

44
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MICROEXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO PARA LA
CUANTIFICACION DE COMPUUESTOS FENOLICOS
EN AGUA POR CROMATOGRAFIA DE GASES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :

IRMA ALICIA ROJAS SOSA



MEXICO, D. F.

1992

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.

INDICE

INTRODUCCION	pág. 7
OBJETIVOS	9
CAPITULO I CARACTERISTICAS DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS	10
I.1 Propiedades físicas	10
I.2 Propiedades químicas.....	11
I.3 Toxicidad.....	11
CAPITULO II METODOLOGIAS PARA LA IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS..	13
II.1 Métodos espectrofotométricos.....	13
II.2 Métodos cromatográficos.....	14
II.3 Ventajas y desventajas de los métodos espectrofotométricos y cromatográficos.....	18
CAPITULO III EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO.....	21
III.1 La extracción líquido-líquido como técnica de separación.....	21
III.2 Aspectos generales de la extracción líquido-líquido.....	21
CAPITULO IV MICROEXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO.....	28
CAPITULO V PARTE EXPERIMENTAL	35
V.1 Descripción del material y equipo utilizado	35
V.2 Descripción de los reactivos y de las disoluciones.....	36
V.3 Disoluciones de referencia.....	36
V.4 Preparación de las disoluciones.....	37
V.5 Tratamiento de muestras.....	39
V.6 Análisis cromatográfico.....	42
V.7 Análisis cualitativo.....	44
V.8 Análisis cuantitativo.....	44
v.9 Evaluación del porcentaje de recobro.....	45
RESULTADOS Y DISCUSION.....	46
CONCLUSIONES.....	74
BIBLIOGRAFIA.....	76

INTRODUCCION

Los compuestos fenólicos se encuentran en la naturaleza en pequeñas concentraciones como componentes de las plantas o son formados durante la humidificación del suelo. Sin embargo, existen diversas industrias como la petroquímica, la textil, la de papel y celulosa, por citar algunas, que existen en sus aguas residuales a estos compuestos en concentraciones altas, generando así la contaminación de los cuerpos receptores y un desequilibrio ecológico que afecta la calidad de vida de la población.

Cuando estos compuestos se encuentran en el agua que llega a las plantas potabilizadoras también pueden causar riesgos a la salud ya que por medio de la acción del cloro que es agregado al agua se promueve la formación de clorofenoles, compuestos altamente tóxicos que causan olores desagradables a ésta.

Diversos organismos con reconocimiento internacional como la U. S. Environmental Protection Agency (U.S.E.P.A.), la Secretaría de Desarrollo Social en México (SEDEBOL), el Laboratorio de Análisis de Calidad del Agua de Canadá, además de la Comunidad Económica Europea, preocupados por la degradación del medio ambiente, han establecido un conjunto de reglamentos con la finalidad de tomar medidas de conservación del agua y para homogeneizar criterios para el control de calidad de la misma.

Para determinar la presencia y la concentración de los compuestos fenólicos en agua potable y residual se han establecido diversas metodologías que involucran técnicas como

la espectrofotométrica, la cromatografía de gases, la cromatografía de líquidos y más recientemente el sistema acoplado cromatografía de gases-espectrometría de masas.

La diferencia de estas técnicas radica en la rapidez, sensibilidad, resolución, reproducibilidad y costo del análisis.

Las técnicas cromatográficas ofrecen la ventaja de realizar la cuantificación individual de diferentes compuestos fenólicos y asimismo permiten menores límites de detección que otras técnicas analíticas.

Sin embargo, en el caso del método 604 propuesto por la U.S.E.P.A. para el análisis de compuestos fenólicos, el costo del análisis es incrementado por la gran cantidad de disolventes de alta pureza que se requieren.

Esta tesis forma parte de un proyecto para desarrollar un método alternativo para la identificación y cuantificación de los compuestos fenólicos en muestras acuosas utilizando la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

En esta tesis se propone un método de microextracción líquido-líquido, con la finalidad de obtener un ahorro de tiempo y de costos por cada muestra analizada y en donde se obtenga un alto porcentaje en el recobro de los compuestos fenólicos.

OBJETIVOS

- 1) Desarrollar un método de microextracción líquido-líquido para la identificación y cuantificación de los compuestos fenólicos, que proporcione un ahorro de tiempo en el tratamiento de la muestra y una disminución en los costos del análisis en comparación con el método 604 de la U.S.E.P.A.

- 2) Evaluar la influencia en la eficiencia de extracción de los compuestos fenólicos de factores tales como:
 - El tiempo de agitación.
 - La fuerza iónica.
 - La extracción simple y las extracciones sucesivas.
 - El disolvente orgánico.

CAPITULO I. CARACTERISTICAS DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS

Los fenoles son aquellos compuestos que están constituidos por un anillo aromático y por uno o más grupos hidroxilo substituidos en el anillo, además pueden encontrarse otros grupos funcionales como NO_2 , CH_3 y los halógenos¹.

I.1 PROPIEDADES FISICAS

En la siguiente tabla se muestran algunas de las propiedades físicas más importantes de los compuestos fenólicos:

COMPUESTO	FORMULA	PM	DENSIDAD (g/ml)	P. eb. °C	SOLUBILIDAD g/100g H ₂ O	pKa 25°C
2-CLOROFENOL	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	126.56	1.263	174.5	2.8	8.48
4-CLORO-3-NETILFENOL	$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}$	142.45	*	225.0	*	*
2,4-DICLOROFENOL	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$	162.98	*	210.0	*	*
2,4-DINETILFENOL	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	112.0	1.027	211.5	*	*
2,4-DINITROFENOL	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5$	184.0	1.683	*	*	4.0
4,6-DINITRO-O-CRESOL	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_5$	194.0	*	*	*	*
FENOL	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94.14	1.071	182.0	9.3	10.0
2-NITROFENOL	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	139.11	1.495	216.0	0.2	7.21
4-NITROFENOL	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	139.11	1.270	279.0	1.7	7.16
PENTACLOROFENOL	$\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$	266.34	1.978	309.0	*	4.74
2,4,6-TRICLOROFENOL	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}$	197.45	1.490	246.0	1.4	7.59

* valores no localizados.

TABLA No.1
PROPIEDADES FISICAS DE LOS FENOLES

Con excepción de 2-clorofenol y de 2,4-dimetilfenol que son líquidos, los compuestos restantes son sólidos cristalinos a temperatura ambiente. Son en sí incoloros, salvo que presenten algún grupo capaz de isponerles coloración (p.ej. el grupo NO_2).

Tienen puntos de ebullición altos debido a que forman puentes de hidrógeno intermoleculares.

El fenol mismo, por la formación de puentes de hidrógeno con el agua, tiene una solubilidad apreciable en ella (9g. por 100g. de agua). También el 2-clorofenol, el 4-nitrofenol y el 2,4,6-triclorofenol son ligeramente solubles, los otros compuestos tienen solubilidad baja en agua, del orden de partes por millón ².

1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

Aunque su acidez es menor a la de los ácidos carboxílicos (pKa alrededor de 5), los fenoles son compuestos ácidos con pKa del orden de 7-8.

Los hidróxidos acuosos convierten a los fenoles en sus sales y los ácidos minerales acuosos los convierten nuevamente en fenoles libres ³.

1.3 TOXICIDAD ⁴

La U.S.E.P.A. considera a 120 compuestos como contaminantes prioritarios en agua. Los criterios tomados en cuenta para emitir esta lista fueron: el conocimiento de la presencia de estas sustancias en efluentes de fuentes puntuales, en el medio ambiente acuático, en aguas de abastecimiento y por medio de la evaluación de carcinogenicidad, mutagenicidad y teratogenicidad que producen algunos de estos compuestos a la salud.

Dentro de esta clasificación la U.S.E.P.A considera a 11 compuestos fenólicos como contaminantes prioritarios, la O.M.S. (Organización Mundial de la Salud) ha clasificado a 88 compuestos como contaminantes en donde únicamente 2 son fenoles.

Asimismo la C.I.P.R. (Comisión Internacional para la Protección del Río Rin) contempla una lista de 89 sustancias potencialmente tóxicas en las que incluye a 7 fenoles.

U.S.E.P.A.	O.M.S.	C.I.P.R.
2-clorofenolfenol 4-cloro-3-metilfenol 2,4-diclorofenol 2,4-dimetilfenol 2,4-dinitrofenol 4,6-dinitro-o-cresol fenol 2-nitrofenol 4-nitrofenol pentaclorofenol 2,4,6-triclorofenol	fenol pentaclorofenol	2,4,5-triclorofenol 2,4-diclorofenol o-clorofenol m-clorofenol p-clorofenol 4-cl-3-metilfenol pentaclorofenol

TABLA No.2

Listado de contaminantes tóxicos prioritarios enumerados por U.S.E.P.A., O.M.S., y la C.I.P.R.

En cuanto a la toxicidad de los compuestos fenólicos, éstos son absorbidos a través de la piel o inhalados provocando severos daños a la salud como irritación de los ojos, de la piel, del tracto respiratorio y de las membranas mucosas.

Pueden causar daños hepáticos, renales y daños al sistema nervioso central.

Los clorofenoles son los considerados más tóxicos ya que su toxicidad en animales depende del grado de cloración, de la posición de los átomos de cloro y de la pureza de la muestra².

CAPITULO II. METODOLOGIAS PARA LA IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS

Diversos organismos han propuesto metodologias para la identificación y cuantificación de los compuestos fenólicos en muestras acuosas^{3,6}.

Estos métodos podrian clasificarse como espectrofotométricos y cromatográficos.

II.1 METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

La A.S.T.M.⁵, American Society for Testing and Materials ha propuesto dos métodos espectrofotométricos. El primero de ellos es un método directo que se basa en la reacción de los compuestos fenólicos con la 4-aminoantipirina, en condiciones alcalinas y en presencia de ferricianuro de potasio. Esta reacción produce un compuesto colorido cuya absorbancia se mide a 510 nm. La concentración de los fenoles totales se estima comparando la absorbancia de la muestra con la absorbancia obtenida para las disoluciones patrón.

Este método, según la A.S.T.M., puede ser aplicado a muestras acuosas en descargas de agua municipal o residual que contengan más de 100 µg/lit (0.1 mg/lit) de compuestos fenólicos.

El segundo método espectrofotométrico es una variación del anterior, porque contempla en el pretratamiento de la muestra un proceso de extracción de los fenoles con un disolvente insoluble en agua. La absorbancia de la muestra se mide a 460 nm.⁵

Este proceso de extracción, aclara la A.S.T.M., permite aumentar la sensibilidad del método que puede ser aplicado a muestras acuosas que contengan menos de 0.1 mg/lit (100 µg/lit) de compuestos fenólicos.

II.2 METODOS CROMATOGRAFICOS

La A.S.T.M.⁹ describe un método para la determinación de fenol, cresoles, mono y diclorofenoles en agua por un procedimiento cromatográfico de inyección directa.

El método utiliza una sola columna cromatográfica para la separación de los compuestos fenólicos y un detector de ionización de llama para su medición. El método describe un análisis isotérmico y deja como una opción para el analista la utilización de un programa de temperatura.

La identificación de los compuestos fenólicos se realiza de manera individual, comparando el tiempo de retención de cada pico en el problema con los obtenidos para las disoluciones estándar.

En el caso de que varios compuestos eluyan al mismo tiempo de retención, el método recomienda utilizar una segunda columna cromatográfica ó utilizar alguna técnica analítica como espectroscopia ultravioleta, infrarroja o de masas para la identificación del compuesto.

Para la cuantificación de los fenoles en la muestra, el Área de cada pico se mide y se compara con el Área de estándares de concentración conocida.

Según la A.S.T.M. el método puede ser aplicado para agua residual que contenga más de 1 mg/lit de compuestos fenólicos.

Por otra parte, la U.S.E.P.A.⁶, ha propuesto los métodos cromatográficos 604, 625 y 1625 para la cuantificación de fenoles.

El primer método es aplicable para la determinación de fenol y fenoles sustituidos, en descargas de agua municipal y residual (ver tabla No. 3).

La etapa inicial del pretratamiento es la extracción de los compuestos fenólicos del agua con un disolvente inmiscible, después un secado y una concentración de la muestra en el concentrador Kuderna-Danish.

Cuando se sospecha que la muestra tiene un alto contenido de compuestos orgánicos, el método recomienda efectuar una limpieza de la muestra bajo condiciones alcalinas mediante la extracción de las interferencias con un disolvente orgánico, sin embargo, este procedimiento presenta como desventaja la disminución en la recuperación de fenol, 2-etilfenol y 2,4-diethylfenol.

Si la muestra es relativamente limpia, el método recomienda omitir la extracción básica y acidificar la muestra para la extracción de los compuestos fenólicos.

El método también proporciona un procedimiento de derivatización para el análisis de fenoles en muestras que presenten interferencias al ser analizadas por el detector de ionización de llama. El procedimiento consiste en formar pentafluorobencil derivados como éteres, que brindan buena respuesta en el detector de captura de electrones.⁷

La identificación de los compuestos en la muestra se realiza por comparación con el tiempo de retención de los componentes en la disolución estándar.

Una particularidad de este método es el programa de control de calidad incluido para comprobar que los resultados que se están generando en el laboratorio son confiables. El control de calidad consiste en analizar muestras blanco, disoluciones de concentración conocida y muestras enriquecidas, de la misma forma en que se analizaron las muestras para la localización y corrección de los errores del método.

Este método cromatográfico es altamente sensible y, según la U.S.E.P.A. puede ser aplicado a muestras acuosas en descargas de agua municipal o residual con un contenido de compuestos fenólicos superior al límite de detección que presenta el método. (ver tabla No.3).

El método 625 utiliza el sistema acoplado Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (GC-MS). El método proporciona las condiciones para el análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos orgánicos extractables en descargas de agua municipal e industrial.

El pretratamiento en este método es idéntico al realizado en el método 604 y la identificación y cuantificación individual de cada fenol se efectúa con base en la información generada en el espectrómetro de masas utilizando la técnica de impacto electrónico. El método recomienda utilizar la técnica de ionización química para muestras que presenten desasiadas interferencias.

En primera instancia, la identificación cualitativa de los compuestos se basa en los tiempos de retención y en la abundancia relativa de 3 iones fragmento característicos (m/z), además el método sugiere acoplar al sistema de medición un sistema de cómputo con un base de datos de espectros de masas para apoyar la identificación de los componentes de la muestra.

Para el análisis cuantitativo, el método permite utilizar la técnica de estandarización interna o externa, utilizando el Área del ión fragmento base en el espectro del compuesto.

Cuando hay desasiadas interferencias el método recomienda utilizar los dos iones fragmento con más intensidad para la cuantificación.

Cabe señalar que este método proporciona la metodología para la identificación y cuantificación de una gran cantidad de compuestos extractables considerados como contaminantes prioritarios, tales como los fenoles, los hidrocarburos aromáticos polinucleares, los ésteres de ftalato y los plaguicidas organoclorados, sin embargo, éste no es el método más sensible para la cuantificación de estos compuestos.

Una pequeña variación es el método 1625 de la U.S.E.P.A. que utiliza compuestos marcados isotópicamente como estándares internos para la identificación y cuantificación de los fenoles mediante el sistema acoplado cromatografía de gases-espectrometría de masas.

COMPUESTO	METODO		
	604	625	1625
2-CLOROFENOL	0.31	3.3	10.0
2,4-DICLOROFENOL	0.39	2.7	10.0
2,4-DIMETILFENOL	0.32	2.7	10.0
2,4-DINITROFENOL	13.0	42.0	50.0
4,6-DINITRO-O-CRESOL	13.0	24.0	20.0
FENOL	0.14	1.5	10.0
2-NITROFENOL	0.45	3.6	20.0
4-NITROFENOL	2.8	2.4	50.0
4-CORO-3-METILFENOL	0.36	3.0	10.0
PENTAFLOROFENOL	7.4	3.6	50.0
2,4,6-TRICLOROFENOL	0.64	2.7	10.0

TABLA No.3
LIMITES DE DETECCION PARA LOS COMPUESTOS FENOLICOS
PRESENTADOS POR LA U.S.E.P.A. ($\mu\text{g}/\text{lt}$)

11.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS Y DE LOS METODOS CROMATOGRAFICOS

METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

Desventajas:

1. Son poco sensibles por lo que su aplicación se ve limitada a aquellas muestras de procedencia industrial.
2. No pueden cuantificar de manera individual a los compuestos fenólicos presentes en la muestra, de tal manera que únicamente se estima la concentración total de fenoles en ella.

3. No son aplicables para aquellos fenoles que presenten un sustituyente en la posición "para" ya que no reaccionan con la 4-aminantipirina con excepción de los grupos funcionales carboxilo, metoxilo, hidroxilo, ácido sulfónico y halógenos.

Ventajas:

1. El costo de un análisis de compuestos fenólicos realizado por una técnica espectrofotométrica es menor si se compara con el costo del análisis de estos compuestos por una técnica cromatográfica.

METODOS CROMATOGRAFICOS

Desventajas:

1. La utilización de grandes cantidades de disolvente de alta pureza.
2. El enriquecimiento de impurezas del disolvente.
3. El tiempo empleado en el pretratamiento limita el número de muestras por analizar.
4. El método 604 es deficiente para el análisis cualitativo.

Ventajas:

1. Es posible cuantificar de manera individual a los compuestos fenólicos presentes en la muestra.

2. La alta sensibilidad de la cromatografía de gases con detector de ionización de llama permite considerarla como el método más útil para la cuantificación de los compuestos fenólicos.

3. Los métodos 625 y 1625 de la U.S.E.P.A utilizan el sistema acoplado cromatografía de gases-espectroscopía de masas por ser un método más adecuado para la identificación de compuestos orgánicos.

CAPITULO III. EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

III.1 LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO COMO TECNICA DE SEPARACION

La extracción líquido-líquido básicamente tiene dos funciones durante un análisis químico:

1) la de ser un método de separación selectivo, capaz de manejar concentraciones macro y concentraciones traza de las especies a determinar y de ésta forma ser un paso en el pretratamiento de la muestra que será determinada, aumentando así la sensibilidad y selectividad del método.

2) Brindarle a la sustancia que será determinada un medio favorable para su análisis por alguna técnica analítica como cromatografía de gases, absorción atómica, etc.®

III.2 ASPECTOS GENERALES DE LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

En el proceso de la extracción líquido-líquido participan diversos factores en la recuperación de las especies en solución.®

A continuación son esquematizados los factores que intervienen en la extracción líquido-líquido:

III.2.1. Fase orgánica:

- a. Agente extractivo.
- b. Modificador.

III.2.2. Fase acuosa:

- a. Composición de la matriz.
- b. pH.
- c. Presencia de agentes salinos.

III.2.3. Condiciones de operación:

- a. Agitación.
- b. Relación de fases.
- c. Extracciones sucesivas.

III.2.1. FASE ORGANICA.

Es la fase que permite la separación de los solutos sometidos al proceso de extracción. Normalmente se trata de un líquido orgánico cuyas principales características que debe poseer para su empleo en un proceso de extracción líquido-líquido son su baja solubilidad y reactividad con el agua.^{8,9}

Adicionalmente son recomendables otras propiedades, tales como:

- a) su punto de ebullición no debe ser excesivamente bajo;
- b) moderada presión de vapor;
- c) moderada viscosidad;
- d) densidad adecuada para originar una correcta separación de fases;
- e) baja tendencia a formar emulsiones;
- f) alta estabilidad química, y
- g) no poseer carácter tóxico.

El estudio de las características de estos disolventes orgánicos y su repercusión en un proceso de extracción líquido-líquido se ha realizado de acuerdo con la influencia de las mismas sobre: a) la propia técnica de separación, y b) los solutos que se distribuyen en el proceso de extracción.

Dentro de los disolventes más empleados en la extracción líquido-líquido encontramos a los hidrocarburos como el pentano, el n-hexano y el ciclohexano; los aromáticos como el benceno, el tolueno y los xilenos; los disolventes clorados como el tetracloruro de carbono, el cloroformo y el cloruro de metileno.⁹

A continuación se presenta una tabla de propiedades físicas de los compuestos más utilizados en la extracción líquido-líquido:

DISOLVENTE	SOLUBILIDAD EN AGUA (g/ml)	DENSIDAD (g/ml)	CONSTANTE DIELECTRICA	PUNTO DE EBULLICION ° C
BENCENO	0.15	0.8944	2.3	80.0
CICLOHEXANOL	4.0	0.968	15.0	161.0
CLOROFORMO	0.7	1.498	4.8	61.0
DICLOROMETANO	20.0	1.335	9.1	40.0
DIETIL ETER	1.2	0.710	4.3	34.5
HEXANO	0.138	0.660	1.9	69.0
METIL ISOBUTIL CETONA	1.7	0.800	13.1	115.0
TETRACLORURO DE CARBONO	0.1	1.595	2.2	76.0
TOLUENO	0.05	0.866	2.4	110.0

TABLA No. 4

PROPIEDADES GENERALES DE LOS DISOLVENTES ORGANICOS MAS USUALES
EN LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

Es frecuente que la fase orgánica conste de varias sustancias:

- a) El agente extractivo: en la extracción de iones metálicos es un agente complejante, principal responsable de la transferencia del soluto de interés de la fase acuosa a la fase orgánica. En el caso de sustancias orgánicas neutras a las condiciones de extracción, el disolvente orgánico ejerce esta misión. A veces se usan mezclas de disolventes que, en general, tienen ventajas respecto al uso de un único disolvente.
- b) Un modificador: es una sustancia disuelta en la fase orgánica que mejora las propiedades de ésta fase y del agente extractante.

Algunas modificaciones que pueden realizar son las siguientes:

- Mejorar la solubilidad del agente extractante.
- Mejorar sus propiedades interfaciales.
- Ejercer un efecto sinérgico en la extracción.

III.2.2. FASE ACUOSA

a. COMPOSICION

Además del soluto o mezcla de solutos a separar, la fase acuosa contiene otras substancias, las cuales proceden:

- Del tratamiento previo (generalmente disolución) a que ha sido sometida la muestra.

- De la adición intencionada para favorecer la extractabilidad de un determinado soluto o para impedir la extracción de otros.

Por ejemplo, en algunos casos se utilizan ácidos inorgánicos para ajustar el pH de las disoluciones acuosas y aumentar favorablemente la recuperación de los compuestos orgánicos.

b. pH

En el caso específico de los fenoles, son recuperados más favorablemente cuando se encuentran a $\text{pH} \leq 2$. Cuando el pH es básico, los fenoles se encuentran como sales solubles en agua.

c. AGENTES SALINOS

También los agentes salinos son, con frecuencia, imprescindibles para favorecer el paso del soluto a la fase orgánica. Al aumentar la concentración de sales decrece la constante dieléctrica y disminuye la actividad del agua favoreciéndose la solvatación de las moléculas por el disolvente orgánico y el proceso de extracción.^{9,10,11}

III.2.3. CONDICIONES DE OPERACION

a) AGITACION

La agitación manual o mecánica permite acelerar el paso del soluto de la fase acuosa a la fase orgánica estableciéndose un equilibrio entre ambas fases.

Según Valcarcel^D, esta transferencia de materia se lleva a cabo en tres etapas:

La primera involucra la difusión del soluto del seno de la fase acuosa a la superficie de la interfase, compuesta por dos capas de ambos disolventes inmiscibles.

La segunda etapa es la difusión del soluto a través de la interfase y la tercera etapa, es la difusión del soluto de la interfase hasta el seno de la fase orgánica.

A la primera y tercera etapa se les denomina "difusión en remolino" y no afectan considerablemente a la cinética del proceso.

La etapa intermedia, que es la difusión del soluto a través de la interfase sí afecta la cinética de la extracción líquido-líquido. Esta difusión a través de la interfase se ve afectada por las características propias de la interfase (espesor, área), del soluto (coeficiente de difusión, concentración) y de las fases (densidad, tensión superficial, volúmenes relativos y tamaños de las moléculas).

La agitación produce los siguientes efectos:

- Aumenta las difusiones de remolino.
- Incrementa el área de la interfase, ya que realiza la dispersión de la fase orgánica en pequeñas partículas dentro de la fase acuosa estableciéndose una interacción entre el soluto y la fase orgánica.
- Reduce el espesor de la interfase por la aceleración del movimiento relativo entre las fases.
- Permite la existencia de turbulencias interfaciales que anulan o minimizan las dificultades de la difusión de película.

Menciona el autor que estos factores contribuyen a incrementar la velocidad de transferencia, sin embargo, aclara que no siempre

se debe pensar que al aumentar la velocidad agitación, se aumentará la velocidad en la extracción.

También menciona que existen algunos sistemas en que la velocidad de extracción aumenta a medida que se incrementa el tiempo y la velocidad de la agitación, hasta que se llega a un punto en que la velocidad de transferencia es independiente de estos factores y únicamente se ve influenciada por factores tales como el pH y la concentración de las especies.

b) RELACION DE FASES

La cantidad de una extracción líquido-líquido depende en gran medida de la relación de fases (volumen de fase orgánica, V_o en relación con el volumen de la fase acuosa, V_a).

Al variar los volúmenes de las fases, la extracción se favorecerá hacia la fase de mayor volumen^o.

Si la concentración inicial del soluto, C_o , en la fase acuosa alcanza el equilibrio de distribución con un volumen del disolvente orgánico, el balance de materia establecerá lo siguiente:

$$C_o V_a = C_i V_a + C_i' V_o$$

Donde C_i es la concentración del soluto en fase acuosa y C_i' es la concentración del soluto en fase orgánica.

La constante de distribución la podemos expresar como:

$$K_d = \frac{C_i'}{C_i}$$

La concentración de soluto que queda en la fase acuosa en función de la concentración inicial, los volúmenes de las fases y la constante de distribución, se obtendrá de la siguiente ecuación:

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1 + K_D \cdot r}$$

Donde $r = V_o/V_a$.

Así, la extracción se favorecerá, cuanto mayor sea el valor del volumen relativo de las fases y el valor de la constante de Distribución K_D .

c) EXTRACCIONES SUCESIVAS

En muchas ocasiones, el valor de K_D no es tan grande para que el soluto en la fase acuosa pase cuantitativamente a la fase orgánica en una sola extracción.

El proceso de extracción para la resoción de un soluto puede ser llevado a cabo tan completamente como se desee ya sea por extracciones sucesivas o por un método de extracción continua.

En el caso de las extracciones sucesivas, para un volumen dado de fase orgánica, la extracción es más eficiente si se lleva a cabo varias veces con pequeñas cantidades de fase extractante.

Con la primera extracción se cumple la siguiente ecuación:

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1 + K_D \cdot r}$$

Cuando se han llevado a cabo n extracciones, la concentración del soluto remanente en la fase acuosa está dada por:

$$C_n = C_0 \left[\frac{1}{1 + K_D \cdot r} \right]^n = C_0 (1 + K_D \cdot r)^{-n}$$

Cuanto mayor es K_D , es menor el número de extracciones necesario para lograr una extracción lo más cuantitativa posible.^o

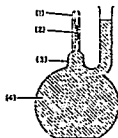
CAPITULO IV MICROEXTRACCION

Para el análisis de los compuestos no volátiles, la U.S.E.P.A.⁶ utiliza la técnica de extracción líquido-líquido, seguida de una concentración en el equipo Kuderna-Danish, como parte de la etapa de pretratamiento.

Sin embargo, según J. Jaklin²², esta técnica presenta como desventajas las siguientes:

- 1) El empleo de una gran cantidad de disolvente;
- 2) La posibilidad de realizar un enriquecimiento de las impurezas del disolvente (si éste no es de alta pureza); y
- 3) que el gran número de manipulaciones limita la cantidad de muestras por analizar.

En contraposición al método de la U.S.E.P.A. y al de Goldberg y Delong²³, que proponen un método que utiliza un sistema continuo, K. Grob²⁴, y D.A.J. Murray²⁵, han propuesto el empleo de un diseño para microextracción, que consiste en un matraz de un litro de capacidad al cual, le es acoplado un tubo capilar en la parte superior y un brazo lateral como el que se muestra en la figura No. 1.



1. Tubo capilar
2. Fase orgánica
3. Matraz volumétrico de 1 lt modificado
4. Muestra de agua

FIGURA No. 1
DISEÑO PARA MICROEXTRACCION

En el satraz se colocan cerca de 980 ml. de muestra acuosa y 200 μ l. de hexano. El satraz se agita manualmente durante dos minutos, posteriormente el satraz se inclina para facilitar la adición de agua por el brazo lateral y conseguir así, que el hexano se sitúe en el capilar.

Los autores aclaran, que debido a pérdidas por solubilidad y evaporación durante la extracción líquido-líquido, el volumen final de la fase orgánica sólo es de 50 μ l. y que el porcentaje de recobro alcanzado, para el caso de los hidrocarburos aromáticos polinucleares (H.A.P.), es del 58.3 por ciento, que puede ser aumentado a un 94.3 por ciento si se emplean tres etapas de extracción, cada una de ellas con adición de 200 μ l de hexano.

Finalmente, los autores concluyen que por este método se obtiene:

- 1) Un mayor factor de concentración;
- 2) La eliminación de la etapa de concentración;
- 3) La disminución del tiempo de análisis; y
- 4) Un abatisiento de costos en comparación con los métodos de la U.S.E.P.A. y de extracción continua.

Attygalle y Morgan¹⁶, proponen otro sistema de microextracción, donde se emplea un microrreactor Keele (figura No.2), considerado como un diseño versátil, ya que es de volumen excesivamente pequeño, útil para la extracción de compuestos, para la formación de derivados, o bien, para la filtración previa al análisis de muestras.

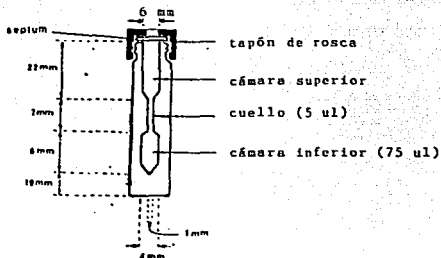


FIGURA No. 2
MICROREACTOR KEELE

La eficiencia de este microrreactor para el recobro de sustancias químicas de un medio acuoso, fue probada mediante la evaluación de compuestos orgánicos de diferentes polaridades en una muestra de agua. A esta muestra se le añadieron 10 μ l de hexano y se colocaron en la parte inferior del microrreactor utilizando una pipeta.

Con ayuda de una jeringa, fue homogenizada la muestra y depositada en la parte superior del microrreactor.

Después de permitir la separación de las fases, fue retirado el aire que se encontraba en la zona inferior del microrreactor, donde, posteriormente, se depositó el agua y en la región capilar se situó el hexano. Esta fase orgánica se retiró posteriormente con una jeringa y se analizó por cromatografía de gases.

De los 10 μ l. iniciales de hexano, fueron recobrados 7 μ l. Esta pérdida de disolvente, explican los autores, fue debida a la disolución y evaporación de éste en la fase acuosa. Además, mencionan que la recuperación fue del 65 por ciento para una sola extracción y cerca del 90 por ciento para tres extracciones consecutivas.

Los autores hacen notar varias ventajas del microrreactor Keele sobre otros diseños de microextracción:

- 1) El microrreactor Keele puede utilizarse para realizar reacciones de derivatización, extracción y filtración.
- 2) Pueden utilizarse disolventes ya sea, más o menos densos que el agua.

Otro procedimiento de microextracción dado a conocer por J. Jaklin¹², utiliza el sistema de disolventes ciclohexano/dimetilformamida (DMF), o ciclohexano/dimetilsulfóxido (DMSO).

El principio de este método, es la interacción entre DMF y los enlaces π de los anillos aromáticos para la formación de complejos de transferencia de carga, útil para los hidrocarburos aromáticos polinucleares (H.A.P.).

Todos los compuestos aromáticos se encuentran en la fase de DMF o DMSO y son separados de especies alifáticas que permanecen en la fase de ciclohexano.

La separación de los H.A.P. es llevada a cabo por dilución con agua y extracción con ciclohexano.

El principio de este método es el siguiente: a una muestra de agua se le adiciona ciclohexano (solvente insoluble en agua). De la fase orgánica se toma una alícuota de 1 ml, y es mezclada con 0.8 ml de DMF o DMSO que son insolubles en ciclohexano. Se lleva a cabo una agitación de la mezcla, y la separación de las fases se hace con ayuda de una centrifuga.

La fase de DMF se coloca en un vial, al cual se le adiciona también 1.3 ml de agua y 0.8 ml de ciclohexano. Se agita, se centrifuga y, finalmente se separan las dos fases: una

constituida por la mezcla DMF/H₂O y la otra por ciclohexano.

La fase de ciclohexano, que es la que contiene a los hidrocarburos aromáticos polinucleares se analiza por cromatografía de gases.

El autor hace una comparación del por ciento de recuperación de este sistema con el de la extracción líquido-líquido mediante el equipo Kuderna-Danish. Sólo encuentra una diferencia significativa en la recuperación de antraceno, ya que hay menor por ciento de recuperación en la microextracción. Para los H.A.P. restantes, el por ciento de recuperación es semejante para ambos métodos.

COMPUESTO	TEORICO [ng]	PERDIDAS (%)		Δ [%]
		MICRO	NORMAL	
ACENAPTEÑO	810.7	59.8±2.7	47.0±2.3	0.8
ACENAPTELENO	741.4	34.2±3.6	40.6±0.4	0.4
ANTRACENO	681.0	27.1±1.6	9.8±1.6	17.3
BENZO (a) ANTRACENO	742.2	15.8±2.2	20.1±0.5	4.3
BENZO (a) PIRENO	940.3	14.2±2.6	14.7±1.7	0.5
BENZO (b) FLUORANTENO	2022.6	12.8±3.1	13.1±2.8	0.3
BENZO (ghi) PIRELENO	980.2	11.0±3.2	11.1±0.6	0.1
BENZO (k) FLUORANTENO	2022.6	12.8±3.1	13.1±2.8	0.3
DIBENZO (a,h) ANTRACENO	1657.0	10.2±2.0	7.3±0.3	2.9
FENANTRENO	696.6	26.0±3.7	20.0±0.0	5.1
FLUORANTENO	1005.1	10.2±3.4	10.7±1.0	0.5
FLUORENO	704.2	30.5±2.7	40.0±4.4	0.9
INDENO (1,2,3-cd) PIRENO	774.0	11.4±2.0	8.4±1.3	3.0
NAFTALENO	1624.4	49.0±3.6	43.7±0.1	0.7
PERILENO	693.6	12.1±3.6	9.8±2.8	2.3
PIRENO	838.5	21.4±3.5	20.4±1.2	1.0

TABLA No. 5

Comparación de la recuperación de los H.A.P. con el método de microextracción y con el método de la E.P.A.

Otro sistema de microextracción propuesto por la Facultad de Química de la U.N.A.M.¹⁷ utiliza un embudo de separación modificado (FIGURA No.3), el cual ocupa uno o dos mililitros de disolvente para efectuar la extracción líquido-líquido, además no se realiza una concentración de la muestra. Las ventajas que se obtuvieron con este diseño fueron la reducción de los costos del análisis y del tiempo de operación.



FIGURA No. 3

EMBUDO DE SEPARACION MODIFICADO

Por otra parte, Goldberg y Delong¹⁸, mediante el sistema continuo, estudiaron diversos disolventes para la extracción de tolueno (solute). Los disolventes estudiados fueron hexano, tetracloruro de carbono, triclorotrifluoroetano y cloroformo, siendo el de más alta eficiencia en la extracción el cloroformo (118 por ciento), y posteriormente el triclorotrifluoroetano (101 por ciento), tetracloruro de carbono (91 por ciento) y hexano (72 por ciento).

El mismo estudio se hizo para 2-pentanol (soluto) y los disolventes en este caso fueron: benceno, hexano, cloroformo y triclorofluorsetano. El disolvente que presentó mayor eficiencia en la extracción fue el triclororoctri-fluorsetano (110 por ciento), y posteriormente el cloroformo (83 por ciento), hexano (38 por ciento) y benceno (4.80 por ciento).

K. Grob¹⁴, menciona en su artículo que, sólo algunos disolventes son útiles para la técnica de microextracción debido a que la solubilidad y la evaporación son factores que influyen directamente en la microextracción.

Aclara además, que en sus experimentos con diferentes disolventes, sólo los de menor solubilidad en agua proporcionan una eficiente recuperación de los contaminantes orgánicos.

Señala finalmente, que los disolventes más eficientes para este procedimiento son los alcanos, particularmente n-pentano.

CAPITULO V PARTE EXPERIMENTAL

V.1 DESCRIPCION DEL MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO

1. Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890-A, con Detector de Ionización de llama.
2. Integrador Hewlett-Packard 3390-A.
3. Integrador Hewlett-Packard 3396-A.
4. Columna Capilar ULTRA-2 (5 % fenil metil silicona), 25m de longitud, 0.25mm de diámetro interno, 0.33µm de película.
5. Columna Capilar RSL-300 (50% fenil metil silicona), 25m de longitud, 0.25mm de diámetro interno, 0.33µm de película.
6. Balanza Analítica Mettler AE-163.
7. Agitador mecánico Yamato SA-31, con reloj y regulador de velocidad.
8. Mufia Thermaolyne 130.
9. Jeringa de vidrio Hamilton, de 10µl de capacidad para cromatografía de gases.
10. Embudo de separación modificado de 250 ml de capacidad, con llave de vidrio (Ver figura No. 3).
11. Matraz aforado de un litro de capacidad.
12. Matraz aforado de 10 ml de capacidad.
13. Tubos de centrifuga de 15 ml, graduados en 0.1 ml.
14. Viales de 7 ml de capacidad, tapón de rosca y sello de teflón.
15. Gas nitrógeno, grado alta pureza.
16. Gas hidrógeno, grado cromatográfico.
17. Aire seco.

V.2 DESCRIPCION DE LOS REACTIVOS Y DE LAS DISOLUCIONES

- a) Agua grado reactivo, sin interferencias. Purificada por sedio de una columna de carbón activado a 600°C, durante 4 horas.
- b) Cloruro de sodio NaCl. Merck. Purificado por sedio de calentamiento a 300°C durante una hora.
- c) Sulfato de sodio anhidro Na₂SO₄, Baker. Purificado por sedio de calentamiento a 400°C, durante 4 horas.
- d) Acido Sulfúrico concentrado H₂SO₄, Wako Pura.
- e) Tetracloruro de carbono CCl₄, para análisis Merck.
- f) Cloroformo CHCl₃, HPLC. Prolabo.
- g) Metanol CH₃OH, Lichrosolv para cromatografía, Merck.
- h) Estandares de 11 compuestos fenólicos. (Método 604, USEPA). Alltech.

V.3 DISOLUCIONES DE REFERENCIA

- a) Disoluciones abastecedoras de 1000 µg/ml en metanol, de cada uno de los 11 compuestos fenólicos que se enusaran a continuación:

COMPUESTO	COMPUESTO
1. 2-CLOROFENOL	7. 2-NITROFENOL
2. 2,4-DICLOROFENOL	8. 4-NITROFENOL
3. 2,4-DIMETILFENOL	9. 4-CLORO-3-METILFENOL
4. 2,4-DINITROFENOL	10. PENTACLOROFENOL
5. 4,6-DINITRO-O-CRESOL	11. 2,4,6-TRICLOROFENOL
6. FENOL	

TABLA No. 6

- b) Disolución concentrada para muestras de prueba, en concentración de 100 µg/ml de los 11 compuestos fenólicos en metanol.
- c) Estandares de calibración en concentración de 3,6,15 y 30 µg/ml, en tetracloruro de carbono.

- d) Estándares de calibración en concentración de 3,6,15 y 30 $\mu\text{g}/\text{ml}$ en cloroformo.
- e) Muestras blanco de pH menor a dos (concentración 0.5 M y 1.0 M de NaCl para el experimento de fuerza iónica).
- f) Muestras blanco de pH menor a dos (concentración 0.5 M y 1.0 M de Na_2SO_4 para el experimento de fuerza iónica).

V.4 PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES

V.4.1 DISOLUCIONES ABASTECEDORAS

- a. Se pesó aproximadamente 0.0100g. de cada uno de los compuestos de la tabla No.6.
- b. Cada uno de los compuestos fue disuelto por separado en un matrás volumétrico de 10 ml, con etanol. Esta disolución corresponde a una concentración de 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$.
- c. Las disoluciones fueron transferidas a viales y almacenadas en refrigeración.

V.4.2 DISOLUCIONES CONCENTRADAS PARA MUESTRAS DE PRUEBA.

Esta disolución contenía a los 11 compuestos fenólicos en concentración de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

- a. De cada una de las disoluciones abastecedoras de 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, se tomó 1 ml y se transfirieron a dos matraces de 10 ml. Los matraces "A" y "B", contenían a los siguientes analitos:

MATRAZ A	MATRAZ B
2-CLOROFENOL 2,4-DICLOROFENOL 2,4-DIMETILFENOL FENOL 2-NITROFENOL 4-CLORO-3-METILFENOL	2,4,6-TRICLOROFENOL 2,4-DINITROFENOL 4-NITROFENOL 4,6-DINITRO-O-CRESOL PENTACLOROFENOL

TABLA No. 7

b. Las disoluciones se transfirieron a viales para evitar su evaporación y se mantuvieron en refrigeración.

V.4.3 ESTANDARES DE CALIBRACION

- a. De las disoluciones anteriores "A" y "B" de 100 µg/ml, se tomaron 3 ml y se transfirieron a un matraz de 10 ml. Se aforó con tetracloruro de carbono para obtener una disolución de 30 µg/ml. Estándar No. 4.
- b. Se tomaron 5 ml de la disolución preparada en V.4.3.a y se colocaron en un matraz de 10 ml. Se aforó con tetracloruro de carbono para obtener una disolución de 15 µg/ml. Estándar No. 3.
- c. Del estándar No. 4, se tomaron 2 ml que fueron transferidos a un matraz volumétrico de 10 ml y aforado con tetracloruro de carbono. Se obtuvo una disolución de 6 µg/ml. Estándar No. 2.
- d. Finalmente, se tomó una alícuota de 5 ml del estándar No.2 y se transfirió a un matraz de 10 ml. Se aforó también con tetracloruro de carbono. Esta disolución de 3 µg/ml es el estándar No. 1.

NOTA: Para el análisis de compuestos fenólicos recuperados con cloroformo, se prepara la curva de calibración siguiendo cada uno de los incisos del punto V.4.3., haciendo el cambio de disolvente.

V.5. TRATAMIENTO DE MUESTRAS

V.5.1 PRIMERA ETAPA DEL EXPERIMENTO: efecto del tiempo de agitación sobre la recuperación de fenoles.

V.5.1.1. Tratamiento de muestras blanco.

- a. A un litro de agua reactivo se adicionó ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 2 ml) hasta obtener un pH menor a 2.
- b. La muestra de un litro preparada en el inciso "a" se dividió en 4 muestras de 250 ml.
- c. Cada muestra de 250 ml se colocó en el embudo de separación modificado y se le adicionó un mililitro de tetracloruro de carbono.
- d. Las muestras se colocaron en un agitador mecánico 5 y 10 minutos.
- e. Se persitió la separación de las fases y se transfirió la fase orgánica a un tubo de centrifuga graduado para la medición del volumen recuperado.
- f. El extracto orgánico fue secado con sulfato de sodio y transferido a un vial para su análisis cromatográfico.

V.5.1.2 Tratamiento de muestras de prueba

- a. A un litro de agua reactivo se adicionó ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 2 ml) hasta obtener un pH menor a 2.
- b. A la disolución del inciso anterior se adicionó 1 ml de la disolución "A" y un mililitro de la disolución "B" preparadas en la sección V.4.2.
- c. La muestra del inciso "b" se dividió en 4 muestras de 250 ml.
- d. Cada muestra de 250 ml se colocó en el embudo de separación modificado y se le adicionó un mililitro de tetracloruro de carbono.
- e. Las muestras se colocaron en un agitador mecánico 5 y 10 minutos.

- f. Se permitió la separación de las fases y se transfirió la fase orgánica a un tubo de centrifuga graduado para la medición del volumen recuperado.
- g. El extracto orgánico fue secado con sulfato de sodio y transferido a un vial para su análisis cromatográfico.

V.5.2. SEGUNDA ETAPA DEL EXPERIMENTO: efecto de las extracciones simples y sucesivas en la recuperación de fenoles.

PREPARACION DE MUESTRAS BLANCO Y DE PRUEBA

Extracción simple.

La preparación de muestras blanco y de prueba para la extracción simple se realizó como se indica en las secciones V.5.1. y V.5.2., empleando 10 minutos de agitación.

Extracción sucesiva.

La preparación de muestras blanco y de prueba para la extracción sucesiva se realizó como se indica en las secciones V.5.1. y V.5.2., empleando 10 minutos de agitación y efectuando tres extracciones sucesivas.

Se recolectaron los tres extractos orgánicos en el mismo tubo graduado de centrifuga para la medición del volumen total recuperado.

V.5.3 TERCERA ETAPA DEL EXPERIMENTO: efecto de la fuerza iónica en la recuperación de fenoles.

El pretrasamiento de las muestras blanco y de prueba para observar el efecto de la fuerza iónica, se efectuó adicionando a un litro de disolución ácida 29.22 g. de cloruro de sodio para obtener una disolución salina 0.5 M y 58.44 g. de cloruro de sodio a otro litro de disolución para obtener una disolución salina 1.0 M.

V.5.4. CUARTA PARTE DEL EXPERIMENTO: efecto del anión en la recuperación de fenoles.

La preparación de muestras blanco y de prueba para observar el efecto del tipo de anión se efectuó adicionando a un litro de disolución ácida 29.22 g. de cloruro de sodio para obtener una disolución salina 0.5 M y 71 g. de sulfato de sodio a otro litro de disolución ácida, para obtener una disolución salina 0.5 M. El proceso de extracción se continuó como se indica en las secciones V.5.1. y V.5.2., empleando 10 minutos de agitación y efectuando tres extracciones sucesivas.

V.5.5. QUINTA PARTE DEL EXPERIMENTO: efecto del disolvente orgánico en la recuperación de fenoles.

Para el caso en el que se utilizó cloroformo como disolvente en la extracción, primero se saturó el litro de agua reactivo con el disolvente, agregando 2 ml de cloroformo en 250 ml de agua (ya que el disolvente es ligeramente soluble en agua, 0.7g/100g). El tratamiento de las muestras blanco y de prueba se prosiguió como se indica en el punto V.5, empleando 10 minutos de agitación y efectuando tres extracciones sucesivas.

V.6 ANALISIS CROMATOGRAFICO

Condiciones de operación del cromatógrafo de gases, para la separación y cuantificación de los compuestos fenólicos.

INYECTOR SIN DIVISION DE FLUJO (SPLITLESS)

Condiciones de la purga del inyector:

- a. Tiempo inicial : OFF
- b. Tiempo 1.0 min: ON
- c. Tiempo 7 min: OFF

Temperatura del inyector: 250°C

Flujos del inyector:

- a. A la salida de la purga: 4 ml/min.
- b. A la salida del divisor: 8 ml/min.

COLUMNAS

- | | |
|---|--|
| 1. Capilar ULTRA-2 (5% fenil metil silicons) 25m, Ø.25mm de D.I, 0.33 µm de película. | 2. Capilar RSL-300 (50% fenil metil silicons) 25m, Ø.25mm de D.I, 0.33 µm de película. |
|---|--|

Temperatura máxima: 320°C.

Temperatura máxima: 300°C.

PROGRAMA DE TEMPERATURA

	COLUMNA 1	COLUMNA 2
a. Temperatura (T) inicial	50°C	55°C
b. Tiempo (t) inicial	0 min	5 min
c. $\Delta T/\Delta t$	25°C/min	8°C/min
d. Temperatura final	70°C/min	200°C/min
e. Tiempo final	4 min	5 min
f. $\Delta T/\Delta t$	12°C/min	-
g. Temperatura final (A)	200°C/min	-
h. Tiempo final (A)	1 min	-
i. Tiempo de equilibrio	0.5 min	0.5 min
j. Tiempo total del análisis	16 min	21 min
k. Presión en la columna	25 lb/pulg	17 lb/pulg
l. Velocidad lineal de fase móvil	30 cm/seg	30 cm/seg

DETECTOR DE IONIZACION DE LLAMA

Temperatura del detector 250°C

Flujos de los gases en el detector:

a. Hidrógeno	30 ml/min
b. Aire	300 ml/min
c. Nitrógeno (Gas auxiliar)	30 ml/min

V.7. ANALISIS CUALITATIVO

Este análisis consistió en inyectar disoluciones patrón de cada uno de los fenoles a las mismas condiciones en que serían analizadas las muestras de prueba para obtener el tiempo de retención de los compuestos.

V.8 ANALISIS CUANTITATIVO

Para la cuantificación de los componentes en el extracto por cromatografía de gases ¹⁸ se realizó la calibración del sistema de medición para cada uno de los experimentos. Esta calibración se efectuó por medio de la técnica del estándar externo obteniéndose las áreas de cada pico correspondientes a disoluciones estándar que se encontraban a 4 niveles de concentración ⁶. Con los datos de área y concentración se construyó una curva de calibración para, por interpolación obtener la concentración de de las muestras de prueba (ver tabla No.9). Se utilizó la ecuación de la recta obtenida por medio de la regresión lineal:

$$\text{AREA} = B \cdot C + A$$

en donde:

A = ordenada al origen.

B = pendiente.

C = concentración.

De la ecuación anterior se obtuvo la concentración de los fenoles contenidos en un litro de solución, por lo tanto, para obtener la concentración de fenoles por mililitro de fase

orgánica se efectuó una corrección por dilución que utilizó el volumen de fase orgánica recuperado y el volumen de muestra utilizado que fue de 250 ml y se substituyó en la siguiente ecuación:

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}$$

donde: C_1 = Concentración de fenoles contenida en 1 ml de muestra.
 C_2 = Concentración de fenoles contenida en 1 litro de muestra.
 V_1 = Volumen de fase orgánica recuperado.
 V_2 = Volumen de muestra utilizado.

Cada uno de los experimentos se efectuó por cuatuplicado y con los datos de Área se obtuvo la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación (ver tabla No. 10).

V.9. EVALUACION DEL PORCENTAJE DE RECUPERACION

Para obtener el porcentaje de recuperación se utilizó la ecuación siguiente:

$$R = \frac{Q}{Q'} (100)$$

Que define al porcentaje de recuperación como la cantidad de soluto extraído por la fase orgánica (Q) en relación con la cantidad total de soluto (Q') que se encuentra inicialmente en fase acuosa.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la primera etapa del experimento se estudió el efecto que tendría la variación del tiempo de agitación sobre la recuperación de los compuestos fenólicos. El experimento se realizó mediante una extracción simple, utilizando un mililitro de tetracloruro de carbono para la extracción. El pH de la disolución se mantuvo abajo de 2 para todos los experimentos ya que así se favorece la recuperación de los compuestos ácidos como los fenoles. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica No.1.

Se observa que fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y 2,4-dimetilfenol no son recuperados. Cabe recordar que estos compuestos son muy solubles en agua y que con 5 ó 10 minutos de agitación y con una extracción simple no fue posible extraerlos. La recuperación para los 7 compuestos restantes fue muy baja. Sin embargo, comparando ambos tiempos de agitación, se obtuvieron mejores resultados cuando el tiempo fue de 10 minutos.

Por otra parte, en los primeros experimentos se utilizó el esbudo de separación sodificado mostrado en la fig. No.3, sin embargo, no se continuó utilizando debido a que fue difícil medir el volumen de fase orgánica que era desplazado por el capilar.

Cabe recordar que es indispensable medir el volumen para el cálculo posterior del porcentaje de recuperación, por lo que se decidió espesar esbudos de separación comunes y medir el volumen de fase orgánica recuperado después de la extracción en tubos de centrifuga graduados.

También fue necesario substituir a la columna cromatográfica con la que se iniciaron los experimentos (5% fenil etil silicona), ya que se encontraba deteriorada y la infraestructura del laboratorio sólo nos permitió utilizar una columna de 50% fenil etil silicona.

Con base en los resultados anteriores, se propuso un nuevo experimento, que consistió en evaluar la recuperación por medio de una extracción simple y tres extracciones sucesivas con tetracloruro de carbono y 10 minutos de agitación para observar el efecto que ambos experimentos tendrían sobre la recuperación.

Los resultados de los porcentajes de recuperación obtenidos en este experimento se muestran en la gráfica No.2.

Se puede observar que al efectuar tres extracciones sucesivas en lugar de una extracción simple aumenta considerablemente la recuperación de los fenoles, sin embargo, para algunos compuestos como 2,4-dinitrofenol y 4-nitrofenol la recuperación fue muy baja, 7% y 9% respectivamente y el fenol nuevamente no fue recuperado debido a su alta solubilidad en agua.

El siguiente experimento consistió en adicionar una sal, NaCl, con la finalidad de aumentar la fuerza iónica de la disolución. Se probaron dos niveles de concentración: 0.5 M y 1.0 M y se efectuaron tres extracciones sucesivas. En la gráfica No.3 se muestran los resultados obtenidos.

Con este experimento se observó que la adición de sales aumentó el porcentaje de recuperación para algunos compuestos, aunque al comparar la recuperación para ambas concentraciones observamos que con una concentración de 0.5 M de NaCl se tiene la fuerza iónica suficiente para favorecer el proceso de extracción.

En otro experimento se decidió comparar sales de diferentes aniones (NaCl y Na_2SO_4). En los resultados mostrados en la gráfica No.4 se observó que la recuperación es superior al 50 % para todos los compuestos excepto para 4-nitrofenol (31% con NaCl y 42.4% con Na_2SO_4). Fenol y 2,4-dinitrofenol no se recuperaron con ninguna de las dos sales.

La recuperación fue ligeramente mayor cuando se utilizó Na_2SO_4 para la mayoría de los compuestos.

Los experimentos anteriores se realizaron con tetracloruro de carbono como disolvente para la extracción. En el siguiente experimento se probó el efecto de utilizar otro disolvente en la eficiencia del proceso de extracción líquido-líquido.

Se utilizó el cloroformo por ser un disolvente más denso que el agua ($d = 1.498 \text{ g/él}$) aunque su solubilidad en ésta ($0.7 \text{ g/100 g de agua}$) es mayor a la que presenta el tetracloruro de carbono. Al iniciar el experimento, las muestras de agua se saturaron con cloroformo (aproximadamente 2 ml por 250 ml de muestra), para evitar las pérdidas por solubilidad y evaporación, por lo que la primera extracción se efectuó con 3 ml del disolvente y las siguientes extracciones se efectuaron con 1 ml de disolvente cada una.

En los resultados de la gráfica No.5 se observa que para algunos compuestos como el 2-clorofenol, el 2,4-diclorofenol y el 4-cloro-3-etilfenol la recuperación es mayor cuando se utiliza cloroformo para la extracción y en los compuestos restantes se observó una recuperación mayor cuando se utilizó tetracloruro de carbono.

Con los resultados de los experimentos efectuados, se concluye que los fenoles podrían ser recuperados más eficientemente efectuando tres extracciones sucesivas y utilizando una sal en una concentración no mayor de 0.5 M. El

El tipo de disolvente a emplear en la extracción puede ser cualquiera de los dos empleados en los experimentos anteriores ya ya que ambos proporcionan altas recuperaciones.

A continuación se presenta una tabla comparativa del porcentaje de recuperación obtenido con la microextracción, el obtenido experimentalmente durante la implantación del método 604 de la U.S.E.P.A. y el que presenta la U.S.E.P.A. en su metodología.

COMPUESTOS	% DE RECUPERACION		
	MICROEXTRACCION	U.S.E.P.A. (experimental)	U.S.E.P.A
2-clorofenol	46.2	62.59	54.1-110.2
2,4-diclorofenol	103.0	65.16	59.7-103.3
2,4-disetilfenol	77.0	55.48	50.4-100.0
fenol	N.D.*	31.61	32.4-100.0
2-nitrofenol	126.0	69.94	56.6-103.8
4-Cloro-3-etilfenol	52.9	66.81	56.7-113.4
2,4,6-triclorofenol	117.1	65.23	60.8-110.4
2,4-dinitrofenol	N.D.*	72.49	31.7-125.1
4-nitrofenol	42.4	43.52	22.7-100.0
4,6-dinitro-o-cresol	128.2	34.66	42.4-123.6
pentaclorofenol	93.7	55.76	56.7-113.5

N.D.* NO DETERMINADO

TABLA No.8

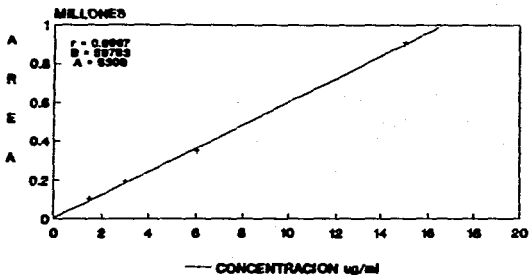
En esta tabla podemos observar que las recuperaciones obtenidas con la microextracción son semejantes a las presentadas por la U.S.E.P.A. y a las obtenidas experimentalmente durante la implantación del método 504 para 8 de los 11 compuestos analizados y que la recuperación solo es apreciablemente menor para 2-clorofenol (46.2 %), fenol y 2,4-dinitrofenol.

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos en la calibración del sistema de medición para el experimento de la evaluación del porcentaje de recuperación mediante la adición de diferentes sales.

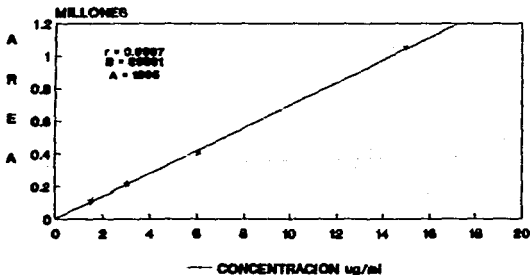
CURVA DE CALIBRACION						
COMPUESTO	Tr	CUMC. (µg/ml)	AREA	FACTOR DE RESPUESTA	F. R. FWR	E. C. V. (F. R.)
1) BENCOL	3.73	1.5	97695	63139	61928	4.9
	3.73	3.0	191190	63739		
	3.73	6.0	358990	56498		
	3.73	15.0	985390	64335		
2) 2-CLOROFENOL	3.91	1.5	118390	72533	78948	3.8
	3.91	3.0	217860	72629		
	3.91	6.0	485860	67518		
	3.87	15.0	1851580	78189		
3) 2-NITROFENOL	8.68	1.5	36843	37262	35954	8.4
	8.63	3.0	95883	31934		
	8.61	6.0	213879	35511		
4) 2,4-DINITROFENOL	8.68	1.5	36843	37262	68137	2.8
	8.73	3.0	72250	68233		
	8.78	6.0	139520	69848		
	8.75	15.0	487980	67943		
5) 2,4-DICLOROFENOL	8.91	1.5	67557	58371	48243	3.8
	8.97	3.0	186940	35646		
	8.94	6.0	285940	34173		
	8.91	15.0	491750	32783		
6) P-CL-R-CRESOL	11.97	1.5	67877	44718	41811	19.4
	12.83	3.0	155980	51966		
	12.88	6.0	216210	38435		
	11.97	15.0	517850	34525		
7) 2,4,6-TRICLOROFENOL	12.88	1.5	41742	27828	29655	5.8
	12.82	3.0	94312	31437		
	12.81	6.0	176380	29383		
	12.88	15.0	449590	29972		
8) 2,4-DINITROFENOL	16.58	1.5	-	-	6417	18.7
	16.72	3.0	18526	6175		
	16.66	6.0	35389	5884		
	16.58	15.0	187980	7153		
9) 4-NITROFENOL	17.88	1.5	17269	11512	28719	3.8
	17.16	3.0	76796	25598		
	17.18	6.0	144578	24895		
	17.88	15.0	325118	21674		
10) 4,6-DINITRO-O-CRESOL	17.88	1.5	18834	6689	12848	34
	17.84	3.0	46937	15645		
	17.82	6.0	66188	11816		
	17.88	15.0	222178	14811		
11) PENTAFLOROFENOL	19.51	1.5	35816	23944	19852	16
	19.46	3.0	63683	21896		
	19.45	6.0	182888	17153		
	19.43	15.0	355588	17825		

TABLA No. 9

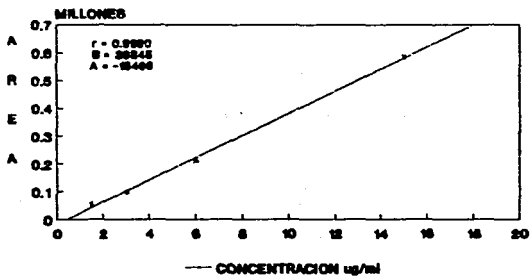
CURVA DE CALIBRACION FENOL



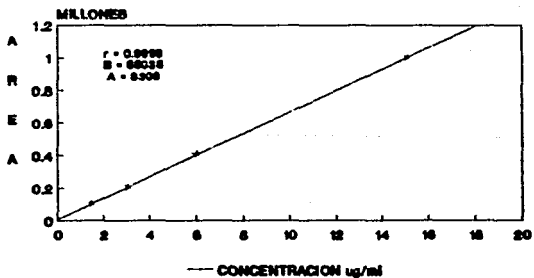
2-CLOROFENOL



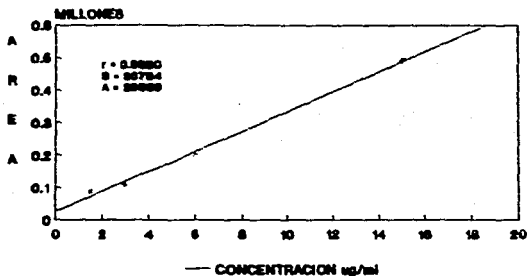
CURVA DE CALIBRACION 2-NITROFENOL



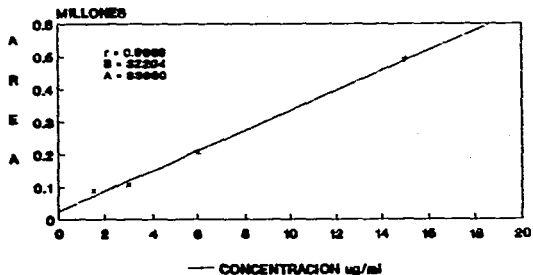
2,4-DIMETILFENOL



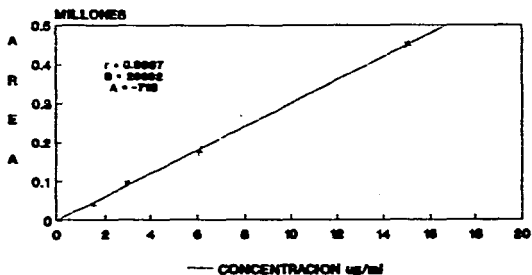
CURVA DE CALIBRACION 2,4-DICLOROFENOL



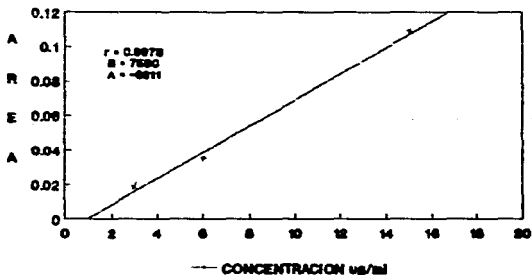
4-Cl-3-METILFENOL



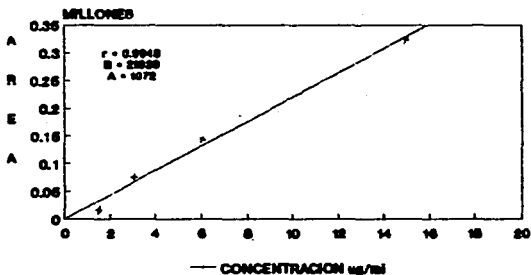
CURVA DE CALIBRACION 2,4,6-TRICLOROFENOL



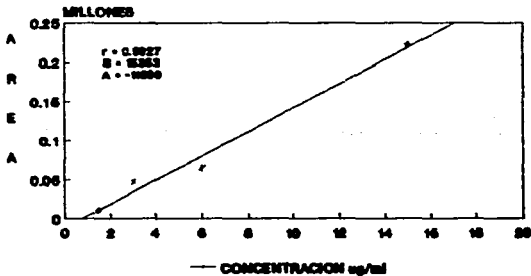
2,4-DINITROFENOL



CURVA DE CALIBRACION 4-NITROFENOL



4,6-DINITRO-O-CRESOL



CURVA DE CALIBRACION PENTACLOROFENOL

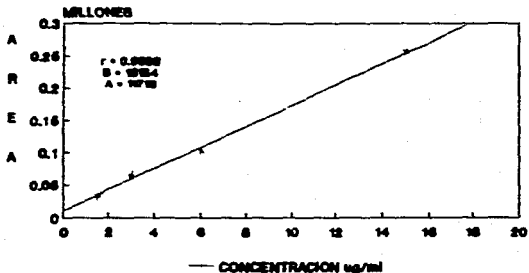


Tabla de resultados de las muestras de prueba para el experimento de evaluación del porcentaje de recuperación de los fenoles mediante la adición de diferentes sales.

RECUPERACION DE FENOLES (EXTRACCION SUCESIVA, Muestra N. 58)						
COMPUESTO	T _r	AREA	\bar{x}	S	X C.V.	RECUPERACION
1) FENOL	-	-	-	-	-	N.D.
2) 2-CLOROFENOL	3.98	318858	337936	24417	7.2	46.2
	3.91	358268				
	3.98	344788				
3) 2-NITROFENOL	8.62	433938	587443	66168	13.8	126.8
	8.63	562528				
	8.62	526288				
4) 2,4-DICLOROFENOL	8.75	523888	548188	26118	4.8	77.8
	8.76	578228				
	8.76	526288				
5) 2,4-DICLOROFENOL	8.93	298718	357278	53888	15.8	183.8
	8.93	484318				
	8.93	368258				
6) P-CL-R-CRESOL	12.8	168278	211758	47937	22.8	52.9
	12.8	255688				
	12.8	219888				
7) 2,4,6-TRICLOROFENOL	12.8	337498	365288	58783	16.8	117.1
	12.8	432678				
	12.8	325558				
8) 2,4-DINITROFENOL	-	-	-	-	-	N.D.
9) 4-NITROFENOL	16.5	84887	98126	15729	16.8	42.4
	16.5	113888				
	16.6	99293				
10) 6-DINITRO-O-CRESOL	17.8	172828	193628	53965	27.8	128.8
	17.8	258848				
	17.8	153888				
11) PENTAFLUOROFENOL	19.4	283348	169548	48814	23.8	93.7
	19.4	188658				
	19.4	124638				

EXTRACCION SUCESIVA CON CLOROFORMO

Tabla No. 10

Tabla de resultados de las sustras de prueba para el experimento de evaluación del porcentaje de recuperación de los fenoles mediante la adición de diferentes sales.

RECUPERACION DE FENOLES (EXTRACCION SUCESIVA, NaCl 0.5%)						
COMPUESTO	T _r	AREA	\bar{x}	S	X C.V.	RECUPERACION
1) FENOL	-	-	-	-	-	N.D.
2) 2-CLOROFENOL	3.75	239620	383586	27334	9.0	47.9
	3.8	281930				
	3.7	294530				
	3.8	334300				
3) 2-NITROFENOL	8.65	384410	420563	66635	15.0	105.0
	8.62	349600				
	8.63	481630				
	8.61	431520				
4) 2,6-DICETILFENOL	8.78	410400	497596	48196	9.6	71.1
	8.75	455000				
	8.76	487670				
	8.74	558520				
5) 2,4-DICLOROFENOL	8.96	250410	380793	43936	14.6	85.5
	8.93	252400				
	8.92	308100				
	8.94	311000				
6) P-CL-R-CRESOL	12.0	50173	170726	14235	11.0	40.0
	12.0	183000				
	12.0	155600				
	12.0	172720				
7) 2,4,6-TRICLOROFENOL	12.0	189000	281832	68062	24.0	90.1
	12.0	273310				
	12.0	316740				
	12.0	345000				
8) 2,4-DINITROFENOL						N.D.
9) 4-NITROFENOL	16.6	39426	72145	29300	40.0	31.0
	16.5	55077				
	16.6	50920				
	16.6	105640				
10) 4,6-DINITRO-O-CRESOL	17.0	80295	170280	46340	27.0	113.0
	17.8	141500				
	17.8	145500				
	17.9	223740				
11) PENTAFLUOROFENOL	19.4	71769	172243	37301	21.0	95.3
	19.4	141300				
	19.4	161610				
	19.4	213790				

EXTRACCION SUCESIVA CON CLOROFORMO

TABLA No.11

MICROEXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACION

COMPUESTO	% RECUPERACION	
	5 MINUTOS	10 MINUTOS
FENOL	N. D. *	N. D. *
2-CLOROFENOL	2.6	2.4
2-NITROFENOL	8.28	14.2
2,4-DIMETILFENOL	N. D. *	N. D. *
2,4-DICLOROFENOL	3.57	8.38
4-CLORO-3-METILFENOL	N. D. *	N. D. *
2,4,6-TRICLOROFENOL	8.29	32.2
2,4-DINITROFENOL	6.98	8.66
4-NITROFENOL	N. D. *	N. D. *
4,6-DINITRO-O-CRESOL	7.18	22.3
PENTACLOROFENOL	13.3	13.3

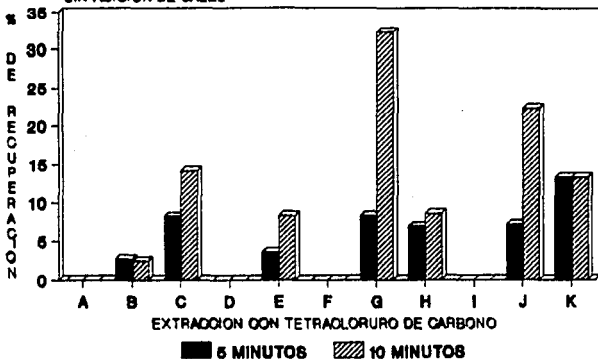
TABLA No.12

NOTA: Extracción simple con tetracloruro de carbono.

* N.D. No determinado

MICROEXTRACCION LIQ-LIQ EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACION

SIN ADICION DE SALES



A: FENOL
B: 2-CLOROFENOL
C: 3-NITROFENOL

D: 2,4-DIMETILFENOL
E: 2,4-DICLOROFENOL
F: 4-CLORO-3-METILFENOL

G: 2,4,6-TRICLOROFENOL
H: 2,4-DINITROFENOL
I: 4-NITROFENOL

J: 4,6-DINITRO-3-METILFENOL
K: PENTACLOROFENOL

GRAFICA No.1

MICROEXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

EFECTO DEL TIPO DE EXTRACCION

COMPUESTO	% RECUPERACION	
	EXTRACCION	
	SIMPLE	SUCESIVA
FENOL	N. D.*	N. D.*
2-CLOROFENOL	N. D.*	17.8
2-NITROFENOL	11.9	52.8
2,4-DIMETILFENOL	N. D.*	19.3
2,4-DICLOROFENOL	5.9	45.9
4-CLORO-3-METILFENOL	N. D.*	23.5
2,4,6-TRICLOROFENOL	14.5	86.8
2,4-DINITROFENOL	37.2	7.73
4-NITROFENOL	N. D.*	9.11
4,6-DINITRO-O-CRESOL	5.42	83.5
PENTACLOROFENOL	38.6	98.1

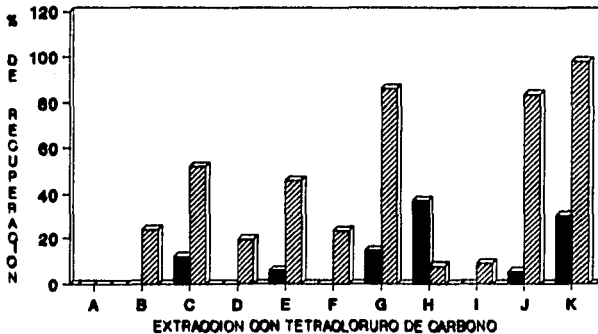
TABLA No. 13

NOTA: Extracción con tetracloruro de carbono.

* N.D. No determinado

MICROEXTRACCION LIQ-LIQ EFECTO DEL TIPO DE EXTRACCION

SIN ADICION DE SALES



■ SIMPLE ▨ SUCESIVA

A. FENOL
B. 2-CLOROFENOL
C. 2-NITROFENOL

D. 2,4-DICLOROFENOL
E. 4-CLORO-3-METILFENOL

G. 2,4,6-TRICLOROFENOL
H. 4-NITROFENOL
I. 2,4-DINITRO-3-METILFENOL

J. 2,4-DINITROFENOL
K. PERCLOROFENOL

GRAFICA No. 2

MICROEXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

EFFECTO DE LA FUERZA IONICA

COMPUESTO	% RECUPERACION	
	NaCl 0.5 M	NaCl 1.0 M
FENOL	N.D.*	N.D.*
2-CLOROFENOL	6.85	8.74
2-NITROFENOL	102.7	98.82
2,4-DIMETILFENOL	8.26	9.04
2,4-DICLOROFENOL	66.72	64.1
4-CLORO-3-METILFENOL	7.7	7.66
2,4,6-TRICLOROFENOL	129.4	104.2
2,4-DINITROFENOL	N.D.*	N.D.*
4-NITROFENOL	27.8	27.4
4,6-DINITRO-O-CRESOL	144.8	124.7
PENTACLOROFENOL	148.8	188.7

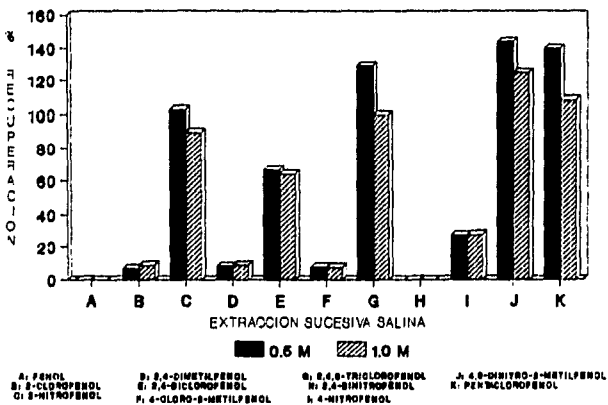
TABLA No. 14

NOTA: Extracción sucesiva con tetracloruro de carbono.

* N.D. No determinado

MICROEXTRACCION LIQ-LIQ

EFFECTO DE LA FUERZA IONICA



GRAFICA No. 3

MICROEXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

EFECTO DEL TIPO DE ANION

COMPUESTO	% RECUPERACION	
	NaCl 0.5 M	Na ₂ SO ₄ 0.5 M
FENOL	N. D.*	N. D.*
2-CLOROFENOL	47.9	46.2
2-NITROFENOL	105.0	126.0
2,4-DIMETILFENOL	71.1	77.0
2,4-DICLOROFENOL	85.5	103.0
4-CLORO-3-METILFENOL	40.0	52.9
2,4,6-TRICLOROFENOL	90.1	117.1
2,4-DINITROFENOL	N. D.*	N. D.*
4-NITROFENOL	31.0	42.4
4,6-DINITRO-O-CRESOL	113.0	128.2
PENTACLOROFENOL	95.3	93.7

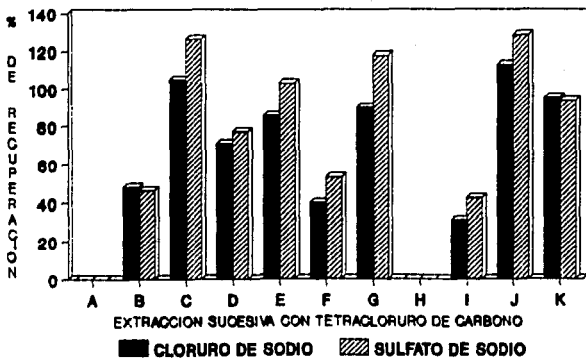
TABLA No. 15

NOTA: Extracción sucesiva con cloroformo.

* N. D. No determinado

MICROEXTRACCION LIQ-LIQ

EFFECTO DEL TIPO DE ANION



A: FENOL
B: 2-CLOROFENOL
C: 2-NITROFENOL

D: 2,4-DIMETILFENOL
E: 2,4-DICLOROFENOL
F: 4-CLOMO-2-METILFENOL

G: 2,4,6-TRICLOROFENOL
H: 2,4-DINITROFENOL
I: 4-NITROFENOL

J: 4,6-DINITRO-2-METILFENOL
K: PENTACLOROFENOL

GRAFICA No. 4

MICROEXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

EFECTO DEL TIPO DE DISOLVENTE

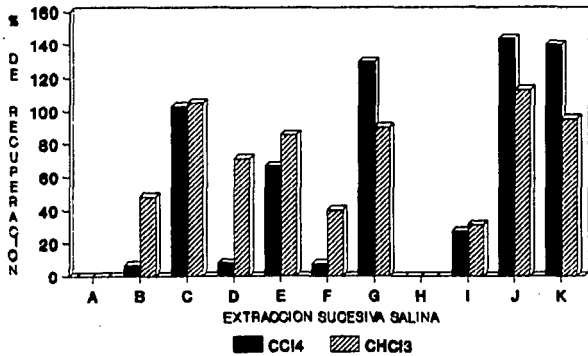
COMPUESTO	% RECUPERACION	
	TETRACLORURO DE CARBONO	CLOROFORMO
FENOL	N.D.*	N.D.*
2-CLOROFENOL	6.85	47.9
2-NITROFENOL	102.7	105.0
2,4-DIMETILFENOL	8.26	71.1
2,4-DICLOROFENOL	66.72	85.5
4-CLORO-3-METILFENOL	7.7	48.0
2,4,6-TRICLOROFENOL	129.4	98.1
2,4-DINITROFENOL	N.D.*	N.D.*
4-NITROFENOL	27.0	31.0
4,6-DINITRO-O-CRESOL	144.0	113.0
PENTACLOROFENOL	140.0	95.3

TABLA No. 16

NOTAS: Extracción sucesiva.
Concentración 0.5M de NaCl.

* N.D. No determinado

MICROEXTRACCION LIQ-LIQ EFECTO DEL TIPO DE DISOLVENTE



A: FENOL
B: 2-CLOROFENOL
C: 2-NITROFENOL

D: 2,4-DIMETILFENOL
E: 2,6-DICLOROFENOL
F: 4-CLORO-2-METILFENOL

G: 2,4,6-TRICLOROFENOL
H: 2,4-DINITROFENOL
I: 4-NITROFENOL

J: 4,6-DINITRO-2-METILFENOL
K: PENTACLOROFENOL

GRAFICA No. 5*

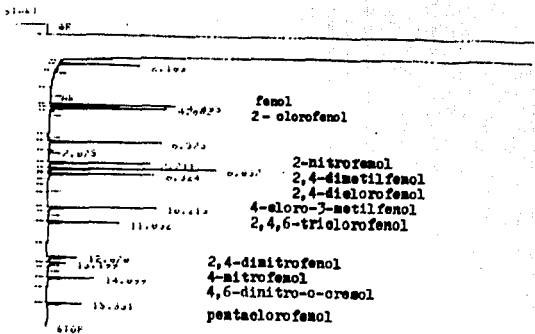


Figura No. 4

Cromatograma de disolución estándar de fenoles

Columna capilar ULTRA-2 (rellena SI fenil siloxano) 25 mts.

Programa: Temp. inicial 50°C, 25°C/min hasta 70°C durante

4 min y 12°C/min a 200°C durante 1 min.

Detector de ionización de llamas.

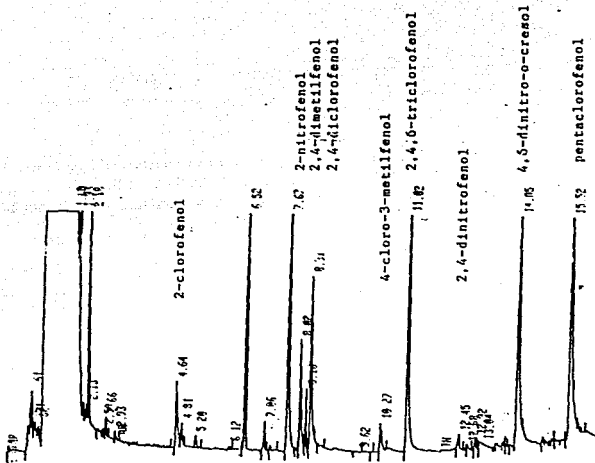


figura No.5

Cromatograma de una muestra de prueba

Columna capilar ULTRA-2 (metil 5X fenil silicona) 25 wts.
 Programa: Temp. inicial 50°C, 25°C/min hasta 70°C durante
 4 min y 12°C/min a 200°C durante 1 min.
 Detector de ionización de llama.

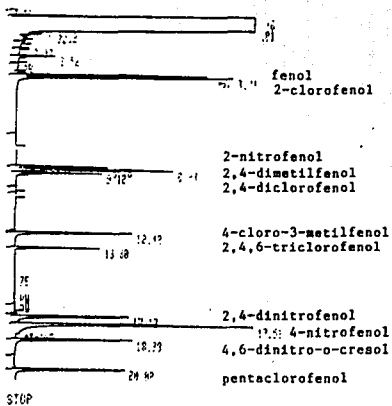


Figura No.6

Cromatograma de disolución estándar de fenoles
 Columna capilar RSL-300 (metil 50% fenil silicona) 25 mts.
 Programa: 5 min a 55°C, 8°C/min hasta 200°C durante 5 min.
 Detector de ionización de llama.

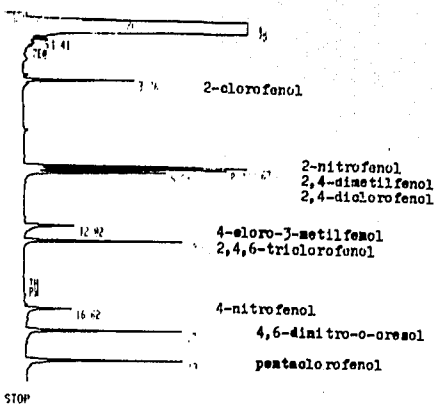


Figura No. 7

Cromatograma de una muestra de prueba
 Columna capilar BSL-300 (cartil 50x fenil silicosa) 25 m.
 Programa: 5 min a 55°C, 6°C/min hasta 200°C durante 5 min.
 Detector de ionización de llama.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se puede concluir que el factor que afecta de una forma considerable la recuperación de los fenoles es la extracción sucesiva. Los factores restantes como el tiempo de agitación, y la fuerza iónica afectan la recuperación aunque no de forma muy apreciable.

Se propone continuar con el estudio de la evaluación del porcentaje de recuperación realizando los siguientes experimentos:

- a) efectuar la recuperación con una mezcla de los 2 disolventes analizados en éste trabajo con la finalidad de observar el efecto sinérgico que producirían ambos en la recuperación de los compuestos fenólicos.
- b) utilizar una mezcla éter etílico-cloroformo ó éter etílico-tetracloruro de carbono.
- c) evaluar la adición de un modificador de la fase orgánica.

Una vez que hayan sido evaluados los puntos anteriores y que se tengan las condiciones óptimas de extracción se evaluará el método con muestras reales.

Por otra parte uno de los objetivos logrados en éste trabajo fue el de la reducción del tiempo de análisis ya que con ésta técnica se evita efectuar la etapa de concentración de la muestra y el tratamiento de la misma se lleva a cabo en pocos minutos los que son utilizados principalmente en la agitación de la muestra y en la separación de las fases.

Cabe aclarar que con la eliminación de la etapa de concentración de la muestra por evaporación del disolvente también disminuye el riesgo que representa para la salud de los analistas el manejar grandes cantidades de disolventes altamente tóxicos.

Otro de los objetivos del trabajo que se cumplió de forma significativa fue el de reducir los costos del análisis ya que la cantidad utilizada de disolvente de alto grado de pureza fue de 3 a 5 mililitros para cada muestra en lugar de los 180 mililitros que utiliza la U.S.E.P.A.

BIBLIOGRAFIA

1. Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer. 3rd. Edition.
John Wiley and Sons. N.Y. (1979).
2. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume A7.
5th Edition. New York, 1986.
3. Morrison, R.T. and Boyd R.H. Organic Chemistry.
5th Edition.
Allyn and Bacon, Inc. N.Y. (1967).
4. Manual de evaluación y sanejo de sustancias tóxicas en aguas
superficiales. Sección I. Perspectiva.
Salas, H. Coordinador del Proyecto del C.E.P.I.S.
5. Annual Book of A.S.T.M. Standards.
Section 11. Water and Environmental Technology.
Volume 11.02 Water II.
Philadelphia (1991).
6. U.S. Environmental Protection Agency.
40 CFR Part 136, 43290; Federal Register 49, No. 209 (1984).
7. Kawahara, F.K. "Microdetermination of derivatives of phenols and
mercaptans by means of electron capture gas chromatography"
Analytical Chemistry, 40, 6, 1009-1010 (1968).
8. Marcus, Y. "Development and publication of solvent extraction
methods". Talanta, 23, 283-289 (1976).
9. Valcarcel Casas, M., Rodríguez Silva, M. Teoría y prácticas de
la extracción líquido-líquido. Alhambra, 1984.

10. Dean, J.A. Chemical separation methods. Van Nostrand Reinhold Company. New York. 1969. p. 18-59.
11. Morrison, G.H. and Freiser, H. Solvent extraction in Analytical Chemistry. J. Wiley and Sons, New York, 1957.
12. Jaklin, J. "Liquid-Liquid micro-partition. An efficient sample preparation technique in the analysis of polycyclic aromatic compounds". Fresenius Z. Anal. Chem. 327, 723-724, (1987).
13. Goldberg, H.C. and DeLong L. "Extraction and concentration of organic solutes from water". Analytical Chemistry. 45, 1(1983).
14. K. Grob., K. Grob, Jr. and G. Grob. "Organic substances in potable water and in its precursor". Journal of Chromatography. 106, 299-315 (1975).
15. Murray, D.A.J. "Rapid micro extraction procedure for analysis of trace amounts of organic compounds in water by gas chromatography and comparisons with macro extraction methods". Journal of Chromatography. 117, 133-140, (1979).
16. Attygalle, A.B. and Morgan, E. D. "Versatile microreactor and extractor". Analytical Chemistry. 58, 3854-3858 (1986).
17. Resumen del contrato de colaboración entre la Secretaría General de Obras y Servicios de la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica del D.D.F y la Facultad de Química de la U.E.A.M. 1985.
18. McHair, H. Cromatografía de Gases. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.