parson (1967), utiliza aparatos y reactivos mucho más avanzados para el análisis de ácidos sulfónicos, principalmente utiliza derivados de fluoruro de sulfonilos para detectar ciertos ácidos mono, di y trisulfonados; los cuales

fueron transformados previamente a cloruros de sulfonilo pero ahora utilizando pentacloruro de fósforo, que tiene mayores ventajas de conversión que el cloruro de tionilo utilizado por J.J. Kirkland. Además, él utiliza un espectrómetro de masas para confirmar los resultados obtenidos por cromatografía. Los detectores utilizados para el cromatógrafo, fueron de ionización de flama y captura de electrones, el tipo de columna utilizada fué de vidrio de 4 pies de longitud y 1/4 de pulgada de diámetro interior; se utilizó como empaque metil silicón (SE-30) y sílica diatomácea con lavado ácido y silinizada.

Entre las técnicas usadas por investigadores japoneses, se encuentra la de Watanabe y Nukiyama, la cuál se aplica para análisis de ABSNa en aguas de rfo, ABSNa en hortalizas y ABSNa en vasijas y trastes. Para el caso de aguas de rfos que contengan altos niveles de sales y substancias orgánicas, proponen tomar una muestra que contenga de 100 a 1000 mg de ABSNa y pasarla a través de una columna de resina intercambiadora iónica marca Dowex - 44 - OH que tiene 1 cm. de diámetro y 12 cm. de altura; posteriormente, se lava la resina con una solución de agua amoniacaal y metanol, se evapora y el residuo queda listo para aplicar la técnica de cloración. Para el caso de hortalizas se hace un raspado y se toman 20 g. de ese raspado, se le agregan 30 ml. de agua amoniacaal y metanol, se hacen 2 extracciones, se evapora y el residuo queda listo para clorar. A la muestra lista para clorar, se le agrega una pequeña cantidad de agua y poco a poco se va agregando de 0.3 a 0.4 g. de pentacloruro de fósforo; se calienta en un baño de aceite a 130°C por aproximadamente 10 min., se deja enfriar y se lava 3 veces con 5 ml. de n-hexano, se concentra hasta 1 ml. y este líquido se considera para el estudio en cromatografía de gases.

El cromatograma se compara contra un líquido patrón que previamente fué preparado con concentraciones conocidas. El aparato usado fué un cromatógrafo marca Shimatzu y se usaron columnas de vidrio de 2m. x 3 mm. de diámetro interior; el gas portador fué nitrógeno y como fases se usaron SE-30 con GASCHROM - Q.

Finalmente en el año de 1978, Hiromi Hon-Nami y Takahisa Hanya, prepararon un método para la determinación exclusivamente de ABSNa en aguas de rfos, en el cuál combinan todas las experiencias de los métodos que anteriormente se han mencionado y sus resultados son confirmados por espectrometría de masas. La técnica y los comentarios van a ser explicados en el capítulo III ya que forman parte del trabajo experimental de esta tesis.

3. Contaminación

Gran cantidad de estudios sobre contaminación ambiental se han realizado casi desde que empezó la era de los detergentes en los años 1950-55. Estos estudios se comenzaron a realizar en la medida en que fueron apareciendo los primeros efectos de contaminación por detergentes en las aguas de ríos ocasionados por descargas de drenajes y aguas procedentes de algunas plantas industriales. En esta sección se mencionarán algunos de los estudios que se han realizado y en especial con algunos peces con el fin de determinar cuál es la concentración máxima de detergente a la cuál pueden sobrevivir sin problemas. Ya en los años de 1970, se observó en la ciudad de New York que en algunos de los pozos de suministro de agua, se encontraban concentraciones de detergentes hasta 5 mg/l, lo cuál hizo pensar que los detergentes ya se habían distribuido en algunas partes del sub-suelo.

Entre los estudios que se realizaron sobre la carpa utilizando alquil-benceno ramificado, se encontró que el nivel tóxico era de 15 mg/l; otros estudios realizados sobre la trucha, han demostrado que el nivel tóxico era aproximadamente de 19 mg/l; con respecto a algunas algas, se observaron efectos desfavorables a niveles de 7 mg/l. Entre algunos de los efectos más serios de la contaminación del agua por detergentes, está la reducción de la transferencia de oxígeno a través de la interfase aire-agua, ya que la tensión superficial se reduce a 50 dinas/cm. También a esta misma tensión superficial se corroboran resultados, tanto en Alemania como en Checoslovaquia, al determinar que las agallas de algunos peces se dañaban irreversiblemente.

En Alemania se hicieron estudios acerca de los efectos tóxicos de los detergentes en cantidades subletales y se encontró que a una concentración de 5 mg/l de ABS ramificado, el 25% de los espermatozoides de la trucha perdían movilidad, mientras que a 10 mg/l, la pérdida de la movilidad aumentaba a 32.5%. Una concentración de 5 mg/l mató a 50% de los espermatozoides después de 3 semanas, ésto confirma que los efectos tóxicos aumentaron por la deficiencia de oxígeno.

Se mencionará brevemente algunos de los métodos que se han utilizado para la eliminación de ABSNa en aguas de ríos, ésto deberá ser objeto de un estudio posterior mucho más profundo para las aguas de las principales ciudades de México.

Entre los métodos utilizados en la eliminación de los agentes tensoactivos de la corriente de las aguas contaminadas proveniente de uso doméstico e industrial, está el tratamiento biológico con un lodo activado que se basa principalmente en la biodegradación y en menor grado, en la adsorción de los tensoactivos sobre estos lodos.

El tratamiento con ozono es otro método que se usa en la eliminación de los agentes tensoactivos; en los Estados Unidos se han hecho pruebas usando diferentes tiempos de contacto con el fin de investigar el efecto de la adición del ozono sobre la degradación biológica. El tratamiento con ozono redujo la concentración de ABSNa (una dosis de 100 mg/l de ozono eliminó el 95% de la concentración original), además el oxígeno disuelto aumentó en una relación 1:1 con la eliminación del ABSNa. Experimentos similares, encontraron que las concentraciones de los agentes tensoactivos eran reducidas rápidamente durante los primeros 10 minutos de tratamiento.

Otra manera de eliminar los agentes tensoactivos es mediante el espumado de sus soluciones utilizando aire como un medio mecánico. La absorción sobre carbón activado también ha sido usada para la eliminación de ABSNa, se han podido bajar concentraciones de 5 mg/l a 0.5 mg/l con un tiempo de contacto aproximado de 15 minutos. Los agentes para formar complejos, también se han probado para la eliminación del ABSNa, adicionando un detergente catiónico a una solución de detergente aniónico, se produce una solución turbia provocada por la precipitación del complejo aniónico-catiónico el cual es ligeramente soluble.

Ultimamente se han utilizado con gran éxito las resinas intercambiadoras del tipo poliamina (ó su sal cuaternaria). Además, la poliamina se puede regenerar con la adición de sosa cáustica y la eficiencia alcanza aproximadamente 99%. También se ha encontrado que la capacidad de absorción de la resina es aproximadamente de 4 a 5 veces más grande que la del carbón activado.

Para finalizar esta sección, se comentará brevemente lo más reciente que existe con respecto a los efectos que tiene el LASNa en algunos peces. El principal objetivo de estas pruebas, era determinar exactamente cuáles son los niveles de toxicidad sobre el ciclo de vida de algunos peces y sus larvas. Estos estudios han demostrado que la agudeza de toxicidad de LASNa en el pez, se incrementa dependiendo de la posición del anillo bencénico dentro de la cadena. También se ha demostrado que algunos isómeros de LASNa son más tóxicos que otros, pero tam

bién son más rápidamente biodegradables; por lo tanto una mezcla de LASNa en proceso de biodegradación, tal como puede suceder en una planta de tratamiento de aguas, produce mucho menor toxicidad por unidad de masa comparándola con la concentración original de la solución de LASNa. Este efecto ha sido observado por numerosos investigadores. Las concentraciones de LASNa que actualmente tienen los ríos de Estados Unidos, (< 1.0 ppm no tienen ningún efecto de toxicidad en la vida acuática). La afirmación anterior está fundamentada en 10 años de experiencia de estar utilizando LASNa en detergentes. Para las pruebas de toxicidad, se utilizaron 3 clases diferentes de LAS que son las más comunes dentro de los detergentes actuales. Se utilizó la cromatografía de gases para detectar exactamente la composición y proporción de cada uno de los diferentes isómeros y el tamaño de longitud de la cadena. La composición específica de las muestras de LASNa está especificado en la siguiente tabla:

Composición %	C l a s e		
	C _{11.2}	C _{11.7}	C _{13.3}
< C ₁₀	0.4	--	--
C ₁₀	22.8	7.4	0.3
C ₁₁	39.5	26.5	1.4
C ₁₂	35.9	56.7	9.4
C ₁₃	1.4	9.0	49.2
C ₁₄	--	0.5	39.7

Media de la posición del

fenilo

4.1

3.9

4.5

Media de la longitud de

cadena

11.2

11.7

13.3

Media del peso molecular

337

345

367

Se prepararon concentraciones conocidas de cada uno de estos tres tipos de LASNa y se agregaron a peceras en las que se encontraban los peces para el estudio. La concentración letal media a 96 horas de permanencia fué la siguiente:

	\bar{x}	min.	max.
Para: C _{11.2}	12.3	(8.6	- 16.8) mg/l
C _{11.7}	4.1	(2.9	- 5.5) mg/l
C _{13.3}	0.86	(0.71	- 1.09)mg/l

Esto significa que el efecto de toxicidad de LASNa se incrementa cuando la longitud de la cadena es mayor, pero a su vez éstos son más fácilmente biodegradables. También se hicieron estudios con estos tres tipos de LASNa para ver exactamente cuál era la concentración donde no se observaba ningún efecto tóxico. Los resultados que se observaron fueron los siguientes:

	min.	max.
Para: C _{11.2}	5.1	8.4 mg/l
C _{11.7}	0.48	1.0 mg/l
C _{13.3}	0.11	0.25 mg/l

La toxicidad de las soluciones de LASNa, sugieren que sólo el LASNa intacto, ejerce un efecto tóxico significativo, ya que compuestos intermedios de biodegradación tienen mucho menor efecto. En el caso específico de México, ya es urgente que se utilice el LASNa en lugar del ABSNa ramificado que se está utilizando para la producción de detergentes. Actualmente las refineras continúan produciendo AB ramificado y solamente una parte, la que nos llega de importación, es alquil benceno lineal.

CAPITULO I

CAPITULO I

I. DETERGENTES

1. Generalidades

Se define como un detergente aquel producto que sirve para eliminar materiales indeseables (mugre) adheridos a cualquier superficie, el cuál contiene entre sus principales ingredientes un compuesto orgánico de actividad superficial (surfactante) que posee propiedades para realizar el trabajo de limpieza.

Frecuentemente el término detergente es usado como sinónimo de surfactante pero en realidad se le debe de dar el nombre de surfactante sólo a la parte activa que es la que desarrolla la mayoría del trabajo de limpieza y que con la ayuda de otros ingredientes viene a formar parte de lo que comunmente se llama detergente.

La exposición que se hará durante todo este capítulo, irá dirigida principalmente al llamado detergente sintético que en la actualidad forma parte de la industrias más importantes del mundo.

2. Principales aditivos en los detergentes

Para mejorar las características de los detergentes, se utilizan diferentes clases de aditivos que aumentan las cualidades del surfactante durante el proceso de lavado, ésto ha dado como resultado que en la actualidad se tenga una gran diversidad de productos para la limpieza del hogar y aseo personal. Entre los principales aditivos que se utilizan para producir detergentes se encuentran los siguientes:

- Secuestrantes

Entre los principales secuestrantes que actualmente se continúan utilizando están los fosfatos, cuyo principal objetivo durante el lavado es atrapar la dureza del agua, secuestrando los iones de metales polivalentes y evitando con ésto, que se formen aductos con el surfactante los cuales son menos efectivos en el proceso de lavado. Los fosfatos evitan que los iones de los metales polivalentes se combinen con el polvo y con algunas manchas de residuos orgánicos (proteínas) los cuáles se adhieren fuertemente a la superficie que va a ser limpiada. Otra de

Las características principales de los fosfatos es el poder de peptización ó defloculación que se define como la capacidad de mantener un sólido finamente dividido en suspensión. Este poder defloculante de los fosfatos ayuda a mantener en suspensión a las partículas sólidas que forman la mugre, evitando así la redeposición de la misma en las superficies recién lavadas. Los fosfatos producen un efecto regulador del pH de las soluciones de lavado. Los fosfatos proporcionan a las soluciones de detergentes, características de alcalinidad que en adición a la propiedad reguladora de pH, dan cualidades antibactericidas que son de gran ayuda en la limpieza de ropa y utensilios de cocina. Todas las características mencionadas anteriormente, hacen de estos productos los componentes ideales para formar parte de la formulación de un detergente.

Desgraciadamente uno de los problemas de mayor importancia que tienen los fosfatos en la industria del lavado, es el de cooperar a la contaminación ambiental por medio de un fenómeno que recibe el nombre de eutrofización; que consiste en acelerar el crecimiento de la flora acuática tanto en el lecho de los ríos como en los lagos y mares; lo que trae como consecuencia una disminución del oxígeno necesario para la vida acuática. Es por esta razón, que en algunos países se están usando sustitutos que tengan cualidades similares a los fosfatos sin lograrse un éxito del todo satisfactorio. Entre los principales polifosfatos se encuentran: El tripolifosfato ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) y el pirofosfato ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Estos fosfatos forman un complejo soluble con las sales de los iones Ca^{++} y Mg^{++} .

Existen otros acomplejantes que se usan en menor escala dentro de los detergentes como son el acetato de nitrilo trisódico (NTA) y el etilén-diamino-tetracético (EDTA) pero su uso es restringido debido a dudas con respecto a su seguridad y economía.

- Blanqueadores

En muchas aplicaciones de los detergentes, se utilizan blanqueadores para aumentar la eficiencia del lavado. Dos clases de agentes blanqueadores son comúnmente utilizados:

Primero, los que se basan en especies del hipoclorito y segundo, los que se basan en especies del peróxido. Comercialmente las especies que son más usadas dentro del primer grupo, se encuentran el dicloroisocianurato de potasio (KDCC) y el fosfato trisódico clorado que es una mezcla física del NaOCl , H_2O y Na_3PO_4 . Dentro del segundo grupo, el más comúnmente usado es el perborato de sodio ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

La mayoría de los detergentes que usan blanqueadores los tienen en forma sólida y forman parte integral dentro de la fórmula. Dentro de los principales usos que tienen este tipo de detergentes se encuentran los que se utilizan para limpiar superficies ásperas, para lavadoras de trastes y para limpieza de sanitarios; donde los atributos del comportamiento del cloro son fundamentales para un buen funcionamiento del detergente.

- Inhibidores de la corrosión

Descubrimientos recientes han indicado que un detergente alcalino puede corroer ciertas superficies tales como aluminio, porcelana, máquinas lavadoras y loza de alta calidad. Esto se puede evitar adicionando silicato disuelto en sosa (silicato coloidal) y el porcentaje agregado dependerá de la aplicación a la que esté diseñado el detergente. Estas cantidades moderadas de silicato soluble, contribuyen a la alcalinidad del detergente aumentando con esto su eficiencia en el lavado; además, poseen una acción antiredepositante de la mugre sobre superficies recientemente lavadas y por lo tanto facilitan el enjuague ya que poseen la característica de dispersar los depósitos de grasa y mugre en pequeñas partículas que son suspendidas evitando que se depositen sobre las superficies. Otra de las aplicaciones del silicato dentro del proceso de manufactura del detergente, es darle cuerpo al gránulo, también evita la pegajosidad y proporciona mayor fluidez dentro de las máquinas de empaclado.

- Modificadores de espuma

En muchas aplicaciones de los detergentes, la espuma impide obtener buenos resultados, para ello se agregan ácidos grasos de cadena larga que pueden ser de (C_{16} a C_{22}). En algunas otras ocasiones, se agregan ciertos detergentes no iónicos, como los etoxilados de alcoholes grasos, que pueden ser utilizados como dispersores de espuma.

- Agentes abrillantadores fluorescentes

Generalmente son conocidos como abrillantadores ópticos, son compuestos orgánicos cromóforos los cuales absorben la luz incidente en la región ultravioleta y emiten parte de esa luz absorbida, generalmente como luz visible en la región azul del espectro. Estos compuestos cromóforos son modificados con algunos sustituyentes orgánicos con objeto de hacerlos específicos a uno ó más sustratos textiles dentro de la solución de lavado. Los derivados sulfonados del triazinilestilbenos son frecuentemente usados en bajos niveles en detergentes

para lavado de ropa. Existen otros compuestos cromóforos que son usados en fibras sintéticas y en algunas ocasiones se dan aplicaciones primarias de estos abrillantadores durante la manufactura de estas fibras. Actualmente los detergentes que se usan para lavar ropa, utilizan mezclas de abrillantadores las cuales son específicas para telas sintéticas, algodón y lana.

- Enzimas

Muchos de los avances substanciales en la limpieza de ropa desde que se iniciaron los detergentes sintéticos, ha sido la introducción de bajos niveles de enzimas dentro de la fórmula del detergente. Las enzimas del tipo proteolítico y aminolítico, se usan en la industria para quitar manchas y mugre originados por proteínas y carbohidratos, tales como manchas de alimentos, sangre, sudor y grasa. Las enzimas actúan catalíticamente y son relativamente específicas; actualmente la mayoría de las enzimas que se utilizan en los detergentes, son producidas a partir de cultivos por fermentación.

Desde principios de siglo se observó que la acción enzimática podía ser un mecanismo muy poderoso para la limpieza de telas, pero su baja disponibilidad y sus requerimientos de alta temperatura y alcalinidad, lo hacían ineficiente. Posteriormente, el descubrimiento de enzimas que permanecen activas bajo las condiciones de lavado fué el paso más importante para lograr un buen resultado dentro del lavado de ropa.

- Agentes antiredepositantes

Durante el proceso de lavado, mucha de la mugre que ha sido removida tiene tendencia a redepositarse nuevamente; para evitar este fenómeno normalmente se utilizan agentes tales como carboximetil celulosa y algunos polímeros sintéticos que últimamente han demostrado ser bastante efectivos. Estos agentes proporcionan cierta viscosidad a la solución de detergente que ayuda al proceso de lavado; generalmente, se utilizan pequeñas cantidades para dar el efecto deseado.

- Materiales usados como cargas

Existen otros materiales que comunmente se utilizan para incrementar la aceptación entre los consumidores; entre los principales se encuentran: colorantes, perfumes, sulfato de sodio y xilen-sulfonato de sodio como hidrótropo.

En algunas ocasiones se agrega algún material alcalino (Na_2CO_3) que sirve como

agente "mantenedor" de un pH básico para el mejor desarrollo del trabajo de limpieza ó detergencia dentro de la formulación de un detergente. Además, sirven como agentes neutralizantes de los ácidos grasos que forman la mugre.

Entre algunos otros usos de estos materiales alcalinos, tenemos por ejemplo, el NaOH que sirve como agente saponificante de grasas, además de que disuelve e hidroliza las proteínas, el carbonato de sodio que en solución acuosa dá un pH marcadamente alcalino, lo hace ideal para incluirlo en las formulaciones de detergentes en polvo. Frecuentemente este producto tiene la propiedad de suavizar el agua por la precipitación de los iones que provocan la dureza. Por último, el sulfato de sodio que es una sal neutra, se emplea como agente de carga de los detergentes en polvo.

II. SURFACTANTES

1. Clasificación

Químicamente, los surfactantes pueden clasificarse en aniónicos, catiónicos y no iónicos. Principalmente ésto se debe al comportamiento que tienen al ionizarse en solución; si el ión que contiene el grupo hidrófobo resulta cargado negativamente, éste constituye el anión y dentro de este grupo, se clasifican los agentes tensoactivos aniónicos. Si por el contrario, el grupo hidrófobo resulta cargado positivamente, queda clasificado dentro de los agentes tensoactivos catiónicos.

Por otro lado, algunos agentes tensoactivos que se denominan anfotéricos, tienen una estructura híbrida iónica cuyo comportamiento se define dependiendo si el medio de disolución es ácido ó alcalino. Por último, los surfactantes no iónicos, no se ionizan y no existe un intervalo de gran polaridad en este grupo.

2. Surfactantes aniónicos y sus principales usos

Estos constituyen el grupo más grande que se usa comercialmente, además de que su costo es bajo. Entre los principales se encuentran el dodecil y el tridecibencén sulfonatos, los alquil sulfatos de 12 y 14 carbonos de cadena lineal que son derivados principalmente de aceite de coco, también se encuentran los alquil

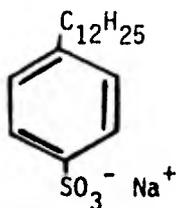
sulfatos de 16 y 18 carbonos de cadena lineal derivados del sebo y por último, los alquil éter sulfatos; éstos últimos se aplican principalmente en los detergentes líquidos para lavado de utensilios de cocina.

Entre los principales usos de los surfactantes aniónicos se tienen: Los alquil sulfatos se utilizan principalmente como parte activa en detergentes para loza, en jabones líquidos, shampoos de autos y detergentes para ropa fina. Estos representan el grupo más importante de los aniónicos, son excelentes para la limpieza de sanitarios y porcelana fina; su poder de biodegradación es excelente. Los alquil éter-sulfatos, tienen una gran tolerancia cutánea y su mayor aplicación está en los cosméticos y detergentes líquidos. Los isocianatos y metil taurida de ácidos grasos poseen propiedades que los hacen de gran utilidad en procesos textiles como humectantes y espumantes. Los tensoactivos derivados del ácido ortofosfórico, tienen su principal área de acción, para formular detergentes de espuma controlada y en la industria de los metales se emplean como detergentes anticorrosivos. Finalmente, entre los aromáticos se encuentran el alquil aril sulfonato que en la actualidad es el de mayor uso en el hogar.

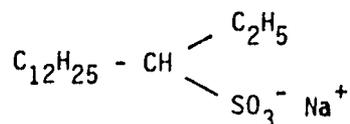
Entre los principales tipos de detergentes aniónicos tenemos:

Tipo sulfonato (-SO₃Na)

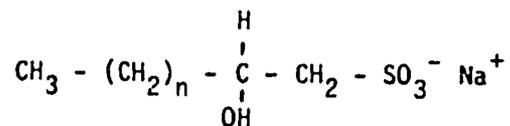
Alquilbencensulfonato de sodio



Alquil sulfonato de sodio

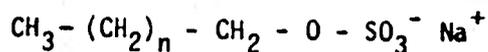


Alfa olefinsulfonato de sodio



Tipo Sulfato (- O - SO₃⁻)

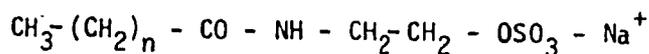
Alquil sulfato de sodio



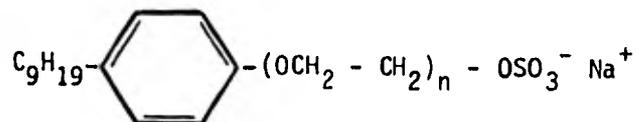
Alquil étersulfato de sodio .



Alquilmonoetanol amida sulfato de sodio

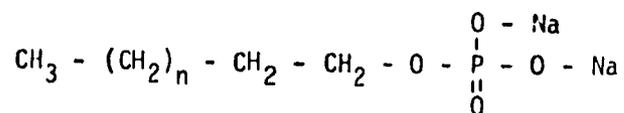


Nonilfeniléter sulfato de sodio

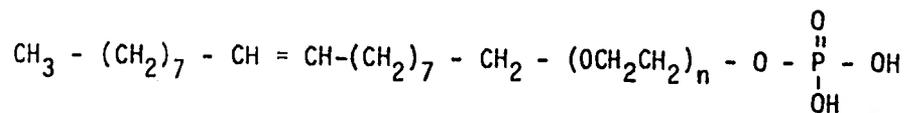


Tipo Fosfato (- O - $\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} - \text{O} -)$

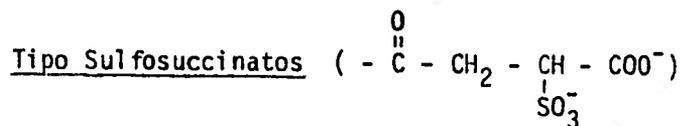
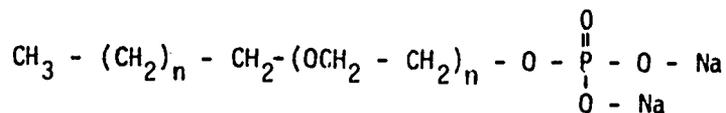
Alquil fosfato de sodio



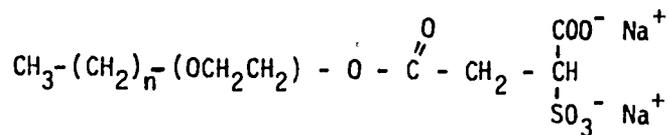
Acido oleiléter fosfórico



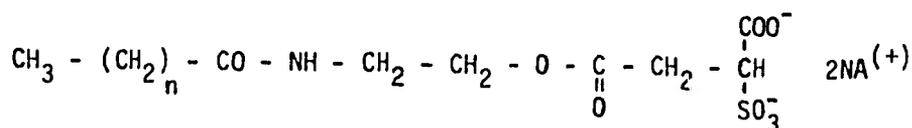
Alquiléter fosfato de sodio



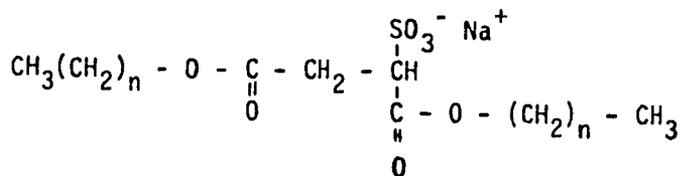
Alquilétersul fosuccinato de sodio



Alquilmonoetanol amida sul fosuccinato disódico

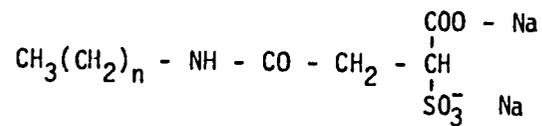


Dialquil sul fosuccinato de sodio



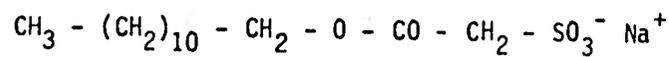
Tipo sulfosuccinatos

N - alquilsulfosuccinato disódico



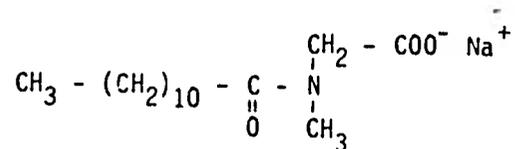
Tipo sulfoacetato

Laurilsulfoacetato de sodio

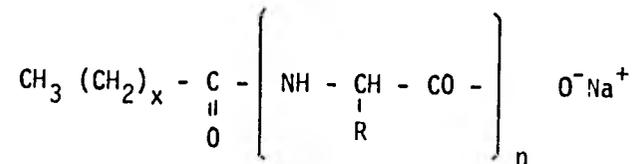


Derivados de aminoácidos

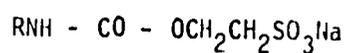
N - Lauril sarcocinato de sodio



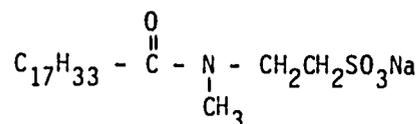
Alquilamidapolipeptidato de sodio



Isocianatos de ácidos grasos



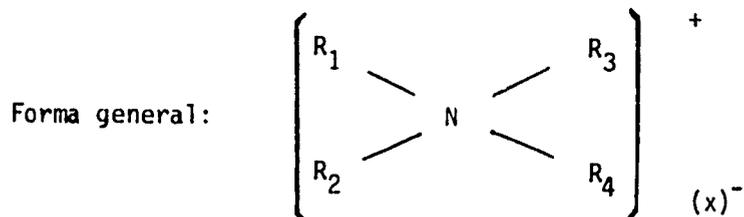
Metil tauridas de ácidos grasos



3. Surfactantes catiónicos y sus principales usos

Principalmente son derivados de compuestos que contienen cadenas de 8 a 25 átomos de carbono, éstos pueden ser ácidos grasos ó derivados petroquímicos que se encuentran unidos a un nitrógeno que dá una carga fuertemente positiva a toda la molécula y el anión generalmente es un Cl^- , Br^- , OH^- ó SO_4^- . La mayoría de los surfactantes catiónicos están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarias ó sales de alquilamina.

La cadena larga constituye el grupo hidrofóbico y el hidrofílico lo constituye el nitrógeno que proporciona a la molécula una fuerte carga positiva que a su vez dá como resultado alta ionización cuando se encuentra disuelto en agua.

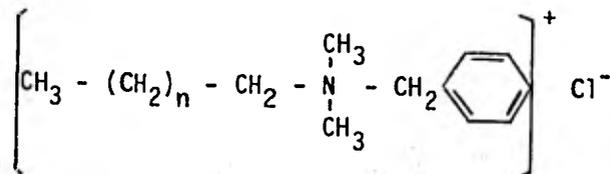


Donde R, puede ser un grupo alquílico ó arílico, los otros radicales pueden ser reemplazados por átomos de hidrógeno u otros radicales alquílicos de cadena corta.

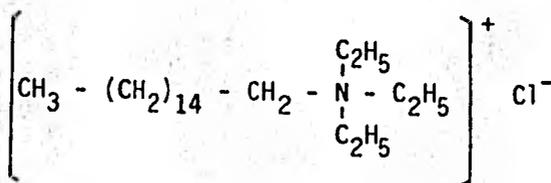
Dentro de las formulaciones de los detergentes, los catiónicos no pueden ser formulados con surfactantes aniónicos ya que existe una reacción de neutralización destruyendo la actividad de ambos.

Entre los principales surfactantes catiónicos se tiene:

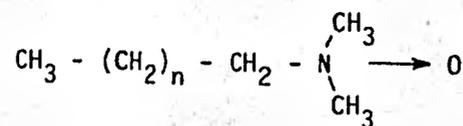
Cloruro de alquildimetilbencilamonio



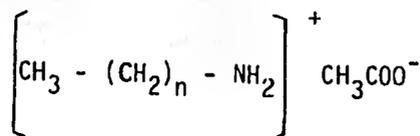
Cloruro de cetil trietil amonio



Oxido de alquildimetilamina



Acetatos de alquilaminas



Por sus características bactericidas y germicidas, los surfactantes catiónicos se emplean en la formulación de detergentes para instrumental quirúrgico, para pisos de quirófanos, para equipos procesadores de alimentos, para pisos de establos y lecherías, para manos de cirujanos, para bebederos y comedores de animales. En la industria textil, su empleo más común es como agentes suavizantes, antiestáticos y auxiliares en el teñido de fibras sintéticas y en especial de acrilatos. Dentro de las características más apreciadas en los textiles, se encuentra la suavidad; ésto se logra usando agentes suavizadores en los que predomina el carácter hidrófobo. Las fuerzas hidrofílicas deberán ser potentes para producir la solubilidad pero lo suficientemente débiles para permitir la orientación del extremo hidrófobo de la molécula hacia la fibra textil. La mayoría de los textiles son aniónicos, por ello tienden a atraer a los catiónicos en solución acuosa. La porción hidrofílica del ablandador se combina con los radicales que poseen cargas negativas dentro de la estructura de los filamentos de la tela y se adhieren firmemente en la fibra.

De este modo la parte hidrofóbica es la fase externa de la estructura de la fibra y la parte hidrofílica es la fase interna. Los agentes catiónicos comunican a los textiles una superficie blanda, flexible y bien lubricada; como estos agentes son atraídos por las fibras textiles, no se necesitan grandes concentraciones en el baño de acabado para producir el efecto de suavidad requerida.

Los jabones duros ó cálcicos no tienen poder surfactante y en cambio sí son fuertes adhesivos lo cual provoca en la tela un tacto áspero ó de dureza; para neutralizar este efecto se utilizan los llamados enjuagues que son productos catiónicos que neutralizan a los aniónicos formando un complejo químico que es insoluble y que por lo tanto quedará en el fondo del recipiente de lavado.

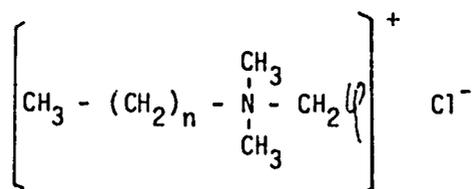
Como agentes antiestáticos, los surfactantes catiónicos actúan de la siguiente manera:

- a) imparten una gran área de conductividad al material textil por lo cual la carga generada es eliminada ó disipada a los alrededores de las máquinas.
- b) previenen ó reducen la generación de cargas como en el caso de un lubricante antiestático.

Entre los surfactantes catiónicos que imparten efectos antiestáticos no durables a las fibras sobre las cuales actúan, se tiene:

- 1) sales de ácidos orgánicos de alquilaminas y alquilamidas.
- 2) sales cuaternarias de amonio, principalmente las derivadas de la morfolina.

Otra de las aplicaciones que tienen los agentes surfactantes catiónicos es como auxiliares de tinción durante el proceso de teñido de las fibras acrílicas. Las fibras acrílicas se encuentran orientadas en alto grado y poseen una gran afinidad con los colorantes básicos. Para lograr un teñido correcto, principalmente en colores claros se emplea lo que se llama agentes retardantes y entre los principales se encuentra el cloruro de alquildimetilbencil amonio cuya fórmula general es:



Se han encontrado excelentes resultados cuando $n = 12$.

Otro de los principales usos que tienen los surfactantes catiónicos que más comúnmente se utilizan en el hogar, es el poder desinfectante; entre los principales se encuentran: cloruro de alquildimetilbencilamonio, cloruro de cetil piridinio y bromuro de cetil piridinio; de éstos, el de mayor consumo por sus características de disponibilidad y precio es el primero.

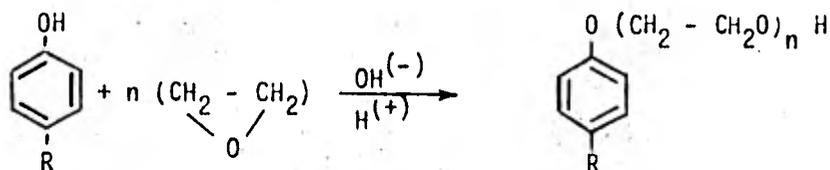
Actualmente los compuestos cuaternarios de amonio han logrado considerables ventajas en el campo de los agentes químicos esterilizantes. Su ventaja principal es el alto poder de penetración y acción destructiva en bajas concentraciones sobre algunos microorganismos. Otra ventaja de los cuaternarios es su baja volatilidad en solución, independientemente de la cantidad de agua usada en el sistema. Como un ejemplo podemos mencionar el cloruro de alquildimetilbencilamonio que es un excelente algicida para usarse en sistemas de aguas de enfriamiento, torres, aguas industriales y albercas. Finalmente los surfactantes catiónicos sí pueden ser formulados con los surfactantes no iónicos.

4. Surfactantes no iónicos y sus usos

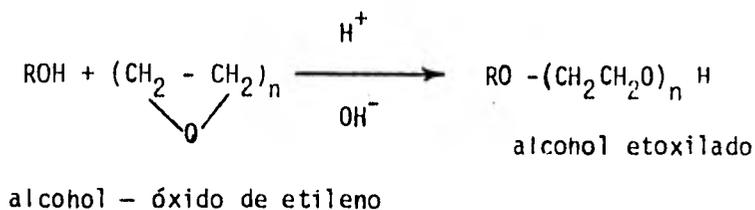
Entre algunas de las principales características que tienen estos surfactantes es la gran habilidad para disolver manchas de grasa, especialmente cuando se usan en soluciones concentradas. Otras de las ventajas de los no-iónicos es su gran estabilidad frente a la mayoría de los productos químicos ya que al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatibles con otros agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados positiva y negativamente. Son altamente valiosos como materia prima en la formulación de diversos productos para la industria en general.

En los surfactantes no iónicos, el grupo hidrofílico está formado por una cade-

na larga que contienen una serie de grupos débilmente solubilizantes, tales como enlaces etéreos ó grupos hidroxilos en sus moléculas. La repetición de estas unidades tienen el mismo efecto que un hidrófilo fuerte, salvo que no hay ninguna ionización. Caso similar corresponde a los azúcares que a pesar de su estructura hidrocarbonada contienen un alto número de hidroxilos haciendo soluble la molécula en agua. Los primeros surfactantes no iónicos fueron preparados con alquilfenol y óxido de etileno en presencia de catalizadores básicos ó ácidos. La longitud de la cadena se puede variar para controlar la reacción del óxido de etileno con alquil fenol como se indica a continuación:



en la reacción anterior, n puede variar de 1 hasta 30 ó más, esto hace posible la existencia de un buen número de productos con grandes propiedades y aplicaciones; como humectante, detergentes, emulsionantes, dispersantes, etc. Prácticamente cualquier compuesto que contenga en su estructura grupos carboxilos, hidroxilos, amidas ó grupos amínicos con hidrógeno libre, tales como alquilfenoles, alcoholes, ácidos grasos, mercaptanos, etc., pueden reaccionar con óxido de etileno para formar surfactantes no iónicos. Otro ejemplo para formar un surfactante no iónico se encuentra en la reacción de un alcohol alifático con óxido de etileno usando un catalizador básico ó ácido.



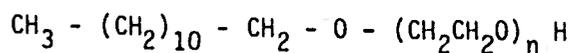
La etoxilación implica la adición directa de óxido de etileno altamente activo con el alcohol alifático. En la práctica industrial, la reacción es extremadamente exotérmica y normalmente se lleva a cabo en pequeños lotes controlando la temperatura mediante cambiadores de calor. Debido a que la reacción con óxido de etileno es una reacción rápida, la distribución promedio de las longitudes de cadena está determinada por la relación en peso del óxido de etileno y el hidrocarburo. Los surfactantes no iónicos generalmente producen menos es

puma que los aniónicos.

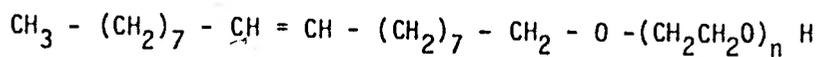
Los principales surfactantes no iónicos se presentan en la siguiente tabla:

Tipo: alcoholes grasos polioxietilenados

Alcohol láurico etoxilado

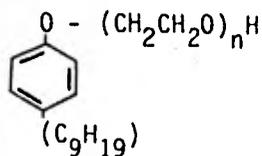


Alcohol olefílico etoxilado

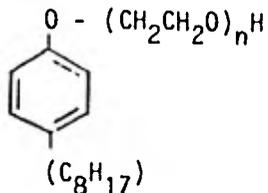


Tipo: alquilfenol polioxietilenados

Nonilfenol etoxilado

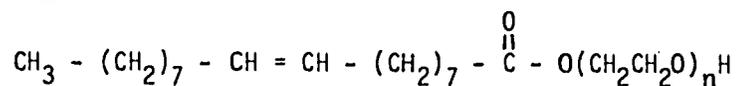


Octilfenol etoxilado



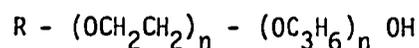
Tipo: Acidos grasos polioxietilenados

Acido oléico etoxilado



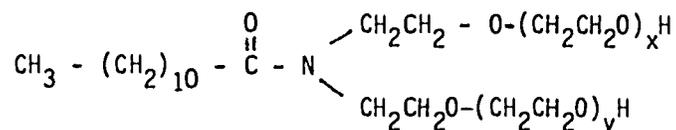
Tipo: Condensado de óxido de etileno y óxido de propileno

Alcohol graso etoxilado propoxilado



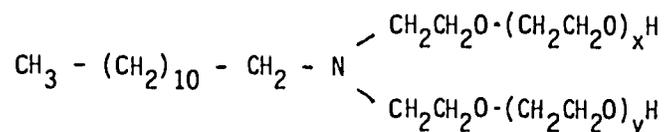
Tipo: Amidas de ácidos grasos polioxietilenados

Lauril dietanolamida polioxietilenada



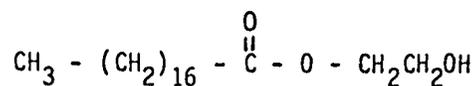
Tipo: Aminas grasas polioxietilenadas

Laurilamina polioxietilenada



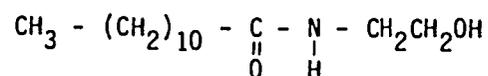
Tipo: Esteres de ácidos grasos

Monoestearato de etilenglicol

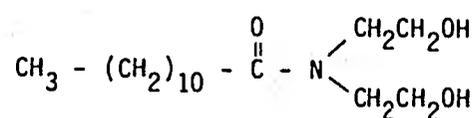


Tipo: Alcanolamidas

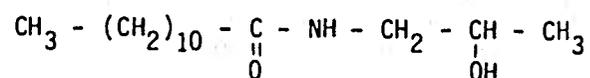
Lauril monoetanolamida



Lauril dietanolamida

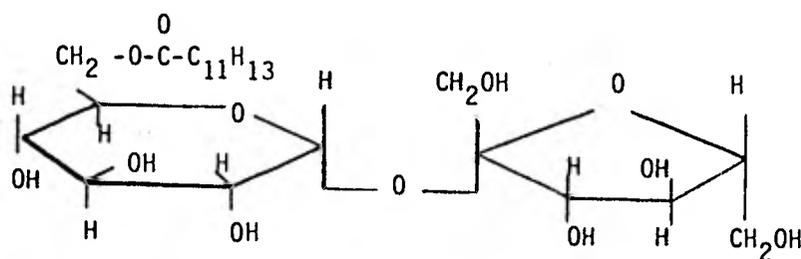


Lauril isopropanolamida



Derivados de azúcar

Monolaureato de sacarosa



Se han encontrado un sin número de aplicaciones de los agentes tensoactivos no iónicos, entre las más importantes se encuentran en la industria textil. Para la elaboración de fibras tanto naturales como artificiales, la gran mayoría de estos surfactantes se usan en casi todas las formulaciones por ejemplo, en la elaboración del algodón se usan derivados del alquilfenol como humectantes, los derivados de alcoholes grasos se utilizan en los teñidos con colorantes

a la tinta ó con colorantes naftol; también se utilizan en los acabados "lavar y usar". En el tratamiento de algodón con resinas y en el proceso de la fibra de rayón, Muchos surfactantes no iónicos se utilizan como ingredientes en las formulaciones de lubricantes, antiestáticos, suavizantes, emulsionantes, etc.

Existen algunos surfactantes no iónicos derivados del ácido ortofosfórico, tales como los ésteres fosfatados cuya estructura química es:



donde R es un grupo alquílico, alquilaril ó un grupo etoxilado y M es un hidrógeno, sodio, potasio, amonio ó cualquier otro catión.

Ya se ha mencionado que los agentes surfactantes no iónicos tienen una marcada incapacidad para disociarse en medio acuoso y únicamente bajo ciertas condiciones algunos miembros de esta clase funcionan como agentes catiónicos lo que ocasiona que en ciertos casos puedan ser empleados como agentes antiestáticos. Los surfactantes no iónicos no precipitan en solución con otros agentes tensoactivos, esto dá como resultado que se tengan excelentes cualidades de compatibilidad con productos para acabados textiles. También son excelentes emulsionantes, solubilizantes y son empleados en un gran intervalo de pesos moleculares. Si se seleccionara cuidadosamente la relación de óxidos de etileno se puede obtener excelentes lubricantes con ligeros efectos antiestáticos y si se desea, se puede reforzar esta última característica con el empleo de otros agentes pudiendo ser éstos, aniónicos, catiónicos ó anfotéricos.

Existen otros agentes antiestáticos considerados como durables, ellos generalmente son electrolitos poliméricos que al ser aplicados a las fibras ó a las telas, aparte de impartir un efecto antiestático deseado, son resistentes al lavado tanto en húmedo como en seco. Estos agentes son aplicables en forma de compuestos lineales ó como soluciones acuosas de polímero precondensados y se fijan a la tela ó a la fibra por medio de procesos industriales. Entre otros

usos de los surfactantes no iónicos se tiene:

Acidos grasos etoxilados - se emplean como agentes emulsionantes, suavizantes, engrasantes y aditivos para aceites. Esto significa que se pueden incluir en formulaciones para detergentes de ropa fina (efecto suavizante y emulsionante), detergentes para motores (efecto emulsionante) y como auxiliares en los teñidos en la industria textil.

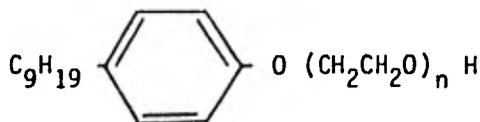
Alcoholes grasos polioxietilenados - su característica más importante es su poder humectante y emulsionante para aceites minerales y silicones; como antiespumantes a base de silicones y como detergentes para superficies metálicas. También se utilizan para lavar ropa fina y humectantes para fibras naturales y sintéticas. Las amidas de ácidos grasos etoxilados, se utilizan para productos de limpieza para el cabello. Los aductos oxietilenados y propoxilados, poseen características diferentes dependiendo de la longitud de la cadena y una de sus principales cualidades es la de no producir espuma que los hace muy útiles en la formulación de los detergentes para máquinas lavadoras y equipo industrial para el lavado alcalino de metales.

Las amidas de ácidos grasos - son principalmente materias primas intermedias para productos de síntesis (pigmentos) y en contraste con las anteriores son productos de alto poder espumante.

Los ésteres de ácidos grasos - su principal característica es su poder emulsionante para fase agua/aceite y se utiliza para la formulación de cremas.

Eteres de alquil aril poliglicolados - cuya fórmula más importante es:

(nonil fenol etoxilado)



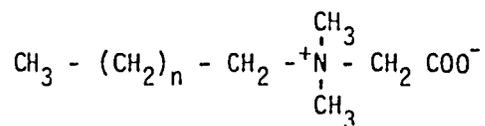
Sus aplicaciones dependen del largo de la cadena, lo que dará relaciones molares diferentes y características perfectamente definidas.

5. Compuestos anfotéricos

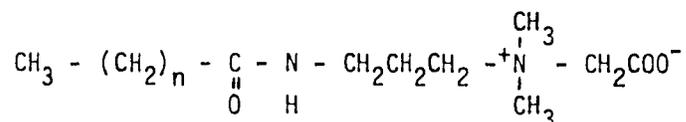
Los agentes surfactantes anfotéricos tienen en su molécula un grupo ácido y un grupo básico. Si el medio de disolución es ácido el comportamiento es similar al de los tensoactivos catiónicos si el medio es básico se comportan como surfactantes catiónicos.

Estos surfactantes generalmente están constituidos por una cadena grasa unida a un nitrógeno cuaternario el cual contiene también un radical aniónico. Entre los más importantes están las betainas cuya fórmula es la siguiente:

Alquildimetil betainas



Alquilamina propil dimetil betainas



Entre otros compuestos que también tienen características anfotéricas se encuentran:

1. ácidos aminocarboxílicos
2. derivados de la imidazola

Las betainas son parte importante en el área de los cosméticos ya que tienen buenas cualidades para la tolerancia cutánea, también tienen aplicaciones en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de la corrosión.

III. FUNDAMENTOS FISICOQUIMICOS DE LOS SURFACTANTES

1. Generalidades

El término surfactante se define como aquella sustancia que tienen actividad

superficial, químicamente, es un compuesto que al disolverse en agua ó en otro disolvente, tiene la propiedad de orientarse por sí mismo en la interfase líquida con otras superficies y efectuar una modificación de las propiedades del líquido en la interfase. Esta modificación generalmente es evidente, ya que se incrementa la solubilización, espumado, emulsificación, mojado, dispersión ó poder de penetración de la solución.

Una de las principales propiedades de los surfactantes, es promover la emulsificación y disolución de sustratos tales como aceites y grasas de las superficies que están siendo limpiadas.

2. Estructura

Molecularmente todos los surfactantes tienen una estructura común; es decir, tienen una larga cadena de hidrocarburo la cual es soluble en aceite pero insoluble en agua (parte hidrofóbica), y un grupo terminal el cual es soluble en agua (parte hidrofílica) y proporciona solubilidad a la molécula completa.

Esta molécula puede ser estructuralmente dibujada de la siguiente manera:

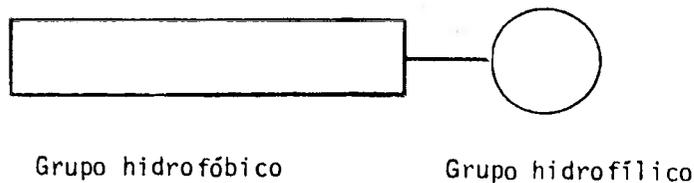


Fig. I-1

Representación de un grupo hidrofóbico (parte izquierda) y un grupo hidrofílico (parte derecha).

Los surfactantes producen sus efectos en solución, debido a la orientación de la molécula. En la interfase de una solución de surfactante (en este caso aire), los grupos hidrofóbicos son orientados hacia fuera de la solución y el grupo hidrofílico es orientado hacia adentro de la solución como se puede observar en la siguiente figura.

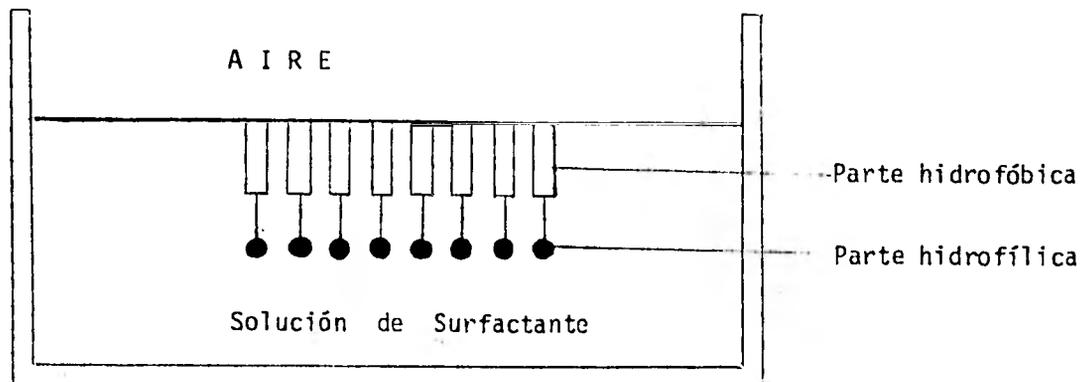


Fig. I-2

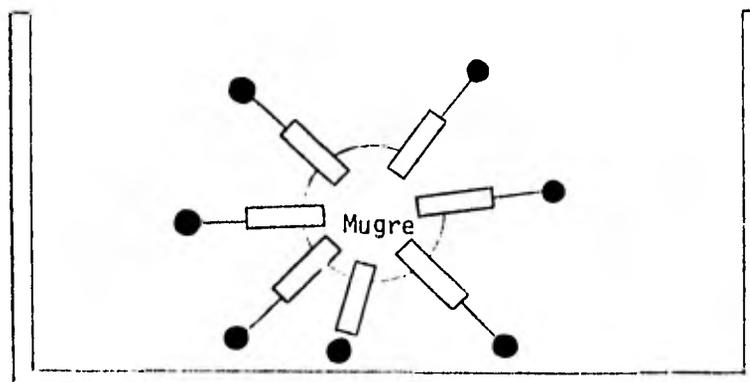
Orientación de las moléculas de surfactante en la interfase aire-solución

Un grupo concentrado de moléculas en la superficie de la interfase (aire-solución), dá como resultado una marcada reducción de la tensión superficial, la cual promueve la penetración y la emulsificación de aceites.

Dentro de la masa de la solución también se aglomeran grupos de surfactantes para formar micelas, la estructura correcta de estos grupos continúa siendo objeto de una investigación fisicoquímica detallada.

A grandes rasgos podemos decir que las micelas es un racimo de moléculas en forma esférica como se muestra en la siguiente figura:

Fig. I-3



Representación de Micelas de surfactante disuelto en una solución de lavado.

Consideraciones energéticas indican que la estructura más probable de una micela es la forma esférica.

Observando la Fig. I-3, la colocación de las moléculas son orientadas con la parte hidrofílica hacia afuera, dentro la solución y la parte hidrofóbica hacia adentro.

Estas micelas son capaces de atrapar partículas de aceite y mugre, las cuales han sido removidas de la superficie a limpiar dentro de la solución.

Los surfactantes aumentan sus efectos sobre soluciones que han sido preparadas a muy bajas concentraciones, mucho del lavado que se realiza en la actualidad, está hecho con soluciones acuosas conteniendo menos del .03% en peso (.001 moles%) de surfactante.

La limpieza óptima con un surfactante dado, se logra con una solución concentrada llamada "concentración micelar crítica" (C.M.C.) ver Fig. I-4.

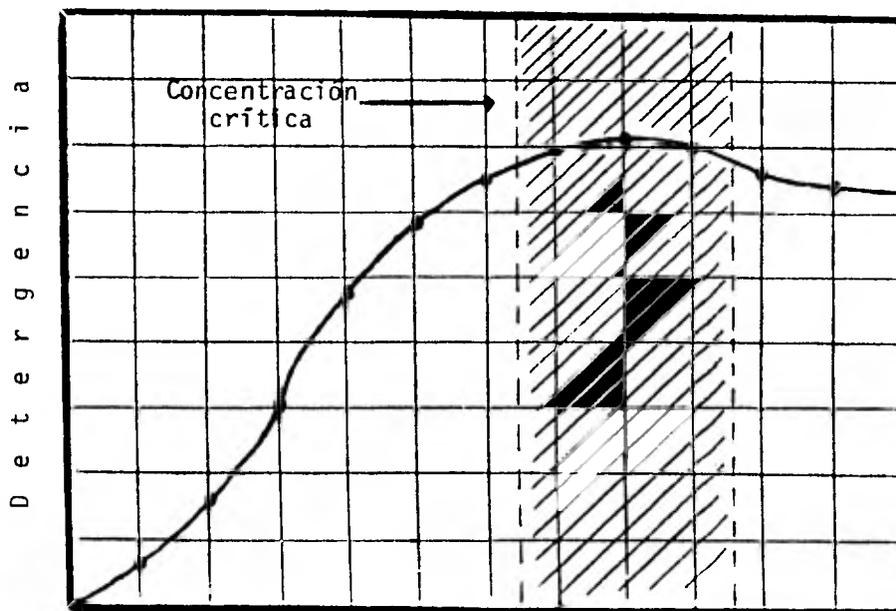


Fig. I-4 % en peso de solución
Concentración micelar crítica

Esta concentración varía con la temperatura y la presencia ó ausencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos así como del pH. Físicamente la (C.M.C.) coincide cercanamente con la tensión superficial mínima del sistema. Incrementos mayores de concentración, no modificarán la tensión superficial. Para una detergencia óptima la parte hidrofóbica de la molécula está comprendida entre los rangos del carbono 12 al carbono 18. En la siguiente tabla se indican algunos valores de la concentración micelar crítica.

<u>Compuesto</u>	<u>C.M.C. (Mols/litro)</u>
$R_{12}SO_4Na$	15×10^{-5}
$R_8C_5H_5NBr$	430×10^{-5}
$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$	8×10^{-5}
$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{15}H$	12×10^{-5}
$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{100}H$	100×10^{-5}

Entre las teorías micelares que tienen más acierto en la actualidad, es la que propone para las micelas una forma esférica y afirma que fundamentalmente son gotitas de dimensiones coloidales con los grupos cargados en la superficie. Las concentraciones micelares críticas dependen casi por completo de la naturaleza de la parte liofílica del surfactante.

Las micelas tienen un tamaño determinado que depende casi exclusivamente de la naturaleza en la parte liofílica de las moléculas. Los radios de algunas micelas se han calculado por difusión y dispersión de la luz. Para surfactantes de cadena recta el número de unidades de monómero por micela (m) y el número de átomos de carbono por cadena hidrocarbonada (n), están relacionados aproximadamente como sigue:

n = 12	m = 33
14	46
16	60
18	78

Muy pocas sustancias orgánicas se disuelven con soluciones de surfactantes de

concentración menor a la (C.M.C.) lo que indica que las sustancias orgánicas quedan englobadas dentro de las micelas.

Otro de los aspectos importantes a considerar en la preparación de las soluciones con surfactante es la solubilidad en agua. La solubilidad aumenta con la temperatura pero existe un punto en el cuál un pequeño aumento de temperatura incrementa considerablemente la solubilidad y a éste se le llama punto krafft. La explicación de este comportamiento proviene del hecho de que el surfactante no asociado tiene una solubilidad limitada mientras que las micelas son muy solubles. Por debajo de la temperatura de krafft, la solubilidad del surfactante es insuficiente para que haya micelación. Al aumentar la temperatura, la solubilidad aumenta lentamente hasta que la temperatura de krafft alcanza la C.M.C. y entonces es posible dispersar en forma de micelas una gran cantidad de surfactante por lo cual se observa un fuerte aumento en la solubilidad. Por ejemplo, para el dodecilsulfato de sodio, el punto krafft es de 21°C, es decir un poco abajo de 21°C la solubilidad es de 0.2% mientras a 25°C es del orden de 20%. El largo de la cadena de hidrocarburo, afecta el punto krafft. La efectividad de un surfactante como detergente se reduce notablemente cuando se trabaja abajo del punto krafft ya que a temperaturas inferiores del punto krafft no se forman micelas.

Para el caso de las soluciones con surfactantes no iónicos, la solución se enturbia al alcanzar la temperatura conocida como punto de enturbiamiento (cloud point). Este fenómeno se debe a la separación de los átomos de hidrógeno de la molécula del agua que estaban unidos a la molécula surfactante y que se separan debido a la temperatura. El punto de enturbiamiento de un derivado etoxilado aumenta al incrementarse el número de moles de óxido de etileno presente. Por ejemplo se puede mencionar el enturbiamiento del surfactante no iónico como es el caso del nonil fenol-etoxilado en solución acuosa del 1%.

<u>No. de moles de óxido de etileno</u>	<u>Punto de enturbiamiento</u>
10	54°C
12	80°C
16	98°C

3. Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran en la superficie de un líquido están sujetas a

atracciones intermoleculares no equilibradas, dando como consecuencia una fuerza neta resultante de atracción hacia el interior del seno del líquido. Esta fuerza resultante tiende a jalar perpendicularmente a la molécula hacia el interior del líquido provocando que la superficie se esfuerce en tomar una forma que tenga el área más pequeña posible. Como resultado de esta tendencia, la superficie del líquido se comporta como si estuviera en un estado tensionado, siendo posible determinar este valor de una manera exacta y que por manifestarse en la superficie, ha recibido el nombre de tensión superficial.

La tensión superficial se puede definir como la fuerza expresada en dinas que actúa perpendicularmente a cualquier línea de un cm. de longitud en la superficie del líquido y tiene las unidades de dinas cm^{-1} .

La energía libre superficial de un líquido se define como el trabajo en ergios necesario para aumentar en 1 cm^2 , la superficie de un líquido y tiene las unidades equivalentes a ergios cm^{-2} .

La tensión y la energía libre superficiales, son numericamente iguales; el trabajo efectuado para extender el área de una superficie de 1 cm^2 es igual a la tensión superficial (fuerza que se opone al aumento por cm de la superficie del líquido).

Lo dicho hasta ahora presupone una situación estática. Sin embargo, una superficie de líquido aparentemente tranquila, está en un estado de extraordinaria turbulencia a escala molecular como consecuencia del tráfico en 2 direcciones entre el seno del líquido y la superficie y entre la superficie y la fase vapor. El promedio de la vida media de una molécula en la superficie de un líquido es alrededor de 10^{-6} seg.

Como ejemplo se pueden citar algunos valores de tensión superficial.

Dinas/ cm^{-1} (20°C)			
Agua	72.75	Etanol	22.3
Benceno	28.88	N-octanol	27.5
Acido acético	27.80	N-hexano	18.4

El alto valor de la tensión superficial que tiene el agua se debe principalmen-

te, al puente de hidrógeno que a su vez es el responsable de que el agua sea el líquido con mayor fuerza intermolecular (a excepción de los metales líquidos).

El valor de la tensión interfacial entre dos líquidos puros, nos indica el grado de miscibilidad, el cual será elevado cuando el valor de la tensión sea pequeño. Por ejemplo, entre el agua (72.8 dinas) y un aceite altamente parafínico con una tensión superficial de 30 dinas, existirá una tensión interfacial de $(72.8 - 30.0) = 42.8$ dinas/cm, la cuál es muy elevada y en consecuencia las gotas de aceite quedan muy redondeadas sobre la superficie del agua. Cuando se agrega al agua un surfactante, la tensión superficial se reduce de tal forma, que la solución tiene una tensión superficial similar a la del aceite, provocando por tanto que la tensión interfacial se reduzca a cero, facilitando la miscibilidad entre el aceite y la solución del surfactante.

El objeto del surfactante, es la reducción de la tensión superficial del agua aproximándola a la de la fase aceitosa y aumentando el grado de miscibilidad entre ambos; este aumento es posible ya que el surfactante se sitúa en la interfase y actúa como puente de enlace entre las dos fases.

4. Angulo de contacto

Cuando se coloca una gota de líquido sobre una superficie sólida plana, puede extenderse completamente ó lo que es más probable, permanece como tal con un ángulo de contacto definido con la superficie sólida (ver fig. I-5).

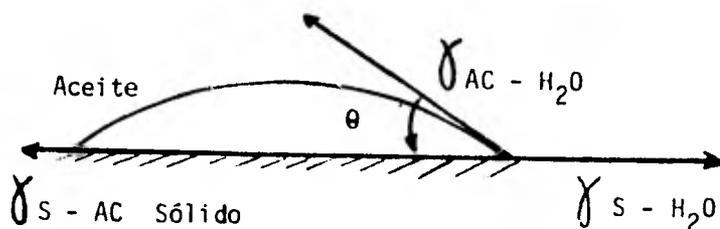
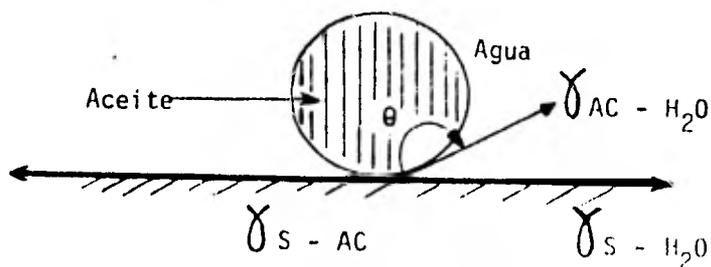


Fig. I-5



Las distintas fuerzas que actúan en dirección de las superficies pueden ser representadas en sus componentes horizontales de la siguiente manera:

$$\gamma_{S - H_2O} = \gamma_{S-AC} + \gamma_{AC - H_2O} \cos \theta$$

El aceite mojará completamente al sólido si el ángulo de contacto es cero y lo hará parcialmente cuando el ángulo θ es mayor de cero grados. Una ausencia completa de mojado implica un ángulo de 180° , lo cuál es una situación irreal puesto que requiere de $\gamma_{AC - H_2O} = 0$. Algunos autores relacionan directamente un valor de $\theta > 90^\circ$ con el mojado y $\theta < 90^\circ$ con el no mojado. La manera de lograr que el aceite se contraiga, consiste en agregar algún surfactante que hace que disminuya considerablemente la tensión superficial sólido-agua ($\gamma_{S - H_2O}$) y también aceite-agua (γ_{AC-H_2O}) con lo que el sólido se vuelve negativo y la película en lugar de extenderse se contrae hasta que θ alcanza valores muy altos y el aceite se despeja de la superficie. Es obvio que una vez que la gota se desprende del sólido, debe ser solubilizada por las micelas del surfactante.

Para efectos de limpieza en el lavado, se emplean generalmente tensoactivos aniónicos, la explicación es que casi todos los objetos sólidos incluyendo las fibras con excepción de la lana, se encuentran cargadas negativamente y si se usa un producto que en disolución dé una carga negativa y otra positiva, habrá una atracción con las superficies provocando que las moléculas se orienten en la interfase y se vayan depositando en mayor cantidad sobre las fibras y en las partículas de suciedad; ésto trae como consecuencia que la partícula de mugre quede cargada negativamente produciéndose una repulsión con la fibra y la mugre y finalmente, provoca que la mugre sea desprendida de la fibra.

Hay una gran diferencia entre lo que es un jabón y un detergente. El primero, es sensible a los iones que provocan la dureza del agua y el segundo, principalmente los no-iónicos son totalmente insensibles a estos iones, de aquí resulta que un buen detergente tenga las siguientes características:

- a. buenas características de mojado para que el surfactante entre en contacto íntimo con la superficie que se va a limpiar.
- b. capacidad de separar de la superficie la suciedad ó ayudar a pasarla al seno del líquido.
- c. capacidad para solubilizar ó dispersar la suciedad separada e impedir que se vuelva a depositar sobre la superficie limpia ó que forme depósitos ó nata.

Siendo el objeto principal de un producto de limpieza eliminar la mugre, se explicará brevemente sus orígenes y constitución química. Desde el punto de vista químico, la mugre puede ser orgánica, mineral ó bien una mezcla de ambos tipos. Para los fines de la detergencia, la mugre puede ser soluble ó insoluble en agua, soluble en ácidos ó soluble en álcalis. Entre algunas de las procedencias de la mugre se tienen las transformaciones de secreciones glandulares del cuerpo humano (glándulas sebáceas y sudoríparas) que mezcladas con el polvo, tierra y smog, dan este tipo tan especial de mugre con el que toda ama de casa tiene que luchar. Una gran cantidad de células se pierden diariamente en el cuerpo humano que mezcladas con el sudor corporal, materiales proteínicos y sales, dan ese color amarillento tan desagradable a las fibras. Químicamente ésto se debe a la presencia de carótenos, oxihemoglobina, melanoides, melamina, urea (diamida del ácido carbónico), pequeñas cantidades de creatinina, amoníaco, glucosa, lactatos, ácidos lácticos, pirúvicos, úrico y amino ácidos (argenina e histidina) con pequeñas cantidades de isoleucina, lisina, fenilamina, tirosina y algo de vitaminas.

El sudor apócrito (glándulas apócrinas) es una importante fuente de mugre y es el que produce el olor característico tan desagradable de la ropa sucia.

La secreción de las glándulas sebáceas forma parte de la mugre más difícil de eliminar desde el punto de vista de lavado. Este sebo segregado está formado por una mezcla de lípidos, triglicéridos de los ácidos palmíticos, esteárico y oléico. Los lípidos son hidrocarburos parafínicos tales como ésteres de cera, ésteres del colesterol y ácidos grasos libres.

CAPITULO II

CAPITULO II

I. TEORIA Y FUNDAMENTOS DE LA CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO

1. Introducción

La cromatografía de gases es esencialmente un método físico de separación en el cuál, los componentes de la muestra a separar son distribuidos en 2 fases; una es la fase estacionaria de gran área de superficie y la otra es un gas que se infiltra a través de la fase estacionaria.

La cromatografía de gases es una técnica de separación de sustancias volátiles por infiltración de una corriente de gas a través de una fase estacionaria; si la fase estacionaria es un sólido, se hablará de cromatografía gas-sólido (C.G.S.); la cuál dependerá de las propiedades de adsorción. Si la fase estacionaria es un líquido, se hablará de cromatografía gas-líquido (C.G.L.); este líquido es mezclado con un sólido inerte (soporte) el cual es cubierto con una capa muy delgada y hace que la separación de los compuestos de la muestra se realicen por medio del proceso de partición.

El intervalo de temperaturas de trabajo para las fases líquidas es hasta 400°C, lo que hace que la (C.G.L.) sea uno de los métodos más versátiles y selectivos para analizar gases, líquidos y sólidos; toda la discusión de este capítulo será sobre la cromatografía gas-líquido. En la cromatografía de gas-líquido, la muestra es volatilizada y arrastrada por la fase móvil (gas inerte) dentro de la columna donde se inician los procesos de separación mediante repetidos pasos de partición que producen diferentes velocidades a cada uno de los componentes dependiendo de la solubilidad de éstos en la fase líquida estacionaria; entre mayor sea la solubilidad de un componente en la fase líquida, su presión de vapor será menor y por tanto los componentes serán retenidos más tiempo dentro de la columna. Por el contrario, entre menor sea la solubilidad, será mayor la presión de vapor y el compuesto estará menos tiempo en la columna. Cabe mencionar en este punto que durante el proceso de separación de los componentes también intervienen la polaridad de la fase, tipo de ligaduras químicas y tipo de malla del soporte además de la solubilidad que ya se mencionó.

Al final de la columna los componentes individuales saldrán separadamente depen

diendo del tiempo que hayan sido retenidos, pasarán por el detector y finalmente si es necesario, podrán ser recolectados. Durante todo el proceso el sistema se mantiene a temperatura constante para permitir que los componentes de la mezcla permanezcan en fase vapor. Cualquier muestra que vaya a ser objeto de un análisis cromatográfico, deberá ser suficientemente volátil a la temperatura del análisis, con objeto de asegurarse que permanecerá en fase vapor durante todo el tiempo que dure el cromatograma. También la muestra deberá ser lo suficientemente estable a la temperatura de trabajo, con objeto de evitar cualquier descomposición durante el análisis. En algunos casos (que posteriormente se mencionarán), los componentes de la muestra son protegidos de la descomposición mediante reacciones químicas anteriores al cromatograma, dando lugar a derivados que serán analizados como tales durante la cromatografía.

Una de las desventajas de (C.G.L.) es que la columna algunas veces retiene componentes que viajan muy despacio y en ocasiones éstos nunca salen. Esta dificultad puede ser corregida usando temperatura programada para la columna que consiste en ir incrementando la temperatura durante todo el tiempo que dure el análisis (P.E. 5°C cada 2 minutos); con esto, se obtienen resultados muy confiables y se asegura que compuestos con tiempo de retención muy grande, salgan de la columna y puedan ser identificados.

Brevemente se mencionarán algunas ventajas de la cromatografía:

a. Velocidad

La mayoría de los análisis toman menos de una hora y en algunos casos, basta sólo con algunos minutos. Para algunos casos excepcionales, el análisis dura más de una hora. El uso del gas inerte tiene la ventaja de obtener un rápido equilibrio con la fase estacionaria y permite además usar altas velocidades.

b. Resolución

La cromatografía nos permite separar compuestos que por otras técnicas sería muy difícil ó imposible; tal es el caso de la separación de los metil-ésteres de los ácidos oléico, esteárico y lineleico que sería imposible separarlos por destilación ya que sus puntos de ebullición son extremadamente cercanos. En la cromatografía de estos compuestos, la separación se logra perfectamente a pesar de que sólo difieran en el grado de insaturación.

c. Análisis cualitativo

Se puede identificar un compuesto simplemente por el tiempo de retención, que consiste en el tiempo desde que se inyecta la muestra hasta que sale el pico máximo. Esta propiedad es característica de un compuesto siempre y cuando se mantenga constante la fase líquida y la temperatura. Con un flujo de gas constante y temperatura controlada, se puede reproducir e identificar cada pico con un rango de error inferior al 1%. Este tiempo de retención no es influenciado por la presencia de otros componentes a pesar de que tengan tiempos de retención muy cercanos.

d. Análisis cuantitativo

El área bajo la curva de cada pico es proporcional a la concentración del componente y puede ser utilizada para determinar la cantidad exacta que tenga cada uno de los componentes de la muestra. La exactitud dependerá del tipo de técnica que use el analista y del equipo que tenga a su disposición; en la actualidad, se cuentan con integradores digitales que además de reducir el tiempo de análisis extraordinariamente, tienen un porcentaje de error despreciable.

e. Sensibilidad

Una de las principales razones por las que la cromatografía de gases se ha extendido, es la alta sensibilidad disponible, por ejemplo, la forma más simple de un detector de conductividad térmica, puede determinar alrededor de (100 ppm) de un componente.

El detector de ionización de flama, detecta fácilmente una parte por millón y el de captura de electrones, puede medir partes por billón ó picogramos (10^{-12} g.) En adición a esta gran ventaja de sensibilidad, está el tamaño de muestra requerida, ya que varios microlitos de muestra son suficientes para un análisis completo.

f. Simplicidad

La cromatografía de gases es simple de operar y de entender. La interpretación de datos es usualmente rápida pero se requiere cierta habilidad para manejar las técnicas y producir información confiable. La cromatografía de gases consiste esencialmente de 3 funciones: evaporación de la muestra, separación en la columna e integración de resultados.

2. Breve descripción de un sistema de cromatografía de gases

Las partes principales de un cromatógrafo de gases son:

- A. cilindro de gas portador
- B. regulador de presión y controlador de flujo
- C. puerta de inyección
- D. columna
- E. detector
- F. horno
- G. graficador-integrador



DIAGRAMA DE UN SISTEMA DE CROMATOGRAFIA DE GASES

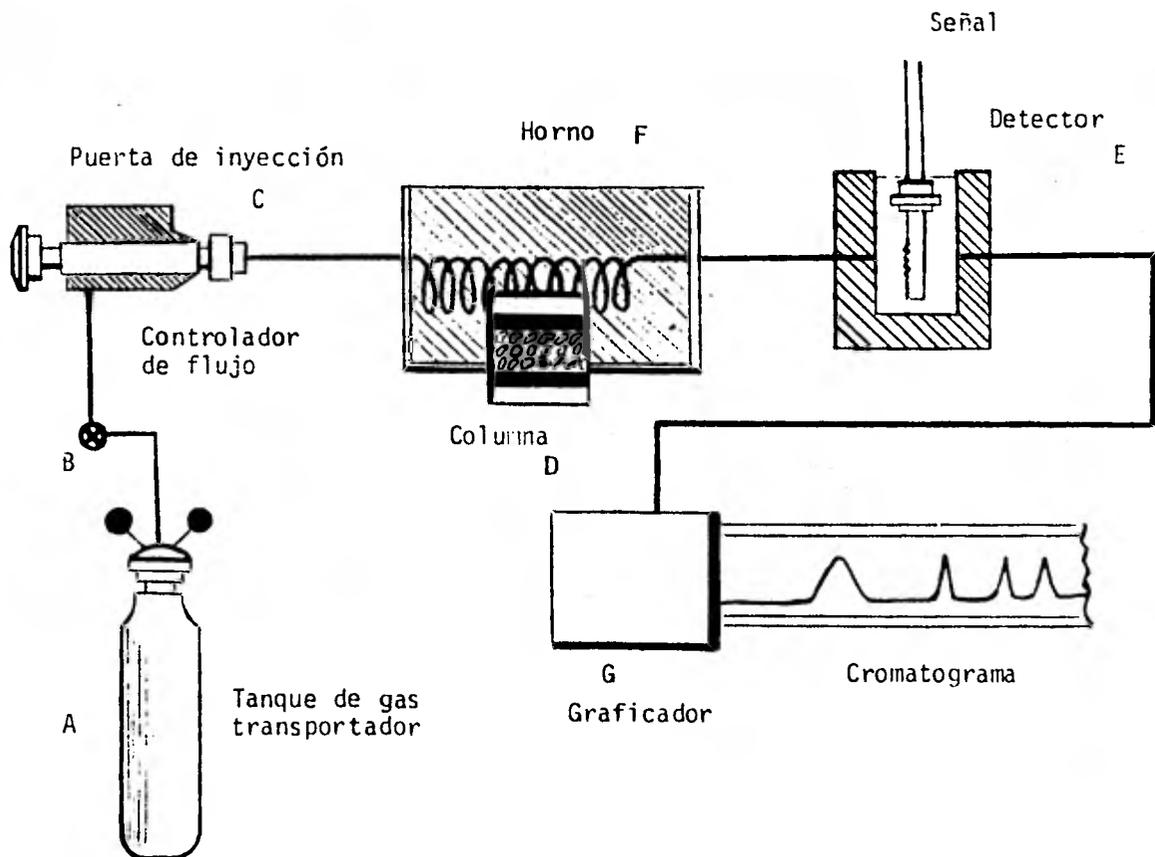


Figura II-1

A. Gas de arrastre

El gas de arrastre generalmente viene envasado en cilindros a alta presión. Un regulador de presión generalmente es instalado para asegurar una presión uniforme a la entrada de la columna y por lo tanto una velocidad constante del gas. Dentro de la cromatografía de gases, el gas de arrastre tiene uno de los principales papeles ya que transporta los componentes de la muestra a través de la columna y el detector. La selección del gas de arrastre apropiado es muy importante particularmente por las siguientes razones:

- i. las impurezas en el gas de arrastre pueden contaminar la fase líquida dentro de la columna, inclusive puede llegar el caso de tener que reemplazarla totalmente, también pueden provocar reducción de la sensibilidad en el detector. Es indispensable que el gas sea inerte, es decir, que no reaccione con la fase líquida ni con el solvente, además se necesita alta pureza de los gases que intervienen en el análisis. Por ejemplo, se recomiendan los siguientes grados para los gases que se usan con mayor frecuencia:

Helio	alta pureza 99.995 min.
Hidrógeno	grado prepurificado
Nitrógeno	grado prepurificado
Argón	grado prepurificado

- ii. puesto que el gas de arrastre está continuamente fluyendo a través de todo el sistema, éste deberá ser el adecuado para cada detector en particular, ya que cada uno se basa en principios diferentes.
- iii. la velocidad de análisis y el desarrollo de la columna, dependen de la velocidad del gas portador y de la difusión de los componentes de la muestra dentro de éste.

Teóricamente el gas vendido por el proveedor deberá estar libre de humedad e hidrocarburos, sin embargo, algunas veces se contaminan durante el llenado de los tanques y es por esta razón que se recomienda un filtro para humedad en la línea del gas antes de la entrada al aparato; estos filtros contienen silica gel y una malla molecular para remover trazas de agua y contaminantes orgánicos. Un problema especial podría surgir si el nitrógeno que se usa como gas de arrastre, está en contacto con alguna sustancia inestable. El nitrógeno grado prepurificado, contiene por especificación un máximo de (20 ppm) de oxígeno; este

oxígeno está en contacto íntimo con las moléculas de la muestra durante el análisis y durante un período de tiempo grande. Como resultado, la muestra puede degradarse fácilmente; por lo tanto, es recomendable para estos casos, utilizar helio como gas de arrastre.

B. Controladores de flujo

La velocidad del flujo del gas, no puede ser medida por la presión de entrada al aparato ni tampoco por los rotámetros que incluye el instrumento ya que éstos sirven principalmente para propósitos indicativos, en su lugar, se recomienda utilizar un medidor de flujo manual de burbujas de jabón ó para mucho mayor exactitud y reproducibilidad, se puede utilizar una muestra patrón que se conozca perfectamente su tiempo de retención para el tipo de columna y detector que se piensen utilizar para el análisis; en adición, también se deberá mantener constante la velocidad del papel en el graficador.

C. Puerta de inyección

Una parte importante del análisis de la cromatografía de gases es la introducción y evaporación de la muestra líquida. La muestra tiene que ser introducida y evaporada instantáneamente y transportada a la columna con un mínimo de movimiento de banda.

Con columnas convencionales empacadas, la muestra se debe introducir totalmente. En el caso de columnas capilares, la muestra evaporada es separada en 2 partes desiguales y sólo la parte más pequeña entrará a la columna y la otra se descartará. Este sistema de separación deberá ser calibrado cuidadosamente. Algunos aparatos de cromatografía tienen diferentes sistemas de inyección dependiendo del tipo de columna que se va a emplear.

D. Selección de la columna

Uno de los trabajos más difíciles en la cromatografía de gases, es la selección de la columna apropiada para cada análisis; posiblemente éste sea el parámetro más importante. Se puede usar el mejor instrumento pero si no se ha seleccionado la columna adecuada, el análisis será poco satisfactorio.

Si se quiere entender la filosofía básica para la selección de la columna, será necesario primero que se conozcan los parámetros fundamentales en los que se basa la cromatografía de gases. Los más importantes se mencionarán a continuación:

Tiempo de Retención (t_R)

Es el tiempo medido desde que se inicia el cromatograma hasta la altura máxima del pico. (Fig. II-2)

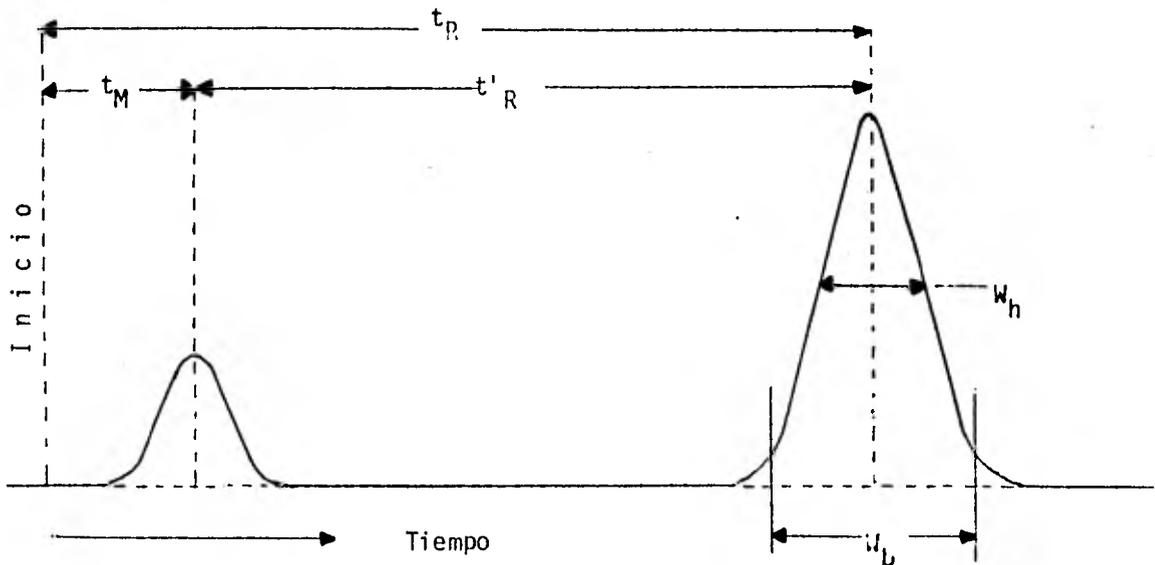


Fig. II-2

Tiempo de Retención de la muestra patrón (t_M)

Es el tiempo desde el inicio del cromatograma hasta la altura máxima del pico correspondiente a la muestra patrón.

Tiempo de Retención Ajustado (t'_R)

Es el tiempo que existe entre el máximo del pico de la muestra patrón y el máximo del pico de la muestra de interés.

Matemáticamente: $t'_R = t_R - t_M$... a

Relación de Partición (k)

Es la relación del tiempo de retención ajustado con el tiempo de retención de la muestra patrón.

$k = \frac{t'_R}{t_M} = \frac{t_R}{t_M} - 1$... b

La curva que genera la muestra en un cromatograma, tiene 2 medidas importantes:

W_b = el ancho de la base

W_h = mitad de la altura que corresponde a la mitad de la línea entre la base y el punto de inflexión de las 2 tangentes.

Número de Platos Teóricos (n)

Es una medida de la eficiencia de la columna.

$$n = \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_h} \right)^2 \quad \dots c$$

Altura equivalente a un Plato Teórico (h)

Expresa la eficiencia de la columna con relación a un plato teórico, ésta se calcula utilizando la longitud de la columna (L) y el número de platos teóricos.

$$h = \frac{L}{n} \quad \dots d$$

Retención relativa (α)

Expresa la posición relativa de 2 picos adyacentes, es la relación de 2 tiempos de retención ajustados; pero nunca la relación de 2 tiempos de retención.

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}} \quad \dots e$$

Resolución del Pico (R)

Es la separación entre dos picos adyacentes, es la relación de la distancia entre los dos máximos de los picos (Δt) y la media del ancho de la base. En la práctica uno puede asumir que $W_{b_1} = W_{b_2}$, por lo tanto,

$$R = \frac{\Delta t}{W_{b_2}} \quad \dots f$$

donde $\Delta t = t'_{R_2} - t'_{R_1}$, valor de $R = 1$ significa 98% de separación, mientras que $R = 1.5$, la separación es prácticamente completa.

Las ecuaciones mencionadas arriba, pueden ser interrelacionadas para obtener una ecuación fundamental que nos ayuda a explicar la filosofía para la selección de la columna:

$$\frac{L}{n} = h = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k + 1}{k} \right)^2 \quad \dots g$$

donde h, n y k se refieren al segundo pico.

En esta ecuación la retención relativa (α) es característica de la fase líquida y de la temperatura de trabajo. Si se seleccionara la fase líquida y la temperatura de trabajo, el valor de α queda automáticamente determinado. Es importante señalar que cuando se separan 2 componentes en una columna, el valor de α es muy sensible. Por ejemplo: se fijan los valores de R, k y h (R = 1.5, k = 5 y h = 0.6 mm) se puede calcular el número de platos teóricos y la longitud de la columna necesaria para producir la resolución deseada.

Los siguientes valores serán obtenidos:

α	n	L
1.20	1.866	1.12 m
1.10	6.273	3.76 m
1.05	22.861	13.72 m

Debido a la influencia significativa de la retención relativa sobre la eficiencia de la columna y longitud, se debe siempre tratar de usar la mejor fase líquida disponible.

La relación de partición (k) está relacionada a cada sustancia en particular y su valor decrece cuando la temperatura de análisis se incrementa. Para una sustancia dada, este valor también depende de la fase líquida y aún más importante sobre la columna en particular. Por ejemplo, teniendo la misma fase líquida y misma temperatura, el valor de k para una sustancia dada, será menor en una columna abierta que en una columna empacada. Sin embargo, la influencia del término $[(k+1)/k]^2$ sobre la eficiencia de la columna y la longitud es generalmente menor y llega a ser significativo sólo a valores abajo de dos. Valo

res abajo de uno, generalmente son raros y pueden ser evitados mediante una selección adecuada de las condiciones analíticas. Los valores de la altura equivalente de platos teóricos (HETP) nos dice qué tan buena es la columna. De la ecuación (d) si el valor es pequeño, significa que una columna corta nos dará el mismo número de platos teóricos y los tiempos de retención dependerán de la longitud de la columna, permitiendo un tiempo de análisis muy corto. La eficiencia de la columna es una medida del número de platos teóricos; para hacer una buena comparación entre dos columnas con diferentes longitudes se debe especificar el disolvente, soluto, temperatura, velocidad de flujo y tamaño de la muestra para determinar cuál es la mejor. Dado que en una columna el valor de (HEPT) depende también de la velocidad del gas portador, la relación es compleja y puede expresarse mediante la ecuación de "van Deemter" cuya representación es una hipérbola. Daremos una breve explicación en qué consiste esta ecuación y algunas conclusiones prácticas cualitativas para mejorar la eficiencia de una columna.

$$HEPT = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

En esta ecuación: A - representa el efecto de la difusión de Eddy.

B - representa la difusión molecular.

C - representa la resistencia a la transferencia de masa (gas-líquido).

u - representa la velocidad lineal del gas a través de la columna cromatográfica.

$$u = \frac{\text{Longitud de la columna (cm)}}{\text{Tiempos de retención (patrón)seg.}}$$

Si la (HEPT) es graficada contra u , se obtiene una hipérbola con un mínimo de (HEPT). Este mínimo es la velocidad de flujo (u óptima) a la cual la columna es operada eficientemente (Fig. II-3).

La velocidad óptima del gas (u óptima), es proporcional a la difusión de los vapores de soluto. Por otro lado, de acuerdo a la teoría cinética de los gases, la difusión en un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular ó la densidad del gas. Esto significa que la velocidad óptima del gas será más baja para gases con densidades altas tales como el nitrógeno y argón y más alta para gases con densidades bajas tales como helio e

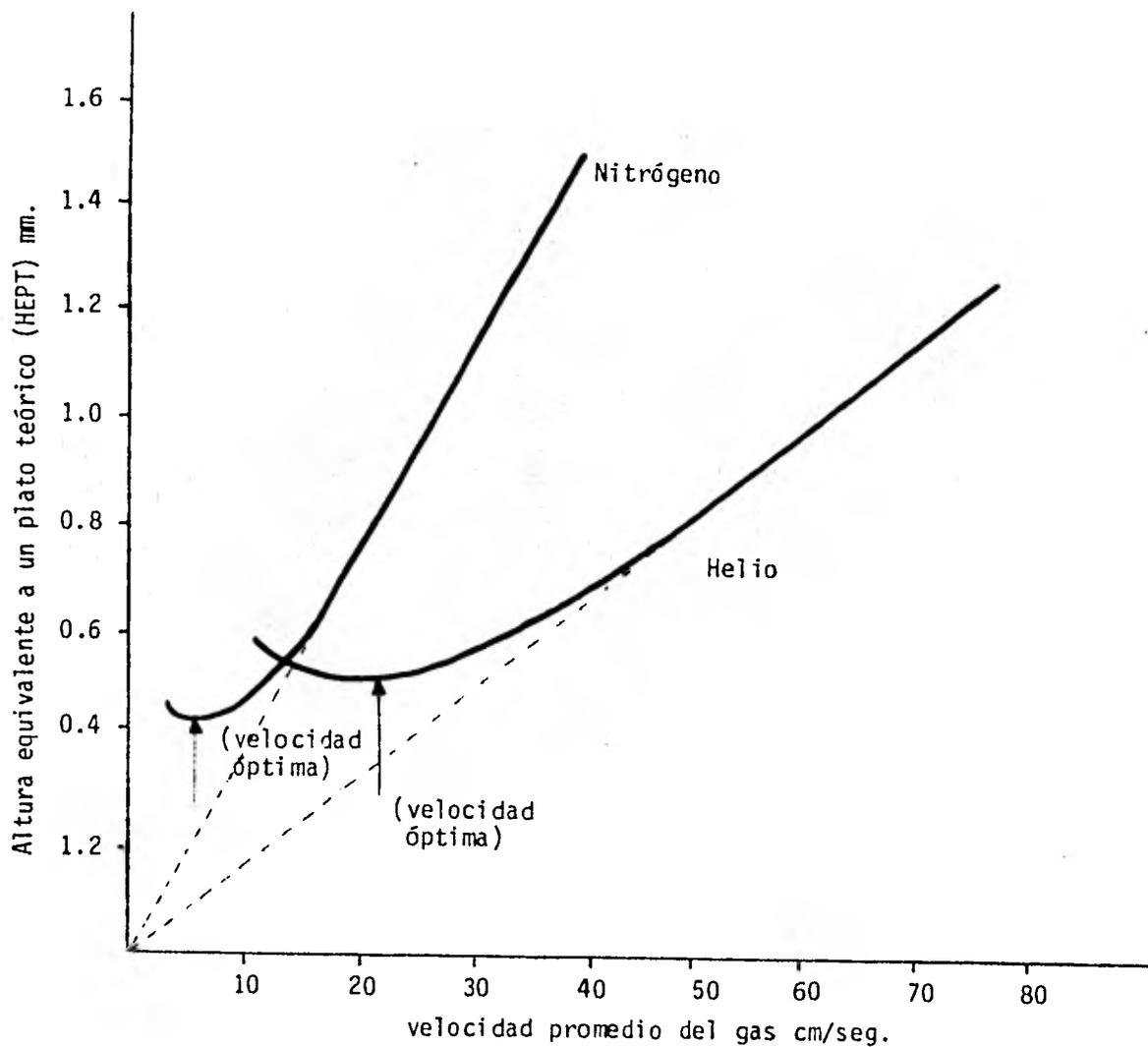


Fig. 11-3

Curva hecha con dos gases de arrastre para una columna de 50 pies x .02 pulg. de diámetro interior. Columna abierta preparada con escualeno como fase líquida. Temperatura 81° C. Muestra n - heptano.

hidrógeno; en otras palabras uno obtendrá mejores resultados en corto tiempo cuando se usa helio en lugar de nitrógeno.

En la Fig. II-3, se tiene un ejemplo típico que puede aplicarse a otros tipos de columnas, claro está que los valores numéricos serán diferentes. Para este caso se tiene:

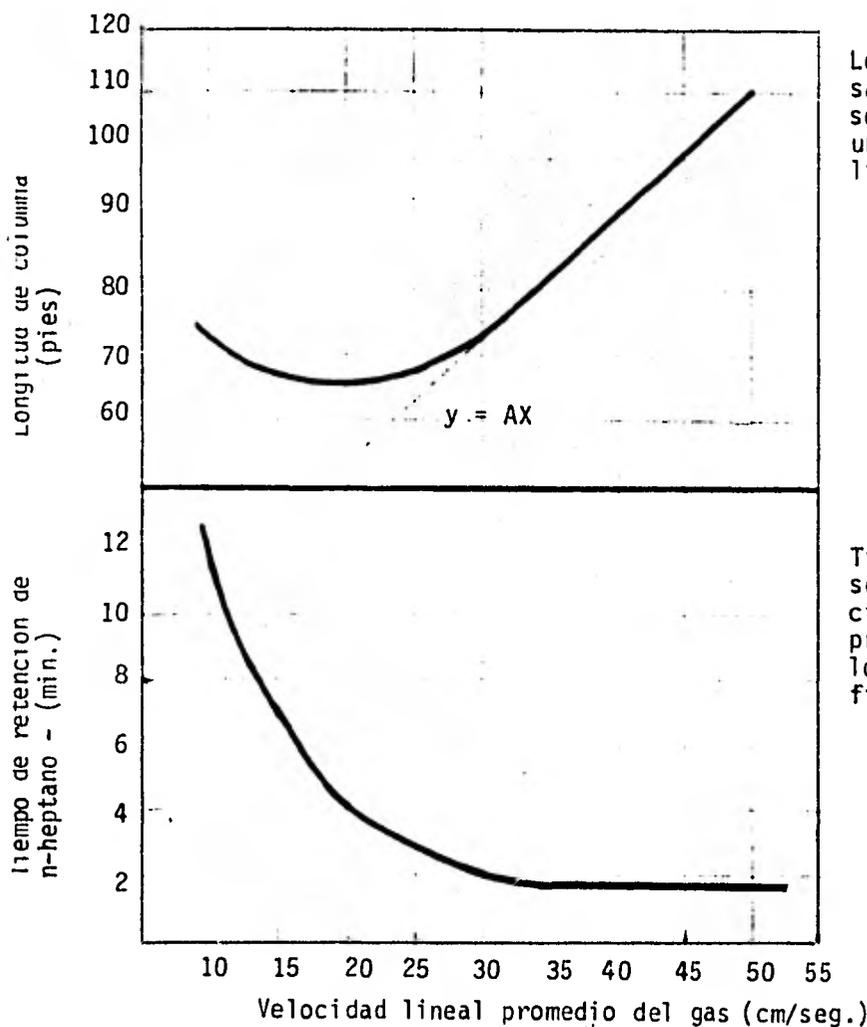
	μ óptima cm/seg.	HEPT (Min.) mm
Nitrógeno	5.0	0.410
Helio	21.0	0.5

Trasladando estos valores a un ejemplo práctico sobre las condiciones anteriores, necesitaríamos una columna de 67 pies de longitud para separar completamente un pico con una retención relativa de $\alpha = 1.05$ para n-heptano y un tiempo de análisis de 5.7 minutos cuando se usa helio a velocidad óptima. Con nitrógeno la columna sería más pequeña (57 pies) dando la misma resolución, pero tomaría 12.2 minutos para dar el mismo resultado.

Teóricamente el valor mínimo de HEPT es independiente del gas transportador usado, sin embargo en el caso de columnas tubulares abiertas donde la difusión del líquido tiene una notable influencia sobre la eficiencia de la columna, la disminución del valor mínimo de HEPT, será producida sólo cuando se usen gases con alta densidad y este valor no deberá exceder 10% del mínimo (HEPT). Finalmente se puede preguntar qué sucede si se trabaja con una velocidad lineal promedio arriba de la óptima. Como regla general, esto tiene la ventaja de compensar las pérdidas de eficiencia ocasionadas por usar una columna ligeramente más grande que la que se deberá utilizar; esto sin embargo, sólo es efectivo en ciertos casos.

La velocidad de gas óptima práctica (VGOP), se obtiene cuando la parte superior de (HEPT) contra μ en una gráfica, se aproxima a una línea recta. Por ejemplo, de la Fig. II-3, este valor es alrededor de 47 cm/seg. para helio y 15 cm/seg. para nitrógeno. Con relación a (VGOP), el tiempo de retención permanecerá constante si se compensan las pérdidas de la eficiencia en la columna incrementando la longitud para mantener la misma resolución.

El efecto de la (VGOP) se ilustra en la siguiente figura (II-4). En esta figura se ven dos gráficas:



Longitud de columna necesaria para producir una resolución de $R = 1.5$ como una función de la velocidad lineal promedio del gas.

Tiempo de retención del segundo pico como una función de la velocidad lineal promedio producida sobre la longitud de la columna graficada arriba $R = 1.5$

Fig. II-4

Gráfica de la longitud necesaria y del tiempo de retención de N-heptano contra la velocidad lineal promedio del gas, para una columna tubular abierta. Gas de arrastre: Helio.

Se consideró N-heptano como segundo pico (con una retención relativa de $\alpha = 1.05$) la cuál está separada con una resolución de $R = 1.5$.

La gráfica anterior muestra una columna para producir una resolución de $R = 1.5$ para dos picos teniendo una retención relativa de $\alpha = 1.05$ y una relación de partición de $k = 1.99$; el segundo pico, se supone n-heptano.

La segunda gráfica muestra el tiempo de retención del segundo pico como función de la velocidad promedio lineal del gas, producida sobre la misma columna, donde la longitud fué ajustada para guardar la resolución al mismo nivel de ($R = 1.5$).

En la fig. II-3, se usó la misma columna que para el ejemplo anterior y el valor para helio de (VGOP), es alrededor de 47 cm/seg. También se puede ver en la fig. II-4, que el tiempo de retención puede ser reducido hasta la (VGOP) donde permanece constante.

Finalmente, se puede decir, que la eficiencia de la columna decrece mucho más rápidamente con nitrógeno que con helio, cuando la velocidad del gas transportador se incrementa hacia la óptima. Si se duplica la velocidad óptima en el ejemplo de la fig. II-3, se obtendría un incremento del valor de HEPT para nitrógeno mientras que para el helio sería sólo de 24%.

Regresando a la ecuación de Van-Deemter, la versión expandida es:

$$\text{HEPT} = 2 \lambda dp + \frac{2\gamma D_{\text{gas}}}{u} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k)^2} \frac{df^2}{D_{\text{liq}}} \cdot u$$

Donde: λ = es una constante la cual proviene de las irregularidades del empaque.

γ = es una medida del factor de correlación para la tortuosidad del gas en los canales que tiene la columna.

dp = promedio del diámetro de partícula del sólido para el soporte de la columna.

D_{gas} = difusión del soluto en la fase gas.

u = velocidad lineal del gas.

k' = factor de capacidad k ($F_{\text{liq}}/F_{\text{gas}}$)

k = coeficiente de distribución de partición del soluto expresado como la cantidad de soluto por unidad de volumen de fase líquida dividido por la cantidad de soluto por unidad de volumen de la fase gas.

F_{liq} = Fracción ocupada por la fase líquida.

F_{gas} = Fracción ocupada por la fase gas.

df = espesor efectivo de la película líquida la cuál cubre las partículas del soporte.

D_{liq} = Difusión del soluto en la fase líquida.

Difusión de Eddy ($A = 2 \lambda dp$)

En cualquier columna empacada, las moléculas de soluto y gas transportador viajan a lo largo de muchos caminos. Estos caminos tienen diferentes longitudes y por lo tanto tienen diferentes tiempos de resistencia; esto aumenta el ensanchamiento del pico; este ensanchamiento depende del tamaño de las partículas que constituyen el empaque, la forma y de la manera en la cuál están empacadas.

Un camino obvio para disminuir el término A , deberá consistir en usar partículas muy pequeñas. El factor λ (constante), caracteriza la manera en la cuál las partículas están empacadas. Sin embargo, experimentalmente es mucho más fácil obtener un empaque mejor con partículas grandes que con partículas pequeñas. Esto nos indica que existe un límite en el cuál partículas muy pequeñas no nos ayudan para obtener el empaque óptimo.

La siguiente tabla muestra el efecto de λ sobre el tamaño de la malla.

<u>Tamaño de Malla</u>	<u>λ</u>
200 - 400 ($dp = 0.07 - 0.44$ mm)	~ 8
50 - 100 ($dp = 0.3 - 0.15$ mm)	~ 3
20 - 40 ($dp = 0.8 - 0.4$ mm)	~ 1

Otro factor limitante acerca del tamaño de partícula es la caída de presión a través de la columna. Pequeñas partículas incrementan la caída de presión. También la velocidad lineal será más uniforme si las relaciones de presión entre la entrada y la salida permanecen bajas; es recomendable operar la columna a la velocidad lineal que corresponda a la óptima eficiencia.

Para minimizar el término A , (incremento de la eficiencia de la columna), se recomienda usar un tamaño de partícula uniforme con baja caída de presión,

bajo λ y diámetro de columna pequeños. Las técnicas de empaque para la columna, deberán proporcionar alta densidad de empaque pero sin romper las partículas.

Difusión molecular B = $2\gamma D_{gas}/u$

El término difusión molecular es proporcional a la difusión del soluto en el gas transportador (D_{gas}). Alta difusión del soluto produce un ensanchamiento de la base del pico con la consecuente pérdida en la eficiencia. Difusión es una propiedad del soluto y del gas transportador y puede ser reducida por el incremento de la densidad del gas, incremento de la presión ó del peso molecular del gas.

El uso de un gas portador denso tal como nitrógeno ó argón, se debería preferir en lugar de hidrógeno ó helio, pero existen otras razones de carácter analítico ó instrumental (características del detector, tiempo de análisis) que nos indican el uso de un gas portador ligero. La difusión del soluto en la fase líquida, es extremadamente pequeña comparada con la que pueda haber en la fase gas y por tanto puede ser despreciada.

El factor de corrección de tortuosidad γ , ajusta la velocidad lineal a la velocidad actual en una columna empacada, en otras palabras, es la diferencia entre el camino que sigue una línea recta y el camino real promedio que sigue una molécula.

Resistencia a la transferencia de masa

$$C = \frac{8}{\eta^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_f^2}{D_{liq}} \cdot u$$

este término determina el efecto de la cantidad y viscosidad de un líquido sobre el soporte sólido, en el cuál el espesor de la película (df) se encuentra a la segunda potencia. Obviamente manteniendo este factor pequeño, se reducirá el término C.

El término C es una función muy compleja del espesor de la película y cualquier cambio principalmente (df) afecta la cantidad k' donde $k' = KF_{liq}/F_{gas}$.

Dada una columna $F_{liq} + F_{gas} = \text{const}$; por lo tanto, cualquier cambio de df cambiaría $F_{liq} = F_{gas}$. Una fase líquida que tenga alta difusión (D_{liq}) tiende a reducir el término C y es por esta razón que líquidos de baja viscosidad, proporcionan mayor eficiencia a las columnas. Para reducir el término C , se necesita una película uniforme muy delgada de líquido de baja viscosidad. La velocidad de flujo debe ser lo suficientemente baja y el coeficiente de distribución lo suficientemente alto para favorecer el equilibrio entre la fase líquida y el gas. Debido a la complejidad de esta ecuación, se darán algunas conclusiones prácticas para implementar la eficiencia de la columna.

a. Diámetro de la partícula

La eficiencia de la columna será mejorada por el uso de partículas pequeñas de tamaño uniforme. También podemos mencionar que la mejor eficiencia se ha logrado utilizando tierra diatomea de un rango de tamaño entre 80 y 120 de malla.

b. Velocidad de flujo

La eficiencia máxima de la columna, se logra operando a la velocidad de flujo óptimo. Esto se puede encontrar en una gráfica de (HEPT) contra velocidad de flujo. Una vez seleccionada la velocidad lineal promedio de acuerdo con el tipo de columna, gas y problema, ya no será necesario repetir estas medidas antes de cada análisis. La velocidad de análisis se puede incrementar, pero decrece la eficiencia de la columna principalmente si se utiliza nitrógeno ó argón, la eficiencia de la columna decrecerá más lentamente si se incrementa la velocidad utilizando helio ó hidrógeno.

Cuando se utilizan velocidades arriba de la óptima, se recomienda usar columnas más largas pero mayores incrementos ya no tendrán ventajas, aún suponiendo que se pusieran columnas de mucho mayor longitud.

c. Gas transportador

El gas transportador dependerá del tipo de detector empleado. Cuando se requieren tiempos rápidos de análisis, y alta eficiencia, se puede emplear hidrógeno ó helio. Excepciones a esta regla, serán los casos especiales en que estos gases sean analizados. También se obtienen buenas eficiencias cuando se trabaja a bajas relaciones de presión entre la entrada y la salida del gas.

d. Temperatura de la columna

Se puede obtener una buena resolución bajando la temperatura de la columna; el límite práctico de la baja temperatura es la duración del tiempo de análisis. Bajando la temperatura, se disminuye la descomposición de la muestra pero puede aumentar la adsorción de la muestra en la fase líquida.

e. Diámetro de la columna

Recientes experimentos indican que la eficiencia puede ser aumentada disminuyendo el diámetro interior; los mejores resultados para altas resoluciones se han logrado con columnas de 1/8" y 1/16" en lugar de los que comúnmente se usan que son de 1/4 de pulgada. Cabe señalar en este punto que se están teniendo excelentes resultados con columnas capilares.

f. Fase líquida

Para obtener una buena separación se debe emplear una fase líquida con baja presión de vapor y la muestra deberá tener una buena solubilidad en esta fase. Bajos porcentajes de fase líquida entre (1 y 10%), tiene la ventaja de obtener análisis rápidos y bajas temperaturas de operación. Sin embargo, porcentajes muy pequeños pueden disminuir la capacidad de solubilidad de la muestra y se necesitarán soportes sólidos de alta inactividad. Una extraordinaria característica de la cromatografía de gases, es la separación de sustancias que tienen la misma presión de vapor, utilizando para ello una fase líquida adecuada. Otra de las ventajas de la cromatografía de gases sobre la destilación, es la habilidad de poder usar un solvente selectivo. Brevemente se mencionarán las fuerzas principales de interacción que producen la separación en la cromatografía de gases.

i. Fuerzas de Keesom

Se definen como las fuerzas resultantes de la interacción entre dos dipolos permanentes. Los enlaces de hidrógeno son las fuerzas más importantes encontradas en la cromatografía de gases.

ii. Dipolo inducido ó fuerzas Debye

Estas fuerzas son el resultado de la interacción entre un dipolo permanente en una molécula y el dipolo inducido con una molécula cercana; generalmente estas fuerzas son muy pequeñas.

iii. Dispersión. Fuerzas no-polares

Estas fuerzas surgen de las variaciones sincronizadas en los dipolos instantáneos de dos especies en interacción. Estas fuerzas están presentes en todos los casos y son las únicas originadas por la energía de atracción entre dos sustancias no polares.

Estas fuerzas son débiles comparadas con los incisos i y ii.

iv. Fuerzas específicas de interacción

Estas fuerzas resultan de uniones químicas y de la formación de complejos entre soluto y disolvente.

Estas fuerzas de interacción determinan la solubilidad y por lo tanto la separación producida.

Sus efectos combinados son expresados por el coeficiente de partición k donde:

$$k = \frac{\text{Cantidad de soluto x unidad de volumen de fase líquida}}{\text{Cantidad de soluto x unidad de volumen de fase gas}}$$

Cuando el valor de k es alto, mucha de la sustancia es retenida en la fase líquida y esto significa que la sustancia se mueve muy despacio dentro de la columna ya que sólo una pequeña fracción de muestra estará en el gas portador en un tiempo dado; por lo tanto, la separación entre 2 componentes sólo es posible si sus coeficientes de partición son diferentes.

g. Eficiencia del disolvente y temperatura

La eficiencia del disolvente se calcula por medio de la relación de tiempos de retención ajustados a coeficientes de partición.

$$\alpha = \frac{X'_2}{X'_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

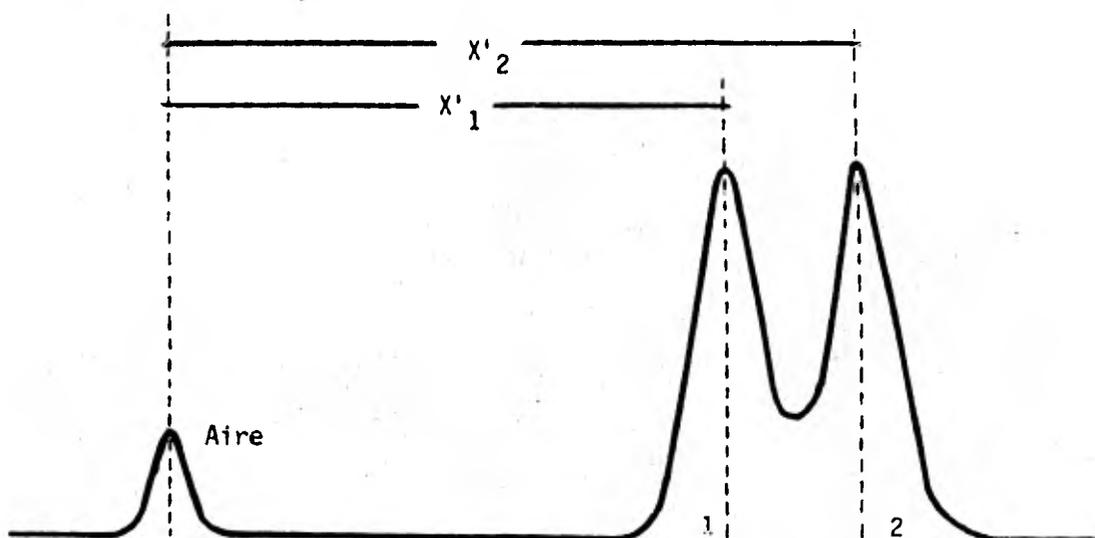


Fig. II-5

Ambas α y k son dependientes de la temperatura. Sin embargo, en un rango de temperatura limitado α será constante.

Si la temperatura se incrementa el coeficiente k disminuye, la fracción del soluto en la fase gaseosa se incrementará y el tiempo de elución disminuirá; ésto dá como resultado que la separación no sea completa ya que la fase líquida no trabajará adecuadamente, debido a que no ocurre ninguna separación en la fase gas.

Para producir mejores separaciones se recomiendan bajas temperaturas, ésto significa que mayor cantidad de fase líquida interactúe produciendo mejores separaciones, pero con mayor tiempo de análisis.

El soluto deberá permanecer como mínimo, 50% del tiempo en la fase líquida para que el tiempo de retención exceda dos veces el tiempo de retención del aire.

h. Resolución

La verdadera separación de 2 picos consecutivos, es medida por la resolución R.

La resolución es una medida tanto de la eficiencia de la columna como de la eficiencia del disolvente.

Y se mide como indica la Fig. II-6

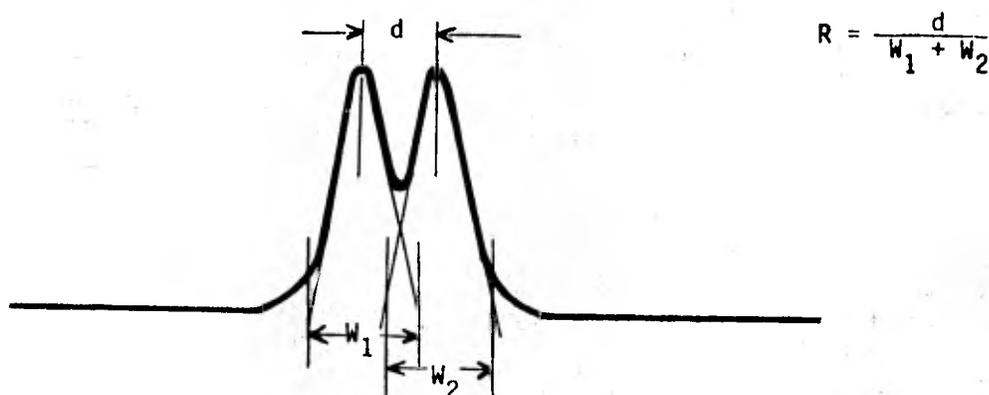


Fig. II-6

Cálculo de Resolución

si $R = 1$ la resolución de 2 picos de áreas iguales es aproximadamente 98%.

si $R = 1.5$ la separación será hasta la (99.7% de resolución)

Una de las ecuaciones más usadas en la determinación del número de platos y de la longitud de la columna que ya se mencionó anteriormente es la siguiente:

$$N_{\text{Req}} = 16 R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k_2 + 1}{k_2} \right)^2$$

donde $k_2 = \frac{\text{Tiempo de retención ajustado } X'_2}{\text{Tiempo de retención del aire}}$

R_1 es la resolución requerida y α también se puede relacionar con la eficiencia del solvente; ambos definidos anteriormente.

Ejemplo: la separación que se muestra en la Fig. II-7, fué obtenida con una columna de 3 metros. ¿Cuál será la longitud mínima de la columna para obtener una resolución de 1.5?

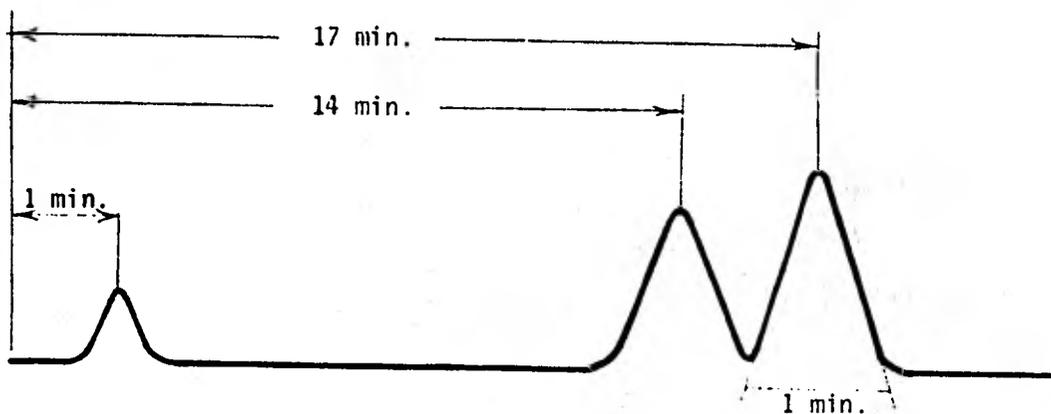


Fig. II-7

Cálculo del número de platos requeridos.

$$N_{\text{orig}} = 16 \left(\frac{x}{y} \right)^2 = 16 \left(\frac{17}{1} \right)^2 = 4624 \text{ platos}$$

$$\alpha = \frac{17-1}{14-1} = 1.231; k_2 = \frac{17-1}{1} = 16$$

$$N_{\text{req}} = 16 R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k_2 + 1}{k_2} \right)^2$$

$$= 16 (1.5)^2 \left(\frac{1.231}{1.231 - 1} \right)^2 \left(\frac{16 + 1}{16} \right)^2$$

$$36 (28.4) (1.13) = 1155 \text{ platos}$$

$$L_{\text{req}} = L_{\text{orig}} \times \frac{N_{\text{req}}}{N_{\text{orig}}}$$

$$= 3 \times \frac{1155}{4624} = 0.75 \text{ metros}$$

ésto significa que la columna requerida es de menor longitud para obtener una resolución de 1.5.

En el caso de que no se quiera recortar la columna, se puede aumentar la velocidad del gas para reducir el tiempo de análisis.

Tipos de Columnas

La columna, como ya se mencionó al principio de este inciso es el corazón de la cromatografía de gases ya que en ella se lleva a cabo la separación de los componentes de la muestra y consecuentemente el éxito ó fracaso de una separación en particular, dependerá de la selección de la columna. Actualmente tenemos 2 tipos de columnas:

- a. columnas capilares
- b. columnas empacadas

Las columnas capilares son tubos abiertos ya sea de vidrio ó acero cuyo diámetro interior llega a ser hasta de 0.2 mm y están recubiertos en su interior con una delgada capa de líquido.

Las columnas empacadas tienen en su interior, un sólido inerte que soporta una película muy delgada de líquido no-volátil. El tubo también puede ser de vidrio ó de metal dependiendo del tipo de análisis que se requiera.

Las dimensiones de la columna pueden ir desde 3 pies hasta 30 pies de longitud y los diámetros generalmente varían de 1/16" a 1/4" de diámetro exterior.

Selección de la Fase Líquida

No existe un método ideal para seleccionar la mejor fase líquida para una separación en particular.

La selección deberá estar basada principalmente en experiencias anteriores ó por prueba y error de la información que existe reportada en la literatura.

La selección de una fase líquida, dependerá de la composición de la muestra; el tipo de componentes que estén presentes en la mezcla deberán ser conocidos antes de que el análisis empiece. Para que una separación eficiente se lleve a cabo, la fase líquida deberá ser similar en estructura a los componentes de la muestra.

Es decir, que para una muestra polar se deberá escoger una fase líquida con polaridad similar y para una muestra no-polar la fase líquida deberá ser no-polar.

La siguiente tabla muestra varios grupos funcionales en 5 clasificaciones dependiendo de su polaridad.

<u>Clasificación</u>	<u>Grupo Funcional</u>
I (Muy polar)	Agua, glicerol, amino-alcoholes, hidroxiaácidos, polifenoles, diácidos.
II (Polar)	Alcoholes, ácidos grasos, fenoles, aminas secundarias y primarias, oximas, nitro compuestos con átomos de hidrógeno α , nitrilos con átomos de hidrógeno α , NH_3 , HF, N_2H_4 , HCN.
III (Polaridad intermedia)	Eteres, cetonas, aldehidos, ésteres, aminas terciarias, nitro compuestos con átomos de hidrógeno "no" α , nitrilos con átomos de hidrógeno "no" α .
IV (Baja polaridad)	CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$; hidrocarburos aromáticos y olefinas.
V (No polares)	Hidrocarburos saturados, CS_2 , mercaptanos, sulfitos, halocarbonos no mencionados en la clase (IV) tales como CCl_4 .

La clasificación I consiste de compuestos capaces de formar enlaces con las ligaduras de hidrógeno.

La clasificación II consiste de compuestos conteniendo átomos donadores (O,N,F) y un átomo de hidrógeno activo.

La clasificación III consiste de compuestos donadores pero ningún átomo de hidrógeno activo.

La clasificación IV consiste de moléculas conteniendo un hidrógeno activo pero ningún átomo donador.

La clasificación V consiste de compuestos que no tienen ningún hidrógeno activo.

Otros factores que se deben considerar antes de seleccionar la fase líquida son los límites de temperatura de la fase. Cada fase líquida tiene una máxima temperatura recomendada de trabajo, la cuál no deberá ser rebasada.

Estos límites de temperatura dependen principalmente de la presión de vapor de la sustancia en particular, también dependerá del tipo de detector usado y del tipo de temperatura de trabajo (temperatura isotérmica ó temperatura programada).

También cada fase líquida tiene una temperatura de trabajo mínima, la cuál no debemos de exceder.

La siguiente tabla muestra las principales fases líquidas empleadas en la cromatografía de gases, están ordenadas de acuerdo a la clasificación dada en la tabla anterior.

<u>Clasificación</u>	<u>Fase Líquida</u>
I	FFAP, 20M-TPA, Carbowaxes, Ucons, Versamid 900, Hallcomid, Quadrol, Theed, Mannitol, Diglicerol, Castorwax.
II	Tetracyanoethyl pentaerythritol, Zonyl E-7, Ethofat, ^{SS} oxydipropionitrile, XE-60, XF-1150, Amine 220, Epon 1001, Cyanoethyl sucrose.
III	Todos los poliésteres; Dibutyl tetrachlorophthalate, SAIB, Tricresyl phosphate, STAP, Benzyl cyanide, Lexan, Propylene, Carbonate, QF-1, Polyphenylether, Dimethylsulfolane, OV-17.
IV y V	SE-30, SF-96, DE-200, DOW 11, Squalane, Hexadecane, Apiezon, OV-1.

Por ejemplo, se tiene una mezcla de etanol (P.E. 78°C), clasificación II, y 2,2, dimetil pentano (P.E. 79°C), clasificación V y los queremos separar; se seleccionará una fase líquida de II ó I, ó una de la escala IV ó V.

Si se utiliza una fase líquida del grupo I ó II, el etanol será selectivamente retenido y la parafina saldrá primero. Si se utiliza la fase líquida del grupo IV ó V, el orden de salida se revertirá y el alcohol saldrá primero. Si un tercer compuesto estuviera en la mezcla por ejemplo, benceno, grupo IV, será recomendable usar una fase líquida del grupo I ó II ya que un pequeño dipolo será inducido por una ligera polarización del benceno reteniéndose éste un poco más que la parafina. El orden de elución será: parafina, benceno y etanol. Las fuerzas de inducción serán responsables de esta separación.

También se puede mencionar que para separar algunos gases tales como el argón y oxígeno se puede utilizar 6 pies de malla molecular del tipo 5A a 72°C. Para separar hidrógeno, oxígeno, helio, nitrógeno, monóxido de carbono, metano, se puede utilizar 20 pies de malla molecular 13 X y para separar agua se puede utilizar Porapak Q. Se puede señalar que hay 2 tipos de adsorbentes que se usan con mayor frecuencia: sílica gel y mallas moleculares (5A y 13X), las cuáles están disponibles en varios tipos y son usadas principalmente en el análisis de gases inorgánicos e hidrocarburos ligeros hasta C₃.

Las columnas con malla molecular separan muy bien hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y monóxido de carbono ya que adsorben permanentemente dióxido de carbono, agua e hidrocarburos pesados. La separación de gases raros del oxígeno, son posibles cuando se utiliza una malla molecular especialmente tratada.

Índice de Retención de Kovats

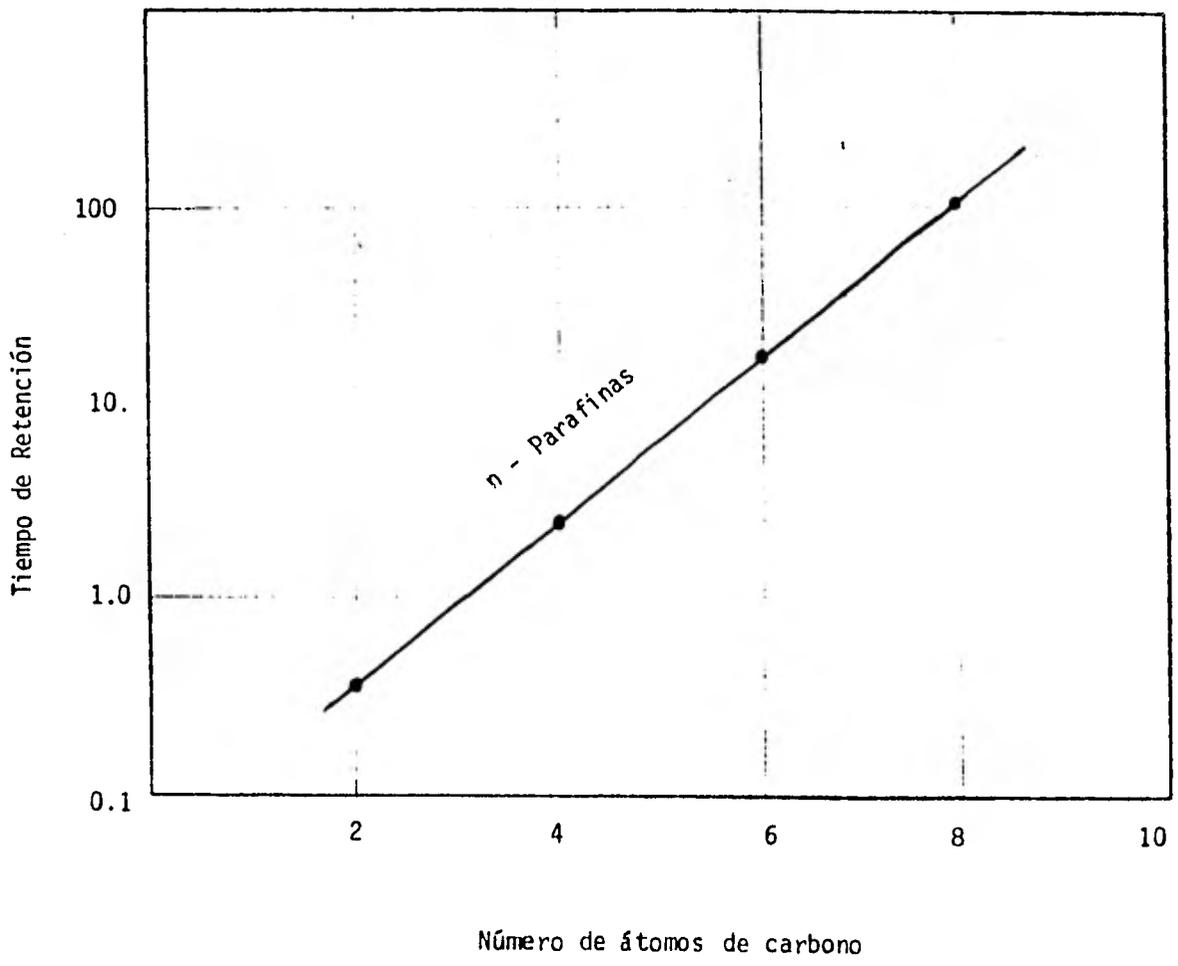
Cuando se desea separar 3 ó más componentes de diferentes especies, se tiene que usar algunas veces, aproximaciones que caen dentro de procedimientos de prueba y error.

Para evitar esta situación, se puede utilizar el índice de Kovats. La idea básica de este índice, es la de tratar los compuestos sin tomar en cuenta su naturaleza química, es decir, como si éstos formaran parte de una serie homóloga simple.

Para esto se requiere un patrón disponible que cubra un rango aceptable de pesos moleculares ó puntos de ebullición y que a su vez contenga varios miembros de una serie homóloga.

Si se traza una gráfica de logaritmo del tiempo de retención contra número de átomos de carbono, se obtendrá una línea recta. Este método de identificación es ventajoso ya que sólo se requieren 2 ó 3 compuestos para establecer la pendiente de la línea y entonces pueden ser usados para identificar otros miembros de la misma serie.

Como ejemplo se dá la siguiente gráfica:



Cuando se hace una gráfica de logaritmos de tiempos de retención de una serie homóloga en una fase contra logaritmo de tiempos de retención en otra fase de polaridad diferente, también se obtendrá una línea recta y la pendiente también será una característica de los grupos funcionales con los que se haya hecho las series homólogas.

Cuando se tiene una muestra problema se cromatografía en dos fases diferentes, no necesariamente será identificada, pero sí dará un indicativo de cuántos átomos de carbono ó grupos funcionales están presentes; ésto es de gran ayuda para moléculas de bajo peso molecular y compuestos con un sólo grupo funcional. Para confirmar la identificación, se usa el índice de retención de Kovats utilizando la siguiente fórmula:

$$I = 200 \frac{\text{Log } \alpha(x)}{\text{Log } \alpha(P_z + 2)} + 100 Z$$

donde $\alpha(x)$, es la retención relativa de la substancia problema referida a una parafina normal (P_z) conteniendo un número par de átomos de carbono.

La cantidad $\alpha(P_{z+2})$, es la retención relativa de la parafina más 2 átomos de carbono (P_{z+2}) referida a la parafina P_z . El número de átomos de carbono es denominada por Z.

Los índices de retención de una parafina con número par serán definidas como $(100)(Z)$, para cualquier temperatura y cualquier fase líquida.

Por lo tanto, la información de la estructura de un pico desconocido puede ser obtenida de:

$$\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{no polar}}$$

donde ΔI está definido como la diferencia entre los índices de retención de un compuesto sobre una fase líquida polar (I_{polar}) y el índice de retención de un compuesto sobre la fase no polar ($I_{\text{no polar}}$).

Los valores de ΔI han sido medidos para un gran número de compuestos por

Kovats. Con la ayuda del valor (ΔI), se pueden identificar sustancias desconocidas ya que se pueden comparar los valores experimentales con los calculados para la estructura posible.

Otra manera de medir la polaridad de las diferentes fases líquidas, es mediante el uso de las constantes desarrolladas por Mac Reynolds.

Mac Reynolds fundamentó sus estudios en medir los índices de retención de 10 sustancias clave que contienen los grupos funcionales más importantes y los comparó contra el escualeno que está considerado entre uno de los materiales totalmente no -polares.

El mérito que tiene el trabajo de Mac Reynolds ha sido el de obtener los índices de retención de estas 10 sustancias clave, utilizando casi 200 fases líquidas y comparando cada resultado contra el escualeno que por definición se le dió valor de cero.

Como ejemplo se anexa en la siguiente tabla una mínima parte del trabajo de Mac Reynolds.

Los números del lado derecho superior representan:

- | | |
|-----------------|-------------------------|
| 1. Benceno | 5. Piridina |
| 2. N-Butanol | 6. 2 metil - 2 pentanol |
| 3. 2 Pentanona | 7. 2 octino |
| 4. Nitropropano | |

<u>Fase Líquida</u>	<u>Polaridad</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Squalane	1	0	0	0	0	0	0	0
Apiezon M	2	31	22	15	30	40	12	10
Apiezon L	3	32	22	15	32	42	13	11
Dexsil 400	15	72	108	118	166	123	--	--
Dísisooctyladipate	20	76	181	121	197	134	144	71
Dioctylphthalate	25	92	186	150	236	167	143	66
Dexsil 410	30	72	286	174	249	171	--	--
UCON 50 HB 280X	36	177	362	227	351	302	252	130

<u>Fase Líquida</u>	<u>Polaridad</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
UCON 50 HB 5100	45	214	418	278	421	375	301	155
Carbowax 1500	59	347	607	418	626	589	--	--
Carbowax 1540	64	371	639	453	666	641	479	255
OV - 275	71	781	1006	885	1177	1089	--	--

El índice de retención de un compuesto medido con respecto al escualeno es esencialmente una medida del carácter no polar.

Si un compuesto tiene un índice de retención muy grande con respecto a una fase líquida en particular comparada contra el escualeno, la diferencia será una medida de la polaridad de la fase.

Las polaridades mencionadas en la tabla anterior, están basadas en la suma de las primeras 5 columnas y conforme el número de la polaridad va aumentando también va aumentando la polaridad de la fase líquida.

Si la separación de un grupo de compuestos polares no es lo suficientemente satisfactorio sobre una fase dada, se tratará de usar una de mayor polaridad (valor superior de la suma de constantes).

Si dos compuestos de diferentes clases alcohol y aromático, no pueden ser separados sobre una fase dada; debe buscarse alguna otra cuyos valores sean lo suficientemente separados para lograr la separación.

Si dos fases diferentes tienen valores cercanos de sus constantes, éstos pueden producir la misma separación.

Resumiendo se puede decir que los valores de las constantes de Mac Reynolds son de gran ayuda para comparar la polaridad entre fases líquidas y para seleccionar la fase adecuada dependiendo de la polaridad del compuesto.

También nos indica el orden de elución y comportamientos de los compuestos por analizar.

Finalmente, se mencionarán las principales características de una fase líquida para que sea eficiente:

- a) deberá ser buen disolvente para los componentes de la muestra; si la solubilidad es baja, los componentes eluyen rápidamente y la separación es pobre.
- b) No volátil; deberá tener de .01 a .1 mm de presión de vapor a la temperatura de operación para que la columna tenga un tiempo de vida razonable.
- c) Químicamente estable; no deberá reaccionar con el soporte ó con los componentes de la muestra durante las temperaturas de trabajo.
- d) Térmicamente estable; no deberá descomponerse en el rango de temperaturas en las que opera la columna.

Selección del Soporte

Otro de los parámetros importantes para obtener un cromatograma adecuado es la selección del soporte sólido que debe ir en el interior de una columna empacada.

Los más frecuentes consisten de tierras diatomáceas especialmente tratadas, también algunas veces se utilizan perlas de vidrio y polvo de teflón.

El principal objetivo de esta fase sólida, es sostener la delgada película de fase líquida; entre las principales características que debe tener un buen soporte están:

1. Gran área de superficie (de 1 a 20 m²/gramo).
2. Estructura porosa con diámetro de poro uniforme, el rango debe estar abajo de 10 μ .
3. Ser inerte: deberá tener un mínimo de interacción química y de adsorptividad con la muestra.
4. Deberá tener una forma de partícula adecuada para lograr un empaque eficiente.
5. Deberá tener la suficiente dureza para evitar que se rompa en el manejo.

Existen cinco tipos de soportes sólidos llamados chromosorbs A, G, P, T, W; los cuáles se encuentran disponibles en el mercado con tratamientos especiales ó sin ellos.

Estos pueden ser:

NAW- lavados no ácidos.

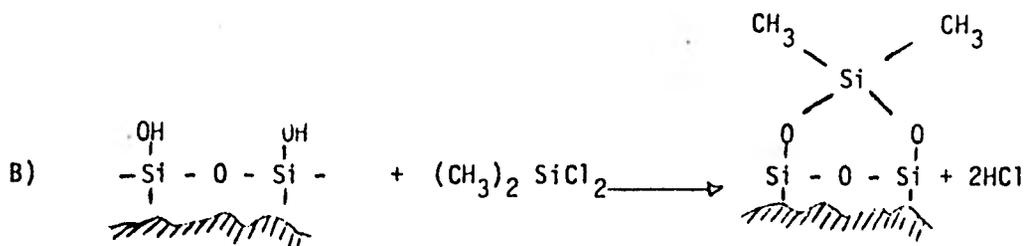
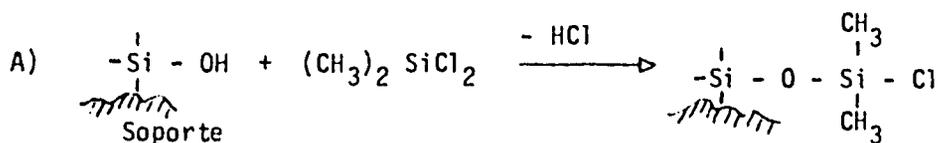
AW- lavados ácidos; es un tratamiento con ácido clorhídrico para remover el fierro que se encuentra soluble en la superficie de la tierra diatomacea.

Posteriormente el soporte es lavado con agua desionizada y reanalizada para fierro residual con el objeto de asegurar la calidad del tratamiento.

AW - DMCS lavado ácido con tratamiento de dimetildiclorosilano (DMCS).

El DMCS enmascara los grupos óxido e hidróxilo de la superficie del soporte convirtiéndolos a grupos silil-éter los cuáles reducen la actividad del soporte y consecuentemente reducen las distorsiones y coleos dentro del cromatograma.

Ejemplo de la reacción (DMCS)



HP - De acuerdo al fabricante este grado ha sido desarrollado para ser usado con esteroides, alcaloides y otros compuestos que se usan en toxicología.

El grado H.P. es un tratamiento de alta calidad cuidadosamente lavado y silinizado. El soporte es cualitativamente controlado y probado por cromatografía de gases para asegurar la calidad deseada.

Realmente las tierras diatomáceas no son 100% inertes ya que contienen sitios activos que pueden interactuar con las moléculas de la muestra resultando en una adsorción ó descomposición de la misma. La actividad es reducida con los tratamientos arriba mencionados.

El polvo de teflón es usado principalmente con detectores de conductividad térmica para analizar muestras que contienen agua y amoníaco y en algunos casos ácidos libres. En la actualidad ya se está sustituyendo este material por perlas de polimeros porosos que tienen mucho mayor aplicación.

Tamaño de partícula del soporte sólido

De acuerdo a la teoría general de la cromatografía de gases la HEPT (altura equivalente de un plato teórico) es directamente proporcional al diámetro de partícula. Teóricamente se debería usar un soporte con tamaño de partícula lo más pequeño posible, por otro lado la permeabilidad de una columna es proporcional al cuadrado del diámetro de partícula, ésto significa que disminuyendo el tamaño de partícula se incrementa rápidamente la caída de presión dentro de la columna.

En la práctica, el intervalo de malla del material es generalmente seleccionado de acuerdo al diámetro y longitud de la columna, por ejemplo para columna con 1/8 y 1/4 de pulgada de diámetro exterior, se recomienda usar lo siguiente:

<u>Longitud</u>	<u>Malla</u>
menos de 3 pies	100/120
de 3 a 6 pies	80/100
mayor de 6 pies	60/80

Existe una regla sencilla para determinar la efectividad del empaque de la columna; el diámetro interior del tubo de la columna deberá ser al menos 8 veces mayor que el diámetro de la partícula del soporte sólido.

Porcentaje de fase líquida en el soporte.

La cantidad de fase líquida usada, deberá ser la suficiente para cubrir con una capa delgada y uniforme todas las partículas del soporte.

La eficiencia decrece rápidamente cuando el porcentaje de la fase líquida excede el 30% en peso respecto al soporte, para estos casos se recomienda un porcentaje entre 2 y 15%.

Para soportes con teflón, la máxima carga es alrededor de 10% en peso. Para perlas de vidrio que tienen pequeñas áreas de superficie, la carga de fase líquida será de aproximadamente 0.25% en peso.

El tiempo de retención es proporcional a los gramos de fase líquida presente, así que bajo porcentaje de fase líquida significa análisis rápidos.

Por otro lado, cuando se tiene muy bajo el porcentaje de fase líquida quedan algunos sitios de adsorción activos debido a que el soporte no está totalmente cubierto y esto puede ocasionar adsorción irreversible ó descomposición de la muestra.

Selección de las dimensiones de la columna.

Generalmente se utilizan columnas con un diámetro que puede variar entre 1/4 y 1/8 de pulgada.

Para seleccionar la longitud de las columnas, dependerá de la eficiencia que se requiera y del problema analítico en particular. Las longitudes más frecuentes utilizadas en las columnas, van desde 6 pies hasta 20 pies. La tendencia general es de usar columnas cortas ya que se tienen tiempos cortos de análisis, bajas temperaturas de trabajo, mayor vida y menor ruido.

La velocidad del gas transportador será seleccionado con respecto al diámetro de la columna. El rango recomendado para columnas de 1/8" es de 20 a 30 ml/min. y de 60 a 80 ml/min para columnas de 1/4" de diámetro exterior.

También el tamaño de la muestra que debe ser inyectado en el instrumento es función del diámetro de la columna, del porcentaje de fase líquida y del tipo de detector.

Por regla general, columnas de 1/8" no se deberán exceder de 0.5 μ l mientras que columnas de 1/4", el tamaño de muestra es alrededor de 1 μ l.

El material que generalmente se utiliza para las columnas, es acero inoxidable, aluminio, cobre, teflón y vidrio. Las columnas de vidrio se utilizan generalmente en análisis de sustancias biológicas inestables tales como los esteroides y en análisis de pesticidas.

Se tienen pruebas de que este tipo de sustancias al contacto con la pared caliente de metal se descomponen y es por esta razón que se utilizan de vidrio.

Columnas empacadas y columnas tubulares abiertas

Se ha visto anteriormente que cuando el valor de α decrece, el número de platos teóricos y por tanto la longitud de la columna se incrementa en una proporción de $(\alpha / \alpha - 1)^2$ por lo tanto, si se requiere una separación delicada, deberán usarse columnas de mayor longitud. Por otro lado esto provocará, en columnas empacadas, una presión de entrada muy alta y un tiempo de análisis excesivo.

La situación cambia si se utilizan columnas tubulares abiertas, estas columnas usualmente son de una longitud mucho mayor (50 a 150 pies) con un diámetro interior entre .01 a .03 pulgadas. La fase líquida forma una delgada capa que cubre las paredes interiores del tubo de la columna y tiene un espesor aproximado de 1 μ m.

Otra de las ventajas consiste en que la caída de presión dentro de la columna es muy pequeña ya que el gas transportador no tiene restricciones para circular por su interior.

También el tiempo de análisis es menor comparado con una columna empacada que tenga características similares.

Existen dos tipos de columnas tubulares abiertas:

- a) W.C.O.T
- b) S.C.O.T.

Las primeras (W.C.O.T.) son las que ya se han mencionado y que consisten simplemente en tener una delgada capa de fase líquida en el interior de la columna.

Las segundas (S.C.O.T.) consisten en tener un soporte poroso de tamaño micrométrico precubierto con la fase líquida en el interior de las paredes del tubo de la columna.

Para las columnas tubulares es menos crítico la selección de la fase líquida que en las columnas empacadas, ya que tienen muy alta eficiencia y pueden producir una separación adecuada que en condiciones normales sería imposible separar en una columna empacada.

Con respecto al diámetro y longitud de la columna, generalmente varía de 0.01 a 0.03 pulgadas de diámetro interior.

Un gran diámetro de columna tendrá gran capacidad de muestra y permitirá que el análisis sea llevado a cabo a baja temperatura, pero debemos recordar que la eficiencia de la columna es inversamente proporcional a su diámetro y se requerirá incrementar el número de platos teóricos para tener la misma resolución. Este problema puede ser parcialmente resuelto usando una columna de mayor longitud, pero no se debe olvidar que como muestra la ecuación,

$$\frac{L}{h} = n = 16 R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k + 1}{k} \right)^2$$

la relación entre el número de plato y la relación de partición (k), es una función compleja y a bajos valores de (k), el número de platos teóricos necesarios para dar una resolución dada se incrementa demasiado rápido.

Las velocidades de flujo varían de .5 ml a 5 ml dependiendo del diámetro y longitud.

Las temperaturas de análisis son aproximadamente de 20°C a 50°C más bajas con respecto a columnas empacadas similares. Finalmente, las presiones de entrada a las columnas son del rango de 15 a 40 psig.

Las columnas S.C.O.T. son caracterizadas por una mayor cantidad de fase líquida presente que las W.C.O.T. Su capacidad de muestra es mayor.

Es difícil especificar cuándo se debe usar los dos tipos de columnas (S.C.O.T. y W.C.O.T.), sólo se darán algunas recomendaciones.

- a) Las columnas S.C.O.T. se utilizan cuando se requieren análisis de trazas de algún compuesto.
- b) Cuando la cantidad de muestra es limitada.
- c) Cuando se requiere analizar picos con retención relativa (α) muy pequeña.
- d) Cuando se requiere que el tiempo de análisis sea reducido (estas columnas tienen mayor flexibilidad en la selección de la velocidad de flujo).

E. Tipos de Detectores

Un detector en cromatografía de gases, es un instrumento que genera una señal eléctrica que dependerá de la cantidad de los componentes separados de una muestra, los cuales son transportados por un gas determinado.

Los detectores pueden ser clasificados como "integradores" ó "diferenciadores".

Un detector "integrador" dá una respuesta proporcional al total de la masa del componente en la zona de elución. Cuando el gas puro pasa a través del detector, la carta en el graficador muestra una línea recta. Cuando el componente pasa a través del detector, la pluma del graficador se moverá a lo largo de la carta una distancia proporcional al total de la masa del componente en la zona de detección.

Un cromatograma producido por un detector "integrador" consiste en una serie de pasos en los cuales la distancia entre niveles consecutivos de la curva son proporcionales al total de masa del componente que corresponde al paso en cuestión (Ver Fig. II-8)

Un detector de "diferenciación" dá una respuesta proporcional a la concentración ó a la velocidad de flujo de masa del componente eluído.

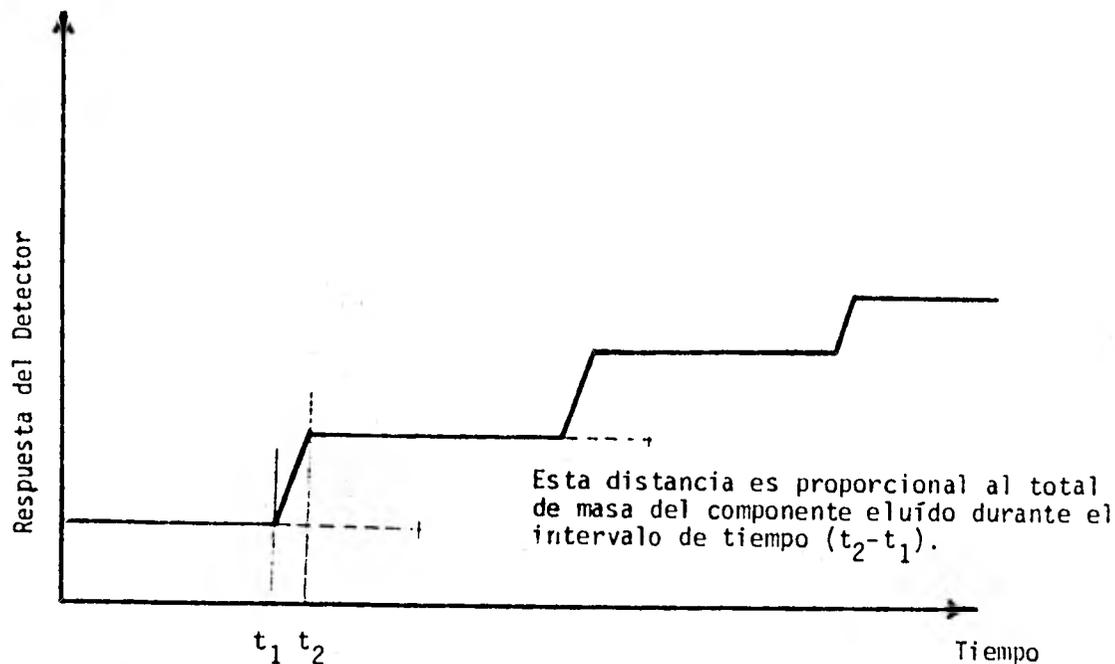


Fig. II-8
Cromatograma integral

El ejemplo más familiar de un detector que responde a la concentración, es el detector de conductividad térmica; el detector de ionización de flama es un ejemplo de detector que responde a la velocidad de flujo de masa.

El cromatograma producido por un detector de "diferenciación" consiste en una serie de picos, cada uno representando un componente diferente.

El área bajo cada uno de los picos es proporcional al total de la masa del componente. Detectores de "diferenciación" son comunmente más usados debido a su exactitud.

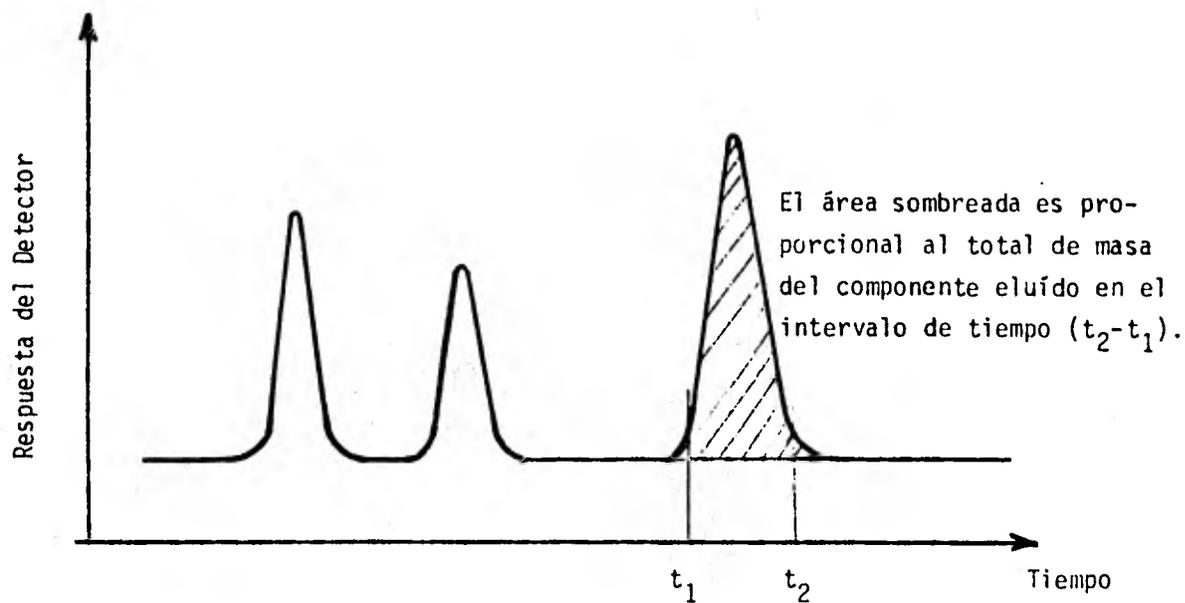


Fig. II-9

Características de un detector

Debido a que cada detector opera con un principio diferente, es bastante difícil compararlos sin embargo, existen algunas características que son indicadores de la utilidad del detector.

- i) selectividad
- ii) sensibilidad
- iii) respuesta
- iv) ruido
- v) intervalo lineal

i) Selectividad

La selectividad de un detector depende del principio de operación, un detector de conductividad térmica (T.C.) responde al cambio de conductividad entre el gas y la muestra, la cuál también es proporcional al peso molecular.

Para un detector de ionización de flama, la respuesta es diferente para un éster que para un éter ó hidrocarburo; cantidades iguales de diferentes clases de compuestos no producen una respuesta igual en un detector de ioniza

ción de flama (FID).

Cada detector requiere una calibración adecuada para determinar un buen análisis cualitativo y cuantitativo.

ii) Sensibilidad

Para detectores que responden a la concentración, la sensibilidad se expresa en milivolts/unidad de concentración del componente.

La sensibilidad puede ser expresada por:

$$S = \text{Mv/mg/cm}^3 = (\text{mv} \cdot \text{cm}^3)/\text{mg}$$

en términos de parámetros fácilmente medibles:

$$S = (A \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3)/W$$

- Donde S sensibilidad en $(\text{mv} \cdot \text{cm}^3)/\text{mg}$
A área del pico en cm^2
C₁ sensibilidad graficada en mv/cm de carta
C₂ recíproco de la velocidad de carta en min/cm
C₃ velocidad de flujo del gas de arrastre en ml/min.
W peso del componente en mg

Para detectores que responden a la velocidad de flujo de masa, la sensibilidad deberá ser modificada a:

$$S' = \text{mv}/(\text{mg}/\text{seg}) = (\text{mv} \cdot \text{seg})/\text{mg}$$

en terminos de parámetros fácilmente medibles tenemos:

$$S' = (A \cdot C_1 \cdot C_2)/W$$

- Donde S' sensibilidad del detector en $(\text{mv} \cdot \text{seg})/\text{mg}$
C₁ sensibilidad graficada en mv/cm de carta
C₂ recíproco de la velocidad de carta en seg/cm
A área del pico en cm^2
W peso del componente en mg.

Nótese que S' es independiente de la velocidad de flujo.

iii) Respuesta

La respuesta de un detector es la cantidad de señal generada por una cantidad dada de muestra.

Para un detector de ionización de flama, la respuesta se mide como la medida del proceso de convertir las moléculas de la muestra en iones de corriente; ésto puede ser calculado dividiendo el área del pico (expresado en amperes x seg = coulombs), por el peso de la muestra en gramos.

$$\text{Respuesta} = \frac{1/2 \text{ Base (seg)} \times \text{altura (amps)}}{g} = \text{coulombs/ g.}$$

iv) Ruido

Las salidas eléctricas de un detector pueden ser incrementadas casi a cualquier valor por un amplificador electrónico, ésto significa que la sensibilidad puede ser incrementada tanto como se desee. Sin embargo, el ruido eléctrico es inherente tanto al detector como a los amplificadores y puede ser también amplificado hasta un punto donde la respuesta del detector sea enmascarada totalmente.

Por lo tanto, el nivel de ruido puede limitar la detección de los componentes que deban ser analizadas.

Para ésto, cada detector deberá tener su mínima cantidad detectable; esta cantidad es aproximadamente dos veces el nivel de ruido que el detector produce.

Por ejemplo, si el nivel de ruido entre pico y pico es 4 micro volts entonces la concentración mínima detectable en el instrumento será de aproximadamente 8 micro volts.

v) Intervalo lineal

Los análisis cuantitativos dependen de una relación lineal entre la concentración y la respuesta del detector.

La "linearidad" de un detector puede ser definida como la pendiente de la curva de la respuesta del detector graficada en una escala log-log. Por lo tanto una linearidad perfecta del detector será igual a un valor de la pen

diente = 1. El "rango lineal" de un detector puede ser definido como la relación de la concentración más alta entre la concentración más baja donde la señal del detector es lineal.

Conductividad Térmica

i. Teoría y operación

El detector de conductividad térmica está basado en el principio de que un cuerpo caliente perderá calor a una velocidad que depende de la composición del gas que le rodea. Por lo tanto, la velocidad de pérdida de calor puede ser usada como una medida de la composición del gas.

La Fig. 11-10, muestra un detector de conductividad térmica el cuál consiste de un filamento metálico en forma de espiral soportado dentro de la cavidad de un bloque de metal.

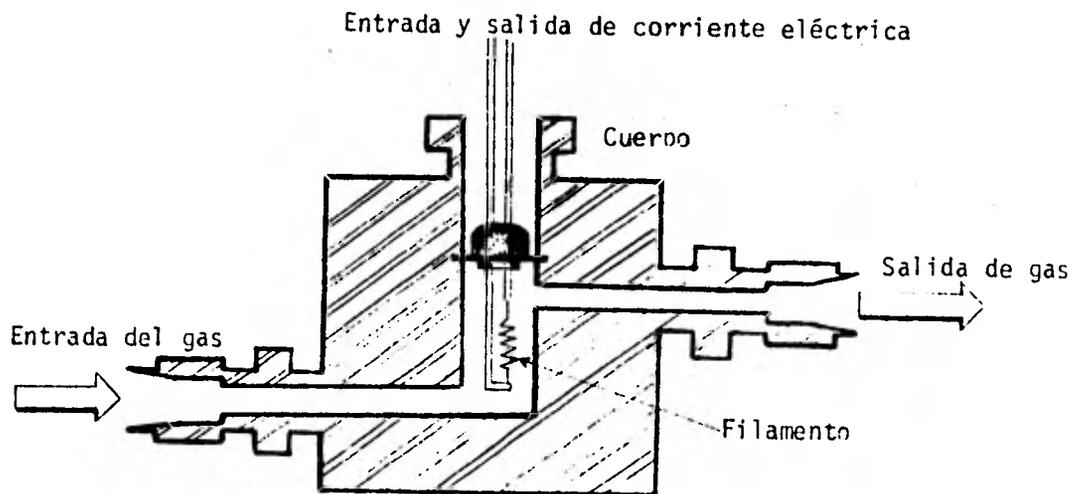


Fig. 11-10

Diagrama esquemático de un detector de conductividad térmica.

Los procesos por los cuales un filamento caliente puede perder calor son los siguientes:

1. conducción térmica de la corriente de gas
2. convección (libre y forzada)
3. radiación
4. conducción a través de contactos con el metal.

La conducción de calor a través de contactos con el filamento metálico, puede ser despreciada ya que el área de contacto es muy pequeña.

Las pérdidas de calor por radiación son proporcionales a $(T_f^4 - T_b^4)$ donde T_f es la temperatura absoluta del filamento y T_b la temperatura absoluta del bloque de metal.

Cálculos realizados con un filamento a 400°C y una temperatura del bloque metálico de 300°C , con un diámetro de filamento de 0.001 cm y una longitud de filamento enrollado de 10 cm, mostraron que la pérdida de calor por radiación era aproximadamente de 10^{-6} calorías/segundo el cuál es despreciable; la convección libre es también despreciable debido al pequeño diámetro interno del filamento.

Por lo tanto, la mayor pérdida de calor se debe a la conducción térmica gaseosa y a la convección forzada. Estos dos procesos contribuyen con más del 75% de la pérdida total de calor del filamento.

La pérdida de calor por convección forzada, podría ser disminuida utilizando una adecuada geometría del filamento dentro de la cavidad del bloque.

Usando helio ó hidrógeno como gas transportador, se obtendrán las mayores pérdidas de calor debidas a la conducción térmica de estos gases.

En las siguientes discusiones se asumirá que la conducción térmica ocasionada por el gas de arrastre será la única fuente de la transferencia de calor. El calor es transferido por conducción cuando las moléculas del gas golpean el filamento caliente y rebotan con una energía cinética mayor.

Mientras mayor sea el número de moléculas que golpeen el filamento por unidad

de tiempo, mayor será la velocidad de pérdida de calor. Las diferencias en conductividad térmica de los gases regirán la velocidad a la cuál las moléculas se difunden de y hacia el filamento del detector.

Las velocidades de las moléculas están en función del peso molecular y dá como resultado que la molécula más pequeña tenga la velocidad y conductividad más altas.

El hidrógeno y el helio son las moléculas más pequeñas y tienen la conductividad térmica más alta.

Como ya lo hemos mencionado una celda de conductividad térmica, consiste de un filamento de metal en forma de espiral soportado dentro de una cavidad de un bloque de metal.

El filamento está hecho de un material cuya resistencia eléctrica varía fuertemente con la temperatura.

Una corriente constante que pasa a través del filamento causará que la temperatura del filamento se incremente.

Supongamos que está pasando helio a través de un filamento que tiene 175 miliamperes y que la temperatura se encuentra a 100°C , la temperatura del filamento queda determinada por el equilibrio entre la entrada de corriente eléctrica y la pérdida de corriente térmica debida a la conducción de calor por el gas que se encuentra en los alrededores.

Cuando fluye un gas puro la pérdida de calor es constante y la temperatura del filamento también es constante.

Cuando la composición del gas cambia, por ejemplo, cuando un componente es detectado y emerge un pico sobre el cromatograma, la temperatura del filamento cambia provocando el correspondiente cambio en la resistencia eléctrica; este cambio de resistencia eléctrica es medido por un circuito llamado puente de Wheatstone.

La selección del metal para los filamentos son fundamentados sobre la base de

coeficientes de resistencia de alta temperatura y de resistencia a la corrosión química.

Generalmente los metales más usados para la manufactura de filamentos son el platino, wolfranio (tungsteno), níquel y aleaciones de wolfranio.

En algunas ocasiones los detectores de conductividad térmica son reemplazados por termistores, los cuáles son mezclas de óxido de níquel, cobalto y magnesio con trozos de algunos elementos que dan las propiedades eléctricas deseadas. Los termistores tienen coeficientes de resistencia altamente negativos en contraste con los metales.

El termistor cuando tiene forma esférica está montado sobre un alambre de platino y cubierto con vidrio para hacerlo inerte.

El termistor es muy sensitivo, pero tiene un rango limitado de temperatura y poca estabilidad, su sensibilidad decrece cuando se incrementa la temperatura. Generalmente se emplean a temperaturas muy cercanas del ambiente.

ii. Circuito Eléctrico

Los cambios de resistencia del filamento deben ser medidos y convertidos a una señal de salida.

La Fig. II-11, muestra un circuito simple del puente de Weastone.

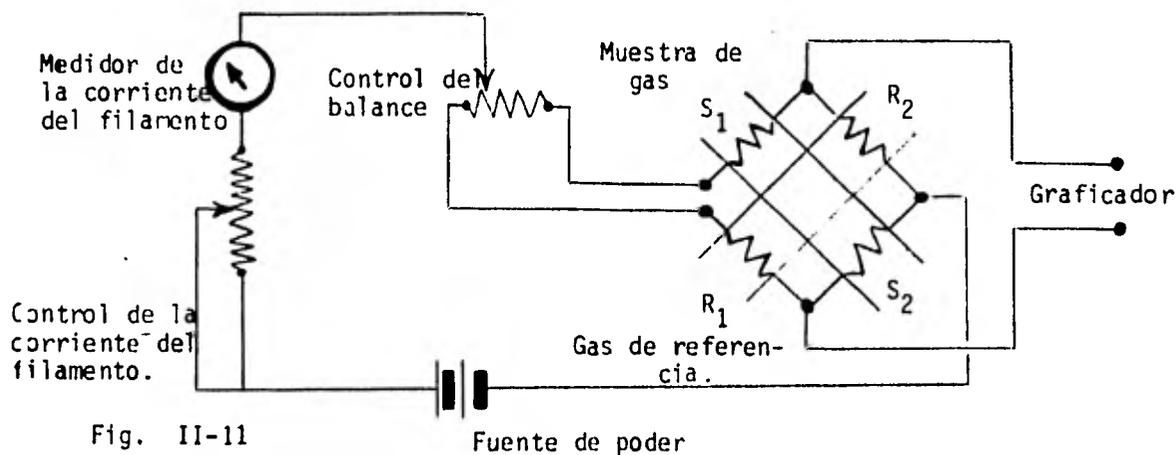


Fig. II-11
Puente de Weastone.

Cuando los 4 filamentos S_1 , S_2 , R_1 y R_2 están a la misma temperatura y por tanto la misma resistencia, el puente está balanceado y hay cero salida. Sin embargo, si la resistencia del filamento S_1 y S_2 cambia debido a un cambio de composición del gas, el puente se desbalancea y una señal de salida se genera.

Algunos detectores contienen un par de filamentos apareados S_1-R_1 y S_2-R_2 , el gas de referencia fluye sobre los filamentos R_1 y R_2 mientras que el gas de arrastre y la muestra que salen de la columna fluyen sobre los filamentos S_1 y S_2 .

Este arreglo produce una señal doble a los dos filamentos del puente y sirve también como estabilizador del puente contra fluctuaciones de temperatura ambiental.

Brevemente se mencionarán algunos de los factores que afectan la sensibilidad del detector.

Cuando la corriente del filamento se incrementa, la señal de salida aumenta significativamente, en adición, un incremento de corriente en el filamento corresponde a un incremento en la temperatura y en la resistencia.

Finalmente un incremento muy alto de corriente produce inestabilidad de la línea base y puede dañar ó quemar el filamento.

La temperatura del bloque metálico siempre debe permanecer lo suficientemente alta para evitar condensaciones de la muestra dentro del detector.

Como regla se puede mencionar que para aumentar la sensibilidad del detector, se debe incrementar la corriente en el filamento, disminuir la temperatura del bloque y cambiar a un gas transportador que tenga alta conductividad térmica con una pequeña reducción del flujo.

Finalmente daremos algunas sugerencias para operar adecuadamente un detector de (T.C.)

Antes de prender un detector se debe estar seguro que está fluyendo gas transportador, ya que de lo contrario se puede quemar el filamento.

La función del gas en este punto, es la de disipar el calor generado y lograr el equilibrio ya antes mencionado.

Antes de cambiar la columna, de poner un nuevo empaque, ó de abrir por cualquier motivo el sistema de flujo a la atmósfera, se debe de apagar el detector; ya que de lo contrario, se pueden introducir pequeños volúmenes de aire dentro del sistema que ocasionan oxidación y daños irreparables al filamento.

También la corrosión puede ocasionar excesivo ruido, impulsos en la línea base ó problemas para balancear el circuito (puente); en tales situaciones, el detector deberá ser cambiado.

Por otro lado, si la línea base empieza a tener un comportamiento anormal, inmediatamente se debe apagar el detector y comprobar si hay fugas en alguna parte del sistema, ya que ésto puede ser producido por alguna entrada de aire que esté ocasionando oxidación en el filamento.

En algunas ocasiones puede suceder que componentes de alto punto de ebullición se condensen en el filamento y estén ocasionando excesivo ruido ó desviaciones en la línea base; en estas situaciones, el bloque deberá ser enfriado a temperatura ambiente, la columna deberá ser desconectada y se inyectará suficiente solvente (benceno ó xileno) para llenar todos los conductos y reposar toda la noche, posteriormente limpiar y secar antes de usar nuevamente.

Pa muestras que contienen ácidos inorgánicos (HCl, HF) ó algún compuesto alcalino ú organofluorado, el detector deberá ser de níquel equipado con recubrimiento de teflón.

Por último, los detectores de conductividad térmica son sensibles al flujo cuando se utiliza temperatura programada; se requiere que el detector tenga un controlador diferencial de flujo ya que la expansión del gas debida a la temperatura modifica la señal.

Detectores de Ionización

1. Teoría general de operación

Los detectores de ionización operan sobre el principio de que la conductividad

eléctrica de un gas es directamente proporcional a la concentración de las partículas cargadas dentro del gas.

El esquema de la Fig. II-12, muestra un detector de ionización generalizado, en el cuál la fuente de ionización no se especifica.

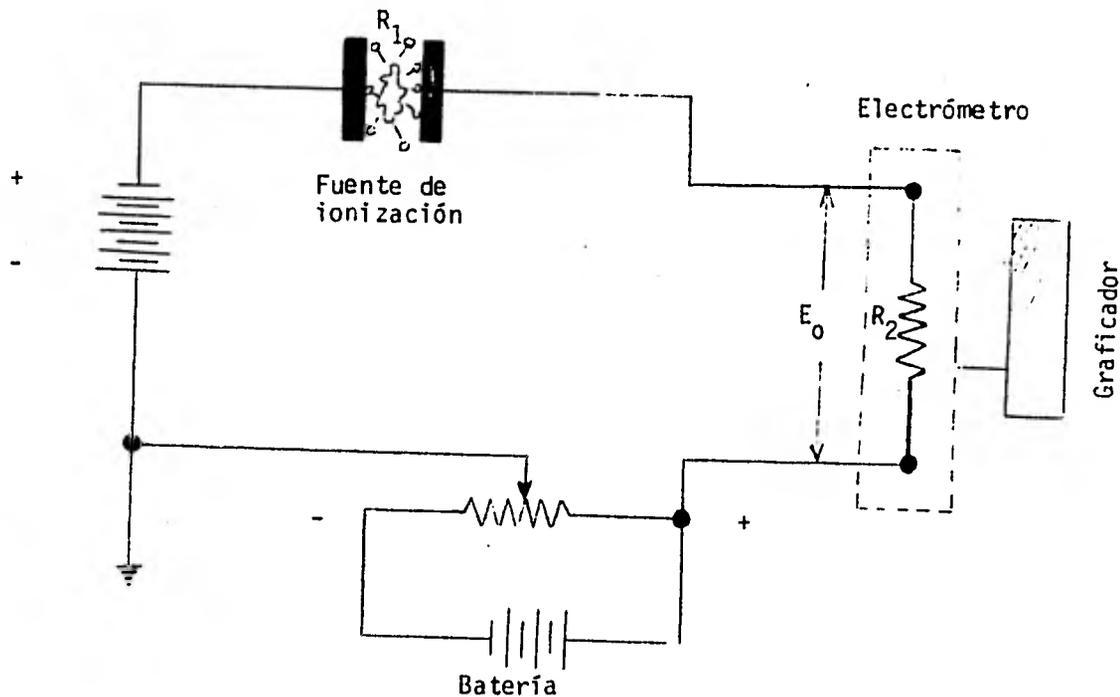


Fig. II-12 Circuito esquemático de un detector de ionización.

El gas que sale de la columna fluye a través del espacio entre los electrodos y pasa a una fuente de ionización donde se ionizan algunas moléculas. La presencia de partículas cargadas (iones positivos, negativos, electrones) dentro del espacio de los electrodos, genera una corriente que fluye a través de éstos; dando como resultado una caída de voltaje E_0 a través de R_2 la cuál es amplificada por un electrómetro y alimentada al graficador.

Es de gran ayuda pensar que el vacío que existe entre los electrodos funciona como una resistencia variable cuyo valor es determinado por el número de partículas cargadas dentro de este espacio.

Cuando el gas fluye a una concentración constante de partículas cargadas, producirá una corriente constante (I) de flujo, que se denominará: "corriente

de fondo". Es deseable disminuir esta corriente ya que pequeños cambios pueden ser fácilmente detectados. Para reducirla a cero, se utiliza el voltaje de una batería que es opuesto a la "corriente de fondo" y por lo tanto no habrá señal cuando fluye el gas y el graficador indicará una línea recta.

Cuando el componente de una muestra pasa a través del espacio entre los electrodos, las moléculas del componente son ionizadas, ésto ocasiona un incremento en el número de partículas cargadas y decrece el valor de R_1 . Esta disminución permite que la corriente fluya por el circuito produciendo una señal, la cuál es registrada como un pico en el graficador.

ii. Detector de ionización de flama

Para este detector, la fuente de ionización es una flama producida por la combustión de hidrógeno con oxígeno. Los iones y electrones formados por la flama entran al espacio entre los electrodos, disminuyendo la resistencia y produciendo una corriente que irá al circuito arriba mencionado.

El detector de ionización de flama responde virtualmente a todos los compuestos con excepción de los mencionados en la siguiente tabla:

He	CS ₂	NH ₃
Ar	SiF ₄	CO
Kr	H ₂ S	CO ₂
Ne	SO ₂	H ₂ O
Xe	NO	SiCl ₄
O ₂	N ₂ O	SiHCl ₃
N ₂	NO ₂	

La ausencia de respuesta al aire y agua, hacen de este detector especialmente útil para análisis de contaminación de aire ó muestras acuosas tales como bebidas alcohólicas, materiales biológicos, etc.

La ausencia de detección del CS₂ lo hace especialmente útil para ser usado como disolvente en este detector.

La eficiencia de este detector está determinada por la selección adecuada de la velocidad de flujo del gas. Un buen resultado en sensibilidad se obtiene

con velocidades del gas de 30 ml/min, flujo de hidrógeno de 30 ml/min y flujo de aire es de 300 ml/min.

Como recomendación se debe de fijar la mejor velocidad del hidrógeno y del aire para obtener la máxima sensibilidad del detector.

iii. Detector de captura de electrones

El detector de captura de electrones mide la pérdida de señal en lugar de la producida por la corriente eléctrica como es el caso anterior. Cuando el nitrógeno fluye a través del detector, las moléculas son ionizadas por las fuentes de ionización (que para este caso es H_1^3 tritium; níquel $_{28}^{63}$) generando muy pocos electrones que migrarán al ánodo bajo un voltaje seleccionado con anterioridad, el cuál es nombrado "voltaje de celda". Posteriormente estos electrones producirán una corriente que será amplificada por el electrómetro. Si una muestra que es introducida en el detector contiene moléculas que han adsorbido electrones la corriente será reducida y será una medida de la cantidad de afinidad electrónica que tiene un compuesto.

Este tipo de detector es extremadamente sensible a ciertas moléculas tales como alquil haluros, carbonilos conjugados, nitrilos, nitratos y organometales, pero es virtualmente insensible a hidrocarburos, alcoholes, cetonas, etc.; la linealidad que presenta este tipo de detectores es muy estricta.

Los intervalos máximos de temperatura para el tritium son de $220^{\circ}C$ y para el níquel de aproximadamente $350^{\circ}C$, existen otros tipos de detectores tales como el detector de helio, el detector de flama alcalina, el detector de balance de densidad de gas, que no serán descritos, pero que se pueden localizar en la bibliografía mencionada al final de este trabajo.

G. Graficador-integrador

Actualmente casi todos los graficadores vienen anexados al integrador formando un sólo módulo computarizado. Cualquier señal que surja del detector será enviada por medio de un circuito electrónico al graficador, el cuál representará gráficamente todos los impulsos que son ocasionados por perturbaciones de los compuestos de una muestra dentro del detector.

A su vez el integrador electrónicamente irá calculando en unidades homogéneas, todas las áreas que bajo la curva se van dibujando al ir analizando una muestra problema. Al finalizar el cromatograma, el integrador pondrá en una lista, todos los tiempos de retención de los picos de la muestra, así como las áreas que tienen cada uno de los picos.

Este ahorro de tiempo viene a sustituir las técnicas de medición de área que al principio de la cromatografía se vinieron utilizando y que tomaban una gran cantidad de tiempo haciendo el análisis largo y tedioso, a manera de información se mencionarán las más utilizadas.

i) Planimetría

El pico irá seguido manualmente por un planímetro que iba registrando el área al recorrer su perímetro. Esta técnica es tediosa y toma demasiado tiempo y menos precisa que otros métodos; la reproducibilidad difiere de persona a persona.

ii) Base por la 1/2 de la altura del pico

Ya que un pico normal se aproxima a un triángulo, se puede obtener el área multiplicando la mitad de la altura total por el ancho en este punto.

Este método no utiliza la base normal del pico ya que puede haber errores debidos a "coleos".

Esta técnica es relativamente rápida y sencilla.

iii) Triangulación

Esta técnica utiliza toda la base y toda la altura del pico, las medidas de la base son tomadas a partir de las intersecciones de los lados del pico con la línea base.

iv) Corte y peso del papel

Los picos son cortados del cromatograma y el papel es pesado en una balanza analítica. Este método toma demasiado tiempo y tiene la desventaja de que el cromatograma se destruye.

El corte debe ser muy preciso y la humedad del papel, constante.

v) Integrador de disco

Este dispositivo se anexa a la pluma del graficador y va marcando debajo de cada pico una serie de líneas paralelas que representan el área al dibujarse el pico.

Este método es rápido y su precisión depende del mecanismo de que se disponga.

vi) Medición de las alturas del pico

En algunas ocasiones se miden las alturas de los picos, esto sucede cuando el tamaño de la muestra es muy pequeña; para el caso de columnas empacadas se miden las alturas para tamaño de muestra de aproximadamente 10 μ g y de 0.1 μ g para columnas capilares.

Finalmente se puede mencionar que los actuales sistemas computarizados para integrar áreas, tienen un alto costo que se justifica plenamente por su amplia capacidad, versatilidad y exactitud con lo que cuentan.

Programación de Temperatura

La programación de temperatura en cromatografía de gases, significa controlar el cambio de temperatura durante todo el tiempo que dure el análisis con el objeto de simplificar, mejorar, ó acelerar la separación e identificación de los componentes de una muestra.

Los análisis a temperaturas isotérmicas, están limitados a un rango muy estrecho de ebullición en los componentes de la muestra.

En un análisis a temperatura constante, los primeros picos representan compuestos de bajo punto de ebullición y algunas veces salen de la columna tan rápido que algunos de ellos se sobreponen dando como resultado picos inmedibles.

En otros casos, compuestos de alto punto de ebullición, no salen de la columna correctamente y pueden aparecer al final del análisis como ruido de la línea base ó picos "fantasma" que no pueden ser explicados.

Cuando se utilizan temperaturas programadas, las temperaturas iniciales son más bajas logrando que los primeros picos salgan de la columna con muy buena resolución.

A medida que la temperatura se incrementa, cada componente va siendo "empujado" dependiendo de su punto de ebullición hacia fuera de la columna, logrando con ésto que se tenga un buen perfil de cada pico. En algunos casos, trazas de componentes, pueden ser fácilmente distinguidos de la línea base.

Otra ventaja es que el tiempo de análisis es mucho más corto comparándolo con condiciones isotérmicas.

Las temperaturas programadas permiten una adecuada selección de la temperatura en la cuál se obtiene una buena resolución, con perfiles que nos ayudan a identificar fácilmente cualquier muestra.

La temperatura programada se puede comparar a un fenómeno de "congelación" en la cabeza de la columna, donde cada compuesto está esperando su turno de salida a medida que la temperatura es incrementada.

La decisión de utilizar temperatura programada está en base a considerar los puntos de ebullición de los componentes de la muestra.

Generalmente si el rango es mayor de 100°C la programación deberá ser considerada.

Se necesitan varias condiciones para que la programación de temperatura se lleve a cabo:

- i. calentadores separados para puerta de inyección, horno y detector.
- ii. un programador dentro del cromatógrafo que tenga la capacidad de programar temperaturas desde 20°C hasta 350°C con incrementos de $1/4^{\circ}$ por minuto.
- iii. horno.
- iv. fase líquida que soporte los cambios de temperatura.
- v. controlador de flujo diferencial.
- vi. gas transportador de alta pureza.

A continuación se describirán brevemente los puntos anteriores.

1. Calentadores separados

La puerta de inyección, el horno y detector deberán estar controlados por calen

tadores separados y aislados perfectamente.

Una de las características de la temperatura programada es la de poder calentar y enfriar rápidamente el horno del cromatógrafo, además, se requiere que tanto la puerta de inyección como el detector no cambie su temperatura durante el tiempo que dure el análisis, particularmente cuando usamos detectores de conductividad térmica, con el propósito de evitar desviaciones en la línea base y en la señal del detector.

El detector de ionización de flama es mucho más estable a la temperatura programada, ya que no es sensible a pequeños cambios de temperatura.

ii) Programador

El programador deberá además de controlar los incrementos de temperatura, reproducir las velocidades de programación con el fin de tener repetibilidad en los análisis ya que son base para la cuantización de la muestra.

iii) Horno

Puesto que la temperatura programada se realiza dentro del horno, éste deberá tener las siguientes cualidades para que se efectúe un buen análisis.

El tamaño del horno deberá ser el adecuado para que permita un calentamiento ó un enfriamiento rápido de la columna, el gradiente de temperatura deberá ser de aproximadamente 1°C para lo cuál se necesita que la construcción sea de acero con puertas de cierre hermético; el ventilador deberá tener alta capacidad y serpentines de calentamiento.

iv) Fase líquida

La fase líquida deberá ser térmicamente estable a la máxima temperatura de operación, de lo contrario, la columna empezará a "sangrar" produciendo ruido y desviaciones de la línea base y por supuesto, cambios en las características de la columna.

Bajo porcentaje de fase líquida evitará en cierta manera que la columna "sangre" ya que el sangrado es proporcional a los gramos de fase líquida presente.

Un cromatógrafo equipado con temperatura programada, tiene columnas gemelas para compensar el sangrado de una de ellas; es decir, que la señal de una columna es opuesta a la señal de la otra. El sangrado nunca será eliminado, pero la diferencia entre el sangrado de las dos columnas, ayuda a mantener una línea base estable en operaciones a alta temperatura.

v) Controladores de flujo

Un controlador diferencial de flujo es necesario para mantener velocidad constante del gas transportador durante la programación.

Cuando la temperatura se incrementa, la viscosidad del gas se incrementa, la resistencia de la columna se incrementa y la velocidad de flujo decrece.

vi) Pureza del gas transportador

Se recomienda utilizar filtros de mallas moleculares para retener pequeños trazas de agua que producen en el cromatógrafo picos indeseables.

CAPITULO III

CAPITULO III

I. EXPERIMENTACION

1. Introducción

Como ya se mencionó en el Capítulo I, Japón es uno de los países que ha desarrollado técnicas analíticas efectivas para la determinación de ABSNa en aguas de ríos. También se mencionaron las técnicas más importantes para analizar ABSNa en aguas de ríos. Finalmente se llegó a la conclusión de que el método desarrollado en la Universidad Metropolitana de Tokio, por los investigadores Hiromi, Hon-Nami y Takahisa Hanya, reunía todas las técnicas desarrolladas anteriormente, presentando su trabajo en el Journal of Chromatographs 161 (1978) 205-212 y que fué base del trabajo experimental de esta tesis junto con el estudio desarrollado en los laboratorios de Salud Pública de Kanagawa por S. Watanable y M. Nukiyama. Cabe señalar que para la realización de este trabajo se tomaron en cuenta algunas de las recomendaciones mencionadas en otros artículos (se mencionan en la bibliografía); con objeto de aclarar algunas dudas, clarificar conceptos y simplificar el método.

La cromatografía de gases ha probado ser extremadamente valiosa para analizar una amplia gama de ácidos sulfónicos no volátiles y sus sales. Una gran cantidad de mezclas complejas de isómeros y homólogos de los ácidos alquil-aril-sulfónicos y sus sales, pueden ser convenientemente separados convirtiéndolos a cloruros de sulfonilo por reacción de pentacloruro de fósforo en presencia de algún catalizador. (agua para el caso de esta reacción).

Debido a la excepcional selectividad que tiene la cromatografía de gases, se pueden separar compuestos no volátiles ó de baja volatilidad que tienen puntos de ebullición muy cercanos mediante la conversión a derivados más volátiles, para nuestro caso, la formación de cloruros de sulfonilo son los más adecuados para lograr una buena separación. Los análisis por cromatografía de gases han sido corroborados por metodologías más sofisticadas como es por ejemplo la espectometría de masas.

Como una breve introducción al método, se dirá que se aprovecharon las cualidades que tiene el azul de metileno para formar compuestos coloridos con el alquilbensulfonato de sodio y que son solubles en fase clorofórmica. Pos-

teriormente la fase clorofórmica con el compuesto colorido, es evaporada a sequedad, redisuelta en alcohol etílico y purificada en una columna de resina intercambiadora de iones. La muestra es nuevamente evaporada a sequedad y transferida a ampollitas de 1 ml donde se hará reaccionar con pentacloruro de fósforo, posteriormente el alquilbencensulfonilcloruro es extractado con n-hexano e inyectado al cromatógrafo para su identificación.

Aparatos

El aparato utilizado fué un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5710 equipado con detector de ionización de flama y un graficador-integrador Hewlett-Packard modelo 3385A. El gas de arrastre fué helio con una velocidad de flujo de 30 ml/min. La columna utilizada fué de acero inoxidable de 3mm de diámetro interior y 4 pies de longitud utilizando como soporte chromosorb con lavado ácido y como fase líquida (Dow-Corning high vacuum silicone grease) en una relación 80/20 en peso. La fase líquida se disuelve en acetato de etilo y se mezcla con el soporte, posteriormente el solvente se evapora a sequedad en baño de vapor por 2 horas aproximadamente. Se prepara suficiente cantidad para rellenar la columna utilizando técnicas ya conocidas en cromatografía de gases.

La capacidad de la jeringa que se recomienda utilizar para introducir la muestra dentro de la puerta de inyección, es de 5 μ l. con dimensiones de .1 μ l. Para controlar la temperatura de reacción de cloración del ABSNa se utilizó una parrilla con control de temperatura. Las ampollitas empleadas para la reacción de cloración, fueron calentadas a 500°C en una mufla por 3 horas aproximadamente. Una columna de vidrio con llave de teflón y 10 mm. de diámetro interior, fué seleccionada para soportar la resina de intercambio iónico.

Reactivos

Todos los reactivos y disolventes que fueron utilizados en esta técnica fueron de marca conocida y grado reactivo a excepción del hexano que por cuestiones de calidad en el cromatograma fué grado espectrofotométrico.

El dodecibencensulfonato de sodio lineal y ramificado que se utilizaron como muestras patrón para hacer las curvas de calibración fueron obtenidos de la compañía Procter y Gamble de México, S.A. de C.V.

El azul de metileno fué preparado al 0.025% en agua destilada y la solución fué purificada con cloroformo.

El tipo de resina de intercambio catiónico que se utilizó fué Dowex 50W-X8 de (50-100 de malla), se acondicionó con 3M de HCl y 2M de NaCl y finalmente lavada con etanol.

2. Procedimiento analítico

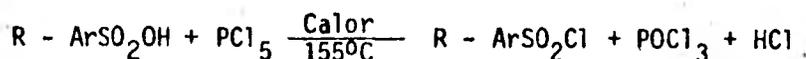
Se transfieren de 200 a 300 ml. de la muestra problema (para nuestro caso agua de rfo) a un embudo de separación de 500 ml., posteriormente se agrega un mililitro de la solución de azul de metileno al 0.025% y 10 ml. de cloroformo. Se agita por un minuto; la capa clorofórmica tomará una coloración azul y ésto es una indicación clara de que se ha formado el complejo (ABS-azul de metileno) y que se encuentra presente en la fase clorofórmica. Esta fase clorofórmica es transferida a un matraz de bola con fondo plano de 100 ml. Se hacen tres extracciones en total con 10 ml. de cloroformo cada una y todo se transfiere al matraz de fondo plano. Cabe señalar, que las extracciones se terminan cuando al agregar más fase clorofórmica ya no toma la coloración azul característica.

Si durante las extracciones la muestra se llega a decolorar, agregar otro ml. de azul de metileno. Las extracciones de ABS-azul de metileno deberán hacerse entre 6 y 8 de pH, ya que a pH inferiores ó superiores a estos números, las extracciones no serán completas y los ajustes deberán hacerse con NaOH, 0.1M ó H_2SO_4 0.1M según sea el caso.

Posteriormente la fase clorofórmica es evaporada a sequedad en baño de vapor con una pequeña corriente de aire colocada en la boca del matraz. Los residuos de esta evaporación son disueltos en una pequeña cantidad de etanol y pasados a través de la columna de intercambio iónico que previamente fué preparada. La altura de la resina dentro de la columna, se encuentra entre 15 y 20 cm. y la velocidad de flujo es de 0.5 ml/min; ésto es con el objeto de obtener una buena separación del azul de metileno. El etanol que sale de la columna tendrá disuelto el (ABS) y se recibirá en un pequeño matraz de bola para evaporar la muestra a sequedad. Los residuos serán disueltos en 40 ml de agua y lavados nuevamente con 5 ml de cloroformo.

Concentrar la muestra y transferirla a una ampollita de 1 ml. para terminar de evaporar completamente. Agregar 10 mg de pentacloruro de fósforo con 0.1 ml. de agua y cerrar inmediatamente la ampollita, mantenerla por 10 minutos a una temperatura de 115°C en la parrilla de calentamiento. En este momento se producirán los derivados de cloruro de alquilbencensulfonilo los cuales serán extraídos con n-hexano y transferidos a otra ampollita. De esta ampollita aforada de 1 ml., se tomará una muestra con la microjeringa para ser inyectada en el cromatógrafo de gases.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



A continuación se mencionan las condiciones que se utilizaron en el cromatógrafo de gases.

Temperatura puerta de inyección	250°C
Temperatura horno (columna)	165°C
Temperatura detector	250°C
Flujo de helio	30 ml/min
Flujo de H ₂	30 ml/min
Flujo de aire	110 ml/min

El ABSNa es analizado como cloruro de dodecilbencensulfonilo y la concentración es determinada por la suma de las áreas bajo los picos del cromatograma, las cuáles se comparan con una curva de calibración previamente establecida. (Fig. III-1).

Cabe señalar que este análisis además de aplicarse en aguas de río y aguas de desecho, también se puede aplicar en aguas para beber. Como caso particular este método se puede aplicar para saber qué tanto ABSNa contienen en su superficie algunas hortalizas y frutos que son regados con aguas de desecho que contienen altos niveles de ABSNa y por último, para saber qué tanto ABSNa se queda depositado en los utensilios de cocina después de haber sido enjuagados. Estos últimos ejemplos están fuera del alcance de esta tesis pero para mayor información están reportados en la bibliografía al final de este trabajo en el artículo de Watanabe y Nukiyama.

3. Preparación de la curva de calibración con ABSNa lineal

Para la preparación de la curva de calibración se usaron muestras patrón de las cuales se sabía perfectamente el tipo de AB (ramificado ó lineal) y el porcentaje de activo expresado como dodecibencensulfonato de sodio. Estas muestras fueron obtenidas de la compañía Procter & Gamble de México, S.A.

En la preparación de la curva de calibración con AB lineal, primero se preparó una solución patrón la cuál se conocía perfectamente la concentración ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$) de dodecibencensulfonato de sodio, con el objeto de preparar cinco muestras que iban a representar cada una de ellas un punto en la curva de calibración.

Para nuestro caso en particular, los puntos que se prepararon fueron de 1 a 5 microgramos, los cuáles se graficaron contra el porcentaje de área bajo la curva de cada uno de los picos del cromatograma.

A continuación se menciona cómo se preparó la solución patrón.

Datos:

Peso molecular del ABSNa (lineal)	354 (muestra patrón)
%SO ₃ en el ABSNa (lineal)	9.16 (muestra patrón)
Relación ABSNa/SO ₃	$354/80 = 4.425$
% ABSNa en la muestra patrón	$9.16 \times 4.425 = 40.533$
1 gr. de ABSNa al 100%	$\frac{100}{40.533} = 2.467\text{g}$ de muestra patrón

Es decir, que cada 2.467 g de muestra patrón, contienen 1 g. de ABSNa al 100%.

La solución patrón se preparó pesando 2.467 g de muestra patrón y se llevaron a 1 litro en un matraz aforado. Esto dá una concentración de 1 μg de ABSNa al 100%/ μl .

Para hacer la curva de calibración se tomaron sucesivamente de 1 a 5 ml. de esta solución y se llevaron a 5 embudos de separación cada uno con 200 ml. de agua destilada. El hecho de haber puesto 200 ml. de agua en cada uno de los embudos de separación, es con el fin de suponer un volumen cualquiera de muestra de algún afluente desconocido que será tratado como indica el procedimiento analítico ya antes mencionado. Para este caso en particular, si se

conoce la concentración, la cuál es base para nuestra curva de calibración.

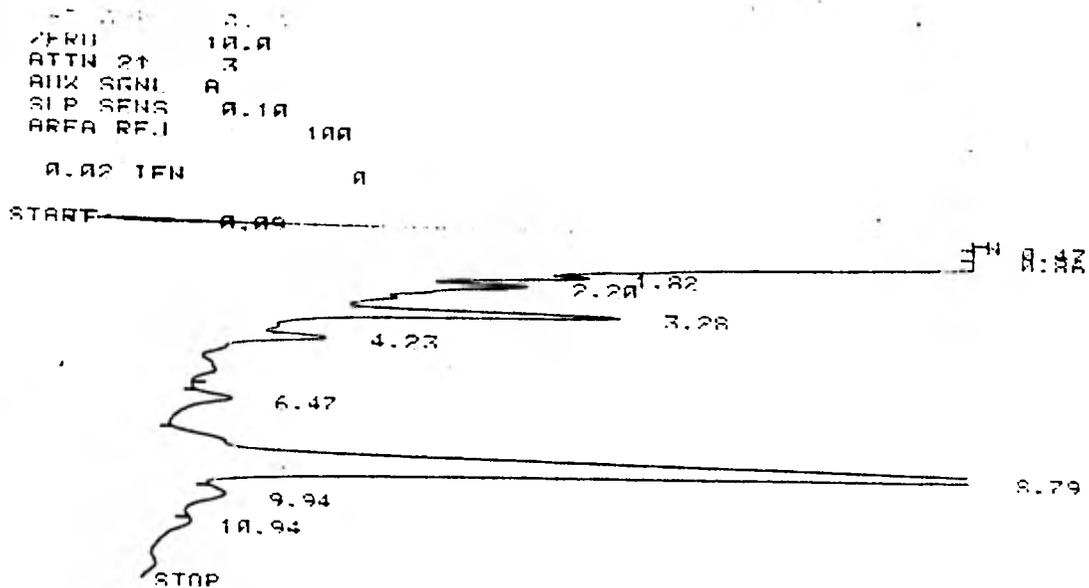
Ya teniendo los cinco embudos cada uno con su muestra, se procederá a agregarles los 10 ml. de cloroformo y el ml. de azul de metileno y continuar con el procedimiento analítico propuesto en este capítulo.

Cuando se tengan las cinco ampolletas numeradas y aforadas a 1ml., se procederá a inyectar en el cromatógrafo un μ l. de cada una de las muestras.

A continuación se presentan los cinco cromatogramas, cada uno con el total de la suma de las áreas bajo los picos, este total será relacionado con la concentración μ g como indica la curva de calibración. (Fig. III-1).

Para fijar la suma total de las áreas de los picos de cada uno de los cromatogramas, se tomaron como puntos de referencia los tiempos de retención entre 1.60 minutos y 9.0 minutos aproximadamente.

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA EL PUNTO No. 1 DE LA CURVA DE CALIBRACION.
 (1μg DE ABSNa LINEAL/Ml).



HP 8111 # 3
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.25	3271000	93.065
0.47	97800	2.784
0.86	50800	1.442
1.82	9162	0.261
2.28	18470	0.526
3.28	15580	0.443
4.23	6746	0.192
6.47	1234	0.035
9.94	37450	1.066
10.94		
20.79		

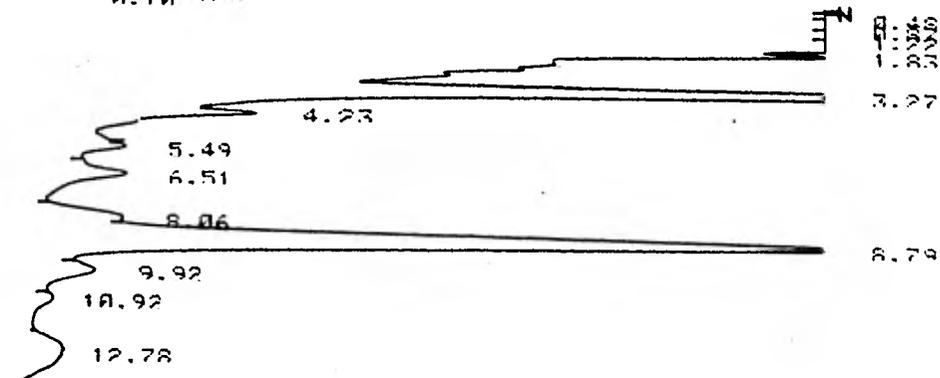
AREA TOTAL = 2.52 UNIDADES

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA PUNTO No. 2 DE LA CURVA DE CALIBRACION.
(2.4g DE ABSNa LINEAL/ 1μl)

AUX SENS A
SIP SENS 0.10
AREA REF 100

0.02 TEN 0

START 0.10



43

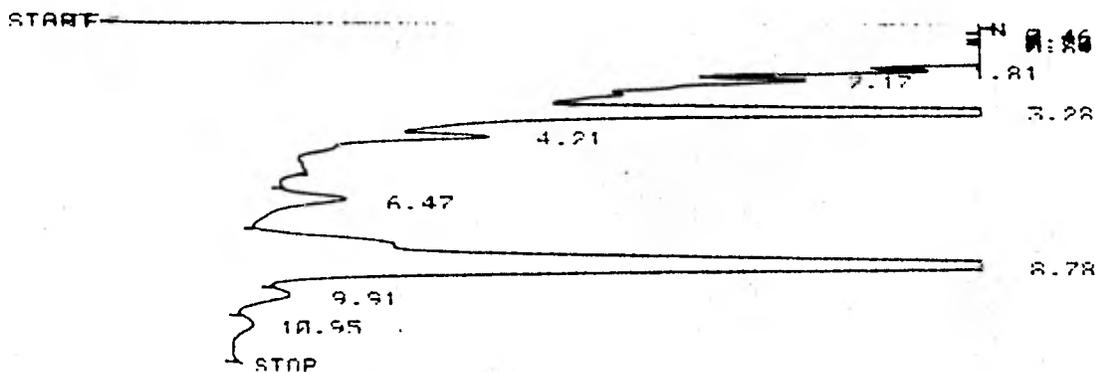
0.10	132	0.003
0.13	100000	24.915
0.26	265200	65.550
0.48	151000	3.732
0.87	44870	1.109
1.22	45310	1.120
1.83	47000	1.162
3.27	40520	1.002
4.23	5557	0.137
5.49	409	0.010
6.51	2012	0.050
8.06	2295	0.057
9.79	33240	0.828
9.92	2953	0.073
10.92	1454	0.036
12.78	3297	0.086
15.39	5145	0.127

ALL FACTOR: 1 0000 F+ 0

AREA TOTAL = 3.24 UNIDADES

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA PUNTO No. 3 DE LA CURVA DE CALIBRACION.
 (3 μg/DE ABSN LINEAL/1 μ(1.)

OPER. 1000
 ATTN 21 3
 AUX SENS A
 SI P SENS 0.10
 AREA REF 1 100
 0.02 TEN 0



HP RUN # 6
 AREA %

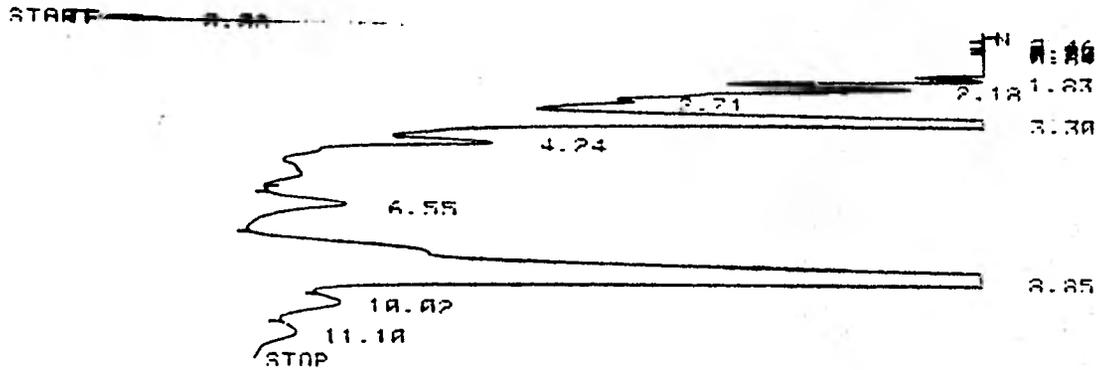
RT	AREA	AREA %
0.25	3431000	89.726
0.46	144300	3.774
0.70	25400	0.666
0.84	81500	2.131
1.81	16230	0.424
2.17	30990	0.810
3.28	36190	0.939
4.21	8484	0.222
6.47	2340	0.061
8.78	42550	1.113

048

AREA TOTAL = 3.63 UNIDADES

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA PUNTO No. 4 DE LA CURVA DE CALIBRACION.
 (44gr DE ABSN₂ LINEAL/ 14(1.)

ATTN 21 3
 AUX SENS A
 SIP SENS 0.10
 AREA RE.1 100
 0.02 TEN 0



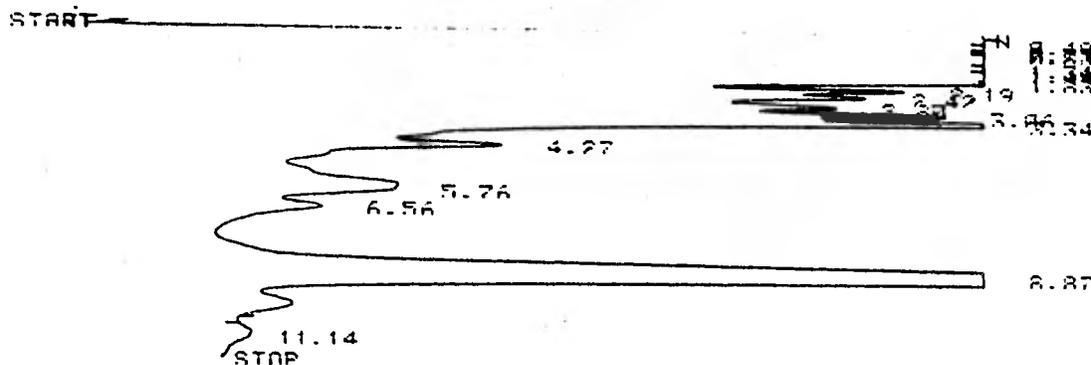
HP RIIN # 7
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.19	354000	0.041
0.46	160100	0.018
0.70	26650	0.003
0.84	86600	0.010
1.03	17010	0.002
2.12	24020	0.003
2.71	10430	0.001
3.30	42660	0.005
4.24	12010	0.001
6.55	3000	0.000
8.85	54990	0.006

AREA TOTAL = 4.12 UNIDADES

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA PUNTO No. 5 DE LA CURVA DE CALIBRACION.
(5 g DE ABSNa LINEAL/1 l.)

ATTN 21 3
 AUX SENS A
 SI P SENS A.1A
 AREA REF.1 100
 A.02 TEN 0



HP RUN # 12
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.28	3395000	27.323
0.49	127700	3.285
0.73	22720	0.739
0.83	70320	1.809
1.34	25410	0.654
1.49	34700	0.893
1.83	17010	0.436
2.19	11550	0.297
2.42	13960	0.359
2.80	15150	0.390
3.06	14070	0.362
3.34	32430	0.834
4.27	15370	0.395
5.16	16230	0.433

AREA TOTAL = 4.84 UNIDADES

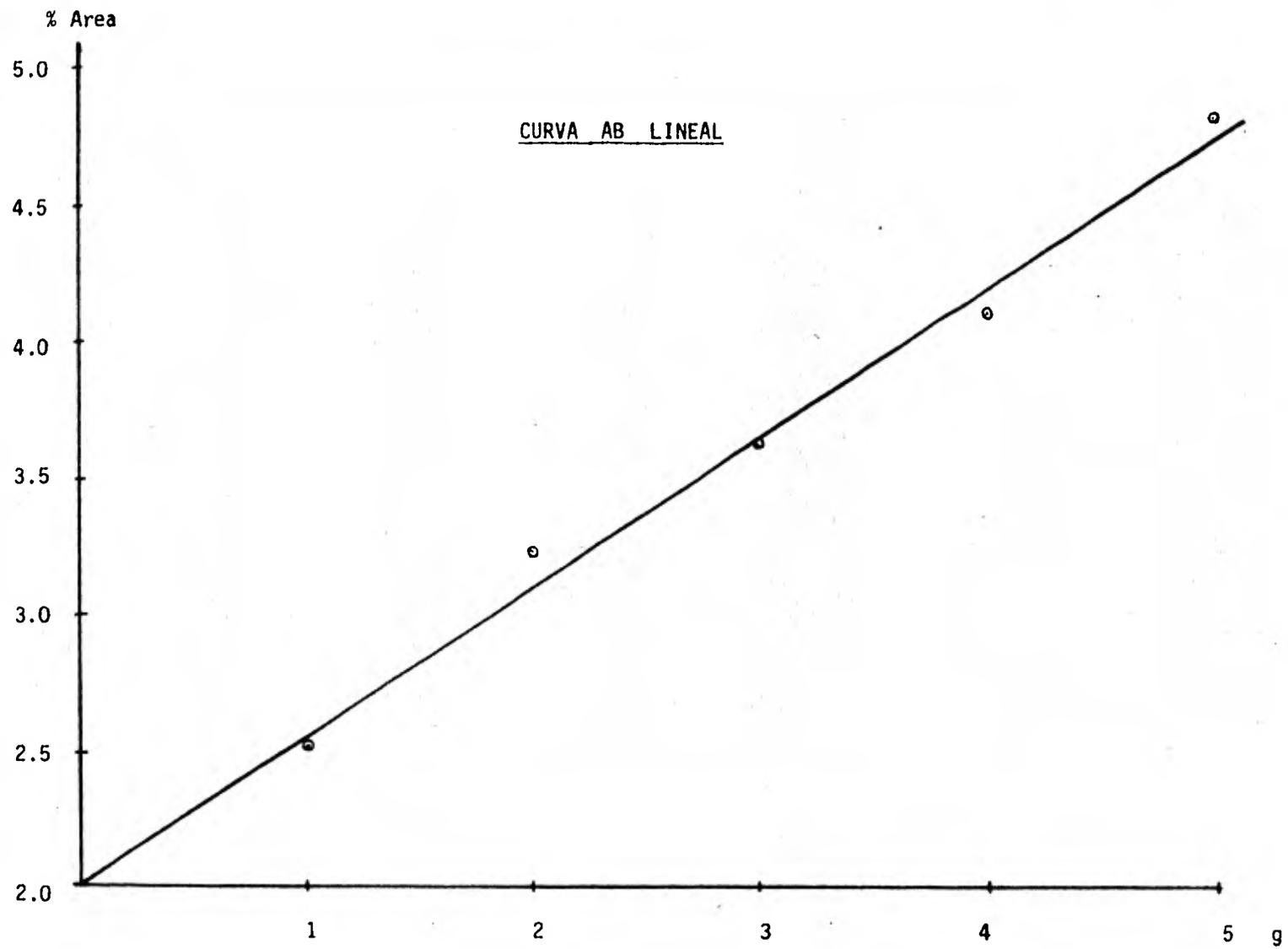


Fig. III -1

Para confirmar toda la información anterior, se preparó otra curva de calibración pero se utilizó un alquilbencensulfonato de sodio del tipo ramificado proporcionado por la compañía Procter & Gamble de México, S.A. de C.V., de la que también se conocía perfectamente el % de activo.

Como en el caso anterior también se preparó una solución patrón para hacer los puntos de la curva. A continuación se presenta la manera de cómo se preparó esta solución.

Datos:

Peso molecular del ABSNa (ramificado)	348 (patrón)
% SO ₃ en el ABSNa (ramificado)	4.245 (patrón)
Relación ABSNa/SO ₃	348/80 = 4.35
% ABSNa (ramificado) en la muestra (patrón)	4.35 x 4.245 = 18.466
1 g de ABSNa al 100% = $\frac{100}{18.466}$	= 5.415 g de muestra patrón

Es decir, que cada 5.415 g. de la muestra patrón (ramificado), contienen 1 g. de ABSNa al 100%.

Por lo tanto la solución patrón (ramificado) se preparó pesando 5.415 g de la muestra y se llevaron a 1 litro en un matraz aforado, ésto dá una concentración de 1g/g de ABSNa al 100%/1l.

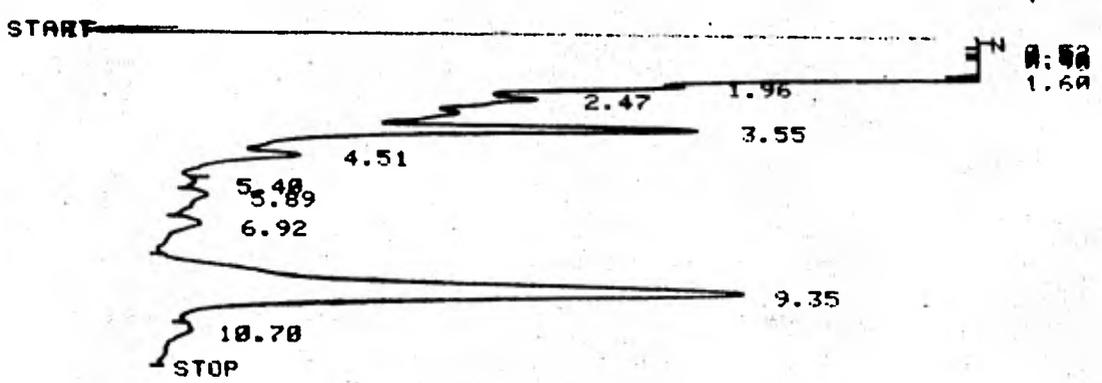
Para hacer la curva de calibración nuevamente se tomaron de 1 a 5 ml. de la solución patrón (igual al caso anterior) y se llevaron a 5 embudos de separación cada uno con 200 ml. de agua destilada. Posteriormente se siguió el procedimiento analítico mencionado en este capítulo.

A continuación se presentan los cinco cromatogramas de cada uno de los puntos con sus respectivas áreas, las cuáles serán relacionadas a la concentración en microgramos como indica la curva de calibración (Fig.III-2)

Nuevamente para fijar la suma total de las áreas de los picos de cada uno de los cromatogramas se tomaron las mismas bases que en la curva de calibración de la Fig.III-1 donde los puntos de referencia fueron los tiempos de retención entre 1.60 min. y 9.0 min. aproximadamente.

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA EL PUNTO No.1 DE LA CURVA DE CALIBRACION.
 (14g DE ABSNa NORMALIZADO/μ(1.)

0.02 IFN 0
 ATTN 21 3
 AUX SGNL A
 SLP SENS 0.10
 AREA REJ 100



HP RUN # 10
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.31	4073000	92.554
0.52	126200	2.868
0.78	30340	0.689
0.90	60250	1.369
1.60	19860	0.451
1.96	13480	0.306
2.47	23380	0.531
3.55	16540	0.376
4.51	3825	0.087
5.48	904	0.021
6.92	1109	0.025
9.35	22252	0.500
10.70	22252	0.500

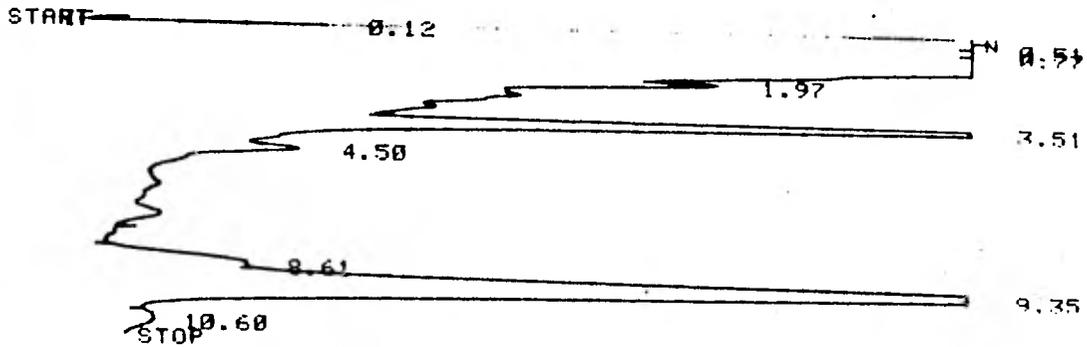
AREA TOTAL = 2.48 UNIDADES

113

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA EL PUNTO No. 2 DE LA CURVA DE CALIBRACION
(2 μ g DE ABS Na RAMIFICADO/ μ l.)

INLET SPT 0.30
 TEMP 10.0
 ATTN 20 3
 AUX SGNL A
 SLP SENS 0.10
 AREA REJ 100

0.02 IFN 0



HP RUN # 5
 AREA %

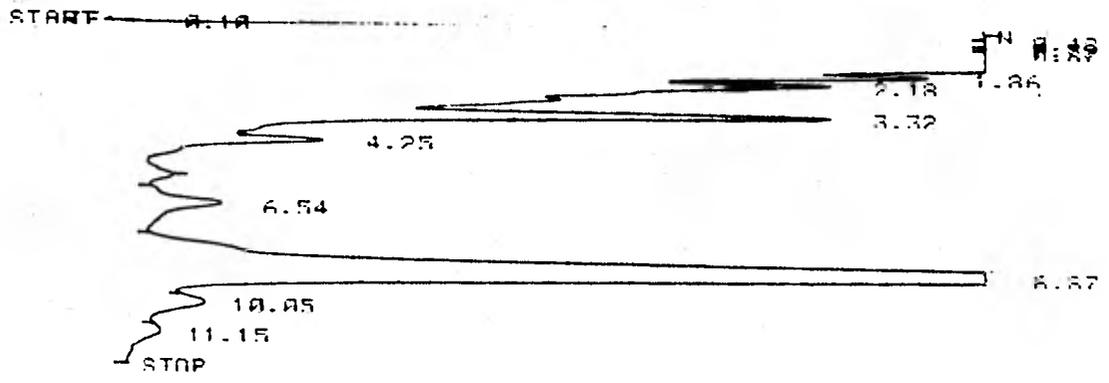
RT	AREA	AREA %
0.12	280	0.007
0.26	3880000	92.171
0.51	107700	2.558
0.77	92860	2.206
1.97	38260	0.909
3.51	29960	0.712
4.50	11930	0.283
8.61	3300	0.078

AREA TOTAL = 3.02 UNIDADES

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA EL PUNTO No. 3 DE LA CURVA DE CALIBRACION
 (3 μ g DE ABSNa RAMIFICADO/ μ l.)

ATTN 21 3
 AUX SIGNI A
 SLP SENS 0.10
 AREA REF.1 100
 0.02 TEN 0

53



HP RUN # 10
 AREA %

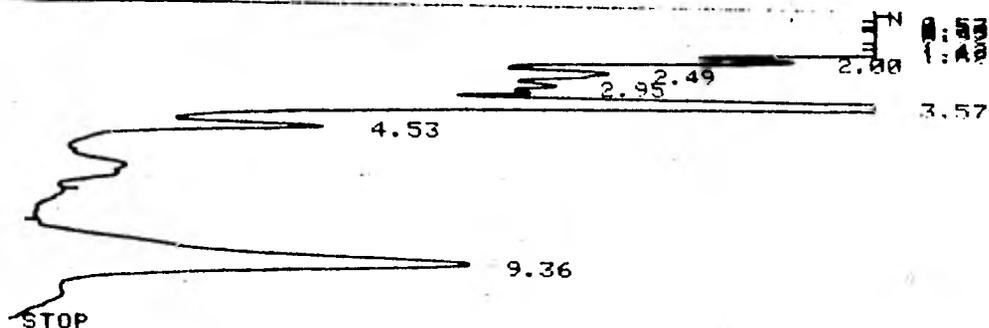
RT	AREA	AREA %
0.27	3362000	90.171
0.42	133000	3.554
0.72	19400	0.519
0.67	27740	0.773
1.36	15950	0.425
2.13	33540	0.894
3.23	20000	0.535
4.25	4970	0.133
6.54	2700	0.072
8.37	56140	1.497

AREA TOTAL = 3.56 UNIDADES

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA EL PUNTO No. 4 DE LA CURVA DE CALIBRACION
(4 μ g DE ABSNa RAMIFICADO/ μ l.)

CAT 100 3.00
 DEPN 10.0
 ATTN 2T 3
 AUX SGNL A
 SLP SENS 0.10
 AREA REJ 100
 0.02 IFN 0

START



HP RUN # 15
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.31	3890000	91.697
0.53	90640	2.137
0.75	23340	0.550
0.92	58040	1.368
1.42	16010	0.377
1.62	26070	0.615
2.00	19920	0.470
2.49	17910	0.422
2.95	18800	0.443
3.57	40210	0.948

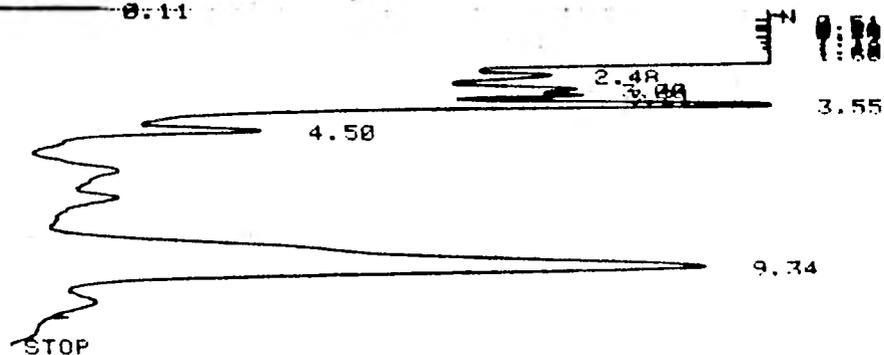
AREA TOTAL = 3.87 UNIDADES

CROMATOGRAMA QUE REPRESENTA EL PUNTO No. 5 DE LA CURVA DE CALIBRACION.
 (5 μ g DE ABS RAMIFICADO/ μ l.)

SERVO 10.0
 ATTN 2+ 3
 AUX SGNL A
 SLP SENS 0.10
 AREA REJ 100

0.02 IFN 0

START 0:11



HP RUN # 14
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.11	257	0.005
0.30	4264000	88.699
0.51	144900	3.014
0.78	72860	1.516
0.89	62160	1.293
1.12	19750	0.411
1.42	20800	0.433
1.60	63120	1.313
2.48	20330	0.423
3.00	14010	0.291
3.21	11360	0.236
3.55	30190	0.628

AREA TOTAL = 4.63 UNIDADES

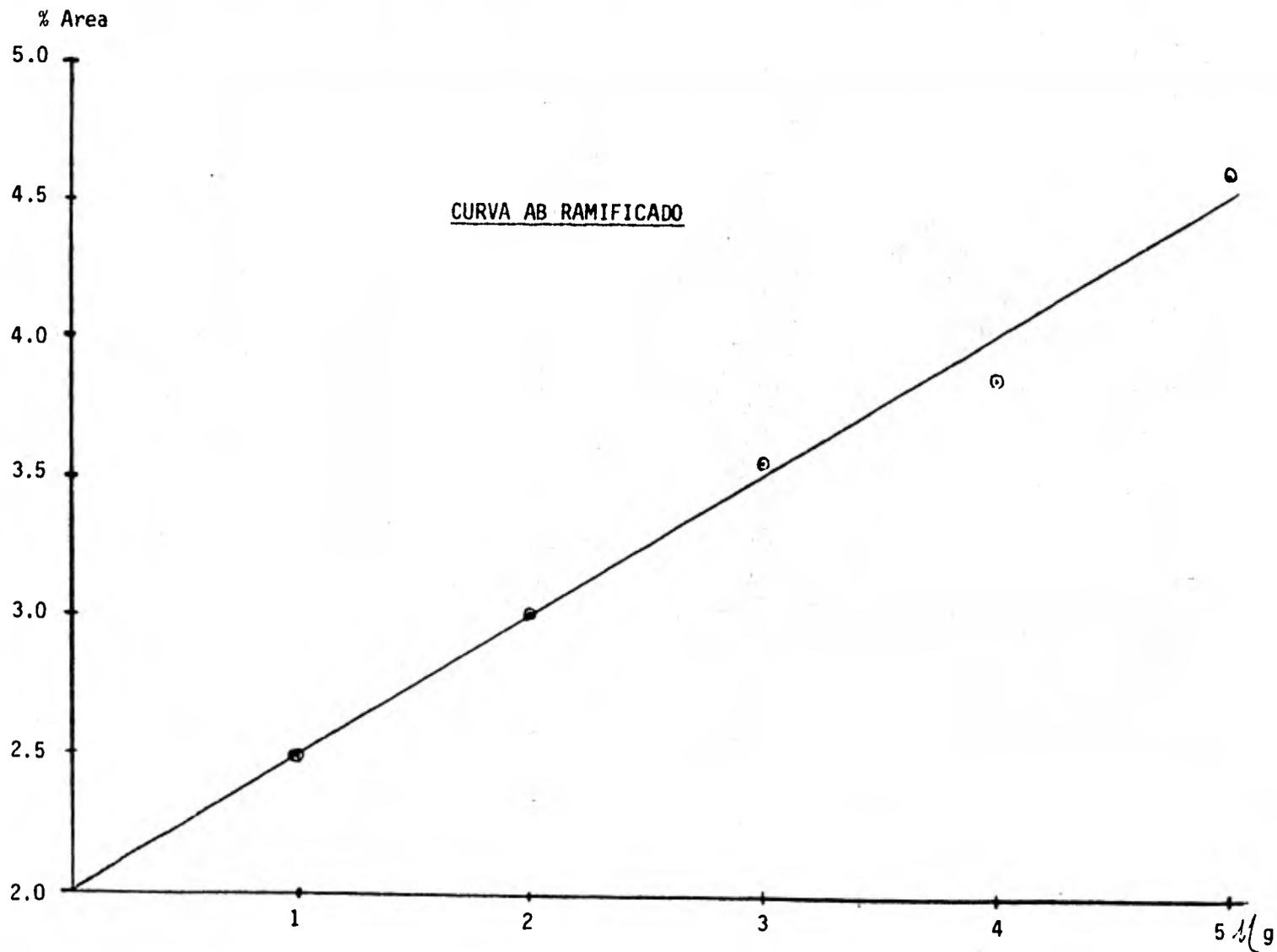


Fig. III-2

4. Comparación de resultados en ambas curvas

<u>Concentración en $\mu\text{g}/\text{ml}$.</u>	<u>Area Total (AB) lineal</u>	<u>Areas Ajustadas por Mínimos Cuadrados</u>	<u>Area Total (AB) ramificado</u>	<u>Areas Ajustadas por Mínimos Cuadrados</u>
1	2.52	2.57	2.48	2.48
2	3.24	3.11	3.02	3.00
3	3.63	3.67	3.56	3.51
4	4.12	4.22	3.87	4.03
5	4.84	4.77	4.63	4.54

El coeficiente de correlación para las curvas de AB lineal y ramificado, son respectivamente, 0.9946 y 0.9934; ambos fueron determinados por calculadora. Esto significa que la reacción del pentacloruro de fósforo con el AB lineal y ramificado, tiene una tendencia perfectamente lineal en el intervalo de 0 a $5\mu\text{g}/\text{ml}$.

Existe una pequeña diferencia entre ambas curvas, pero ésta no tiene importancia ya que la curva que nos interesa es la del ABSNa (ramificado), porque la mayoría del ABSNa que existe en las aguas de nuestro país, es precisamente el ramificado.

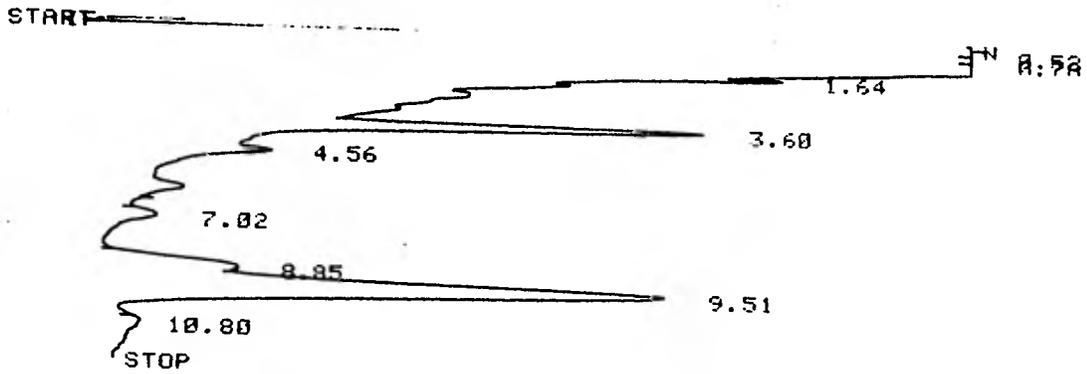
La curva de ABSNa (lineal) se tenía que hacer ya que se necesitaba tener un patrón que sirviera de comparación con la curva de ABSNa (ramificado) que en realidad es la que interesa.

Sale del trabajo de esta tesis el analizar los porcentajes reales de ABSNa en los principales ríos y afluentes de la República Mexicana.

A manera de ejemplo, se tomaron varias muestras de los canales de Xochimilco y se analizaron utilizando el método que se propone en esta tesis. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

MUESTRA No. 1 (AREA DE XOCHIMILCO)

ZERO 10.0
 ATTN 21 3
 AUX SGNL A
 SLP SENS 0.10
 AREA REJ 100
 0.02 IFN 0



146

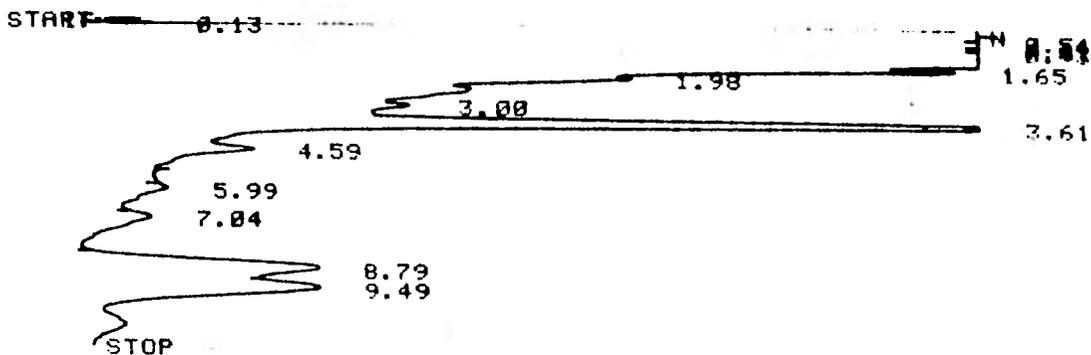
HP RUN # 8
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.30	3972000	93.441
0.52	107400	2.527
0.78	67840	1.596
1.64	46390	1.091
3.60	18270	0.430
4.56	7126	0.168
7.02	797	0.019
8.85	4239	0.100
9.51	24780	0.583
10.80	1055	0.024

AREA TOTAL = 2.39 UNIDADES

MUESTRA No. 2 (AREA XOCHIMILCO)

ZERO 10.0
 ATTN 2↑ 3
 AUX SGNL A
 SLP SENS 0.10
 AREA REJ 100
 0.02 IFN 0



HP RUN # 10
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.29	4246000	93.226
0.54	118100	2.593
0.81	26430	0.580
0.93	60010	1.318
1.65	18040	0.396
1.98	24350	0.535
3.00	6386	0.140
3.61	27290	0.599
4.59	3444	0.076
5.99	471	0.010
7.04	1499	0.033

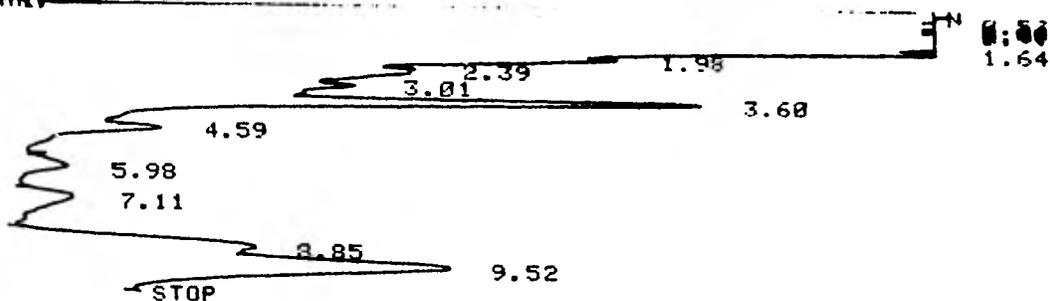
AREA TOTAL = 2.28 UNIDADES

MUESTRA No. 3 (AREA KOCHIMILCO)

AUX SGNL A
 SLP SENS 0.10
 AREA REJ 100

0.02 IFN 0

START



HP RUN # 12
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.30	4490000	93.078
0.53	131000	2.716
0.80	32050	0.664
0.91	66920	1.387
1.64	19640	0.407
1.98	12010	0.249
2.39	13580	0.282
3.01	9864	0.204
3.60	17390	0.360
4.59	3517	0.073
5.98	1143	0.024
7.11	2417	0.050
8.85	1143	0.024
9.52	2417	0.050

AREA TOTAL = 2.15 UNIDADES

5. Análisis de los resultados

Los tamaños de muestras originales que se pusieron en los embudos de separación, fueron los siguientes respectivamente:

Muestra No. 1	180 ml.
No. 2	155 ml.
No. 3	170 ml.

El pH, no se tuvo que ajustar ya que las muestras tenían 8.32, 8.16 y 7.92 respectivamente.

Se hicieron aproximadamente, 7 extracciones con 5 ml. de azul de metileno y 10 ml. de cloroformo para cada muestra.

Posteriormente la capa clorofórmica se evaporó y el residuo se disolvió en alcohol etílico absoluto, se pasó a través de la columna de intercambio iónico y se llevó a un matraz aforado de 25 ml., se tomaron 5 ml. de cada uno de los matraces y se continuó con el procedimiento ya propuesto en este capítulo.

Finalmente se inyectó en el cromatógrafo, 1 μ l y se obtuvieron los siguientes resultados :

<u>Muestra</u>	<u>Area total</u>	<u>μg/μl</u>	<u>P.P.M.</u>
1	2.39	.75	28.8
2	2.28	.55	17.7
3	2.15	.30	8.8

Para obtener las áreas totales, se utilizó la curva de ABSNa (ramificado) ya que este es el tipo de AB que se utiliza en nuestro país.

El promedio de ABSNa obtenido en la zona de Xochimilco, es de 18.43 p.p.m., ésto significa que la concentración ya llegó a niveles críticos para el crecimiento y desarrollo de la vida animal en ese lugar.

Finalmente cabe señalar que los cromatogramas obtenidos en estas muestras concuerdan con todos los que se obtuvieron en la preparación de las curvas de calibración, tanto para ABSNa lineal como ramificado. Comprobándose de esta manera tanto el método propuesto como toda la información que sirvió de base para la generación del mismo. Para mayor información se deberá consultar los artículos que están citados en la bibliografía.

En la siguiente tabla, se muestra la distribución en por ciento, de los isómeros de una muestra patrón de alquilbenceno lineal y ramificado analizados por cromatografía de gases. Las condiciones que se utilizaron fueron las siguientes:

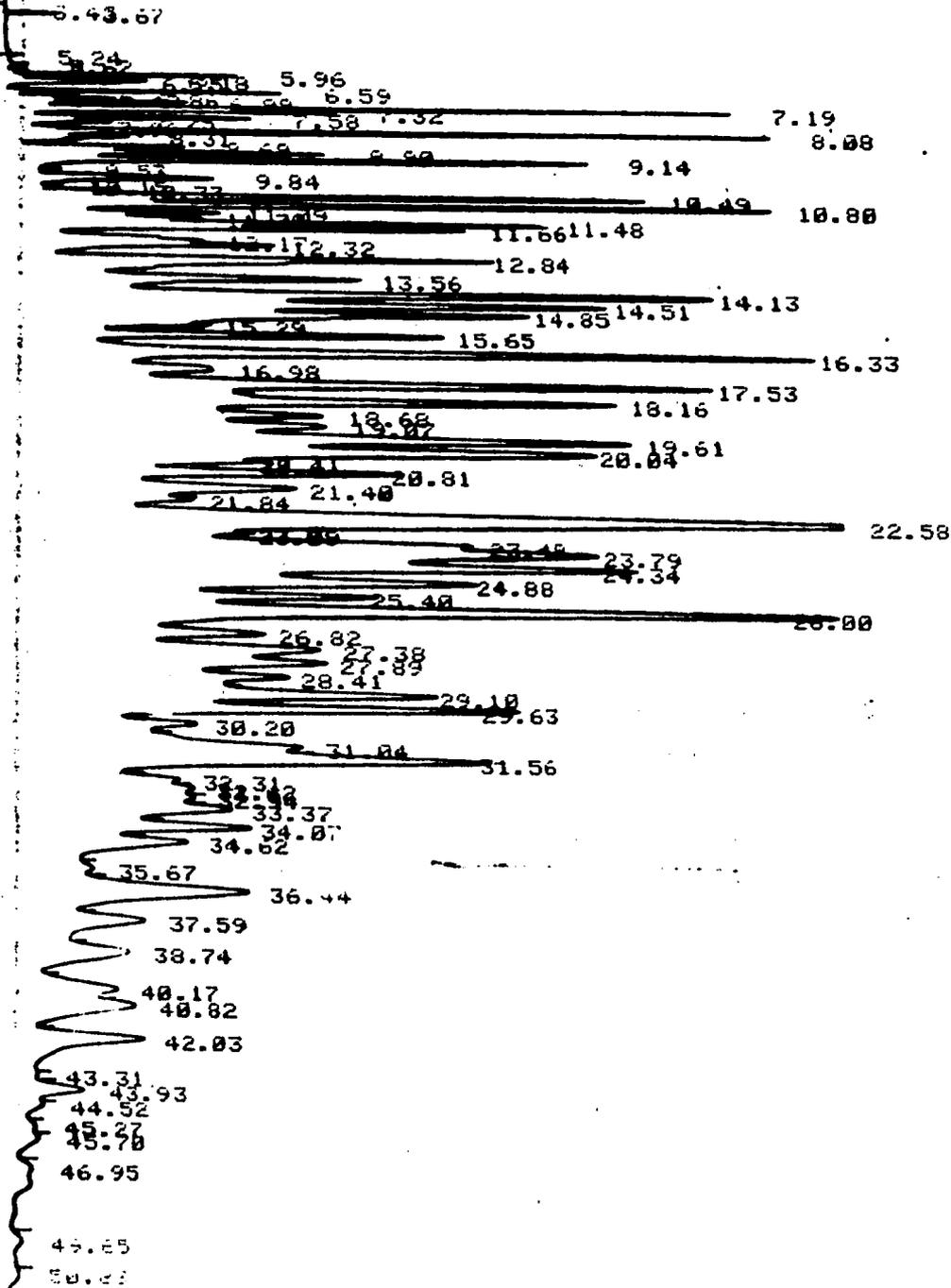
- Columna capilar de acero inoxidable de 150 pies de longitud y 2.5 mm de diámetro interior.
- Gas transportador He a una velocidad de 1 ml/min.
- Fase líquida recubriendo la columna DC550
- Temperatura de la columna 170°C isotérmico
- Temperatura puerta de inyección 300°C.
- Temperatura del detector 300°C.

<u>Isómeros</u>	<u>%AB (lineal)</u>	<u>%AB (ramificado)</u>
C ₁₀	13.56	28.21
C ₁₁	26.45	23.94
C ₁₂	47.33	31.42
C ₁₃	8.42	11.92
C ₁₄	4.24	4.51
	100%	100%

Los cromatogramas que se obtuvieron de cada una de estas muestras patrón, están representados en las siguientes figuras; donde se puede apreciar la mayoría de los isómeros que contiene cada muestra y el por qué de sus distribuciones.

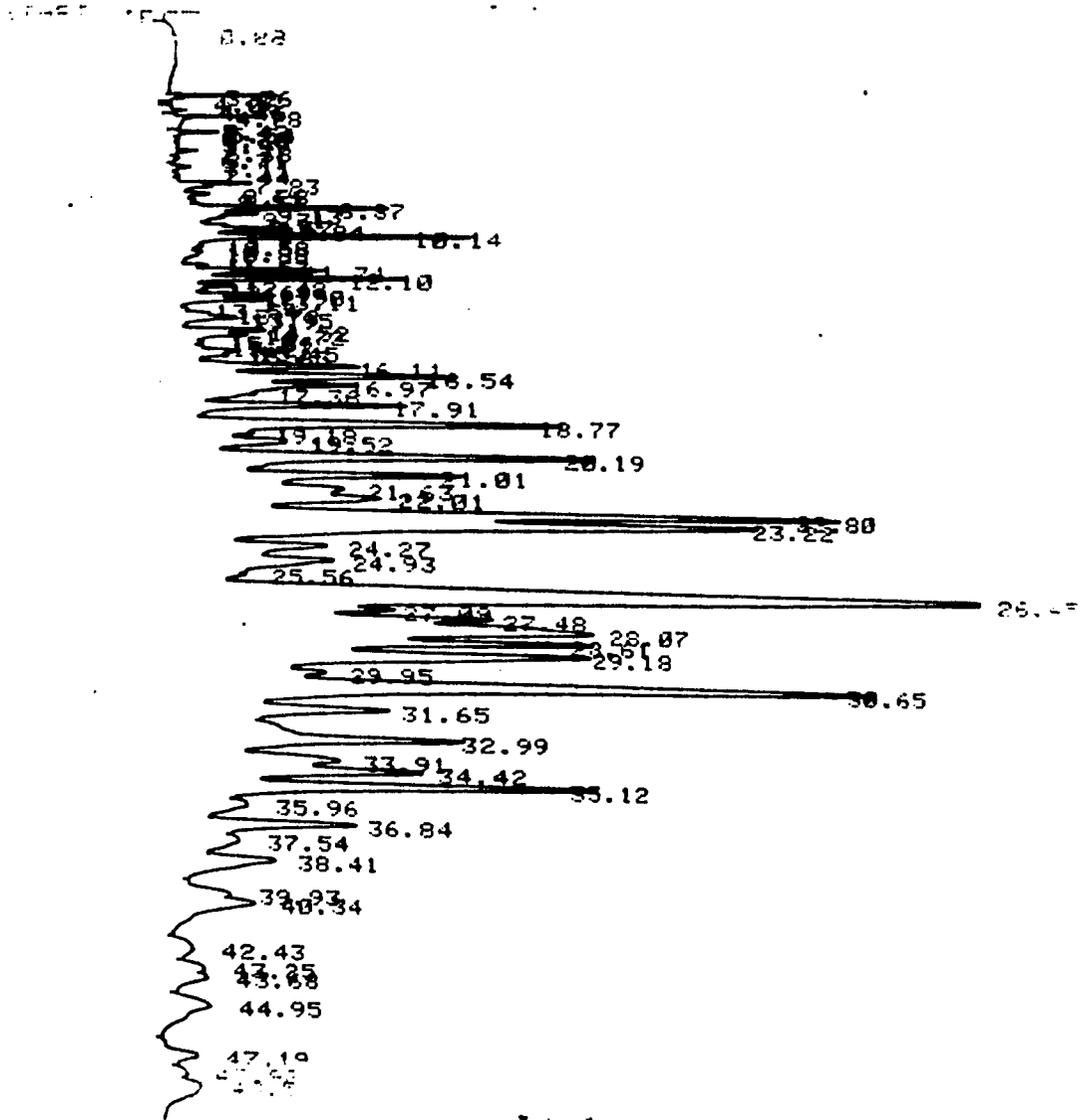
Actualmente existen análisis con instrumentos más sofisticados (espectrofotometría y fragmentografía de masas) en la que se puede determinar la composición de cada componente individual (isómero) de un alquilbenceno y en la que se confirma que la cromatografía de gases es un excelente método para deter-

CROMATOGRAMA DE UNA MUESTRA PATRON DE ALQUILBENCENO RAMIFICADO.



113

CROMATOGRAMA DE UNA MUESTRA PATRON DE ALQUILBENCENO (RAMIFICADO)



002

minar ABSNa en una concentración menor a una parte por millón, además se demuestra que el análisis por el método propuesto, se realizó sin interferencias de otros materiales orgánicos que pudieran existir en las aguas de río.

Hasta aquí queda terminado el trabajo experimental de esta tesis, esperando que sea de utilidad y base para futuros trabajos que se quieran desarrollar en el tema de contaminación que actualmente empieza a ser uno de los principales problemas para nuestra nación que se tienen que resolver a la brevedad posible.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Durante mucho tiempo el principal método que se utilizó para medir ABSNa en aguas de ríos, fué el método de azul de metileno que por simplicidad y gran sensibilidad fué el más usado.

Desafortunadamente muchos artículos han informado sus resultados como datos absolutos, siendo que el método no es específico ya que los resultados deberían ser reportados en términos no específicos; es decir como sustancias activas al azul de metileno. Esto ocasionó que se hicieran conclusiones incorrectas. La presencia de cloruros, compuestos alcalinos e hidrótrópos interfieren con el análisis produciendo resultados más altos. La afirmación anterior está fundamentada en comparaciones analíticas entre el método de azul de metileno y las técnicas cromatográficas recientemente desarrolladas, esta comparación ha demostrado que los resultados en la mayoría de los casos, son más altos con azul de metileno.

La cromatografía de gases ha demostrado ser actualmente, una herramienta muy poderosa para identificar compuestos que anteriormente era imposible separar o identificar. Para este trabajo en particular, la cromatografía ha podido analizar un amplio intervalo de ácidos sulfónicos no-volátiles y sus sales mediante la conversión a compuestos volátiles de cloruros de sulfonylo por reacción con pentacloruro de fósforo en presencia de un catalizador. La cromatografía ha podido separar isómeros de punto de ebullición muy cercanos mediante la utilización de una columna adecuada.

El origen de mejorar cada día más estas técnicas, proviene de la urgente necesidad de conocer los niveles de ABSNa que existen en las aguas de ríos, ya que de ésto depende el futuro del equilibrio ecológico de nuestro país.

La industria del detergente en nuestro país tiene forzosamente que reemplazar al alquil benceno ramificado por alquil benceno lineal y presionar a su proveedor (PEMEX) para que proporcione la materia prima adecuada y de esta manera se logra disminuir la carga total de contaminación. Este cambio no implicaría ningún problema en los reactores de sulfonación de las plantas de detergente, al contrario, al haber una misma clase de alquil benceno, las condiciones de sulfonación serían más controladas y las reacciones más eficientes.

tes. Actualmente las compañías productoras de detergentes, están utilizando varias mezclas de alquil bencenos que PEMEX suministra (único proveedor en México) y que consisten en alquil benceno ramificado, lineal y alquil tolueno. El alquil benceno ramificado es el que producen nuestras refinerías, además viene contaminado con alquil tolueno. El alquil benceno lineal que PEMEX suministra, no proviene de nuestras refinerías; es producto de importaciones que se hacen de varios países (Venezuela, España) debido a que la demanda actual de alquil benceno es mayor que la que PEMEX puede producir y cubre los faltantes con importaciones.

Las mezclas de alquil benceno en los reactores de sulfonación, genera bajas eficiencias en la reacción, ya que cada especie tiene condiciones de sulfonación diferentes y que al estar mezclados no se puede tener una sulfonación homogénea, además se tienen problemas adicionales en el producto final ya que el alquil benceno y alquil tolueno no sulfonado proporcionan mal olor y pegajosidad al detergente.

Las afirmaciones anteriores se han comprobado plenamente por numerosos análisis de cromatografía de gases, infrarrojo y ultravioleta que se han realizado tanto en México como en los Estados Unidos.

En los Estados Unidos y en algunos países europeos, el cambio a alquil benceno lineal se hizo en los años de 1960 y a partir de entonces se han realizado estudios de toxicidad en algunas larvas y peces. Definitivamente el AB lineal es mucho menos tóxico que el AB ramificado.

El AB lineal (LAS) es menos tóxico porque recientes estudios han demostrado que la toxicidad del (LAS) hacia el pez, aumenta cuando se incrementa la longitud de la cadena, ocasionada por la colocación del anillo bencénico en los extremos de la misma. También se ha demostrado que los isómeros más tóxicos del (LAS), también son los más rápidamente biodegradables. Diez años de investigaciones han demostrado que el (LAS) no produce ningún impacto significativo sobre la vida acuática a bajas concentraciones.

Las afirmaciones anteriores significan que actualmente México ya se encuentra atrasado con respecto a otros países que ya hace más de diez años hicieron totalmente el cambio a alquil benceno lineal.

El futuro de los detergentes en polvo en México está en cambiar sus formulaciones a (LAS) e iniciar la implementación de los detergentes líquidos, de no ser así implicaría continuar atrasados con respecto a otros países que por ejemplo, en el caso de Japón, han relevado a segundo término los detergentes en polvo y en algunos casos los han sustituido por detergentes líquidos que actualmente han demostrado ser mucho más poderosos y versátiles y lo que es más importante, son mucho menos contaminantes y tóxicos para la población acuática.

El presente trabajo se hizo principalmente con el objeto de que se tuviera a la mano un método analítico capaz de poder medir los niveles actuales de ABSNa en nuestras aguas de río, utilizando un método más actualizado que en nuestro caso fué la cromatografía de gases.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Abott D.C.
Analyst (London), 87 (1962) 286
2. Arredondo Ledesma J. Trinidad (tesis) (1978)
Determinación analítica de la contaminación de aguas.
3. Bustos Ramirez M. Emilia (tesis) (1978)
Degradación de dodecilsulfonato de sodio por medio de rayos gamma de Co-60
4. Carbajal Padilla José (monografía) (1970)
Detergentes biodegradables.
5. Douglas M. Considine
Chemical and Process Technology Encyclopedia
Mc Graw Hill (1974)
6. Ettre L.S.
Practical Gas Chromatography
Perking-Elmer Co. No. de catálogo 990-9389
7. Fukutake Bolio Berta Alicia (tesis) (1979)
Valoración de fosfatos, silicatos, boratos, sulfatos de sodio y potasio en detergentes en polvo.
8. Hill W.H., Shapiro M.A., and Kobayashi Y.
J. American Water Works Ass. 54 (1962) 409
9. Himes J.B. and Dowback I.J.
J. Gas Chromatography 3 (1965) 194
10. Holman William F. and Macek Kenneth J.
American Fisheries Society 109 (1980) 122.

11. Hon-Nami Hiromi and Hanya Takahisa
J. Chromatography 161 (1978) 205
12. Imaida M., Sumimoto T., Yada M., Yoshida M.
J. Food Hyg. Soc. Japón 16 (1975) 218
13. Kirkland J.J.
Anal. Chem. 32 (1960) 1389
14. Longwell J. and Maniese W.D.
Analyst (London), 80 (1955) 167
15. Mc Nair H.M. & Bonelli E.J.
Basic Gas Chromatography
Varian Instrument Division (1969)
16. Mc Reynolds W.O.
Journal of Chromatographic Science 8 (1970) 685
17. Mendoza Monroy José Luis (tesis) (1975)
Estudio monográfico sobre producción y propiedades de los agentes
tensoactivos.
18. Mercado Romero Pantaleón (monografía) (1978)
Monografía de detergentes.
19. Morrison & Boyd
Organic Chemistry 3rd. edition (1973)
Allyn/and Bacon Inc.
20. Otvon I., Barta B., Balthazar Z.
J. Chromatography 94 (1974) 330
21. Parsons J.S.
J. Gas Chromatography 5 (1967) 254

22. Ramírez López J. Alejandro (tesis) (1975)
Papel desarrollado por el Ing. Químico en la caracterización de aguas residuales.
23. Shaw D.J.
Introducción a la química de superficies y coloides.
Alhambra 1970
24. Garfias Ayala F. Javier
Tensoactivos y sus aplicaciones en la industria (1978)
Sociedad Química de México, A.C. (1978)
25. Tapia Portilla Samuel (tesis) (1976)
Fabricación de olefinas lineales superiores para la producción de detergentes biodegradables.
26. Watanabe S., Nukayama M.
J. Food Hyg. Soc. Japón 16 (1975) 212