

Nº 105
2EL



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EXTRACCION SUPERCRITICA-CROMATOGRAFIA
DE GASES CAPILAR MONTAJE EXPERIMENTAL"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

HERMENEGILDO GUILLERMO ROMERO ROJAS



MEXICO, D. F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

JURADO ASIGNADO	PRESIDENTE	Prof.:	<u>FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA</u>
SEGUN EL TEMA	VOCAL	"	<u>: SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO</u>
	SECRETARIO	"	<u>: HUMBERTO GOMEZ RUIZ</u>
	1ER.SUPLENTE	"	<u>: JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES</u>
	2DO.SUPLENTE	"	<u>: VICTOR MANUEL UGALDE SALDIVAR</u>

Sitio donde se desarrolló el tema.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA, DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO, FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

faub
Asesor del tema: M. en C. SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO.

FRANEROMAS
Sustentante: HERMENEGILDO GUILLERMO ROMERO ROJAS.

INDICE

pag

CAPITULO I.-	INTRODUCCION.....	1
CAPITULO II.-	PRINCIPIOS DE LA EXTRACCION CON FLUIDOS SUPER- CRITICOS.....	3
	DENSIDAD.....	6
	SELECTIVIDAD.....	11
	DIFUSIBILIDAD.....	12
	VISCOCIDAD.....	15
	RECAPITULACION.....	15
	TEORIA DE CROMATOGRAFIA DE GASES.....	16
	COLUMNAS CAPILARES.....	22
	SISTEMAS DE INYECCION.....	23
	SISTEMAS ACOPLADOS.....	29
CAPITULO III.-	PARTE EXPERIMENTAL.....	32
	MONTAJE EXPERIMENTAL.....	33
	EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	34
CAPITULO IV.-	DISCUSION Y RESULTADOS.....	38
	SELECTIVIDAD.....	39
	VOLUMEN MUERTO.....	46
	TEMPERATURA DE CAPTURA E INTERFASES.....	48
	INYECCION CON DIVISION DE FLUJO.....	52
CAPITULO V.-	CONCLUSIONES.....	63
CAPITULO VI.-	BIBLIOGRAFIA.....	65

I.-INTRODUCCION

La extracción con fluidos supercríticos (EFS) es una técnica de separación que utiliza, como agente extractante, sustancias que se encuentran en condiciones de presión y temperatura superiores a las del punto crítico PC (fluido supercrítico).

La única fase que existe en condiciones supercríticas tiene características intermedias entre las del gas y el líquido. Esto ha hecho surgir un gran interés por el estudio y explotación tanto industrial como analítica de la EFS.

Las propiedades más importantes de un fluido supercrítico que intervienen en el proceso de la extracción son: la viscosidad, los coeficientes de difusión y la densidad. Estas propiedades se pueden ajustar si se modifica la presión y/o la temperatura del sistema. De esta manera es posible controlar el poder solvatante del fluido.

La cromatografía de gases capilar (CGC) es la técnica cromatográfica de mayor eficiencia. En los últimos años ha tenido un gran avance tecnológico. Se han desarrollado nuevos métodos de introducción de muestra, así como diferentes fases estacionarias y nuevos procesos de elaboración de columnas. Esto la convierte en una de las mejores herramientas para la separación y cuantificación analítica.

La extracción con fluidos supercríticos acoplada en línea a la cromatografía de gases capilar (EFS/CGC) pertenece a un nuevo

grupo de técnicas que permiten automatizar tanto la preparación como el análisis de una muestra. En los sistemas acoplados se aprovechan las características que resultan ventajosas de las técnicas que los constituyen. La capacidad de separación de una técnica como la CGC en combinación con una extracción eficiente como la que se logra mediante la EFS, permite desarrollar métodos analíticos directos. Aún con el manejo de muestras sólidas o líquidas complejas como son: fluidos biológicos, polímeros, etc.

En este trabajo se presenta el desarrollo y montaje de un sistema EFS/CGC acoplado en línea, el cual utiliza instrumentación convencional (de cromatografía de gases (CG) y cromatografía de líquidos (CL)). Se presentan los resultados de la evaluación del sistema y el efecto que producen las variables de operación fundamentales. Al mismo tiempo se muestran algunos ejemplos de esta técnica en las áreas de donde puede ser utilizada.

II.-PRINCIPIOS DE LA EXTRACCION CON FLUIDOS SUPERCRITICOS

Un fluido en estado supercrítico ha superado los valores de presión y temperatura del punto crítico PC. Esto puede observarse en un diagrama de presión contra temperatura como el que se muestra en la Fig. 2.1 .

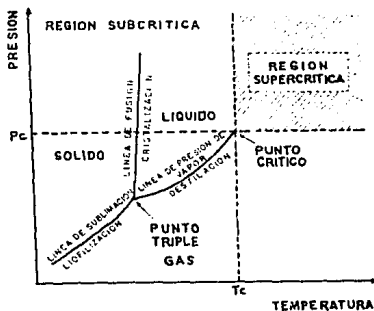


Fig.2.1 Localización de la zona supercrítica en un diagrama de presión contra temperatura.

Las condiciones supercríticas no pertenecen a un nuevo estado de agregación, no hay coexistencia de fases al pasar del estado líquido o gaseoso al estado supercrítico y viceversa. Esto es fácil de entender si se observa la Fig. 2.2 .

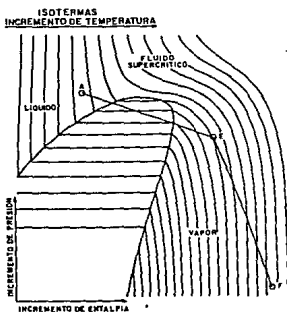


Fig.2.2 Localización de la zona supercrítica en un diagrama de presión contra entalpía.

Una técnica ideal de extracción debe ser: rápida, simple, económica, con alta recuperación y pequeña o nula degradación de los componentes.

En la actualidad se ha impulsado el desarrollo de nuevas alternativas de extracción debido a los riesgos naturales , daños ambientales involucrados, a los costos y tiempos requeridos en el proceso con disolventes convencionales.

Las extracciones tradicionales se realizan en un tiempo relativamente largo, ocupan grandes cantidades de disolvente de gran pureza. Además, resulta un extracto diluido que, al evaporar el exceso de disolvente, provoca que la recuperación no sea cuantitativa

La extracción con fluidos supercríticos presenta ventajas sobre los disolventes tradicionales, tienen densidades altas como un líquido, difusibilidades altas y viscosidades pequeñas semejantes a las del gas. Esto reduce la resistencia a la transferencia de masa y aumenta el poder solvatante del fluido. Estas propiedades se comparan en la Tabla 2.1 .

TABLA 2.1

PROPIEDAD	GAS	FLUIDO SUPERCRITICO	LIQUIDO
DENSIDAD (g cm ⁻³)	6*10 ⁻⁴ - 2*10 ⁻³	0.2 - 0.9	0.6 - 1.6
COEFICIENTE DE DIFUSION (cm ² s ⁻¹)	0.1 - 0.4	2*10 ⁻⁴ - 7*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁶ - 2*10 ⁻⁵
VISCOSIDAD (g cm ⁻¹ s ⁻¹)	1*10 ⁻⁴ - 3*10 ⁻⁴	1*10 ⁻⁴ - 9*10 ⁻⁴	2*10 ⁻³ - 3*10 ⁻²

Estas propiedades, finalmente determinan las características de la extracción, tales como: eficiencia, pérdida de componentes volátiles, degradación de componentes, etc.

La mayoría de los fluidos supercríticos utilizados son: químicamente inertes, no tóxicos, puros y económicos. Con lo que se eliminan los riesgos por exposición y los costos de operación se reducen. Finalmente, se logra una recuperación cuantitativa, aún de componentes volátiles, debido a que a presión y temperatura ambiente muchos de estos fluidos son gases.

DENSIDAD

A medida que aumenta la densidad de los fluidos supercríticos, las distancias entre las moléculas disminuyen al mismo tiempo las interacciones se incrementan, con lo que las características solvatantes se aproximan a las de un líquido. Esta fuerza solvatante está directamente relacionada con la densidad. Tal dependencia se representa mediante la ecuación propuesta por Giddings³:

$$\delta = 1.25P_c^{1/2}(\rho/\rho_1) \quad (1)$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad, P_c es la presión crítica del fluido, ρ es la densidad del fluido supercrítico y ρ_1 es la densidad del fluido en el estado líquido.

Los fluidos supercríticos tienen el mismo principio de solvatación que los líquidos, los disolventes polares favorecen la disolución de solutos polares y los solutos no polares son solubles en disolventes no polares.

El parámetro de solubilidad es una medida de la "polaridad", que permite hacer una aproximación a las condiciones óptimas de extracción.

A medida que los valores de δ del disolvente y del soluto se aproximan, la solubilidad de este último se incrementa.

Las propiedades de los disolventes más utilizados en la EFS se muestran en la Tabla 2.2. Entre este amplio intervalo de presiones y temperaturas críticas, polaridades y parámetros de solubilidad se puede escoger un fluido que permita una extracción más específica.

El poder solvatante de un fluido supercrítico depende principalmente de las condiciones de presión y temperatura del proceso, por esta razón se puede controlar fácilmente en intervalos cercanos al punto crítico donde pequeños cambios en la presión producen cambios considerables en la densidad y a su vez modifican a el parámetro de solubilidad.

En un proceso isotérmico de EFS, a medida que se incrementa la presión el valor del parámetro de solubilidad y el de la densidad aumentan, Fig.2.3 y Fig 2.4. También se observa que para un proceso a presión constante, a medida que se incrementa la temperatura el parámetro de solubilidad y la densidad decrecen.

A presiones cercanas a P_c ($0.9 < P_r < 1.2$) en el parámetro de

solubilidad y en la densidad los cambios son más pronunciados, Fig 2.3 y Fig 2.4.

La alta solubilidad de las sustancias no volátiles a presiones elevadas es debida al incremento de las fuerzas intermoleculares por reducción de las distancias entre las moléculas.

TABLA 2.2

SUSTANCIA	W^{-1} (g mol ⁻¹)	TC (C)	PC (ATM)	ρ^{-3} (g cm ⁻³)	μ (DBYE)	$1/\alpha^{-3/2}$ (cal cm)
METANO	16	-83	45.5	0.16	0.0	8.42
ETILENO	28	9	49.7	0.22	0.0	8.81
CCl ₃ F	105.5	29	38.7	0.58	0.5	7.78
CO ₂	44	31	72.8	0.47	0.0	10.66
ETANO	30	32	48.2	0.20	0.0	8.68
N ₂ O	44	36	71.5	0.45	0.2	10.57
SF ₆	146	45	37.1	0.74	0.0	7.61
PROPILENO	42.1	92	45.6	0.23	0.4	8.44
PROPANO	44.1	97	41.9	0.22	0.0	8.09
AMONIACO	17.0	132	111.3	0.24	1.5	13.78
DIETILETER	74.1	194	35.9	0.27	1.3	7.49
n-PENTANO	72.1	197	33.3	0.24	0.0	7.21
CCl ₃ F	137.4	198	43.5	0.55	0.5	8.24
n-HEXANO	86.2	234	29.5	0.23	0.0	6.77
ACETONA	58.1	235	46.4	0.28	2.9	8.51
METANOL	32.0	239	79.9	0.27	1.7	11.17
ETANOL	46.0	243	63.0	0.28	1.7	9.92
ISOPROPANOL	60.1	235	47.0	0.27	1.7	8.57
BENCENO	78.1	289	48.3	0.30	0.0	8.69
TOLUENO	92.1	318	40.6	0.29	0.4	7.96
PIRIDINA	79.1	347	55.6	0.31	2.3	9.32
AGUA	18.0	374	217.7	0.32	1.8	18.44

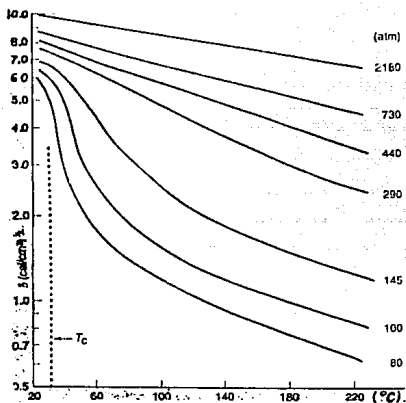


Fig.2.3 Variación del parámetro de solubilidad como una función de la P y la temperatura.

La polaridad* de un fluido supercrítico puede ser controlada si se le añade una sustancia más polar (modificadores) que él en pequeñas cantidades. Se han utilizado un gran número de estas sustancias para modificar las condiciones de extracción. Sin embargo al no contar con una teoría que explique totalmente este fenómeno, la adición es completamente empírica.

*El término de polaridad en realidad se refiere a la fuerza solvatante del fluido, y no en el sentido estricto de modificar el momento dipolar de la molécula.

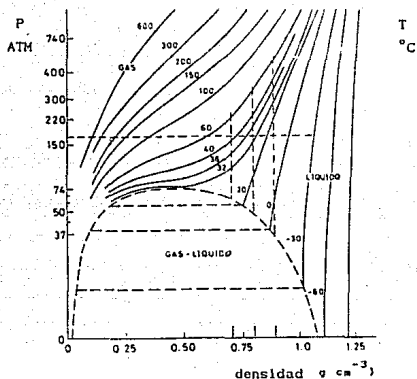


Fig 2.4 Dependencia que presenta la densidad con la presión y la temperatura.

Varios trabajos que se han realizado^{1,2,3} demuestran que el número de átomos de halógenos y grupos carbonilo en las moléculas incrementan su solubilidad en el CO_2 supercrítico, por el contrario grupos nitro y amino disminuyen la solubilidad^{1,2,3}

El aumento de la solubilidad debido a la adición de modificadores demuestra que existe una competencia entre el fluido supercrítico y los analitos por los de los sitios activos de la matriz (en muestras sólidas), se ha puesto de manifiesto que es esta la razón principal del incremento en la solubilidad y la eficiencia de extracción³, comportamiento al cual se le ha prestado poca atención en el desarrollo de nuevas técnicas analíticas.

SELECTIVIDAD

La selectividad (α) o volatilidad relativa, es función de las condiciones de presión y temperatura y se encuentra definida como:

$$\alpha_{ij} = K_i/K_j = (y_i/x_i) / (y_j/x_j) \quad (2)$$

donde K es la constante de reparto, y es la fracción molar en fase gaseosa y x la fracción molar en fase líquida para un sistema ternario donde existen los solutos i y j.

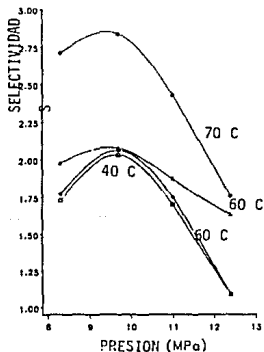


Fig.2.5 Variación de la selectividad como función de la presión y de la temperatura.

Al graficar los valores de α contra la presión a diferentes temperaturas se observa que para cada isoterma existe un máximo en

la solubilidad Fig.2.5 . Si se hace contra ρ a diferentes presiones⁴ Fig 2.6, se observa que la selectividad disminuye al incrementarse la densidad, y el máximo se localiza a bajas presiones.

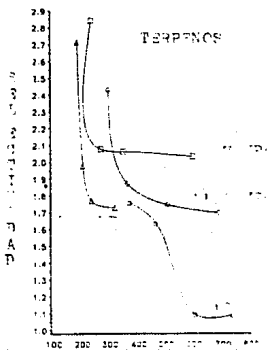


Fig. 2.6 Variación de la selectividad con la densidad.

DIFUSIBILIDAD

El coeficiente de difusión es la resistencia de una sustancia a difundirse en otra.

Para una mezcla binaria los coeficientes de difusión están definidos por:

$$J_A^m = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (3a)$$

$$J_B^m = -CD_{BA} \frac{dx_B}{dz} \quad (3b)$$

esto es considerando que no existe difusión en las direcciones X y Y.

En un recipiente donde se encuentran dos sustancias en realidad no existe un flujo neto de volúmenes por lo que:

$$J_A^m + J_B^m = 0 \quad (4)$$

pero como los gradientes de concentración son iguales y de signo contrario, se tiene que $(dx_A/dz) + (dx_B/dz) = 0$ por lo que la velocidad con la que se difunde A en B es exactamente la misma con la que B se difunde en A ($D_{AB} = D_{BA}$). De la definición de volumen molar parcial para un sistema binario isotérmico e isobárico se obtiene como:

$$J_A^v = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (5a)$$

$$J_B^v = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (5b)$$

La ecuación teórica para la difusión mutua entre dos gases a baja presión es:

$$D_{AB} = \frac{0.001858 T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (6)$$

donde D_{AB} es la difusibilidad de A en B T es la temperatura en $^{\circ}\text{K}$, M_A y M_B son los pesos moleculares de los componentes A y B respectivamente, P es la presión absoluta en atmosferas, Ω_D es el factor de colisión y es función de (KT/c_{AB}) , c_{AB} y σ_{AB} son las constantes de las fuerzas de Lennard-Jonnes para el sistema binario y K es la constante de Boltzmann.

Como puede apreciarse, en un sistema a presión constante el coeficiente de difusión se incrementa con la temperatura, por otro lado en un sistema isotérmico la difusibilidad decrece al incrementarse la presión.

Para gases en condiciones supercríticas de presión y temperatura el producto $D_{AB}P$ es casi constante. D_{AB} es proporcional a $P^{-1/2}$ en un intervalo de temperatura reducida entre 1.1 y 1.2, mientras que la presión reducida oscila entre 2.0 y 4.0. D_{AB} es del orden de $10^{-4}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, un valor mucho más pequeño que el de gases a bajas presiones pero de 5 a 20 veces mayor que el de los líquidos clásicos. Estos valores muestran que existe una gran dependencia respecto a la densidad, tamaño y peso molecular ya que al aumentar¹ estos, los coeficientes de difusión disminuyen.

Las variaciones de D_{AB} que se obtienen por el efecto de temperatura a ρ constante son tan pequeños que solo se incrementan en un 10% cuando la temperatura aumenta de 30 a 60 $^{\circ}\text{C}$ por lo que se obtiene una correlación lineal.

VISCOSIDAD

La viscosidad es otra propiedad de transporte que se define como la resistencia que ofrecen los fluidos al movimiento.

Para gases a bajas presiones donde $Tr \leq 1$ (temperatura reducida) las viscosidades son, esencialmente, proporcionales a la temperatura absoluta. Sin embargo, a altas presiones se tiene un intervalo donde la viscosidad decrece al incrementar la temperatura.

Para una temperatura constante el valor de la viscosidad disminuye al reducir la presión, este cambio en la viscosidad se hace muy pequeño a altas temperaturas donde el efecto de la presión es despreciable.

RECAPITULACION

Cuando la cantidad de componentes por recuperar es muy grande, la predicción de las condiciones óptimas de extracción es muy complicada. Además si se toma en cuenta las características físicas y químicas de la matriz y sus interacciones con los componentes extraíbles, se concluye que la única manera de determinar las condiciones óptimas de extracción es de manera empírica.

Existen dos modalidades para la extracción supercrítica: 1) La dinámica, donde existe un flujo continuo de fluido supercrítico en

la celda de extracción, durante esta, la presión se mantiene colocando un restrictor a la salida de la celda. La ventaja de este modo es la obtención de extracciones muy cuantitativas, pero debe considerarse que se requiere mayor cantidad de disolvente y en un sistema sin recirculación, de este, el costo de proceso aumenta. 2) La extracción estática consiste en mantener la celda de extracción presurizada durante el proceso, al terminar esta, se abre la válvula de la descarga para recolectar el extracto.

Los componentes pueden ser separados del fluido supercrítico mediante la reducción de la presión y/o el aumento de la temperatura.

Finalmente, las razones por las cuales el CO_2 ha sido utilizado en numerosos estudios de EFS es debido a que tiene: presión y temperatura críticas relativamente bajas, no es tóxico, y se encuentra disponible con alta pureza a un costo moderado. Sin embargo, su principal desventaja es que su fuerza solvatante es insuficiente para extraer compuestos polares y de alto peso molecular, pero esta dificultad puede superarse al añadir disolventes que modifiquen la "polaridad" del fluido.

TEORIA DE CROMATOGRAFIA DE GASES CAPILAR

Desde que Golay¹⁰ presentó su trabajo teórico-práctico sobre la cromatografía de gases capilar, se han tenido progresos significativos tales como: la creación de nuevas fases diseño de

nuevos sistemas de inyección, creación de sistemas multidimensionales (sistemas con dos o más columnas de diferentes fases para el análisis de una muestra), sistemas acoplados y otros más.

El objetivo principal en el desarrollo de una técnica cromatográfica es obtener una buena separación (resolución) en un tiempo de análisis pequeño. La resolución es función de la forma en que son retenidos los solutos en la fase estacionaria así como de los fenómenos de transporte.

La separación y el tiempo de análisis dependen de numerosos factores, tanto los operacionales como los inherentes a la columna. Entre los más importantes se tiene:

Resolución.- Es el grado de separación que existe entre dos solutos que eluyen consecutivamente de la columna.

$$R_s = \frac{2(T_{r_2} - T_{r_1})}{W_{b_1} + W_{b_2}} \quad (7)$$

Selectividad.- Se refiere a las interacciones fisicoquímicas entre los solutos y la fase estacionaria, comunmente se expresa en terminos de retención relativa entre dos componentes.

$$\alpha = \frac{T_{r_2}'}{T_{r_1}'} \quad (8)$$

Factor de capacidad (k') .-Definido como la relación de distribución de masa de un componente entre las fases esta relacionado con la constante de reparto (K_D) de la siguiente manera:

$$K_D = k' \beta = k' \frac{V_m}{V_e} \quad (9)$$

donde β es la relación de fases.

Para columnas capilares (tubos abiertos) la relación de fases es una función inversa del espesor de película (d_f)

$$\beta = r/2d_f \quad (10)$$

Eficiencia.- Es la medida del número de etapas de separación o platos teóricos que tiene una columna.

$$N = 16 (Tr / W_b)^{1/2} \quad (11)$$

esta se puede expresar mediante la altura equivalente de plato teórico (h),

$$h = L/N \quad (12)$$

la cual depende de los fenómenos de transferencia de masa, así como de la velocidad promedio del gas acarreador y de las características de la columna. Dicha dependencia es descrita mediante la ecuación de Van Deemter:

$$h = A + B/\bar{u} + C\bar{u} \quad (13)$$

Para columnas capilares recubiertas el término A no existe, ya que este término está relacionado con el empaque de las columnas, por lo que la ecuación anterior se reduce a:

$$h = B/\bar{u} + C\bar{u} \quad (14)$$

El primer término del lado derecho corresponde a la difusión longitudinal y el coeficiente B es igual a $2D_m$, donde D_m es el coeficiente de difusión del soluto en la fase móvil.

El segundo término se refiere a la transferencia de masa en las fases, es función de la razón de partición, por lo que puede describirse en términos de sus contribuyentes:

$$C\bar{u} = C_g \bar{u} + C_l \bar{u} \quad (15)$$

El coeficiente de la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa está dada por:

$$C_g = \frac{r^2}{D_m} \left[\frac{1 + 6k' + 11k'^2}{24(1+k')^2} \right] \quad (16)$$

y el de la transferencia en la fase líquida se determina como:

$$C_L = \frac{d_r^2}{D_s} \left[\frac{2k'^2}{3(1+k')^2} \right] \quad (17)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión en la fase estacionaria.

Las contribuciones individuales y el efecto global se muestran gráficamente en la Fig.2.7 . Se observa que existe un valor mínimo para h , que corresponde a la máxima eficiencia, para una velocidad determinada conocida con velocidad óptima (u_{opt}).

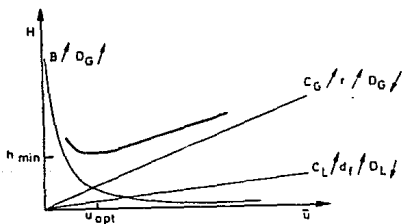


Fig.2.7 Contribuciones a la eficiencia.

En la zona donde se encuentra el valor h_{min} la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es la que controla el

valor de h cuando el valor de d_f es pequeño entonces, tanto el radio de la columna como el espesor de película deben ser considerados.

Tiempo de retención,-Es el tiempo que un componente tarda en eluir de la columna, a partir del momento de introducción hasta el máximo del pico registrado en el cromatograma.

El tiempo muerto,-Es el tiempo que tarda en eluir un componente no retenible en la fase estacionaria, esta relacionado con la longitud de la columna (L) y la velocidad promedio del gas acarreador (\bar{u}) de la siguiente manera:

$$t_m = L/\bar{u} \quad (18)$$

De esta ecuación se observa que al aumentar la longitud de la columna el tiempo muerto aumenta al igual que el tiempo de análisis. El aumento en el diámetro interno de la columna también provoca un incremento en el valor del tiempo muerto.

En la actualidad el tiempo de análisis se ha podido reducir al utilizar columnas cortas de diámetros estrechos (menores a las 100 μm). Aún cuando la tendencia es hacia este tipo de columnas en CGC, su utilización no es común, ya que no existe instrumentación adecuada para esta técnica¹¹. Debido a que se trata de una técnica de alta velocidad hace falta el desarrollo de inyectoros capaces de hacer la introducción de muestra en tiempos muy cortos, así como detectores con tiempos de respuesta menores a 1 ms.

COLUMNAS CAPILARES

Las columnas capilares son tubos muy delgados recubiertos por una capa protectora (generalmente de poli-imida) pero se han utilizado otros materiales. Este recubrimiento proporciona una gran flexibilidad y la protege de la humedad que ataca los enlaces silicio-oxígeno rompiendo la estructura cristalina en un intervalo de tiempo relativamente corto.

Muchos materiales han sido utilizados en la fabricación de estas columnas. El tubo de sílice fundida es el más popular ya que tiene un contenido de óxidos metálicos menor a 1 ppm y su reactividad residual se debe solamente a los grupos silanol que se encuentran en la superficie interna. Estos pueden disminuirse o cubrirse mediante numerosas técnicas reportadas en la literatura.

Las columnas son fabricadas con tubos que van desde 0.05 mm hasta 0.530 mm de diámetro interno y son recubiertas con películas de fase estacionaria entre 0.1 y 8 μm . Las fases estacionarias son polímeros que van desde líquidos viscosos (OV-225) hasta las gomas (OV-1), incluso se llega a los sólidos como el Carbowax 20M. Estas fases son disueltas para después ser depositadas de manera uniforme en la superficie interna de la columna mediante alguna de las técnicas que existen.

Estas columnas se introdujeron al mercado en 1979, sin embargo, en ese año menos del 10% de los cromatógrafos de gases utilizaban columnas capilares. Para 1989 más del 60% de los equipos cromatográficos estaban equipados para esta operación,¹⁸ ya

que ésta técnica permite la separación tanto de componentes con altos puntos de ebullición como de solutos muy volátiles.

SISTEMAS DE INYECCION

No hay un sistema de introducción de muestra (inyección) universal, este depende de las características de la muestra, y al igual que los detectores y la columna contribuyen al ensanchamiento de los picos de la muestra en forma de la adición de las varianzas:

$$\sigma_m^2 = \sigma_c^2 + \sigma_i^2 + \sigma_o^2$$

σ_m^2 , σ_c^2 , σ_i^2 , σ_o^2 , son: ensanchamiento en la elución del componente, contribución de la columna, por el inyector y fuera de la columna respectivamente. σ_o^2 representa el ensanchamiento en el tiempo debido al tiempo de respuesta de los componentes electrónicos del equipo.

El ensanchamiento en la columna, para un componente no retenido la contribución de la columna σ_c^2 es mucho más pequeña que para un soluto que se retiene, las varianzas de estos compuestos son del orden de 1 a 5 ms² (milisegundos cuadrados),

Un componente que se retiene tiene una varianza mayor debido a las interacciones de éste con la fase estacionaria. La contribución al ensanchamiento de las bandas en la columna es directamente proporcional a la concentración, por lo tanto, la

solución para reducir este, es abatir la cantidad de muestra inyectada.

Ensanchamiento en el inyector.- Este frecuentemente es provocado por temperaturas del inyector inferiores a la de evaporación de la muestra. Otra causa de ensanchamiento en el inyector es la presión del gas acarreador cuando se utilizan columnas muy largas, debido a que modifican los patrones de flujo. Sin embargo, su contribución es despreciable y se pueden obtener varianzas menores a 0.5 ms^2 .¹¹

Para componentes no retenibles es necesario el desarrollo de inyectores cuya contribución a la varianza sea menor de 1 ms^2 .

Ensanchamiento en el detector.-Básicamente se debe al patrón de flujo que se tiene en la columna, este se abate cuando se reduce el volumen muerto en el detector, es decir, al encontrar la posición óptima entre la columna y el sistema sensor.

Inyección con división de flujo.- Esta fue la primera de las técnicas de inyección que se desarrollaron para la introducción de muestras a columnas capilares.

Este inyector esta basado en la división del flujo de la fase móvil que entra en la columna, como se muestra en la Fig.2.8.

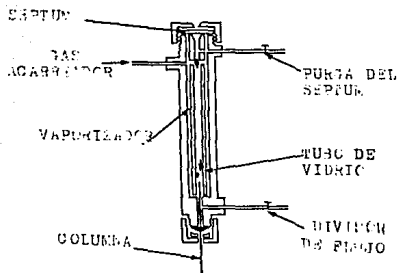


Fig.2.8 Esquema de un inyector con división de flujo.

El gas acarreador es dividido en dos corrientes: la primera es utilizada en la purga del septum, que se controla mediante una válvula de aguja. La segunda se dirige al vaporizador, donde la muestra se mezcla con el gas acarreador, pero sólo una parte de esta mezcla se introduce a la columna y el sobrante se tira mediante el divisor, que al igual que la purga se controla mediante una válvula de aguja.

Sin embargo, en este tipo de inyector es posible que la muestra no se introduzca cuantitativamente, lo que puede deberse a tres factores:

- Vaporización incompleta de la muestra.
- Variación en la relación del divisor.
- Diferente velocidad de difusión de los componentes de la muestra en la fase móvil.

Inyección sin división de flujo.- Se efectua en el inyector con división de flujo convencional, con la diferencia de que, antes de y durante la inyección la válvula del divisor se encuentra cerrada provocando que toda la muestra vaporizada entre a la columna como se observa en la Fig.2.9.

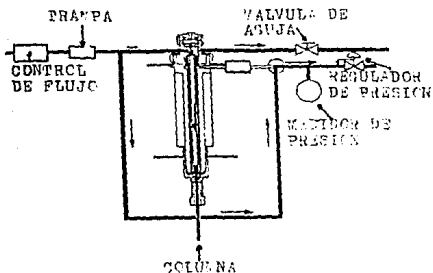


Fig.2.9 Diagrama de un inyector sin división

Debido a que toda la muestra entra a la columna ésta técnica se recomienda en cromatografía de gases capilar cuando los componentes se encuentran en pequeñas cantidades.

Una vez que la muestra ha sido introducida en la columna se activa la válvula del divisor para que los vapores de muestra remanentes sean venteados.

Inyección en la columna.-Esta técnica requiere de una exacta posición tanto de la columna como de la aguja, de igual manera es necesario que el diámetro interno de la columna así como el diámetro externo de la aguja estén perfectamente dimensionados. Para lograr una colocación perfecta, el inyector empleado cuenta con una entrada cónica la cual termina en un canal de capilar que dirige la aguja hasta el interior de la columna, ver Fig.2.10.

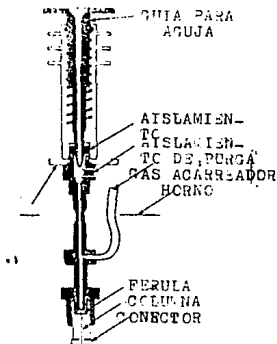


Fig.2.10 Dibujo esquemático de una inyector en la columna.

Hinshaw y Yang desarrollaron un sistema de inyección "on column" con programación de temperatura lineal que permite introducir muestras líquidas por debajo de la temperatura ambiente y calentar hasta 350 °C, y que es independiente del sistema de calentamiento del horno.⁸

Una ventaja de esta técnica de inyección es que permite la introducción total de muestra en la columna.

Vaporización de temperatura programada (PTV).- En este modelo de inyector es posible la evaporación del disolvente, el cual es venteadado a la atmósfera. Así se permite la introducción de grandes volúmenes de muestra, la que se concentra y mediante el calentamiento programado del inyector se introduce a la columna para su análisis, en esta etapa la línea de venteo se encuentra cerrada. El calentamiento del inyector es independiente del sistema de calentamiento del horno. El diagrama de este modelo de inyector se muestra en la Fig.2.11.

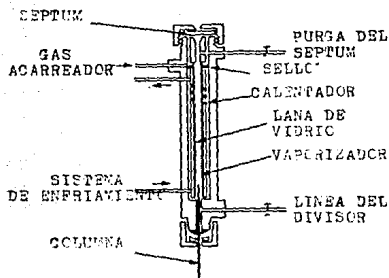


Fig.2.11 Diagrama esquemático del inyector PTV.

La ventaja desde el punto de vista analítico de este inyector es que permite el análisis de muestras muy diluidas, debido a que se pueden concentrar, sin perder analitos, antes de entrar a la columna.

SISTEMAS ACOPLADOS

Los sistemas acoplados¹⁵ son dos o más técnicas de análisis y/o recuperación conectadas en serie o paralelo mediante una interfase. Este tipo de sistemas ofrecen una gran especificidad que es utilizada para separación y caracterización de muestras complejas. Una muestra compleja es aquella que contiene un gran número de componentes con un amplio intervalo de:

-Concentración.

-Estabilidad térmica.

-Polaridad.

-Volatilidad.

En la actualidad existen varios de estos sistemas que han sido desarrollados para la resolución de problemas específicos, tal es el caso de: cromatografía multidimensional, CGC/EM, CGC/IR, EFS/CGC, este último es el caso que nos ocupa.

El futuro de este tipo de sistemas es prometedor ya que cuentan con un gran potencial en la solución de problemas en los análisis de muestras complejas. Además existe una reducción en el tiempo y costo de éstos. Sin embargo, la decisión de reemplazar las técnicas de extracción tradicionales mediante disolventes líquidos por la EFS depende de varias consideraciones prácticas, tales como: personal, equipo, costos, cuantitatividad, cantidad de muestra etc.

Las ventajas que ofrece el sistema EFS/CGC son mayor selectividad y una excelente sensibilidad, debido a una transferencia cuantitativa del extracto al interior de la columna mediante una interfase, se eliminan los errores inherentes a la manipulación de la muestra, aún de matrices tan complejas como los fluidos biológicos y los alimentos. Además de que se realizan de manera económica y rápida. Sin embargo, ofrece desventajas tales como: el costo de la instrumentación y equipo resistente a las presiones elevadas utilizadas en la extracción supercrítica; el bajo poder solvatante del CO_2 , que es el disolvente más utilizado, para solutos muy polares o de alto peso molecular, que no permite una extracción selectiva, la degradación que produce a la columna el fluido supercrítico que fluye de la celda de extracción. Además

de que las especies que no eluyen se adhieren a la superficie interna lo que provoca un abatimiento en la eficiencia.

III.-PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS.

Bomba para líquidos Varian mod. 8500.

Cromatógrafo de Gases Hewlett Packard mod. 5890.

Integrador Hewlett Packard mod. 3396-A.

Integrador Hewlett Packard mod. 3390-A.

Baño de temperatura Colora NB-34735

Reostato Equipar 2PF 1010

Válvula de aguja SSI 02-0125.

Válvula de aguja SSI 02-120.

Calda de extracción de acero inoxidable; 0.6 cm DI y 4 cm L.

Calentador de cerámica.

Sensor de temperatura (termopar).

Columna capilar; 0.25 mm DI, 25 m L., 0.2 μ m de recubrimiento de Metil Silicon (OV-101) como fase.

Columna capilar; 0,25 mm DI, 11 m L., 0.2 μ m de recubrimiento de Metil Silicon (OV-101) como fase.

Columna capilar; 0.25 mm DI, 25 m L., 0.25 μ m de recubrimiento Carbowax 20M como fase.

Tubo de sílice fundida de 0.52 mm DI. (interfase)

Tubo de sílice fundida de 0.05 mm DI. (restricor)

Tubo de sílice fundida de 0.25 mm DI. (precolumna)

Frascos viales.

Dióxido de carbono de alta pureza.

Cloruro de metileno.

MONTAJE EXPERIMENTAL.

Se armó un sistema de extracción supercrítica acoplado en línea a la cromatografía de gases capilar, cuyo montaje se muestra en la Fig.3.1 .

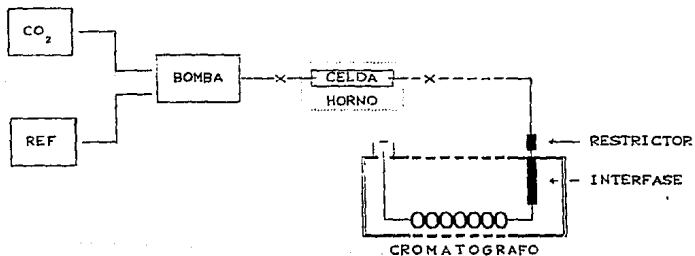


Fig.3.1 Diagrama de bloques del sistema EFS/CGC.

El CO_2 es alimentado desde un cilindro a la bomba donde se comprime por arriba de su presión crítica. Posteriormente se introduce a la celda de extracción mediante una válvula de aguja.

El calor que se produce en la compresión es retirado con ayuda de un serpentín al cual se le hace circular agua fría del

baño de temperatura.

La celda dentro del horno se calienta para que el CO_2 llegue a temperaturas superiores a la crítica y en esas condiciones realizar la extracción. Finalmente el material extraído junto con el fluido supercrítico son depositados en sistema cromatográfico através de la interfase para su análisis.

Las variables de proceso que se estudiaron son:

-Tiempo de extracción (tiempo de residencia).

-Interfase a) volumen muerto

b) temperatura de captura

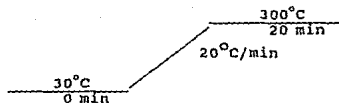
c) precolumna

-Selectividad.

EXPERIMENTOS REALIZADOS.

Para el estudio de la eficiencia de extracción y del tiempo de residencia se utilizaron tres muestras. La primera fue un crudo soportado en Cromosorb G, la segunda una muestra de suelo y por último un núcleo de un pozo de petróleo. En todos los casos fueron sometidos a extracciones sucesivas.

Para el estudio de la selectividad cuatro muestras independientes de suelo se sometieron a extracción en la cual se modificaron las condiciones de presión y temperatura. Las condiciones del análisis cromatográfico para los cuatro casos fueron idénticas, se utilizó la columna OV-101 de 25 m. de longitud y el programa de temperatura fue el siguiente.



Para determinar que el efecto de la interfase que sólo afecta el análisis cromatográfico, se idearon los siguientes experimentos:

a) Para el volumen muerto, el restrictor y la columna se colocaron en el interior de la columna "megabore" en tres diferentes posiciones relativas entre si como se muestra en la Fig.3.2 , al mismo tiempo que era aislada con una camisa de vidrio.

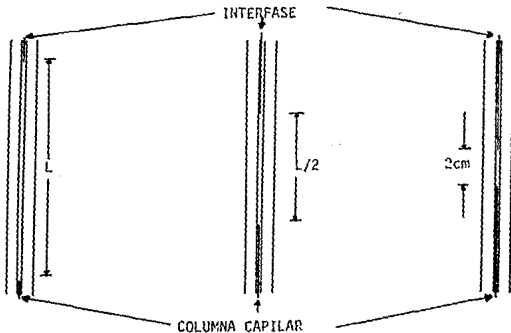


Fig 3.2 Posiciones relativas entre la interfase y la columna

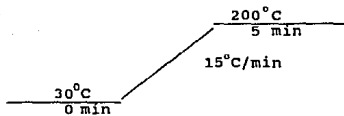
b) La temperatura de captura fue estudiada con la misma interfase que en el experimento anterior, con la diferencia de que en este caso no fue colocada la camisa de vidrio. Se fijaron dos temperaturas de prueba: equilibrio acetona-CO₂ (temperatura de -87 °C), simple expansión adiabática con temperatura exterior de 60 °C (temperatura de -11 °C).

En todos los experimentos anteriores se utilizó la inyección en columna para la introducción de muestra.

Para estudiar el efecto del sistema de introducción de muestra se reemplazó la inyección en la columna por un sistema de inyección con división de flujo.

Se utilizó una muestra de cáscara de mandarina para someterla a una serie de extracciones sucesivas de 10 minutos cada una (extracción estática), estas se recolectaron en un recipiente con cloruro de metileno, la solución resultante se inyectó manualmente en la columna.

Otra muestra de cáscara de mandarina se sometió a una extracción dinámica por espacio de 60 minutos, al igual que la muestra anterior se recolectó en un recipiente con cloruro de metileno y se inyectó en forma manual en un sistema con división de flujo para su análisis. Finalmente se unieron los sistemas para realizar una extracción en línea con el análisis cromatográfico y determinar la influencia del tiempo de introducción de la muestra a la columna cromatográfica. En estos experimentos las condiciones del análisis fueron:



El análisis cromatográfico en todos los casos se realizo en una columna de Polietilenglicol con espesor de película $d_f=0.25$ μm , longitud de 25 m y 0.25 mm de diámetro interno.

IV.-DISCUSION Y RESULTADOS

Eficiencia de extracción y tiempo de residencia.

Los resultados obtenidos en el estudio de la eficiencia de extracción y la influencia que tiene el tiempo de residencia se presentan en la Tabla 4.1 .

TABLA 4.1

MATRIZ	EXTRACCION (UNIDADES DE AREA)		
	1	2	3
CRUDO EN CHROMOSORB	5,923,198	7,209,690	286,807
SUELO	3,771,952	1,363,723	-----
NUCLEO DE UN POZO	13,995,000	2,785,014	-----

Las eficiencias relativas para la muestra de crudo soportado en el Chromosorb G fueron de 43.15, 54.76, y 2.09 % para la primera, segunda y tercera extracción respectivamente. El hecho de que se haya tenido una mayor eficiencia en la segunda extracción, se puede explicar si se toma en cuenta que a mayor tiempo de residencia en la celda de extracción, existe una mayor penetración por parte del fluido supercrítico en la matriz, lográndose una mayor difusión de los analitos en éste, que aumenta la cantidad de material extraído.

Para la muestra de suelo las eficiencias relativas entre la

primera y segunda extracción fueron de 73.45 y 26.55 % . Es claro que la tierra y el Chromosorb no tienen la misma estructura , por lo tanto, no podemos esperar que se comporten de manera similar.

Numerosos factores son los que intervienen en el fenómeno de la adsorción, entre los que se pueden mencionar algunos como: calor de adsorción, tortuosidad, polaridad, etc. Estos están dados por las propiedades físicas y químicas del material donde se encuentran adsorbidos los analitos y de sus interacciones (efecto de matriz).

Al mismo tiempo esto determina la velocidad de adsorción y desorción, comportamiento que se ilustra en las experiencias anteriores.

El comportamiento de la muestra del núcleo concuerda con lo que esperábamos, ya que la estructura de éste es básicamente la misma que la estructura de la muestra de suelo y los datos experimentales así lo demuestran.

Selectividad.

La Fig.4.1 muestra el comportamiento de de la selectividad al modificar los parámetros de presión y temperatura.

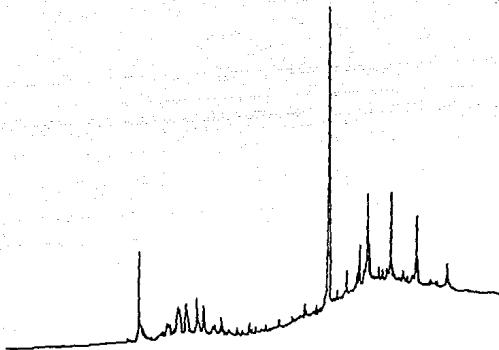


Fig.4.1 a) Muestra de tierra a 100 ATM 60°C

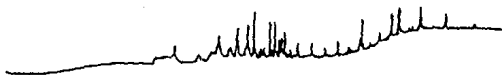


Fig.4.1 b) Muestra de tierra 100 ATM y 150°C

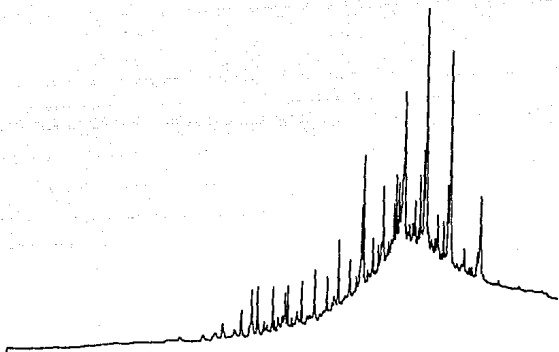


Fig.4.1 c) Muestra de tierra a 200 ATM y 150°C

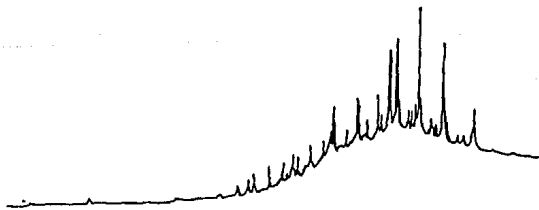


Fig.4.1 d) Muestra de tierra a 200 ATM y 60°C

Los resultados obtenidos de los experimentos anteriores se presentan resumidos en la Tabla 4.2.

TABLA 4.2

EXP.	P ATM	T °C	FRACCION (%)	
			LIGEROS	PESADOS
a	100	60	26.58	73.42
b	100	150	76.29	22.71
c	200	150	10.79	89.21
d	200	60	23.62	76.38

Si se toma como referencia la muestra "a" se observa que en "b" existe un aumento en la fracción de los ligeros, esto demuestra que efectivamente a presiones bajas y temperaturas altas la solubilidad es menos importante que el efecto de la presión de vapor. En "c" la fracción de pesados es mucho mayor que de ligeros, seguramente se debe a que a presiones y temperaturas altas generalmente el efecto dominante es el de la extracción por solubilidad lo que favorece la de los componentes pesados o más polares. Para la muestra "d" se esperaría que la porción de pesados fuera mayor ya que a presiones altas es favorecida la extracción de estos, sin embargo, los resultados muestran la misma distribución de las fracciones que en la muestra de referencia, donde el efecto por solubilidad no es muy importante. La explicación a esto se encuentra en la presión de miscibilidad, que es el valor de presión a la cual el soluto comienza a disolverse en la fase supercrítica. Este valor de presión es función de la

temperatura, por lo que para este caso es posible que la temperatura no haya sido suficiente, dicho de otra manera, para tener el efecto de extracción por solubilidad a esta temperatura se requiere una presión más alta.

Este es el estudio del comportamiento para solutos similares donde la única variable es básicamente el peso molecular. Al estudiar compuestos con pesos moleculares similares donde la variable es el la polaridad, se obtubieron los resultados que se presentan en la Fig.4.2.

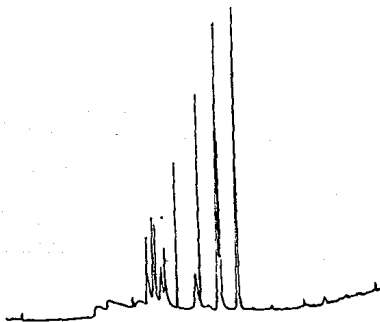


Fig.4.2 a) Mezcla de Grob a 100 ATM y 60°C

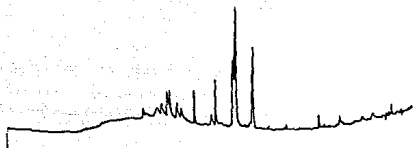


Fig.4.2 b) Mezcla de Grob a 100 ATM y 150°C

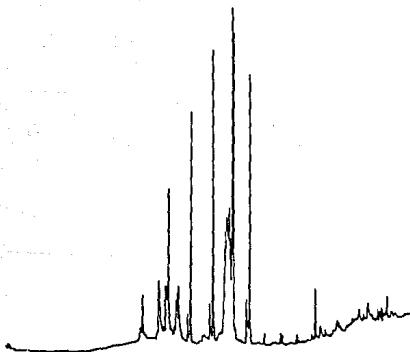


Fig.4.2 c) Mezcla de Grob a 200 ATM y 150°C

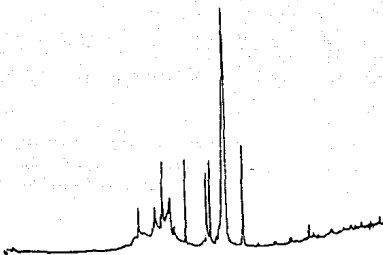


Fig.4.2 d) Mezcla de Grob a 200 ATM y 60°C

En una fase polar como lo es el Carbowax los componentes que más tardan en eluir (si tienen aproximadamente el mismo peso molecular) son los más polares.

En condiciones elevadas de presión y temperatura (Fig 4.2c 200 ATM y 150 °C) la proporción de componentes polares extraídos es mayor que en los otros experimentos, esto asemeja al comportamiento de los componentes más pesados en una serie homóloga.

En general estos resultados tienen gran similitud con los obtenidos con componentes de polaridad parecida y diferencias en el peso molecular.

Volumen muerto

El volumen muerto en la interfase es un factor de gran influencia en la eficiencia del análisis cromatográfico. Los resultados de los experimentos realizados para este fin se muestran en las Fig. 4.3 y 4.4 . Es claro el abatimiento de la eficiencia de la separación. La dependencia del ancho de los picos con la concentración no es linealmente proporcional. De hecho el modelo simplificado menciona que el ancho de los picos es independiente de la concentración, el ensanchamiento de estos se debe principalmente a que la isoterma de adsorción deja de ser lineal al aumentar la concentración. Si bien es cierto que la introducción de muestra es mayor cuando restrictor y columna se encuentran a 10 cm. de distancia aproximadamente, el ancho de los picos es superior al esperado por el sólo incremento de la concentración, lo que indica que la dispersión en el ancho de los se debe a la difusión que se tiene en la interfase.

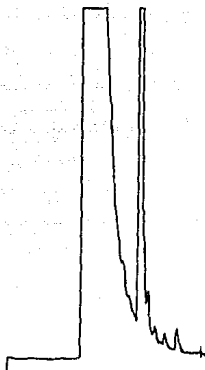


Fig.4.2 Inyección en interfase con 1/2 longitud vacía entre el restrictor y la columna.
 $W=0.052$ s.

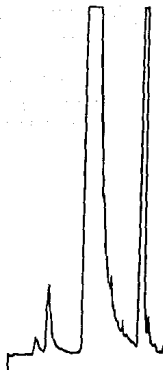


Fig.4.3 Inyección en interfase sin vacío entre el restrictor y la columna.
 $W=0.033$ s.

La banda corresponde al hexadecano ($t_r = 2.695$) en la Fig. 4.3 no se presentan deformaciones apreciables, por lo tanto, el ensanchamiento es provocado principalmente por el volumen muerto, que ocasiona fenómenos de difusión antes de entrar a la columna, lo que aumenta el tiempo en que la muestra es introducida en la columna, y se obtiene como resultado un ensanchamiento en el tiempo.

Cuando el restrictor y la columna se encuentran próximos la introducción de los componentes a la columna es más rápida por lo que el ensanchamiento se minimiza y la eficiencia se incrementa Fig 4.4 .

Temperatura de captura e interfases.

Las Fig.4.5 y 4.6 muestran las temperaturas alcanzadas por la expansión adiabática del CO_2 supercrítico en la interfase enchaquetada y sin enchaquetar respectivamente.

La camisa de vidrio aísla la interfase del medio observándose que para una misma temperatura en los alrededores (horno a 60°C) se logran temperaturas más bajas en la interfase enchaquetada, sin embargo, en algunos experimentos la interfase sin enchaquetar reporto temperaturas por abajo de los -11°C , lo que indica que la humedad juega un papel muy importante en la temperatura de captura de la interfase

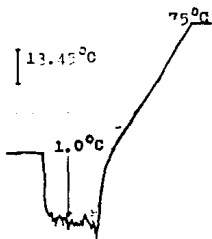


Fig.4.5 Comportamiento de la temperatura de la interfase enchaquetada.

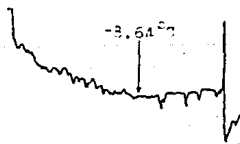


Fig.4.6 Comportamiento de la temperatura de la interfase sin chaqueta.

A temperaturas de captura más bajas los componentes disueltos

en el CO_2 supercrítico son depositados en las paredes de la interfase, se inicia su evaporación al arrancar el programa de temperatura del horno para su análisis (enfoque térmico). Aquí los componentes evaporados tienen la misma velocidad que la fase móvil ($k'=0$) pero al llegar a la columna donde se encuentra la fase estacionaria son retenidos gradualmente formando un frente, esto mejora la eficiencia Fig.4.7 .

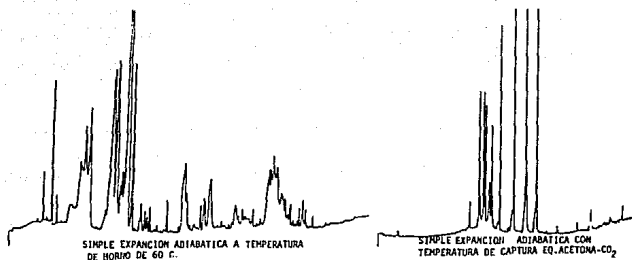


Fig. 4.7 Mejoramiento de la eficiencia por enfoque termico.

Por otro lado, cuando la temperatura de captura esta por arriba del punto de ebullición de los solutos más volatiles, éstos comienzan a migrar hacia la columna tan pronto como son depositados en la interfase, entre tanto más muestra es alimentada en la interfase provocando un efecto de inyección multiple Fig.4.8.

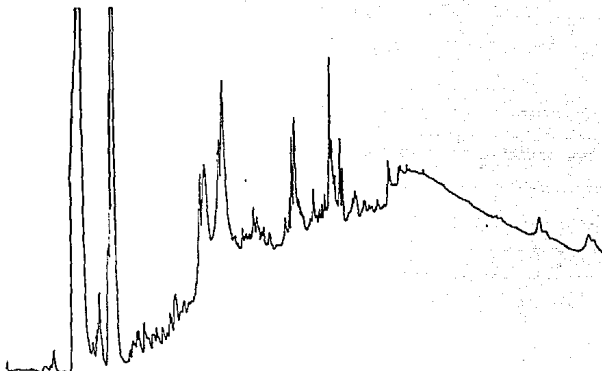


Fig.4.8 Aspecto de una inyección múltiple.

Uno de los problemas de mayor importancia que se pueden contemplar en el proceso de EFS es mantener las condiciones de presión y temperatura lo más estable posible. En cuanto a la presión se refiere no existe problema alguno pues la bomba para líquidos es capaz de mantener esta en niveles aceptables durante el proceso. Por otro lado la temperatura de la celda que es la más sensible a los cambios externos presenta una buena estabilidad durante la EFS y la transferencia del extracto Fig 4.9.

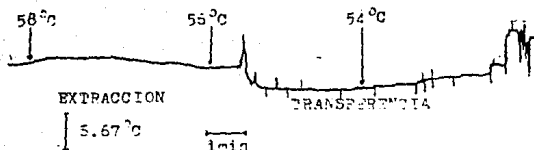


Fig.4.9 Comportamiento de la temperatura durante la extracción y transferencia de los componentes.

Para dos experimentos tomados al azar se obtuvo, para una temperatura de extracción fijada en 60°C , una temperatura en la superficie de la resistencia de $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y en el momento de la transferencia esta sólo disminuyó 2°C , debido a la expansión adiabática del fluido supercrítico. Este comportamiento tiene buena reproducibilidad, por lo que las condiciones iniciales pueden ser controladas con un mínimo de variabilidad.

INYECCION CON DIVISION DE FLUJO

Las Fig.4.10 y 4.11 son los cromatogramas obtenidos mediante la introducción de muestra en un inyector con división de flujo.

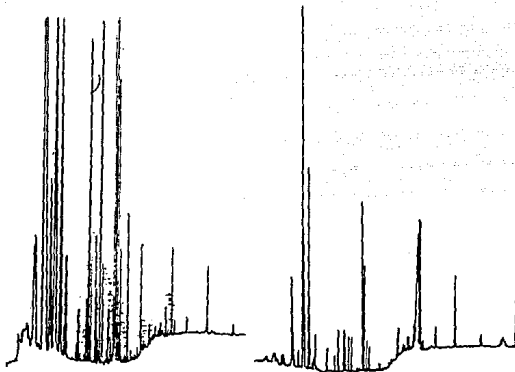


Fig.4.10 Inyección "split" con 15 segundo. de introducción de muestra.

Fig.4.11 Inyección "split" con 5 segundos de introducción de muestra.

En ambos casos la cantidad de muestra que se utilizó fue de 0.1 g de cáscara de mandarina. Se observa una mayor definición de los picos en el cromatograma de la Fig.4.11 provocada por la reducción en la transferencia de muestra hacia la columna mediante un intervalo más corto de inyección, los resultados obtenidos están de acuerdo con lo que predice la teoría de la cromatografía de gases en lo que se refiere al ensanchamiento de las bandas.

La desventaja que presenta este tipo de introducción de muestras es la gran pérdida de información de los componentes que se encuentran en pequeñas cantidades, lo que se observa en las figuras anteriores.

La comparación del análisis en línea se puede hacer con la inyección manual de la extracción dinámica Fig.4.12.

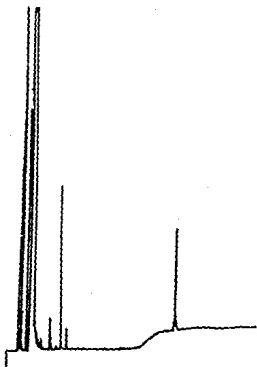


Fig. 4.12 Extracción dinámica durante 60 min. de cáscara de mandarina.

También se puede comparar con las extracciones estáticas sucesivas de la misma cáscara de mandarina Fig.4.13 a 4.15. En ambos casos se puede apreciar que el extracto que se obtiene al recibirlo en un recipiente con solvente resulta muy diluído

semejante al que se obtiene mediante técnicas tradicionales de extracción con solventes líquidos.

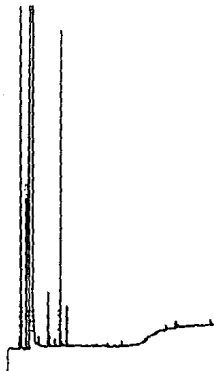


Fig.4.13 Primera extracción sobre la muestra de cascara de mandarina.

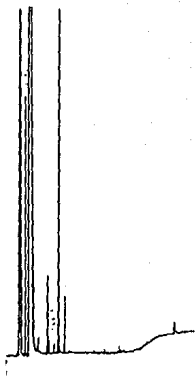


Fig.4.14 Segunda extracción de la muestra de mandarina

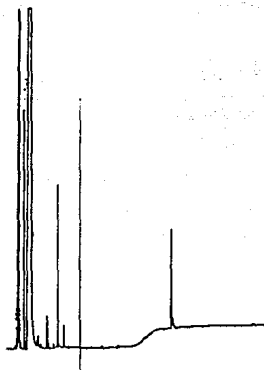


Fig 4.15 Tercera extracción de la cascara de mandarina.

Finalmente la Fig.4.16 muestra el estado final al que se llega por medio de las extracciones sucesivas.

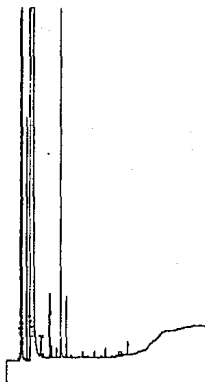


Fig.4.16 N-silmaextracción estática sucesiva de cascara de mandarina.

Las figuras que a continuación se presentan son ejemplos de las áreas de interés donde este sistema acoplado puede ser utilizado. Tales como:

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Análisis ambiental

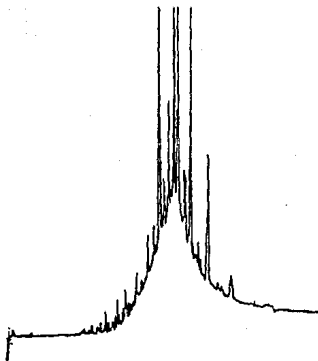


Fig.4.17 Extracción de contaminantes
en tierra (ANÁLISIS AMBIENTAL).

Polímeros

En esta área la EFS puede ser utilizada para la extracción y cuantificación de aditivos, monómero residual, oligómeros, etc.

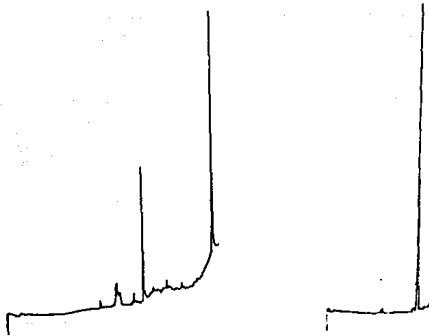


Fig. 4.18 a) Extracción de BIT a 60°C y 100 ATM.
b) Extracción de IRGANOX 1055, mismas condiciones.

Petroquímica

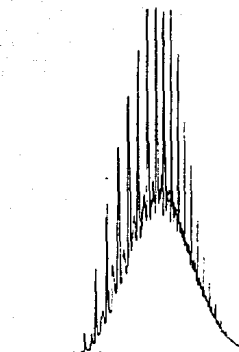


Fig.4.19 Extracción de un núcleo de pozo a 60°C y 100 ATM.

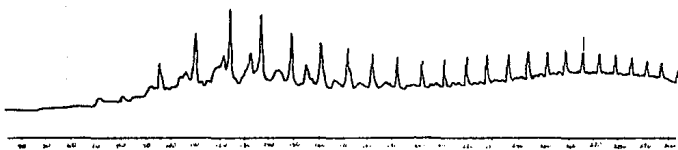


Fig.4.20 Destilación simulada de un crudo.

CONCLUSIONES

Se comprobó que el sistema de Extracción con Fluidos Supercríticos acoplado en línea a la Cromatografía de Gases Capilar tiene gran potencial a nivel analítico.

Se deben realizar estudios más profundos que expliquen ampliamente los fenómenos involucrados:

Se sabe que el proceso de extracción con fluidos supercríticos depende de las condiciones de presión y temperatura de trabajo, de las propiedades físicas y químicas de la matriz y los analitos. Sin embargo, aún no es posible predecir el comportamiento de la extracción de una muestra determinada.

En el acople con un sistema cromatográfico se incrementa el número de variables a controlar (temperaturas de captura, tiempos de inyección, etc.) esto hace más complicado aún el poder reducir las condiciones óptimas del análisis.

Cuando los componentes son extraídos en cantidades relativamente grandes es recomendable la inyección con división de flujo. Con esto se obtiene una mayor eficiencia en análisis cromatográfico, además, si el tiempo de introducción de muestra es corto (del orden de cinco segundos) no es necesario modificar la temperatura de captura.

Por el contrario cuando los componentes en una muestra son extraídos en concentraciones bajas es necesario que los tiempos de inyección sean más largos, al mismo tiempo se requiere que se

abata la temperatura de captura para poder atrapar y concentrar dichos componentes. Se hace indispensable el uso de grandes trozos de columna sin recubrir (precolumna) para obtener buenos resultados.

Extracciones de muestras con alto contenido de agua se dificultan debido a que ésta satura al CO_2 supercrítico.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-A.W. Francis, *J. Phys. Chem.*, 58, 1099 (1954)
- 2.-M.L. Paulitis, *J. Chem. Eng. Data*, 25, 257 (1980)
- 3.-S.B. Hawthorne, *Anal. Chem.*, 62, 633A (1990)
- 4.-R.J. Bradook, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 618 (1990)
- 5.-S.B. Hawthorne, *Anal. Chem.*, 59, 1705 (1987)
- 6.-M.L. Lee, *J. Chrom. Sci.*, 26, 280 (1988)
- 7.-R.H. Rosset, *Anal. Chem.*, 59, 1164 (1987)
- 8.-R. Eggers, "Extraction with supercritical large-scale in industrial plant for extraction.", *Symposium ou cal gases*, Jun. 1978
- 9.-B.W. Wright, *Anal. Chem.*, 59, 38 (1987)
- 10.-P. Sandra, "From widebore via narrowbore and ultranarrowbore to widebore columns in capillary gas chromatography. A potpurri.", *A. J. P. Martin honorary symposium*, Urbino, May 27-31 (1985)
- 11.-R. Tijssen, *Anal. Chem.*, 59, 1007 (1987)
- 12.-S.B. Hanthorne, *Anal. Chem.*, 60, 472 (1980)
- 13.-B.W. Wright, *J. Chrom. Sci.*, 21, 228 (1988)
- 14.-B.W. Wright, *Anal. Chem.*, 59, 640 (1987)
- 15.-P.T. Williams et. al., *Anal. Chem.*, 60, 683A (1990)
- 16.-R.C. Reid, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 4a.ed. USA, 1987
- 17.-T.K. Sherwood, *Mass transfer*, McGraw-Hill Kogakusha LTD, 1a.ed. Tokio, 1975

18.-P. Sandra, High resolution gas chromatography, K.J. Hyver,
3a.ed. USA, 1989

19.-L.Ponce, C. Izcapa, Avances y perspectivas de los procesos de
extracción supercrítica, Programa Universitario de Energía, 1a.ed.
México, 1986.