

60
24



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

INVESTIGACION DE METODOS ANALITICOS PARA
LA CUANTIFICACION DE ETER METITERBUTILICO
EN GASOLINAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO

P R E S E N T A:

Edgar Villarruel Rivas



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1991.



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 está 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

CAPITULO I	INTRODUCCION	4
CAPITULO II	BASES TEORICAS	10
CAPITULO III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
CAPITULO IV	RESULTADOS Y DISCUSION	56
CAPITULO V	CONCLUSIONES.	72
CAPITULO VI	BIBLIOGRAFIA	74

CAPITULO I .- INTRODUCCION

El avance tecnológico que a lo largo de su historia ha experimentado la máquina de combustión interna que Otto diseñó en 1872 para los automoviles a gasolina, está ligado al desarrollo de los combustibles que la alimentan (1,2). Uno de estos desarrollos, de peculiar trascendencia hasta la época actual, lo constituye el descubrimiento en 1919 de la función antidetonante del tetraetilo de plomo (3), compuesto que desde entonces ha sido el aditivo más utilizado a nivel mundial para ajustar el octano de las diferentes gasolinas que han aparecido en el mercado.

La época de la posguerra se caracterizó, entre otras peculiaridades, por el tamaño, potencia y número, cada vez mayor de los automoviles, especialmente los americanos, cuyas máquinas exigían cada vez combustibles con mayor índice de octano.

Numerosos centros urbanos del nuevo mundo de la posguerra contemplaron, como consecuencia de su crecimiento, un aumento sin precedente en la cantidad de automotores en circulación. El modo de vida en estas ciudades se volvió más cómodo, sin embargo, al final de la década de los 50's la calidad del aire en ciudades como la de Los Angeles, recibió la atención de autoridades e investigadores debido a su alta agresividad, en especial la irritación ocular (4).

Los estudios realizados llevaron al descubrimiento de sistemas de reacción entre hidrocarburos olefinicos, óxido de nitrógeno y el oxígeno del aire en presencia de la luz solar. También se encontró que el 90% de los hidrocarburos y el 80 % de

los óxidos de nitrógeno provenían de los escapes de los automóviles (5). Como es obvio, también se encontró plomo en estas emisiones, el efecto del cual fue largamente discutido, pues la mayoría de los compuestos identificados resultaron insolubles (Chaluros, sulfatos y fosfatos) lo cual hizo dudar del efecto nocivo para el organismo humano. No obstante hay que recordar que el tetraetilo de plomo empleado para ajustar el índice de octano de las gasolinas, es de naturaleza orgánica, altamente tóxico y volátil. Al principio de los 70s en Estados Unidos se permitía el uso de tetraetilo de plomo hasta en 3.5 ml/galón.

Independientemente de su origen, el plomo fue identificado en el aire ambiente y algunas investigaciones demostraron cierta correlación entre la cantidad de plomo presente en las gasolinas y los niveles del mismo en la sangre de los habitantes de algunas zonas (6,7). De esta manera, la presencia de plomo en las gasolinas, se convirtió en uno más de los aspectos contaminantes de dicho combustible.

Los productores de gasolina presentaron programas de disminución paulatina del aditivo mientras los tecnólogos iniciaban, por un lado, la búsqueda de sustitutos del tetraetilo de plomo, y por otro, la producción de gasolinas de octano tan elevado, que no necesitase de este aditivo. A la fecha ambos caminos han permitido reducir el contenido de este aditivo de 3.5 a 0.1 ml/galón y en algunos países que han reglamentado el uso del convertidor catalítico en los automóviles, se producen gasolinas totalmente libres de plomo.

Para reducir la contaminación causada por los hidrocarburos, en especial la correspondiente a la formación de ozono, se requiere disminuir la volatilidad de la gasolina (9,10,11) lo cual equivale a reducir su contenido de hidrocarburos ligeros (C4's), lo que se traduce en una pérdida de octano, y dificultad en el arranque de motores en frío.

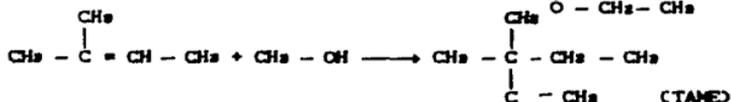
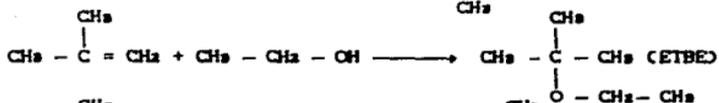
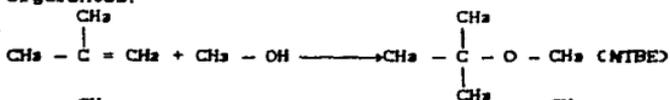
Pero también en un futuro próximo, el contenido de aromáticos, que en algunas gasolinas actuales llega al 50%, deberá ser reducido drásticamente, en especial el benceno que se considera el más cancerígeno de los compuestos de este tipo (12).

Es así que la producción de gasolinas que satisfagan los reglamentos y controles, cada día más estrictos, decretados por las autoridades encargadas del control de la calidad del aire de los centros urbanos, y que posean la calidad requerida para los autos actuales, se ha convertido en un problema bastante complejo de resolver pues se requieren combustibles con componentes de alto octano que no contribuyan a la volatilidad y que su naturaleza no sea de tipo aromático.

Afortunadamente se han encontrado compuestos oxigenados del tipo de los alquileteres que poseen estas características: los procesos para su preparación no requieren altas inversiones, son tecnológicamente sencillos de producir y la disponibilidad de las materias primas requeridas no es crítica (13).

Los principales representantes de esta familia de compuestos son los éteres metilterbutílico (MTBE), etilterbutílico (ETBE) y el metilteramílico (TAME).

Las reacciones de los procesos conducentes a éstos son las siguientes:



El NTBE con un promedio de 108 de índice de octano (R+M/2) es uno de los compuestos de más alto octano en la actualidad, su presión de vapor es menor que la de la gasolina (8Kg/cm²) permitiendo la adición de pequeñas cantidades de Ce's para disminuir los problemas de arranque en frío. La cantidad en que este aditivo se añade a las gasolinas varía entre 8 y 13% en función de la gasolina por aditivar, así como del índice de octano requerido(14).

El NTBE se ha venido mezclando con la gasolina desde 1973 en Italia y Alemania, y en Estados Unidos desde 1979 con muy buenos resultados. Es totalmente soluble en la gasolina y su susceptibilidad al agua es mínima. Es así que las mezclas con gasolina se llevan a cabo en las refinerías y pueden ser transportadas por medios tradicionales: poliductos, buques-tanque, etc. (15).

En nuestro país este componente se viene añadiendo a ciertas gasolinas que actualmente existen en el mercado desde 1987, permitiendo reducir el contenido de tetraetilo de plomo a niveles

de 0.3 ml/galón en la gasolina regular y de 0.0 en la gasolina superior.

Para el control de este aditivo en la preparación tan compleja de las gasolinas comerciales, cuyos componentes provienen de distintas fuentes, es necesaria una metodología analítica precisa y rápida que pueda ser llevada a cabo en las líneas de producción, así como en los laboratorios, tanques de almacenamiento, embarques, estaciones de servicio y aún en los mismos vehículos.

Por ahora, la información acerca de los métodos que emplean los productores de las llamadas gasolinas codigenadas que añaden este componente indica que en su mayoría el control de la adición del mismo se lleva a cabo por medio de una técnica de cromatografía de gases multidimensional, bastante compleja, que requiere de equipo especial (15).

Por otro lado, la información publicada hasta ahora describe solamente, algunos métodos más o menos complejos de análisis, que en algunos casos requieren de instrumentación costosa y personal altamente calificado.

Es así que el presente trabajo contempla como objetivo general el evaluar, desde el punto de vista analítico, todos aquellos métodos que en principio puedan ser usados para el análisis del contenido del éter metilterbutílico en las gasolinas y conocer en detalle las características de cada uno de ellos, así como los equipos involucrados.

Para ello se discuten las bases teórico-prácticas de las diversas metodologías seleccionadas, así como los resultados obtenidos en la aplicación de las mismas para llevar a cabo el análisis en cuestión. De acuerdo con la precisión, rapidez, costo de equipo, etc de cada uno de los métodos seleccionadosse podrá elegir, el que más convenga.

CAPITULO II .- BASES TEORICAS DE LAS TECNICAS SELECCIONADAS.

El objetivo de este capítulo es presentar las bases teóricas y el equipo involucrado en las diferentes técnicas analíticas que se seleccionaron para alcanzar el objetivo de detectar y cuantificar el éter metilterbutílico en las gasolinas automotrices.

II.1 CROMATOGRAFIA DE GASES.

La cromatografía en fase vapor, técnica analítica mejor conocida como cromatografía de gases, esta basada en el equilibrio de reparto de un soluto entre dos fases, una llamada móvil y la otra estacionaria; la fase móvil es un gas inerte y la estacionaria puede ser sólida o líquida.

La diferencia de los equilibrios de reparto entre los componentes de una mezcla dada permite la separación de cada uno de ellos (16). Aquellos cuyo coeficiente de reparto sea mayor, eluyen del sistema despues de aquellos con uno menor. Las interacciones que presentan los diferentes componentes de la mezcla por analizar con ambas fases, son de diversa índole, pero todas ellas tienen su origen en la estructura química, tanto del compuesto como de las fases (17).

En general, cuando la fase estacionaria es sólida las interacciones son de adsorción; y cuando es líquida, de partición. El dispositivo físico en que los solutos interactúan y se reparten en ambas fases es la columna cromatográfica de la cual existen dos tipos básicos:

Las empacadas, en las que se emplea un tubo de un diámetro que oscila entre 1/8-1/4 ", y de largo entre 2-6 m. el cual se encuentra empacado con un adsorbente sólido o una fase líquida depositada en un soporte sólido inerte. El otro tipo está constituido por las columnas capilares las cuales son tubos abiertos de vidrio o sílice fundida, con un diámetro de 100-530 μ m y longitud de hasta 50m, están recubiertos en su pared interna por la fase estacionaria respectiva. Estas columnas presentan una eficiencia muy superior a las empacadas (17).

El material de las columnas depende de su posible reactividad con los compuestos y fases que intervienen en el proceso; la longitud al igual que en las columnas de destilación depende del número de platos teóricos necesarios para alcanzar las mayores eficiencias de separación posibles.

En la figura 2.1 aparece el esquema típico de un cromatógrafo de gases.

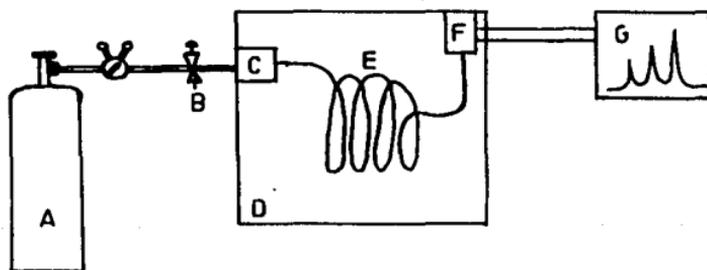


Fig 2.1 Esquema del cromatógrafo de gases.

A). Cilindro de gas acarreador (fase móvil). Los gases más utilizados son He, N_2 , H_2 , Ar; en columnas empacadas se utiliza N_2 y He, en capilares H_2 y He, el uso de argón y otras fases móviles es muy específico.

B). Valvula de control de flujo. Garantiza que ste permanzca constante a un valor adecuado.

C). Sistema de introducción de muestra (Inyector) que debe tener un control de temperatura que permite la volatilización de los componentes de la muestra por analizar.

D). Horno de columna. El control de la temperatura de columna es muy importante en las separaciones de cromatografía de gases, ya que afecta directamente la constante de reparto (K) de los solutos.

E). Columna, donde se lleva a cabo la separación de los componentes de las mezclas analizadas.

F). Sistema de detección; componente esencial de todo cromatógrafo de gases que permite detectar al momento en que emergen de la columna los componentes que conforman la mezcla.

G). Sistema de registro de datos, el cual permite conocer los t_r , las areas y forma de los picos de elución de cada compuesto para su identificación y cuantificación.

Entre los detectores de mayor uso esta el detector de ionización de flama (DIF), que presenta muy alta sensibilidad; se basa en la ionización de los compuestos orgánicos que al quemarse en una flama hidrógeno-aire producen electrones que son detectados en forma de corriente eléctrica en un electrómetro (18).

Otro tipo de detector ampliamente utilizado es el de conductividad térmica (18) que permite detectar componentes orgánicos, e inorgánicos para los cuales el DIF no tiene respuesta (Agua, N_2 , CO_2 , etc.). Está basado en la diferencial térmica de dos resistencias metálicas. A través de una de ellas fluye en una, el gas inerte empleado como fase móvil. Por la otra fluyen los componentes que van eluyendose de la columna, disueltos en la fase inerte. La diferencia de temperatura entre ambos elementos cuando eluye de la columna cualquier componente, produce una diferencia de potencial que se registra en forma amplificada (18).

Además existen detectores específicos entre los que se encuentran: El de captura de electrones (DCE), el cual es específico para compuestos que absorben electrones, como los halógenos, nitratos y compuestos carbonílicos. El detector de flama alcalina (NPD) que es específico para la detección de compuestos que contienen Nitrógeno y Fosforo, y el fotométrico de flama que es específico para detectar compuestos de azufre (18).

Actualmente existe la tecnología adecuada para construir sistemas acoplados donde el detector es otra técnica de análisis, por ejemplo la Cromatografía de Gases (o Líquido) acoplada a la Espectrometría de Masas (CG-EM o CL-EM), Cromatografía de Gases-Infrarrojo (CG-FTIR), etc.

Análisis cualitativo: El tiempo que toma un componente desde su introducción a la columna hasta la elución del mismo, es característico para una temperatura, fase estacionaria y flujo del gas de arrastre. Este tiempo, conocido como tiempo de retención (t_r) se convierte en una característica muy útil para identificar

a los componentes que eluyen de las mezclas analizadas mediante esta técnica.

Existe el problema que ciertos compuestos puedan presentar el mismo tiempo de retención en condiciones dadas; para estos casos se han desarrollado diferentes técnicas que en la mayoría de los casos resuelven esta problemática: adición de estándares, análisis en columnas de fases estacionarias de diferente polaridad, empleo de sistemas acoplados CG-EM, CG-FTIR-EM etc. (16).

Análisis cuantitativo: El área de cada pico eluido, es proporcional a la concentración del componente de la mezcla, lo cual permite mediante diferentes métodos llevar a cabo la cuantificación respectiva de cada uno de ellos: estándar externo, estándar interno, normalización, etc.

Todos los métodos antes mencionados se basan en la identificación de un soluto por su tiempo de retención y su cuantificación por el área bajo la curva del pico correspondiente (16).

La eficacia de estos métodos, el precio no exageradamente alto de los cromatógrafos comunes y la relativa sencillez en la operación de los mismos, ha llevado a la Cromatografía de gases a todo tipo de laboratorios, industrias, control automático de plantas de proceso, etc.

La experiencia y la tecnología acumulada durante las últimas décadas permiten contar con información muy amplia acerca de las fases y condiciones de operación que en forma general llevan a cabo la separación de diversos tipos de componentes. En su mayoría esta información se encuentra en forma de tablas que correlacionan

las polaridades de las fases estacionarias con la de los compuestos químicos (10).

Hipótesis de trabajo: La existencia de un átomo de oxígeno en la molécula del MTBE le confiere mayor polaridad que la presentada por los demás hidrocarburos presentes en la gasolina. De acuerdo a las bases del método anteriormente descritas, columnas con fases polares deberán retener al éter y dejar eluir libremente a los demás hidrocarburos, permitiendo su identificación y cuantificación.

En base a esta hipótesis se desarrollaron una serie de experimentos con diferentes fases estacionarias, las cuales se eligieron en función de sus constantes de MacReynolds (10), para alcanzar la máxima polaridad adecuada que permita retener el éter en cuestión. Los resultados de esta experimentación aparecen en el capítulo respectivo.

II.II ESPECTROMETRIA DE MASAS.

La espectrometría de masas así como los equipos involucrados en esta técnica se han venido desarrollando desde el siglo pasado, sin embargo, su empleo como técnica analítica, en especial para la identificación y caracterización de compuestos orgánicos es reciente, alrededor de los 60's (21, 22, 23).

Los espectrómetros de masas siguen siendo equipos costosos, tanto en su instrumentación como mantenimiento y es necesario personal altamente especializado para su manejo. No obstante, su empleo como técnica analítica cada día tiene más adeptos y en ciertas áreas, como la industria del petróleo, su uso ha llegado a ser rutinario.

Esta técnica está basada en el estudio de los diferentes iones positivos que se forman al hacer incidir un haz de electrones sobre los átomos y/o moléculas de un elemento o compuesto. El evento más simple que se lleva a cabo, es la eliminación de un electrón de los átomos o moléculas dando lugar a un ión radical:



Estos compuestos se descomponen debido al impacto energético del haz, generalmente a una velocidad de 10^{10} - 10^{12} seg formando iones positivos y radicales.



Los iones positivos pueden fragmentarse a su vez y dar lugar a otros más pequeños; los radicales son eliminados en el proceso de separación de los iones mediante diferentes métodos, en el

sistema utilizado llamado cuadrupolo, se tienen cuatro barras paralelas donde cada una de ellas esta en la esquina de un cuadrado, que alternativamente cambian su polaridad generando un vuelo en espiral de los iones separandose de acuerdo a su relación M/Z .

Los diferentes iones son detectados en forma de rayos iónicos en un multiplicador electronico: esta información al ser capturada y procesada dá lugar a una representación gráfica del proceso de fragmentación que es conocida como el espectro de masas Fig. 2. En la abcisa de la gráfica aparecen los fragmentos positivamente cargados en orden de su relación m/z y en la ordenada la concentración relativa a la señal más abundante, a la que se asigna el 100 % y se le denomina pico base; las otras señales aparecen como porcentajes de esta señal.

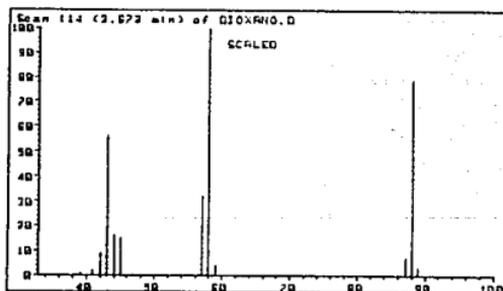


Fig. 2.2 Espectro de masas del dioxano.

El avance alcanzado en múltiples investigaciones acerca de los mecanismos de fragmentación que siguen los diferentes tipos de compuestos, ha permitido, desde los años 80's, conocer y predecir los diferentes fragmentos que aparecen en los espectros de masa, permitiendo de una manera relativamente sencilla, dentro de los límites operacionales, conocer el peso molecular, fórmula química y estructura de los compuestos orgánicos (21, 23). También es posible, mediante diferentes técnicas, conocer la concentración relativa de cada uno de los componentes de una mezcla dada (24).

La espectrometría de masas como técnica de análisis de mezclas complejas tiene la enorme ventaja de poder conocer los patrones de fragmentación de cada uno de los componentes de la mezcla, lo que en su momento permitirá el análisis cualitativo de la misma. El análisis cuantitativo presenta serios problemas debido a las matrices tan complejas que pueden llegar a formarse de acuerdo al número de compuestos presentes. Por ello es necesario el empleo de técnicas más específicas, como el monitoreo selectivo de iones (25).

La instrumentación que se ha desarrollado en las últimas décadas, ha sido impactada en forma trascendente por la tecnología y la informática de nuestros días, la cual permite la fabricación de equipos sumamente complejos y eficientes.

El espectrómetro utilizado (modelo 5088 A MSD de Hewlett Packard) para desarrollar el presente trabajo consiste en forma muy esquemática de las siguientes partes (Fig.2.3):

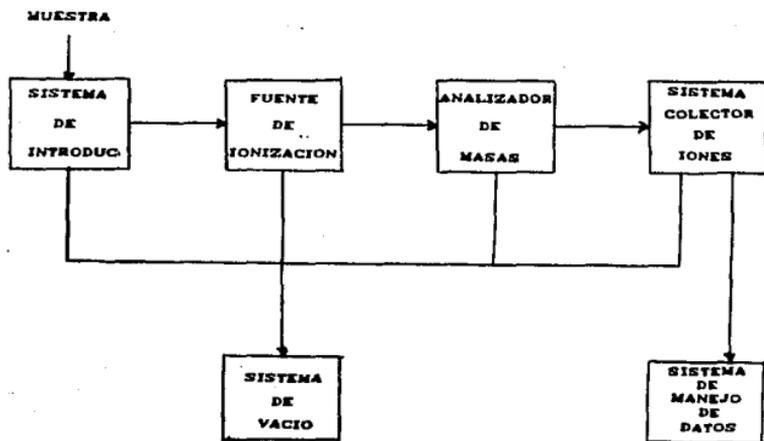


Fig. 2.3 Esquema de un espectrómetro de masas.

- A). La introducción de muestra se lleva a cabo por medio de un cromatógrafo de gases con interfase de enriquecimiento de muestra.
- B). Fuente de electrones con energía de 70 eV que permite la fragmentación de la muestra.
- C). Analizador de masas. Sistema que permite separar los fragmentos en función de su relación M/Z .
- D). Sistema colector de iones, permite conocer la abundancia de cada ión según su relación M/Z y amplifica la señal para su registro.

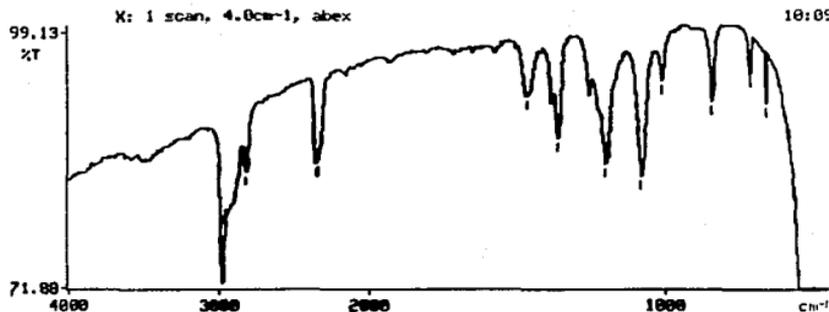
ED. Captura y procesamiento de datos. La espectrometría de masas debe en gran parte su potencial analítico a la existencia de computadores que pueden almacenar información acerca de los espectros de una manera rápida, que permite el posterior manejo de los datos.

FD. El sistema de vacío siempre es un factor importante en el análisis de masas, ya que para un equipo como el antes mencionado, se debe trabajar a menos de 2×10^{-5} torr para una sensibilidad adecuada del detector.

Como se mencionó anteriormente, existe en la literatura un método publicado basado en esta técnica para detectar diferentes alcoholes y éteres en la gasolina. Este método es solamente cualitativo y se basa en la ionización de los eluyentes de la columna cromatográfica en una cámara de ionización química en la cual el gas reactivo es tetrametilsilano; la identificación se hace con un espectrómetro de masas de acuerdo a los iones característicos de la fragmentación (22).

Hipótesis de trabajo: La existencia de un patrón de fragmentación específico para el éter en cuestión, permite la diferenciación de un compuesto oxigenado de los hidrocarburos de la gasolina, por lo que es factible desarrollar un método directo que permita la cuantificación de este éter en las gasolinas.

La experimentación llevada a cabo para el desarrollo de un método basado en la espectrometría de masas, pero más sencillo y directo, se describe en detalle en el capítulo respectivo.



cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
2976.1	72.26	2827.2	83.70	2359.5	83.87	2341.5	86.34
1466.6	92.23	1365.5	87.81	1207.2	85.13	1086.6	83.65
1021.4	93.90	852.0	91.46	724.5	93.88	668.0	91.52

12 peaks found

Fig. 2.5 Espectro de infrarrojo típico del éster estilisterbutílico.

La intensidad de las bandas se expresa en transmitancia o absorbancia de la radiación infrarroja. La primera se define como la relación de la radiación transmitida por la muestra entre la radiación aplicada. La absorbancia es el logaritmo del inverso de la transmitancia (24).

Existen dos tipos de vibraciones moleculares; las longitudinales y las de deformación y solamente aquellas que

producen un cambio ritmico en el momento dipolar de la molécula son observadas en el Infrarrojo. El campo eléctrico oscilante producido por la cambiante distribución de carga durante las vibraciones, al ser sincronizadas éstas con el campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética, se observa como una banda de absorción (21, 24).

No obstante lo escueto de las bases teóricas del fenómeno mediante el cual las moléculas orgánicas absorben la radiación infraroja, es claro que la molécula más sencilla debe producir un espectro sumamente complejo en el infrarrojo. Sin embargo, el Químico Analista aprovecha éste hecho para obtener información de la región comprendida entre 1500 y 450 cm^{-1} conocida como las "huellas digitales" en el espectro de una sustancia pura, y conociendo los grupos funcionales poder así dictaminar acerca de la identidad de cualquier compuesto. No obstante que en el complejo espectro de infrarrojo se refleja toda la molécula, existen regiones del mismo que son características para los diversos grupos funcionales orgánicos e inorgánicos.

De esta manera, se han desarrollado diversos sistemas que relacionan las frecuencias de absorción, tipo e intensidad de las bandas, con los diferentes grupos funcionales, proporcionando suficiente información acerca del compuesto analizado por la simple inspección del espectro (27, 28).

Actualmente la mayoría de los laboratorios de índole química, en escuelas, institutos e industria en general, cuentan con espectrofotómetros de infrarrojo como parte del equipamiento común. Su costo no es exageradamente elevado y para su operación y

mantenimiento no es necesario personal altamente capacitado.

El creciente uso de esta técnica en el campo de la Química Analítica se manifiesta por el elevado número de libros y artículos publicados que tratan de la teoría, aplicaciones, técnicas, metodologías y atlas de espectros.

Actualmente existe la instrumentación adecuada para obtener espectros de cualquier sustancia.

El esquema del equipo utilizado en el estudio espectroscópico por infrarrojo se muestra en la Fig. 2.8 que tiene un sistema de Transformadas de Fourier TFIR.

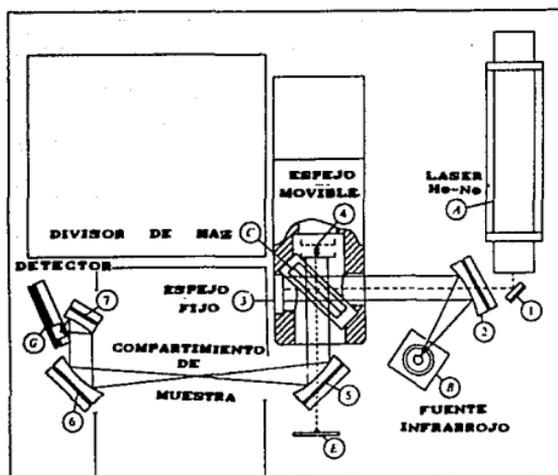


Fig. 2.8 Diagrama de un Espectrofotómetro de TFIR.

Este consiste de un espejo movable (4), un espejo fijo (3), y un divisor de haz (C). La radiación de la fuente infraroja (B) es alineado por un espejo (2), y el rayo resultante es dividido en el divisor de haz; la mitad del haz pasa al espejo fijo (3) y la mitad es reflejado al espejo movable.

Después de la reflexión los dos rayos se recombinan en el divisor de haz y, para alguna longitud de onda particular, se interfiere constructiva o destructivamente, dependiendo de la diferencia en los caminos ópticos entre los dos brazos del interferómetro.

Con una velocidad constante del espejo, la intensidad de la energía emergente a una longitud de onda particular es modulada en una manera sinusoidal regular. En el caso de una fuente de banda ancha el haz emergente es una mezcla compleja de las frecuencias de modulación que, después de pasar a través del compartimento de la muestra, es enfocado en el detector (G).

Esta señal del detector es muestreada a intervalos precisos durante el barrido del espejo. Tanto la velocidad de captura, como la velocidad del espejo, son controlados por la señal de referencia incidente sobre el detector (E), el cual produce la modulación del haz del laser de He-Ne (24).

Mediante el uso de esta instrumentación se puede obtener el espectro de infrarrojo de gases, líquidos y sólidos. Los gases o compuestos volátiles se introducen en celdas herméticas y previamente evacuadas. Los líquidos pueden ser analizados tal cual o en solución (La resolución es mayor en solución).

En ambos casos se emplean celdas de NaCl o KBr. Sin embargo,

cuando este material es atacable en H_2O , se deben emplear celdas de $AgCl$ (24). Las muestras sólidas se pueden suspender en forma fina en aceites pesados que no produzcan interferencias con la muestra por analizar.

También se mezclan con KBr , el cual mediante presiones moderadas produce pastillas transparentes que son colocadas directamente en el espectrofotómetro (24).

A la fecha se han publicado trabajos que informan la posibilidad de cuantificar el éter metilterbutílico y algunos alcoholes en gasolinas. Estos trabajos se basan en la existencia de la banda de absorción correspondiente al grupo $C-O$ de los compuestos oxigenados que se adicionan a las gasolinas llevando a cabo el análisis mediante la preparación de curvas de calibración por estandar externo (25).

Hipótesis de trabajo: La respuesta característica de los éteres en el infrarrojo es asociada con la vibración longitudinal del sistema $C-O-C$, las bandas en el infrarrojo de los éteres se observan más intensas debido al cambio del momento dipolo de esta unión.

En los espectros de éteres alifáticos, la banda de absorción más característica es una banda fuerte en $1180-1065\text{ cm}^{-1}$ ($8.7-9.23\ \mu\text{m}$) región correspondiente a el estiramiento asimétrico $C-O-C$; esta banda usualmente aparece cerca de 1125 cm^{-1} ($8.90\ \mu\text{m}$). La banda de estiramiento simétrico, es débil y es más fácilmente observable en Espectroscopía Raman.

La inexistencia de señales por parte de los componentes de la gasolina en la frecuencia de onda de 1065 cm^{-1} hace evidente la

posibilidad de poder determinar el MTBE en la mezcla con hidrocarburos saturados, olefinicos y aromáticos; las posibles interferencias debidas a la gasolina serán las correspondientes a parafinas saturadas y aromáticos.

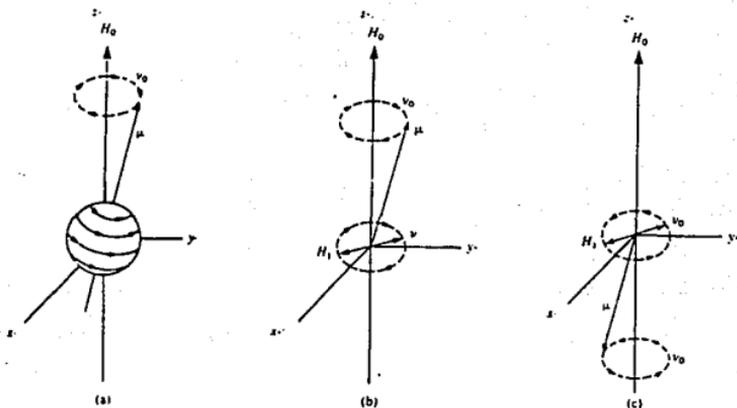
La experimentación conducente y los resultados obtenidos aparecen en el capítulo respectivo.

II.IV RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Los núcleos de ciertos isótopos (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) tienen un movimiento giratorio intrínseco alrededor de su eje, el cual genera un momento magnético a lo largo de su eje de giro (Fig. 2.7) (24). Si el núcleo es colocado en un campo magnético uniforme, estos momentos nucleares dan lugar a distintos niveles de energía que causan la precesión del núcleo a lo largo del campo magnético aplicado. Si a este sistema se le aplica energía del orden de la radiofrecuencia, el núcleo altera su frecuencia de precesión y cuando ésta es igual a la original el núcleo absorbe energía, cambiando a una precesión inversa respecto al campo magnético aplicado.

La manifestación de la interacción de los átomos con la radiofrecuencia aplicada en un campo magnético, aparece en forma de bandas de absorción en lo que se conoce como espectro de resonancia magnética nuclear. La distinta posición de estas bandas respecto a la frecuencia aplicada depende de la interacción del núcleo en estudio, con los otros núcleos de la molécula en que se encuentran. De este fenómeno nace la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) como técnica poderosa en estudios moleculares.

El núcleo hasta ahora más estudiado es el hidrógeno, de donde nace la Resonancia Magnética Protónica (RMP), técnica utilizada en el presente trabajo.



Figs. 2.7

(a) Un núcleo girando genera un momento magnético μ , el cual precesa a una frecuencia ν_0 , al rededor de un campo magnético H_0 a lo largo del eje Z. (b) Cuando un campo debil de radiofrecuencia H_1 es aplicado, este precesa a la frecuencia ν en el plano XY. (c) Cuando $\nu = \nu_0$, el núcleo precesante absorbe energia y cambia a la orientación antiparalela con respecto a H_0 (estos son los picos observados en el espectro).

La magnitud del desplazamiento químico es expresado en partes por millón:

$$\delta = \frac{H_r - H_m}{H_r} \times 10^6 = \frac{\nu_r - \nu_m}{\nu_r} \times 10^6$$

donde H_r y H_m son las posiciones de las líneas de absorción de la

referencia y muestra, respectivamente, expresada en unidades magnéticas (gauss), ν_r y ν_m son las correspondientes frecuencias expresadas en Hertz. La serie de posiciones a la cual absorben los protones de las moléculas en estudio se conocen como desplazamientos químicos. Para situar la posición de las bandas se hace uso de una referencia (comunmente se utiliza tetrametilsilano) a cuya señal se le asigna un valor de cero.

Afortunadamente la posición en que aparecen las señales en el espectro de los diferentes grupos de protones de acuerdo a su entorno, guardan cierta relación con los diferentes grupos funcionales. En la Fig. 2.8 aparece un esquema que describe las diferentes posiciones (δ) en que aparecen las los protones de acuerdo a los grupos funcionales.

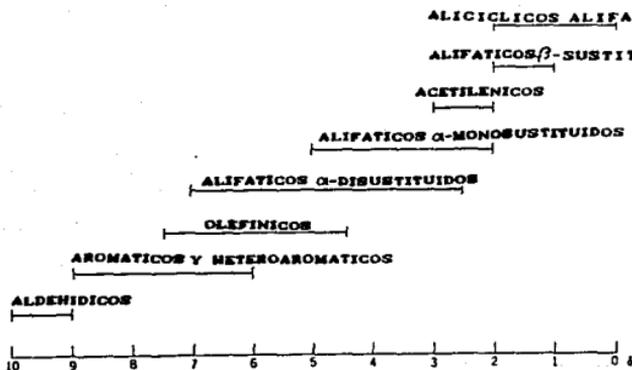


Fig.2.8 Esquema de aparición de los grupos funcionales en RMNP.

Las diferentes posiciones (δ) en que aparecen los protones de los compuestos analizados, así como el hecho de que el área bajo las bandas es proporcional al número de protones del compuesto, permiten en gran medida conocer su estructura.

Sin embargo, ésta técnica llega más lejos, pues debido a la interacción que presentan los diferentes protones a través de sus enlaces con los átomos de carbono comunes, se presenta una multiplicidad en las bandas de absorción que proporcionan mayor información acerca de la estructura del compuesto analizado, ya que se puede determinar la posición de los elementos vecinos a los protones responsables de la absorción Fig. 2.9.

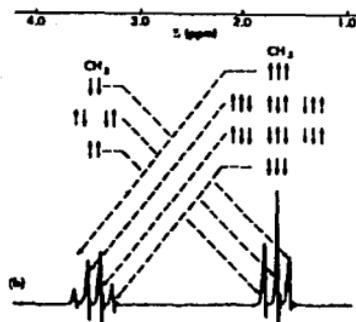


Fig. 2.9 RMP del Bromuro de etilo.

Los actuales espectrómetros de RMP son equipos de alto precio y mantenimiento: para su operación no es necesario personal altamente especializado, sin embargo la interpretación de los espectros de moléculas complejas, así como el manejo de métodos especializados se realiza por especialistas en el Área.

Un diagrama esquemático de un espectrómetro de RMN aparece en la Fig. 2.10.

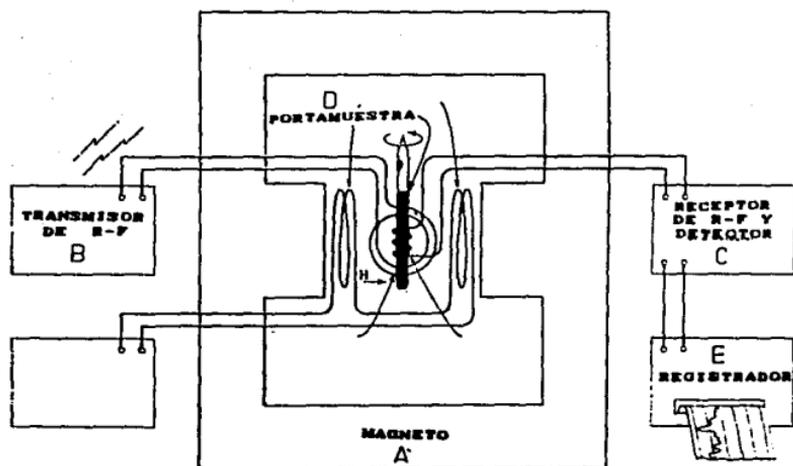


Fig. 2.10 Diagrama de un espectrómetro de RMN.

- A). El electroimán genera un campo magnético permanente que orienta el momento dipolar μ_0 del núcleo y lo obliga a precesar.
- BD. La Fuente de radiofrecuencia, permite tener un barrido de radiofrecuencia, que cuando es igual a la frecuencia de precesión (ν_0) el núcleo absorbe energía y el momento dipolar se invierte.

- C. El receptor de radiofrecuencia nos sirve como detector ya que permite medir la variación de la intensidad de la radiofrecuencia cuando el núcleo absorbe durante el barrido.
- D. El portamuestras es de cuarzo para evitar distorsión de la radiofrecuencia aplicada al núcleo en análisis, este se mantiene girando para una mejor determinación de las bandas de absorción del espectro.
- E. Como en cualquier equipo de análisis instrumental el sistema de registro permite conocer el espectro, y además se puede integrar la banda de interés para conocer su cuenta protónica.

Hipótesis de trabajo: De acuerdo a la figura 2.11 los protones del metilo ligado al oxígeno etéreo, deberán de dar una señal muy específica en la zona de 3.2 ppm. Los protones de los otros carbonos, así como los correspondientes a los otros componentes de la gasolina aparecen de 0-2.5 los hidrocarburos alifáticos y alrededor de 7 ppm los aromáticos Figura 2.12.

La cuantificación del éter se podría realizar mediante la cuenta protónica de la integración, que permite conocer la cantidad que por protón incrementa la señal (24). Sin embargo, para lograr la mayor precisión posible se requiere de un estándar interno. Después de revisar los catálogos de espectros de RMN (29, 30, 31) se seleccionaron, el nitrometano, el cloruro de metileno y el dioxano. Los dos primeros presentan una elevada volatilidad, lo que obliga al analista a un cuidado extremo de la temperatura de trabajo; el dioxano tiene poca volatilidad $p_{eb} > 100^{\circ}\text{C}$.

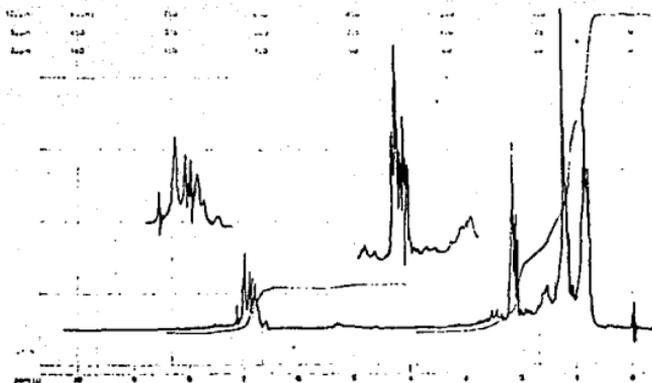


Fig. 2.11 Espectro de RMP de Gasolina base

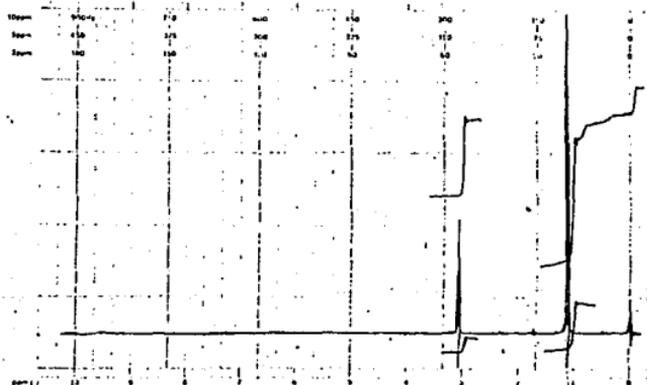


Fig. 2.12 Espectro de éter metil-ter-butílico.

La señal del dioxano es un singulete en 4.2 ppm que cumple con las condiciones de un estándar interno en la cuantificación por RMP: produce una sola señal que no es interferida por las señales de la matriz, aunque en un equipo de baja resolución se puede presentar la superposición de las bandas laterales con la señal de la muestra. Los resultados y conclusiones del método desarrollado se discutirán en capítulos posteriores.

CAPITULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

III.1 CROMATOGRAFIA DE GASES.

Materiales:

Matraces volumétricos de 5, 10, 25 ml.

Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5 ml.

Chromosorb WHP 100/120

" " P AW 80/100

Tubo de acero inoxidable de 1/8" diámetro externo.

Columnas empacadas DEGS 10% Chrom. WHP

FFAP " "

Carbowax 20 M 10% Chrom. WHP

Bentona 34 - Isodecilsulfato 10%

Carbopack 0.1 Cbwax 20M

Porapak QS

Columnas capilares SE-30 12m, 230 μ

Carbowax 20M entrecruzada 20m, 230 μ

SE-54 20m, 230 μ

Reactivos:

Gasolina base utilizada (adicionada con tetraetilo de plomo).

Eter metilterbutílico (MTBE) 99%

Cianetil sacarosa

Dipropilenglicol

Polipropilén glicol

Florisil 100 A

CCl₄

Equipos:

Cromatografo de gases Varian serie 1400 (FID)

" " " HP 5890 A (FID)

" " " HP 5890 A (FID)

PROCEDIMIENTO A:

De acuerdo a la hipótesis de trabajo enunciada en el capítulo anterior, se prepararon columnas empacadas de 6' de longitud y 1/8" de diametro externo de acero inoxidable con las siguientes fases:

- 1) FFAP 10% sobre Chromosorb WHP 100/120.
- 2) Carbowax 20 M 10% sobre Chromosorb WHP 100/120.
- 3) Porapak QS 80/100.
- 4) DEGS 10% sobre Chromosorb WHP 100/120.
- 5) Bentona 34 -Diisodecilftalato 2.5% sobre Chromosorb WHP 100/120.
- 6) Ciano etil sacarosa 15% sobre Chromosorb P 80/100.
- 7) Polipropilen glicol 15% sobre chromosorb WHP 100/120.
- 8) Florisil 100 A como empaque.
- 9) Sílica Gel Grado XII como empaque.
- 10) Carbowax recubierto con 0.1 % de cbwax 20M.

Además se utilizaron las columnas capilares siguientes:

- a) Col. capilar SE-30(Metilsilicon) 12m 230 μ diam. ext. 0.33 μ espesor de película.
- b) Col. capilar Cbwax 20M 25m, 250 μ d.e. 0.25 μ e.p.

Los cromatogramas de la gasolina base utilizada correspondientes a este procedimiento se observan en las siguientes figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5

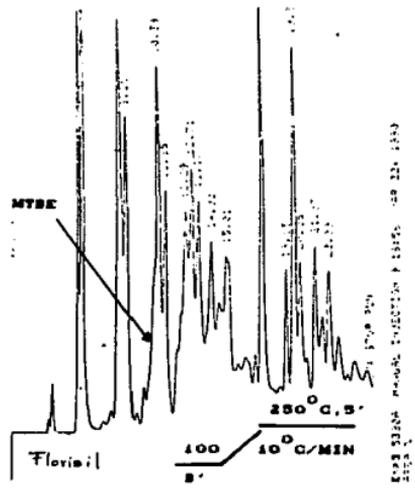


Fig. 3.1 Columna de Florisil

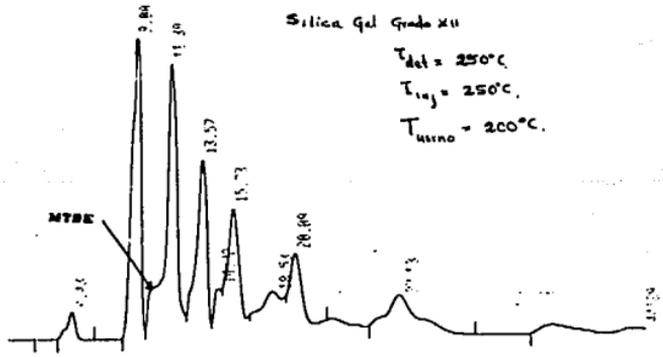


Fig. 3.2 Columna de Silica Gel Grado XII

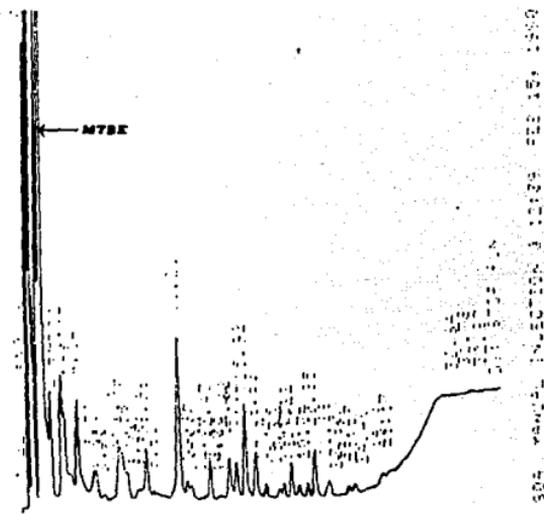


Fig. 3.3 Column Bentona 34/diisodecylftalato

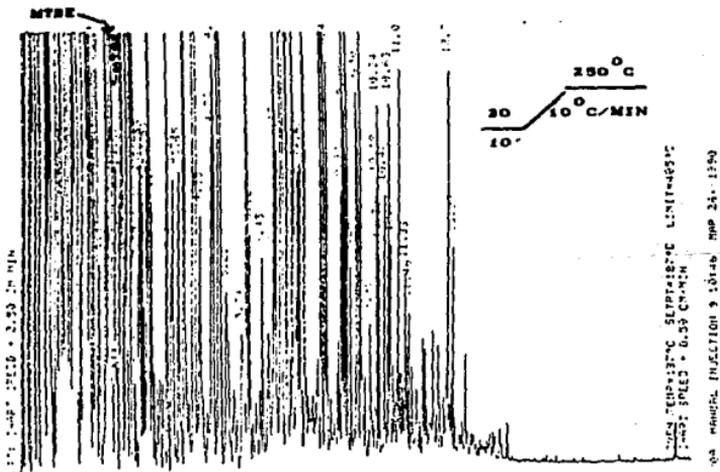


Fig. 3.4 Column SE-30

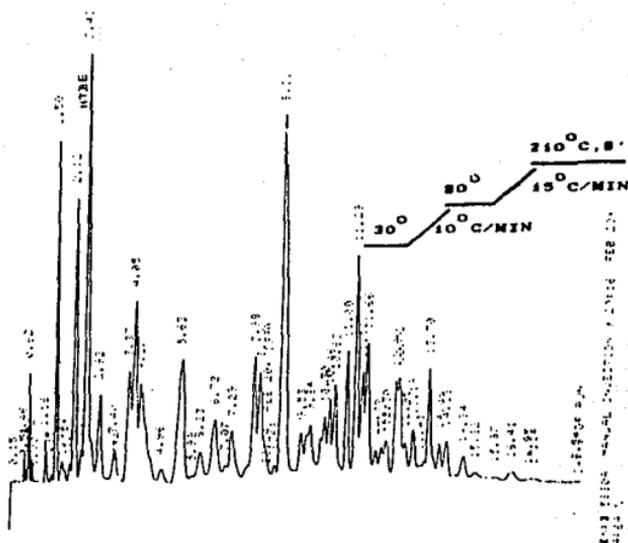


Fig 3.5 Columna Carbowax 0.1% cbwax 20 M.

La inadecuada resolución obtenida en la separación determinó que se llevara a cabo el procedimiento B.

PROCEDIMIENTO B:

Este procedimiento se basa en la combinación de las características de algunos de los adsorbentes y fases antes mencionadas con el fin de llevar a cabo una adsorción primaria de los componentes aromáticos y el éter en Florisil 100 Å y una posterior desorción programada empleando una columna polar de Carbowax 20M terminada con ác. tereftálico, para la resolución del éter. En la Fig. 3.5 se muestran las condiciones de análisis y el cromatograma obtenido.

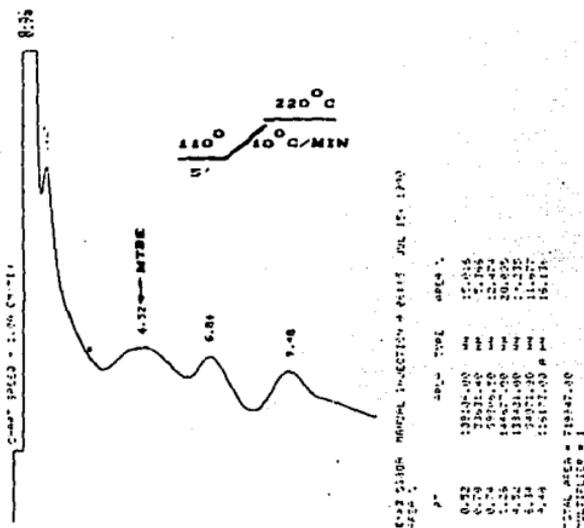


Fig. 3.8

Como puede observarse la separación se logra, pero la eficiencia es muy baja: por ello se llevó a cabo el procedimiento C.

Procedimiento C:

Siguiendo el principio del procedimiento anterior se procedió a preparar un inserto de vidrio como lo muestra la fig. 3.7a empacado con Florisil y conectado a una columna capilar de 20m recubierta con Cbwax 20M. Las condiciones y el cromatograma obtenido aparecen en la Fig. 3.7 b.

El esquema del equipo utilizado es el siguiente(FIG 3.5)

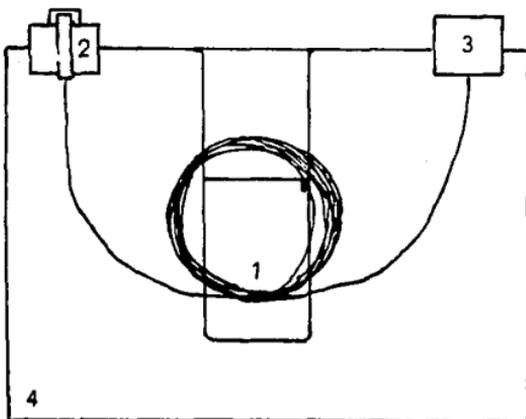


Fig. Esquema del equipo utilizado

- 1) Columna capilar.
- 2) Puerto de inyección con inserto de florizil.
- 3) Detector de ionización de flama.
- 4) Horno de la columna.

Inyección: 1 μ l de solución de gasolina en CCl₄ 1:10 bajo las siguientes condiciones:

$T_{inj} = 110^{\circ}\text{C}$ (1 min) y calentamiento hasta 250°C

$T_{det} = 250^{\circ}\text{C}$ $T_{col} = 150^{\circ}\text{C}$

Flujo del gas acarreador (Hidrógeno): 1 ml/min

Flujo de aire (Det) 300ml/min

Flujo de Hidrógeno (Det) 25ml/min

Gas auxiliar (N₂) 25ml

Split 1:250.

El cromatograma correspondiente a las condiciones antes señaladas se observa en la fig. 3.8.

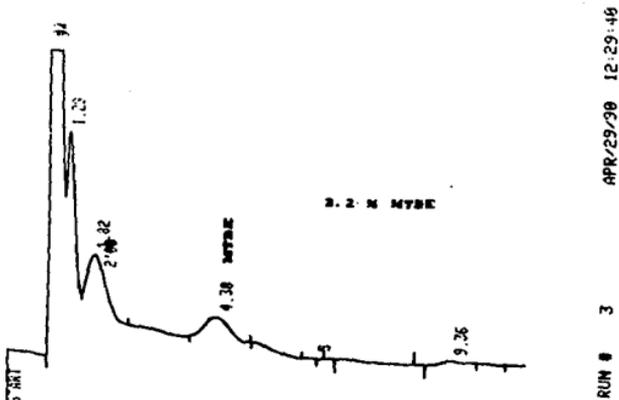


Fig. 3.8 Cromatograma obtenido muestra real procedimiento c.

III.II ESPECTROMETRIA DE MASAS.

El equipo utilizado fue un sistema acoplado CG-EM de las siguientes características:

Detector selectivo de masas HP 5988A

Sistema cromatográfico HP 5990 A

Reactivos:

Gasolina base utilizada.

Eter metiliterbutílico 99% CG.

Tetracloruro de carbono 99 %

Materiales:

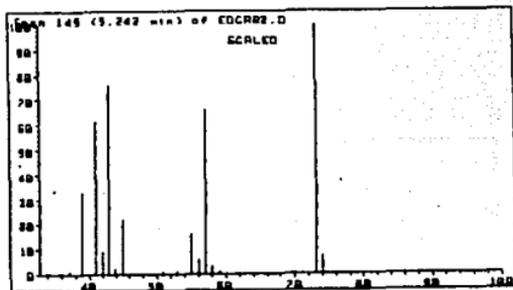
Matraces aforados de 5,10 ml

Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4 ml.

Columna capilar de 25m 230 μ de diámetro interno; espesor de película 0.3 μ Fase estacionaria Carbowax 20M.

SELECCION DE CONDICIONES:

Para el empleo del detector selectivo de iones deben seleccionarse, del patrón de fragmentación, ciertos iones que sean característicos del compuesto en estudio. De esta manera se obtuvo el espectro del éter metiliterbutílico Fig 3.9 pudiéndose observar en el mismo que el espectro de masas del MTBE tiene un pico base de M/Z igual a 73 que es característico de los iones del tipo $C_4H_9O^+$ que corresponde sólo a compuestos oxigenados. Esta característica nos permitió elegirlo ya que en la matriz no existen compuestos que tengan este ión, lo cual facilita la captura de información en el espectrómetro de masas.



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.05	1	42.95	76	52.95	1	57.95	3
38.95	33	43.95	2	54.95	16	58.95	1
40.95	61	44.95	22	56.05	6	73.00	100
42.05	9	50.95	1	56.95	66	74.00	7

Fig: 3.9 Espectro de masas de el éter metilterbutílico.

El uso del monitoreo selectivo de iones aumenta enormemente la sensibilidad del espectrómetro, lo cual permite hacer identificación de compuestos en el orden de picogramos.

Procedimiento propuesto: Debido a la alta sensibilidad del monitoreo selectivo de iones, es posible la cuantificación del éter en estudio, para lo cual se decidió llevar a cabo el análisis del MIBE por estándar externo, preparando soluciones de gasolina de concentración conocida (3.2, 6.4, 9.6 % MTBE) que abarca el intervalo que se utiliza en las gasolinas mexicanas.

El uso de estas soluciones produjo un saturamiento del detector selectivo de masas (DSM). Para superar este problema fue necesario diluir los estándares de manera que se pudiese obtener una respuesta lineal a las diferentes concentraciones. La dilución necesaria se llevo a cabo en un disolvente que no interfiriera con el pico de M/Z 73 seleccionado; finalmente el disolvente utilizado fue el CCl_4 , con el cual se llevaron a cabo diluciones 1:1000 de las estándares mencionados elaborandose la curva de calibración respectiva.

Para el estudio de la precisión se inyectó por quintuplicado cada una de las disoluciones y se determinó la linealidad del sistema. Las muestras problema se corren en las mismas condiciones, y el area del pico de M/Z 73 se lleva a la curva de calibración.

Las condiciones de operación para el presente trabajo fueron las siguientes:

DETECTOR SELECTIVO DE IONES

Temperatura de la fuente de ionización $T = 275^{\circ}C$

Vacio 2×10^{-7} torr.

Introducción de muestra CG 5900A

Línea de transferencia $T = 275^{\circ}C$

Inyector $T = 220^{\circ}C$

CAPTURA DE DATOS.

Grupo #1: 2 iones

M/Z 73, 74

Los espectrogramas correspondientes son los de la Fig. 3.10.

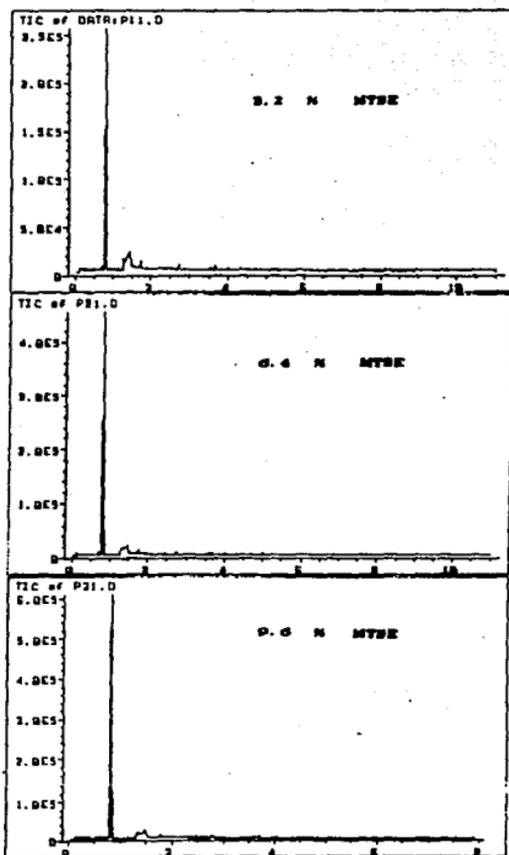


Fig. 3.10 Espectrogramas

Los resultados y conclusiones se presentan y discuten en los siguientes capitulos.

III.III ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Equipo: El equipo utilizado es un espectrofotómetro de un haz de transformadas de Fourier, modelo FTIR-1800 de Perkin-Elmer con impresora Epson FX-80.

Celda sellada de KBr de 0.05 mm de espesor.

Reactivos: Gasolina Base Utilizada.

Eter metilterbutílico 98 % (CG)

Pentano p/a.

Materiales: Matraces aforados de 5 y 25 ml.

Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4 ml

Selección de condiciones:

Para seleccionar las bandas de absorción más adecuadas para la cuantificación del MTBE se obtuvieron por separado los espectros de la gasolina y el éter. De ésta manera se eligió la banda correspondiente a la deformación del enlace C-O-C del éter a la cual no presenta interferencia de la matriz de la gasolina debido a ausencia de bandas en ésta región.

La preparación de las muestras de gasolina se lleva a cabo partiendo de una solución madre de MTBE en gasolina de 15% V/V, que se diluye en gasolina base utilizada para obtener soluciones de 3.2, 6.4, 9.6 %.

Para eliminar posibles interferencias en otros tipos de gasolinas, se realizó el estudio de la línea base que muestra que electrónicamente es posible restar dos espectros de un mismo compuesto, si se encuentran en memorias diferentes, para esto se corrió el espectro de gasolina base utilizada Fig 3.11 en la celda de KBr capturandose el espectro resultante en dos memorias

diferentes, las cuales electronicamente se restan y se observa el espectro resultante Fig 3.12.

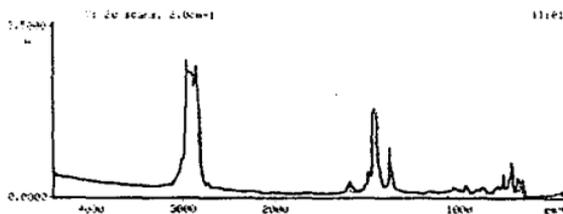


Fig 3.11 Espectro de Gasolina base Utilizada.

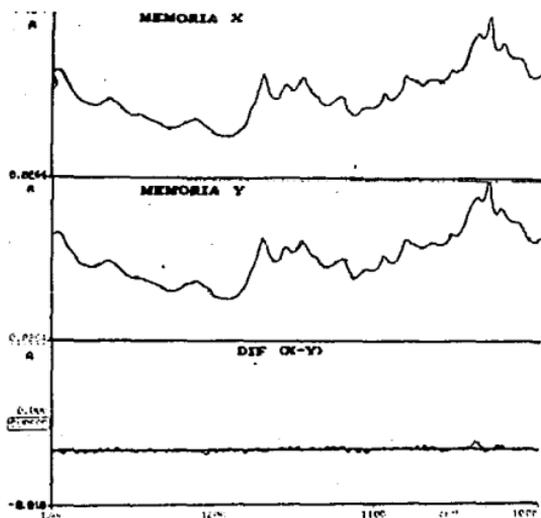


Fig. 3.12 Corrección de línea base.

Las condiciones son:

Celda de KBr de 0.06 mm de espesor sellada.

20 barridos por muestra.

Lectura de la absorbancia en el intervalo de 800 a 1200 cm^{-1}

Las muestras en estudio se introducen una por una en la celda y se lee la absorbancia de la banda de 1086 cm^{-1} una vez hecho esto se lava la celda con pentano.

Los espectros de Infrarrojo correspondientes se observan en la Fig. 3.12.

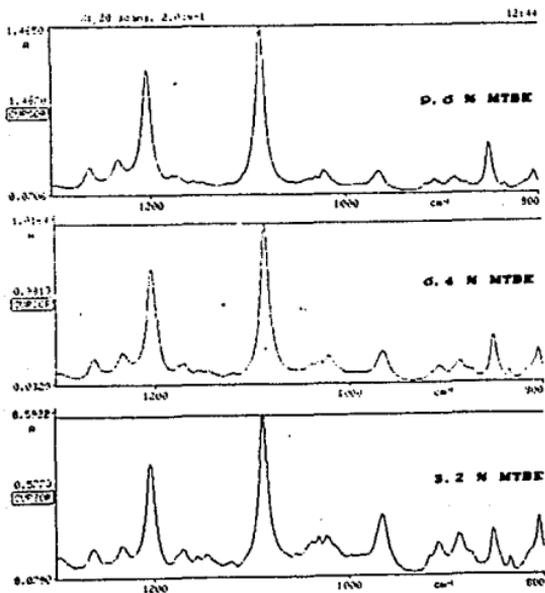


Fig. 3.13

Para el análisis de la linealidad y precisión del método se procedió a preparar por triplicado cada una de las soluciones mencionadas con anterioridad, los resultados y conclusiones respectivos se discuten en los siguientes capítulos.

III.IV RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

El equipo utilizado es un espectrometro de Resonancia Magnética Nuclear Varian EM-390 de 90 MHz, el núcleo estudiado es Hidrógeno.

Reactivos: Gasolina Base etilizada.

p-Dioxano R. A. 93 %

MTBE 98 % (CG)

DCCl₄ grado espectroscópico.

Materiales: Matraces de 5 y 25 ml aforados.

Pipetas volumétricas de 1, 2, 4 ml

Selección de condiciones: se realizó el estudio de los espectros de RMP de la gasolina base y el éter metiliterbutílico observándose que en la región donde aparecen los protones del metilo unido al oxígeno del éter, no aparecen señales correspondientes a los protones de los diferentes componentes de la gasolina Fig 3.14 y 3.15.

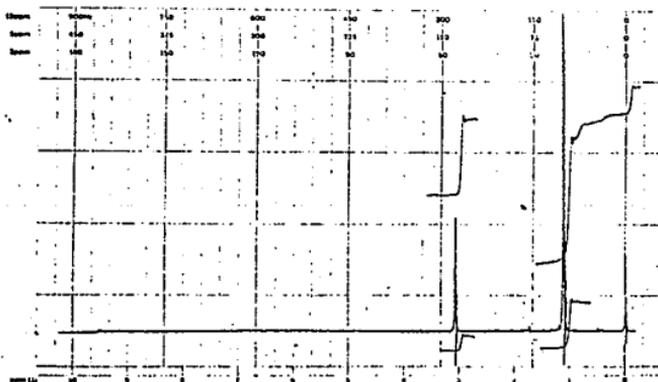


Fig. 3.14. Espectro de RMP del éter metil terbutílico.

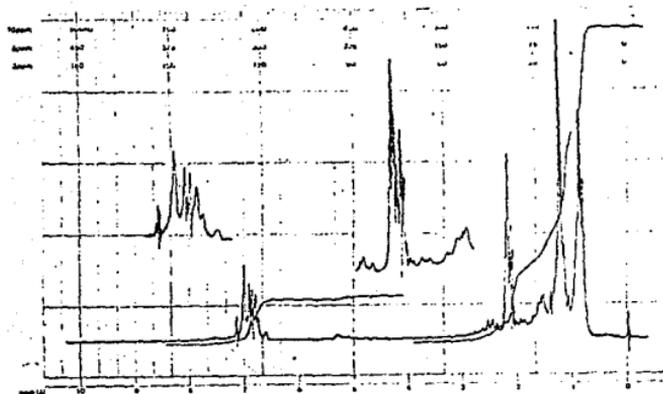


Fig. 3.15. Espectro de RMP de Gasolina base utilizada.

Procedimiento propuesto: Para hacer el barrido de las muestras en el espectrómetro de resonancia, las muestras se diluyen en cloroformo deuterado y se realiza el barrido de 0-10 ppm. Para obtener una adecuada integración se obtuvo una ampliación de 3-5 ppm que es el intervalo en el cual aparecen los singletes correspondientes al metilo del éter y el metileno del dioxano.

Los Espectros de RMP obtenidos se observan en la Fig. 3.16, los resultados y conclusiones se dan en los siguientes capítulos.

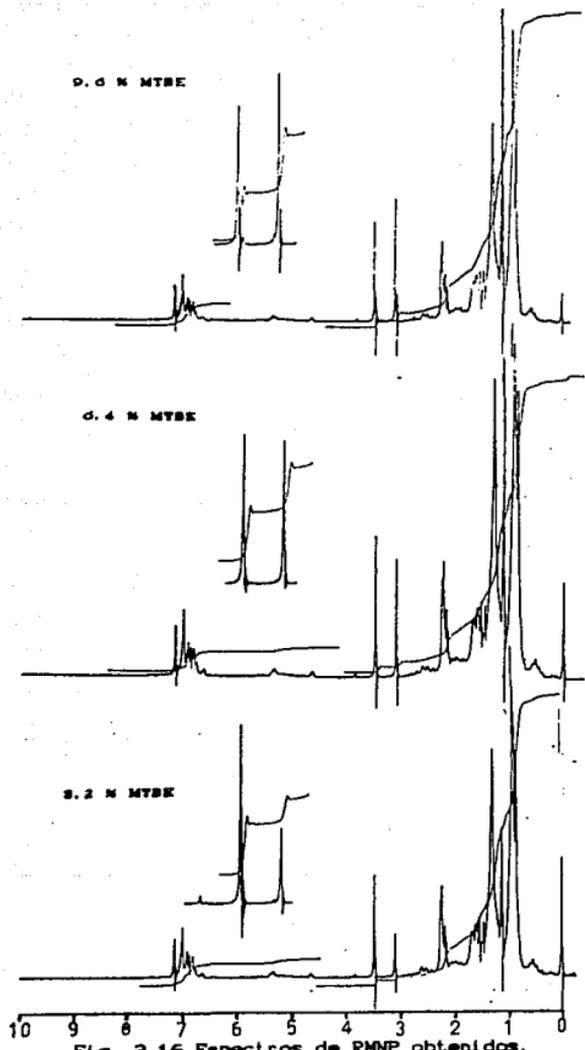


Fig. 3.16 Espectros de RMNP obtenidos.

CAPITULO IV. - RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente capítulo se hará una evaluación de los métodos estudiados: para tal fin se estudió la precisión, y la linealidad de los sistemas propuestos.

PRECISION: La precisión de un análisis esta caracterizado por la dispersión de los resultados del mismo respecto a su valor medio; las siguientes definiciones son una estimación de la precisión.

(1) El error de reproducibilidad intralaboratorio obtenido por un analista en un laboratorio con un equipo en un intervalo de tiempo corto (Repetibilidad).

(2) El error intralaboratorio caracterizado por la dispersión con respecto a una media obtenida en un gran periodo de tiempo.

(3) El error de reproducibilidad interlaboratorio, es obtenido por diferentes analistas, en diferentes instrumentos, y en diferentes laboratorios (Reproducibilidad).

Para el presente trabajo se utiliza la definición de la repetibilidad para la estimación de la precisión para lo cual se necesitan los siguientes conceptos.

La media (o media aritmética) de n valores observados de la variable X es:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

también llamada media de la muestra.

Varianza y Desviación estandar: La dispersión de una variable aleatoria relativa a la media es llamada varianza.

La varianza de una variable aleatoria X de una población es definida como la espectación matemática o la desviación cuadrada media de X con respecto a μ

$$\sigma^2 = M((X-\mu)^2)$$

Para n valores observados (x_1, x_2, \dots, x_n) de la variable aleatoria x es definida por la expresión

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

s^2 es llamado estimador muestral de la varianza, siendo $n-1$ los grados de libertad.

El termino llamado error aritmético o desviación estandar es el valor positivo de la raíz cuadrada de la varianza denotado por los simbolos σ y s ; σ denota la raíz cuadrada media de la desviación de la población y s es la raíz cuadrada media del estimador de σ .

El error relativo de la raíz cuadrada media, expresado como un porcentaje de la media de la variable aleatoria es llamado el coeficiente de variación o coeficiente de variabilidad y es denotado por las letras CV:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Linealidad: La linealidad es una forma de expresar la relación existente entre la respuesta del analito a las cantidades adicionadas.

La linealidad se necesita verificar siempre que un metodo basado en graficas de respuesta contra la concentración en que se está trabajando.

Si esta es una relación estrictamente lineal entre "y" y "x", la varianza debida a la dispersión de los puntos con respecto a la línea de regresión, debe ser enteramente por los errores en la determinación de y . Entonces comparando la varianza causada por la dispersión de los valores medios con respecto a las líneas de regresión, con la varianza debida a los errores de reproducibilidad, se puede decidir cuando un valor medio y correspondiente a un valor dado de x, es una relación lineal de x.

IV.1 CROMATOGRAFIA DE GASES

Procedimiento A: En las columnas utilizadas no se lograba una separación muy buena como lo muestra la fig. 3.1 en que se puede observar una resolución mala del MTBE, el mismo problema lo podemos observar en la fig. 3.2 que fueron de los adsorbentes utilizados como empaque; problema también observado con el uso de columnas muy polares (FFAP, CARBOWAX 20M, CIANOETIL SACAROSA, ETC).

Como lo muestra la fig. 3.3 y 3.5 también se utilizaron empaques especiales, las figuras anteriores permiten observar que la separación del éter es deficiente por lo que se probaron columnas capilares de polaridad media (SE-54), polares (Cbwax 20m) y no polares (metilsilicon), siendo en esta última donde se logra separar el MTBE, que debido a sus características estructurales se comporta como un hidrocarburo no polar (Fig 3.4) presentándose una separación muy mala debido a la presencia de una gran cantidad de hidrocarburos ligeros en la gasolina.

Procedimiento B: Con estos antecedentes, se preparó una columna mixta de florisil y Cbwax 20M en la cual se lograba separar el MTBE, pero las bandas tan anchas muestran una baja eficiencia de separación.

Procedimiento C: Basados en la experiencia anterior se diseñó un sistema que permitiera aumentar la eficiencia de separación lograda en el procedimiento B; a pesar de tener mayor eficiencia por el uso de una columna capilar, se observa que aún la separación lograda, se obtienen bandas muy anchas debidas a la desorción lenta del éter del florisil, por lo que se podría mejorar la eficiencia global de separación logrando una más rápida desorción.

Por lo antes señalado no se consideró pertinente el llevar a cabo el estudio de la precisión y linealidad.

IV.II ESPECTROMETRIA DE MASAS

TABLA 1. VALORES EXPERIMENTALES OBTENIDOS POR ESPECTROMETRIA DE MASAS.

% V/V MTBE	MUESTRA NO. #				
	1	2	3	4	5
3.2	2490815	2387975	2686857	2646680	2685870
6.4	5793442	6248403	5326794	5810487	5651253
9.6	7776327	7867603	8335098	8525528	8306081

LOS VALORES REPORTADOS SON UNIDADES DE AREA

LA GRAFICA CORRESPONDIENTE A ESTOS VALORES SE REPRESENTAN EN LA GRAFICA 4.1

TABLA 2. VALORES ESTADISTICOS OBTENIDOS

N MTBE	\bar{x}	σ	R. LINEAL ^m	CV
3.2	2579639.4	119916.65	2698052	4.64
6.4	5728071.8	301911.81	5189286	5.27
9.6	8182127.4	289236.25	8280520	3.54

* COEFICIENTE DE CORRELACION $r = 0.9913$

$$r^2 = 0.9828$$

PENDIENTE $m=872260.6$, ORDENADA AL ORIGEN -93191.9

ERROR ESTANDAR EN LA DETERMINACION DE y 824211.8

Los resultados anteriores TABLA 2. permiten determinar que el método tiene una precisión menor a 5.3% lo cual permite ver que se tiene un sistema reproducible.

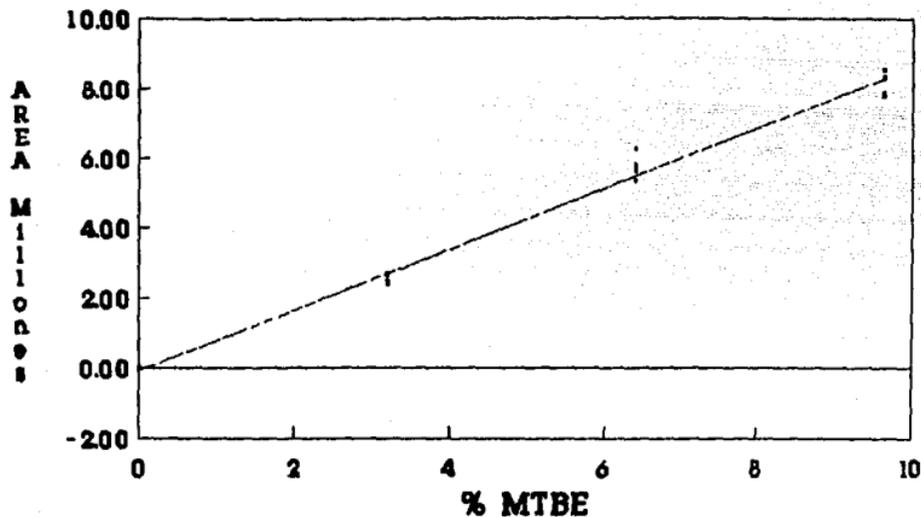
De los datos de la regresión lineal podemos observar que se tiene un coeficiente de correlación bastante adecuado (0.9913), lo cual objetivamente muestra que el comportamiento de la concentración vs. la respuesta es lineal, además también observamos que el error estándar en la determinación de los valores del área no es muy diferente del obtenido como desviación estándar de los valores experimentales, lo cual observamos en la gráfica 4.1.

Esto nos permite ver que el método propuesto es lineal y reproducible, aunque para ésta técnica no es recomendable este método, ya que se prefieren, métodos como estándar interno, entre otros.

Se tomo la decisión de utilizar este método debido a la dificultad de encontrar un estándar adecuado haciendo uso del monitoreo selectivo de iones y a la ausencia de estándares isotópicos adecuados.

MTBE EN GASOLINA POR CG-EM

DETERMINACION POR SIM



· P. exp.

— REGRESION LINEAL

GRAFICA 4.1

IV. III ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.

TABLA 3. VALORES EXPERIMENTALES OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

% MTBE	MUESTRA NO. ^o		
	1	2	3
3.2	0.4650	0.4526	0.4661
6.4	0.8688	0.9147	0.9107
9.6	1.3746	1.3437	1.3222

o LOS VALORES REPORTADOS ESTAN EN UNIDADES DE ABSORBANCIA.

TABLA 4. VALORES ESTADISTICOS OBTENIDOS PARA E. INFRARROJO.

n MTBE	\bar{x}	σ	R. LINEAL ⁺	CV
3.2	0.4668	0.0068	0.4699	1.672
6.4	0.8960	0.0021	0.9019	2.311
9.6	1.4368	0.0215	1.3449	1.966

+ COEFICIENTE DE CORRELACION $r = 0.9980$

$$r^2 = 0.9976$$

ERROR ESTANDAR EN LA DET. DE $y = 0.0201$

PENDIENTE DE LA CURVA $m = 0.1981$, ORDENADA AL ORIGEN 0.0100

Los valores anteriores estan representados en la gráfica 4.2.

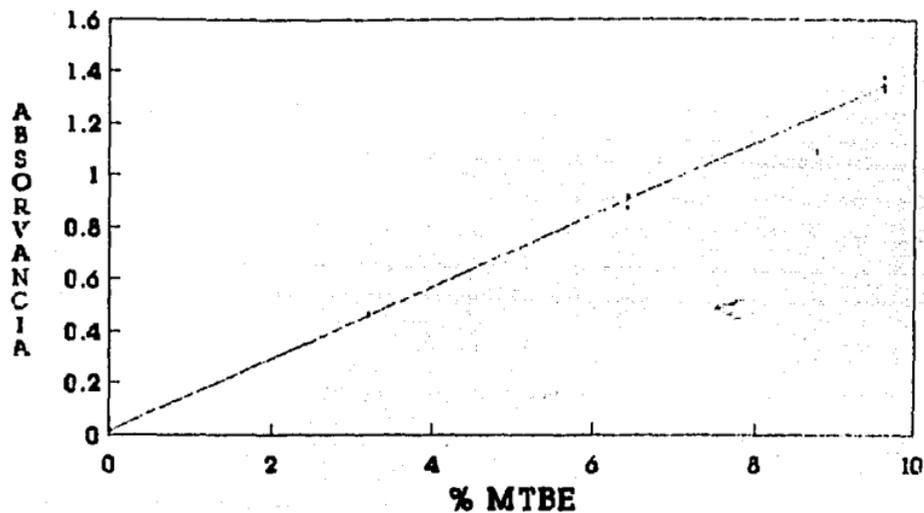
De los valores expresados en la TABLA 4 podemos rescatar los siguientes resultados:

La precisión del equipo expresada en función del coeficiente de variación, es menor de 2.5 %.

La linealidad del sistema se puede confirmar con los resultados del coeficiente de correlación es bastante bueno lo que permite con base a los resultados obtenidos del error estándar en la determinación de los valores de y , que no es muy diferente del obtenido del coeficiente de variación proponer éste método para el análisis en línea en las plantas de producción, estudio que actualmente se está realizando ya que es un método que tiene la precisión y linealidad necesaria para tal fin (gráfica 4.2)

DETERMINACION DE MTBE EN GASOLINAS

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO



P. exp. — R. lineal

GRAFICA 4.2

IV.IV ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA.

En esta parte del trabajo desarrollado se manejan los datos obtenidos de la siguiente manera:

Primero se hara un análisis de los resultados considerando la no utilización de un estándar interno, para tal estudio se considera la integración correspondiente a el MTBE, y la de la parte hidrocarbonada de la gasolina de 1 a 2.5 ppm; a este estudio se le llamo relación molar.

TABLA 5 VALORES EXPERIMENTALES OBTENIDOS POR RMP (REL. MOLAR).

% MTBE	MUESTRA NO. ~					
	1		2		3	
3.2	2.00	159.00	2.00	173.5	2.00	156.00
6.4	3.00	169.5	3.00	189.5	3.00	150.00
9.6	5.00	188.5	4.50	149.0	4.50	141.00
~UNIDADES ALTURA.	MTBE	SAT	MTBE	SAT	MTBE	SAT

TABLA 6. VALORES ESTADISTICOS OBTENIDOS PARA LA RELACION MOLAR

% MTBE	\bar{x}	σ	CV	R. LINEAL ~
3.2	0.01231	6.8 E-4	5.57	0.01145
6.4	0.01888	1.2 E-3	6.10	0.02059
9.6	0.03059	1.2 E-3	3.82	0.02974

^ COEFICIENTE DE CORRELACION $r = 0.9810$

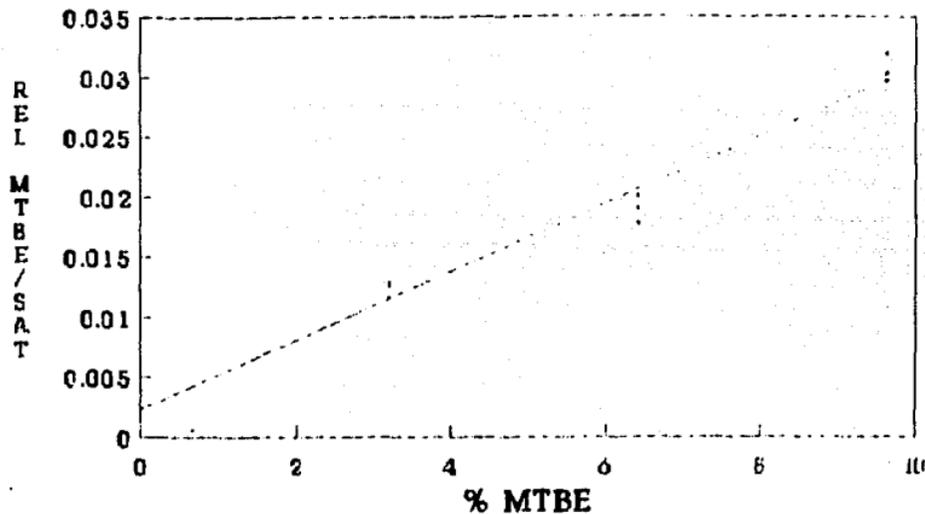
$$r^2 = 0.9624$$

ERROR ESTANDAR POR LA DETERMINACION DE $y = 0.001673$

PENDIENTE DE LA RECTA $m=0.002956$, ORDENADA AL ORIGEN 0.00231

DETERMINACION DE MTBE EN GASOLINAS

ESPECTROSCOPIA DE RMP (RELACION MOLAR)



P. Exp. ——— Regression Lineal

GRAFICA 4.3

La otra forma de manejar los datos fue como se manifestó anteriormente, mediante el uso de un estándar interno (Dioxano), que permitió una mejor cuantificación del MTBE.

TABLA 7. VALORES EXPERIMENTALES DE RMP (ESTANDAR INTERNO)

MTBE/DIOX	MUESTRA NO. ^a					
	1		2		3	
1.6	15.50	32.00	15.00	15.00	37.00	30.00
3.2	16.00	35.00	28.00	31.00	34.00	25.50
6.4	17.50	37.00	26.50	29.50	34.00	27.50
a INTEGRAR.	MTBE	DIOX	MTBE	DIOX	MTBE	DIOX

CONTINUACION TABLA 7.

MTBE/DIOX	RELACION DE INTEGRACION [*]		
	1	2	3
1.6	0.48428	0.45718	0.50000
3.2	0.88889	0.88889	0.89831
4.8	1.23333	1.33333	1.25455

* LA RELACION DE INTEGRACION ES EL COCIENTE DE LAS ALTURAS OBTENIDAS EN LA INTEGRACION.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

TABLA 8. VALORES ESTADISTICOS OBTENIDOS PARA RMP

(ESTANDAR INTERNO)

MTBE/DIOX	\bar{x}	σ	CV	R. LINEAL
1.80	0.46722	0.0437	2.08	0.485487
3.20	0.89203	5.4E-3	0.80	0.892093
4.80	1.27374	0.0430	4.13	1.278703

* COEFICIENTE DE CORRELACION $r = 0.9913$

$r^2 = 0.9826$

ERROR ESTANDAR SOBRE LA DETERMINACION DE $y = 0.0316$

PENDIENTE DE LA RECTA $m=0.247880$, ORDENADA AL ORIGEN 0.0888

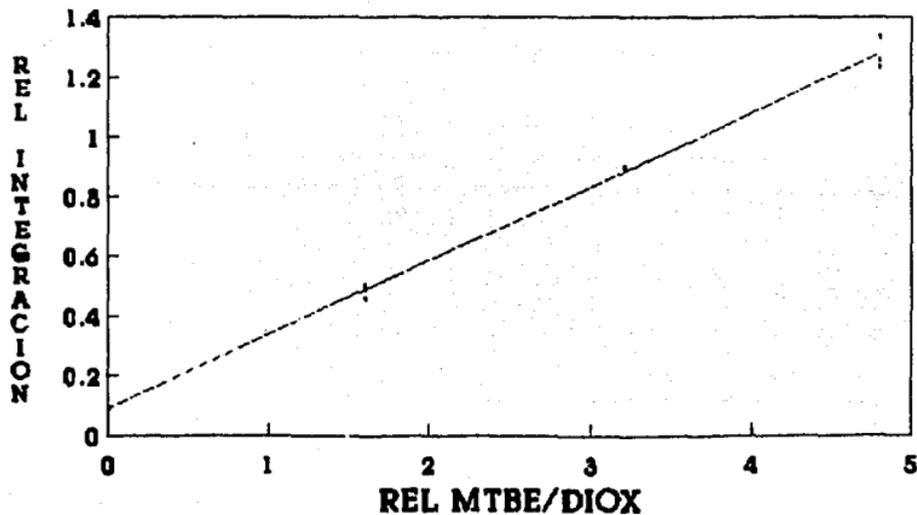
Las gráficas correspondientes son: 4.3 relación molar, 4.4 estándar interno.

De los resultados anteriores podemos observar que los parámetros en estudio, precisión y linealidad, mejoran enormemente con el uso de el dioxano como estándar interno, obteniendose un estándar adecuado para los fines de el presente trabajo, como se observa en la tabla 8, la precisión mejora de un 8.1 % a un 4.13 (tabla 8) lo que aparentemente no hay gran diferencia, pero si observamos los resultados obtenidos para la linealidad del sistema, se puede observar que el coeficiente de correlación mejora notablemente con el uso de el dioxano como estándar interno.

Como se observa en la grafica la ordenada al origen es diferente de cero debido probablemente a interferencia de las bandas colaterales del dioxano, que llegan a interferir en la correcta integración de la señal.

DETERMINACION DE MTBE EN GASOLINAS

ESPECTROSCOPIA DE RMP ESTANDAR INTERNO



P. Exp. — Regresion Lineal

GRAFICA 44

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

V.I Cromatografía de gases: Podemos concluir que la cromatografía presentó una serie de problemas técnicos que no permitieron lograr una separación adecuada y eficiente. Una de las soluciones podría ser el contar con un inyector de temperatura programada que permitiese una mejor y más controlada desorción del éter en estudio.

V.II Cromatografía de gases - Espectrometría de masas. Como se discutió anteriormente, el método tiene una respuesta lineal aunque no es la metodología adecuada en la CG-EM, es además preciso, por lo cual se necesitaría llevar a cabo un estudio mas exhaustivo con muestras reales para determinar la confiabilidad como metodología de análisis alterna.

V.III Espectroscopía de infrarrojo. Para uno de los objetivos del presente trabajo; es posible la aplicación de la técnica estudiada en plantas de preparación de gasolinas, esta técnica presenta una adecuada precisión y linealidad para muestras no diluidas de gasolina, que permitirá mediante la instrumentación adecuada llevar a cabo el análisis de las gasolinas lo cual deberá comprobarse con un estudio con muestras reales, en condiciones similares a las de proceso.

V.IV Resonancia Magnética Protónica. El uso de un estándar interno permite, como lo muestran los resultados, una mayor precisión y linealidad en la determinación del NIBE, observandose sin embargo que la ordenada al origen es diferente de cero para ambos metodos, estándar interno y relacion molar; esto es debido a la interferencia en la integración de las bandas laterales del

dioxano, lo cual se evitaría con equipos de mayor resolución, aunque los resultados muestran que mediante el método de estándar interno se obtienen buenos resultados.

De los resultados observados en el capítulo anterior podemos obtener los suficientes elementos como para determinar que método sería el más adecuado de acuerdo al equipo disponible en los laboratorios, cabe mencionar que de acuerdo a los mismos el método más accesible, lineal y preciso es el infrarrojo, ya que se utiliza un equipo sencillo de manejar, así como relativamente fácil de adquirir, utilizando los resultados anteriores, actualmente se realiza el estudio de la posibilidad de determinar el contenido del éter metilterbutílico (MTBE), directamente en las plantas de preparación de gasolinas mediante el uso de sistemas en línea aplicando métodos ópticos como son el Índice de Refracción y el Infrarrojo, lo cual evidentemente simplificaría la determinación del éter en dichas instalaciones. Esta aplicación del estudio llevado a cabo permite concluir que se cumple el objetivo del estudio al dar alternativas analíticas que permitan aplicar los resultados anteriores de acuerdo a las necesidades y equipos disponibles en cada laboratorio.

CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA.

1. Lewis, B.; Pease, R.N. y Taylor H.S.; Combustion Processes, Princeton University Press, N. Y. 1956.
2. Williams, F.A.; Combustion Theory, Adison Wesley, Massachusetts 1968. 65.
3. Egerton, A.C.; Engine Knock and Related Problems; Proc. Roy. Inst. Gt. Brit., pag 15 (1928).
4. Hagen-Smith, A.J.; Chemistry and Physiology of Los Angeles smog; Ind. Eng. Chem., 44, 2, 1342-48 (1952).
5. Hamming, W.J. et al.; Gasoline Composition and the control of smog; Los Angeles County Air Pollution Control District, Rep. (1961)
6. Loveling, T.G.; Lead and Environment; Geological Survey, Professional Paper 957, 73-9 (1975).
7. Gagliary, J.G. y Gahaman, F.; Effects of Tetraethyl Lead Concentration on Exhaust Emission in Customer-Type Vehicle Operation, S.A.E paper 860015.
8. Study of gasoline volatility and Hydrocarbon Emissions form Motor Vehicles EPA-AA, SDCB-85-5, Nov. 1985.
9. Anderson, E.V.; E.P.A. Is Set to Propose Tough Fuel Volatility Regulation; C. and E.N. Jul. 1987 pp 8-14.
10. Unzelman, G.H.; Volatility Limits Pose Serious Problems; Oil and Gas J. pp 88-92 april 1986.
11. Begeman, C.R. Carcinogenic Aromatic Hydrocarbons in Automobile effluents; S.A.E. Automotive Eng. Congress Publication # 440C, Jan. 1982.

12. Talbot, A.F.; Alkyl Ethers as Motor Fuels. A.P.I. Midyear Meeting, May, 1979.
13. Piel, W.J.; The role of MTBE in future gasoline Production 1988 National Meeting of American Institute of Chemical Eng., paper # 47 d, Marzo 8-10 1988, N. Orleans, L.A.
14. Nava, F.I. y Mapar, J.M.; La Calidad de las gasolinas, Factor decisivo en la reducción de la contaminación atmosférica; XXIX Conv. Nacional INIQ, Morelia Michoacán, México 18-20 Oct. (1988).
15. Green, L.; Zou Naizhoung Technical paper # 107 (Hewlett-Packard) paper presented at 38th Pittsburgh An. Conf. # 027.
16. McNair, H.M. & Bonelli, E.J. Basic Gas Chromatography; Varian Associates; 5th Edition 1980.
17. High Resolution Gas Chromatography HP
18. Bertsch, W.; Jennings, W.G.; Kaiser, R.E. Editors; Recent Advances in Capillary Gas Chromatography; Chromatographic methods, Hüthig, Germany 1981.
19. Analabs Guide to stationary phases for C.G. Yancey, J.A. editor, 12th edition. USA.
20. Beynon, J.H.; Mass spectrometry and its application to Organic Chemistry. Elsevier Amsterdam 1980.
21. Silverstein, M.R. & Bassler, G. Spectrometric identification of organic comp. 3 ed. Wiley, N.Y. 1974.
22. MacLaferty, F.W. Interpretation of Mass Spectra, University Science Books, California 1980.
23. Espectroscopia II. Sistemas Acoplados. Fac. Química, UNAM.

24. Willard, H.H.; Merrit, L.L.; Dean, J.A.; Settle, F.A. Instrumental Methods of Analysis. 7th ed. Wadsworth publishing Co., California 1988.
25. Brzobohata, D.; Svajgl, O.; Determination of alcohols and esters in gasolines by IR Spectrometry., Ropa Uhle 1985, 27 (5) 307-12 (Czch).
26. The Sadtler St. Spectra.; Standard Grating Spectra.; Sadtler Research Lab., Philadelphia.
27. Pouchert, C.J. ED. The Aldrich of Infra-Red Spectra, Edition III 1981.
28. Pouchert, C.J. Ed. The Aldrich of NMR Spectra, Edition II, Vol. 1, 2, 1983.
29. High Resolution NMR Spectra Catalog, Varian Associates, 1963 U.S. A.
30. The Sadtler Standard Spectra, NMR Spectra; Sadtler Research Lab., Philadelphia.