



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD EN AGUA DE
HIDROCARBUROS: ANALISIS TERMODINAMICO DEL
PROCESO DE SOLUCION.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)

P R E S E N T A :
M. en C. JOEL REZA GONZALEZ



MEXICO, D.F.

2002

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y ENSEÑANZA DE QUÍMICA
CARRERAS DE QUÍMICA Y QUÍMICA INDUSTRIAL
CARRERAS DE QUÍMICA Y QUÍMICA INDUSTRIAL

*El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Termodinámica,
del Área de Investigación en Termofísica, del Programa de Ingeniería
Molecular, del Instituto Mexicano del Petróleo.*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*Te doy gracias, Señor, de todo corazón,
pues oíste las palabras de mi boca.*

*El día que clamé, me respondiste
y aumentaste la fuerza de mi alma.*

Salmo 138, 1, 3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*A la memoria de **mi abuelo Nicolás**'.*

*A **mi mamá, María González González**, por el apoyo y motivación que siempre he recibido de su parte, por su amor y por su gran cariño de siempre.*

*A **mi esposa, Ivette Camacho Moreno**, por su amor maravilloso, por su ternura, por su apoyo y por su deseo de compartir nuestras vidas por siempre. ¡Te amo!*

*A **nuestro hijo**, una nueva bendición que Dios nos ha dado, y quien a menos de un mes de haber nacido se ha convertido en una nueva alegría en nuestras vidas y en un motivo adicional para esforzarnos y superarnos día con día.*

A todos mis familiares, tíos, tías, primos, primas, etc., por el apoyo que siempre he recibido de su parte.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer profundamente al **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)** por todos los recursos económicos, infraestructura, equipos, servicios de talleres, servicios de biblioteca e insumos diversos, que puso a mi disposición para el desarrollo y conclusión del presente trabajo de investigación. Le manifiesto asimismo mi agradecimiento por las becas a tiempo parcial (dentro del proyecto FIES-95F-141-II: "Investigación de Propiedades Fisicoquímicas de Fluidos de Interés para los Procesos Industriales de Petróleos Mexicanos") y a tiempo completo (dentro del Programa de Formación y Desarrollo del Factor Humano del **IMP**) que me fueron otorgadas para el desarrollo de mis estudios de doctorado. Le hago patente mi profunda gratitud por permitirme desarrollar tanto profesional como académicamente, a lo largo de catorce años, desde mi ingreso a esta institución, en 1988, como becario para desarrollar mi tesis de licenciatura. En reciprocidad, le manifiesto mi disposición para continuar trabajando arduamente, a fin de que con mi esfuerzo y el de todos los que integramos este Instituto, el **IMP** pueda seguir siendo una de las instituciones de investigación más importantes del país.

También expreso mi gratitud a la **Universidad Nacional Autónoma de México** por los recursos económicos proporcionados para la compra de materiales y reactivos empleados en el desarrollo de algunas etapas de este proyecto de investigación (dentro del proyecto PADEP-Tesis Doctoral 005351-1997: "Estudio de la distribución y destino en el medio ambiente de hidrocarburos a partir de propiedades fisicoquímicas"), así como para sufragar parte de los gastos necesarios para la presentación y divulgación de algunos de los resultados obtenidos, tanto en Congresos Nacionales como Internacionales. Le expreso a mi **Universidad** mi sincero reconocimiento por haber contribuido a, y ser parte integral de mi formación académica y profesional.

De manera particularmente especial deseo manifestar mi agradecimiento a la **Dra. Luz Elena Vera Ávila** y al **Dr. Arturo Trejo Rodríguez**, quienes fungieron como asesor y co-



asesor, respectivamente, de este proyecto de investigación. Agradezco su disposición para revisar y discutir diversos aspectos del proyecto a lo largo de su desarrollo, así como sus atinadas sugerencias y comentarios. Gracias por su amistad, por su apoyo, por su confianza, así como por motivarme siempre para alcanzar este objetivo.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Termodinámica; **Blanca Estela, María Esther, Verónica, Apolinar, Ascención, Florentino, Jacinto, Rafael y Raúl** también les expreso mi agradecimiento por todo el apoyo recibido a lo largo de casi catorce años de convivencia. Agradezco sus comentarios y discusiones en los seminarios y reuniones de trabajo, así como sus sugerencias para optimizar y mejorar las estrategias de trabajo. Les manifiesto una especial gratitud por su amistad.

Agradezco de forma especial al **Dr. Ignacio González Martínez (UAM-Iztapalapa)**, quien siguió de manera muy cercana la evolución y avance de este proyecto de investigación. Sus sugerencias y comentarios, además de ser siempre motivadores, fueron muy importantes y enriquecedores para este proyecto.

Asimismo expreso mi agradecimiento a todos los integrantes del jurado: **Dra. Adriana Morales Pérez, Dra. Evangelina Camacho Frías, Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dr. Arturo Trejo Rodríguez, Dr. Fernando García Sánchez y Dr. Reynaldo Sandoval González**, por revisar detalladamente el borrador del manuscrito de tesis. Sus sugerencias y comentarios contribuyeron a enriquecerlo y mejorarlo.

Finalmente agradezco a todas aquellas personas (personal de las áreas de talleres y de biblioteca del IMP, amigos, familiares, etc.) cuya ayuda y colaboración me facilitó llegar a la consecución de este logro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ABSTRACT

It has long been recognized that understanding the factors that affect the solubility of organic compounds in aqueous systems is very important from a biological, environmental, and industrial point of view. In the petroleum industry, aqueous solubilities are useful in understanding how hydrocarbons migrate and accumulate to form oil fields. Knowledge of hydrocarbon solubilities in water is also important in the design and operation of process equipment in refineries and petrochemical plants.

From an environmental point of view, water solubility is a fundamental parameter in assessing the environmental fate of long lived (slowly bio-degrading) pollutants in the various compartments of the global environment (air, water, soil, sediment, aerosols, water-suspended particulates, and vegetative and animal biota). It has been demonstrated that thermodynamic models can be used to obtain a good description of the environmental fate of long lived chemical pollutants, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), dioxins and furans (D&F), polychlorinated biphenyls (PCBs), etc. The data needed to use these models are water solubility (S_w), octanol-water partition coefficient ($K_{ow,i}$), vapor pressure (P_i), infinite dilution activity coefficient (γ_i^∞) and Henry's law constant ($H_i(T)$). In addition, the inherent properties of the environment such as temperature, relative humidity, organic matter in the solid phases (soil, sediments), should also be considered. In water pollution control S_w data are important in devising abatement processes. For example, hydrocarbons, like other pollutants, must be removed from refinery and petrochemical plant wastewater streams. Accordingly, the solubility and volatility of the hydrocarbons are needed to trace their phase distribution through the entire process sequence and to design separation equipment (such as sour water strippers) for their removal.

In spite of the importance of the physicochemical parameters above mentioned, until the second half of the twentieth century there were not research groups in Mexico, focused on the study of these parameters for organic compounds of industrial and environmental interest. Probably this situation was caused because of the lack of proper methods for both handling highly toxic organic compounds and to generate and analyze highly diluted aqueous solutions of such compounds.

Thus, in this work it is described the design, development and test of experimental techniques for studying the water solubility, as a function of temperature, of hydrophobic organic compounds. In addition, a methodology to determine octanol-water partition coefficients of organic compounds is also described.

Generation of aqueous solutions of organic compounds is carried out by pumping water through a column containing a chromatographic-type solid support coated with the compound being studied. After an initial process of purge, stable saturated, emulsion-free, aqueous solutions are eluted from the column, at a given temperature. This method, which is termed generator column method, offers the potential of generating stable concentrations of slightly soluble organic compounds in water (water solubilities around 10^{-9} in mole fraction). The average time for the generation of aqueous solutions is about two hours.

Generated aqueous solutions can be analyzed through two different approaches. In the first one, dissolved solute is extracted previously by liquid phase extraction process with 1-octanol. The solute is then analyzed by gas chromatography (flame or thermal conductivity detection).

In the second approach the studied compound is extracted by employing an *on-line* solid phase extraction process, followed by high performance liquid chromatography analysis, with dual detection

(photodiode array coupled to fluorescence detection). In addition, to produce stable saturated, and emulsion-free, aqueous solutions the *on-line* process allows to extract and analyze the solute through a dynamic method, in a completely closed set up, that avoids problems related to the loss of solute because of adsorption or evaporation processes, as well as the contamination of samples with external impurities. The on-line process also favours a reduction in the contact time of the operator with potentially toxic compounds.

By employing the above mentioned experimental approaches the solubility behavior of two group of hydrocarbons were studied: (1) a low relative molecular mass paraffinic hydrocarbons group (n-hexane, n-heptane, 3-methylhexane, 2,4-dimethylpentane, n-octane, 4-methylheptane, 2,3,4-trimethylpentane, trans-1,3-dimethylcyclohexane) and, (2) a group of polycyclic aromatic hydrocarbons (anthracene, pyrene, 9,10-dihydroanthracene, 9,10-dihydrophenantrene, meta-terphenyl and guaiazulene). Because of its toxicity, environmental effect, and occurrence in several operation processes, the above mentioned hydrocarbons are very important into the petroleum industry

Most of experimental and estimated results obtained in this work have not been previously reported in the open literature.

In addition to the above mentioned advantages, the use of experimental methods described in this work also contributes to reduce the time involved in the experimental determinations and allows to save reagents and other valuable materials. Because the design of the experimental devices was carried out in this work, it is quite easy and simple to modify them in order that can be adapted and used in other kind of studies.

On the basis of the S_w experimental results for PAHs a thermodynamic analysis of the relationship between molecular size and aqueous solubility of hydrophobic organic compounds is carried out. The analysis is developed by considering that the thermodynamic properties for the solution process (enthalpy ΔH_s , entropy ΔS_s , and free Gibbs energy, ΔG_s) of a liquid substance or subcooled liquid substance (for solids), in water, can be subdivided into those for the vaporization process (ΔH_v , ΔS_v , ΔG_v), where the substance leaves the pure (subcooled) liquid phase to enter the gas phase, and those for the solvation process (ΔH_{sv} , ΔS_{sv} , ΔG_{sv}), where the gaseous solute is incorporated into the water matrix.

Other physicochemical parameters such as infinite dilution activity coefficients (γ_i^∞), Henry's law constant ($H_i(T)$), and air-water partition coefficients ($K_{aw,i}$), were also estimated.

The analysis of the variation of thermodynamic parameters, as a function of the molar volume of the hydrocarbons showed the presence of a phenomenon, often referred to as enthalpy-entropy compensation, during the solvation process. This phenomenon, which is characterized by the fact that the enthalpy change associated to the process is related to a similar change, but of the opposite sign, in the entropic contribution, (so that change in the Gibbs free energy in minimum), is related in the literature to the purely structural reorganization of solvent during solvation process. However, apparently solute-solvent and solute-solute interactions also play a decisive role in determining low solubility of hydrophobic organic compounds.

Enthalpy-entropy compensation has also been reported in the literature during solvation of organic compounds such as PCBs, chlorinated dibenzo-p-dioxins, alkylbenzenes and linear alcohols

The thermodynamic parameters determined in this work represent an important contribution to understand the several steps related to the global dissolution processes of hydrophobic organic compounds.

RESUMEN

La comprensión de los diversos factores que afectan el proceso de disolución en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos tiene una gran importancia en diversas aplicaciones de carácter biológico, ambiental e industrial. Dentro de industrias como la petrolera, el conocimiento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente insolubles, como los hidrocarburos, es sumamente importante, ya que esta propiedad tiene una estrecha relación con diversos fenómenos y procesos que incluyen, desde la generación y migración del crudo en los yacimientos, hasta la optimización del diseño y operación de equipos y procesos en refinerías y plantas petroquímicas. El fenómeno de disolución en agua de compuestos orgánicos hidrofóbicos es importante desde un punto de vista ambiental ya que la comprensión de este fenómeno es fundamental para predecir el comportamiento de dichos compuestos, en términos de su capacidad de migración, su reactividad y su afinidad por concentrarse en diversas fases orgánicas presentes en los compartimentos ambientales aire, agua, suelo, sedimentos, partículas suspendidas, organismos vivos, etc. Se ha demostrado, que en el caso de contaminantes como los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs), los bifenilos policlorados (BFP) y las dioxinas y furanos (D&F), el comportamiento ambiental antes mencionado puede estimarse (empleando modelos termodinámicos) a partir del conocimiento de algunos de sus parámetros fisicoquímicos, tales como la solubilidad en agua (S_w), el coeficiente de reparto octanol-agua ($K_{ow,i}$), la presión de vapor (P_i), el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ_i^∞) y la constante de la ley de Henry ($H_i(T)$); complementado con información relativa a parámetros específicos del área geográfica considerada, tales como humedad relativa, temperatura promedio, contenido de materia orgánica en fases sólidas (suelo, sedimentos, materia en forma de partículas), entre otros.

A pesar de la importancia de los parámetros fisicoquímicos antes mencionados, hasta mediados del siglo pasado no existían en México grupos de investigación enfocados al estudio sistemático de estos parámetros, para compuestos orgánicos de relevancia industrial y ambiental. Probablemente, esto ha sido provocado, en parte, debido a que por la elevada toxicidad de compuestos como los antes indicados durante su estudio se requiere de una infraestructura experimental adecuada para su manejo y eliminación subsecuente. Por otra parte, debido a su alta hidrofobicidad, el estudio de las disoluciones acuosas de este tipo de compuestos depende del desarrollo y aplicación de metodologías analíticas altamente sensibles, selectivas, precisas y exactas.

Como resultado de la necesidad e importancia estratégica, dentro de la industria petrolera, de disponer de metodologías experimentales propias para el desarrollo de los estudios antes mencionados, en el presente trabajo de investigación se describe el diseño, desarrollo y aplicación de técnicas experimentales para el estudio del comportamiento de la solubilidad en agua, como función de la temperatura, de compuestos orgánicos altamente insolubles. Se presenta adicionalmente una metodología experimental para el estudio de los coeficientes de reparto octanol-agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos.

En las técnicas experimentales instrumentadas, la generación de las disoluciones acuosas del soluto de interés se efectúa depositando dicho soluto sobre un soporte sólido, empacado en una columna de vidrio o de acero inoxidable, la cual es mantenida a una temperatura controlada. Cuando se hace circular agua a través del soporte sólido impregnado, se establece un equilibrio de reparto del soluto, entre las dos fases.

Después de una etapa inicial de purga, se generan disoluciones acuosas perfectamente saturadas del compuesto bajo estudio, a una temperatura dada. Este proceso experimental permite obtener disoluciones perfectamente saturadas y libres de emulsiones de compuestos altamente insolubles (solubilidades del orden de 10^{-9} en fracción molar), en periodos cortos (aproximadamente dos horas). El análisis de las disoluciones acuosas de los compuestos orgánicos se puede efectuar empleando dos protocolos experimentales. En el primero, se realiza una etapa previa de extracción y concentración del soluto por medio de un proceso de extracción con disolvente; el cual se complementa con un análisis por cromatografía de gases (empleando detección por ionización de llama o de conductividad térmica).

El segundo protocolo hace uso de un proceso de extracción y concentración en fase sólida *en-línea* del soluto presente en la disolución acuosa generada. Este proceso de extracción *en-línea* se complementa con una etapa de análisis del soluto extraído empleando cromatografía de líquidos de alta eficiencia, con detección dual (detección por fluorescencia y ultravioleta con arreglo de diodos). En el proceso *en línea*, tanto la generación de la disolución acuosa del soluto de interés, como la extracción en fase sólida, la desorción y el análisis cromatográfico se efectúa a través de un proceso dinámico, dentro de un dispositivo experimental cerrado, que elimina las posibles pérdidas de los compuestos orgánicos bajo estudio debido a procesos de adsorción o evaporación, así como la introducción de impurezas dentro del sistema experimental durante su análisis. El proceso antes mencionado tiene la ventaja adicional de reducir el contacto físico del operador con compuestos potencialmente tóxicos.

A través del empleo de los protocolos analíticos antes descritos, en este proyecto de investigación se estudia el comportamiento de la solubilidad en agua de: (1) Un grupo de hidrocarburos parafínicos de baja masa molecular (n-hexano, n-heptano, 3-metilhexano, 2,4-dimetilpentano, n-octano, 4-metilheptano, 2,3,4-trimetilpentano, trans-1,3-dimetilciclohexano) y, (2) Un conjunto de hidrocarburos aromáticos polinucleares (antraceno, pireno, 9,10-dihidroantraceno, 9,10-dihidrofenantreno, meta-terfenilo y guaiazuleno).

El estudio de este tipo de hidrocarburos tiene una gran importancia en industrias como la petrolera debido a su amplia presencia en diversos procesos operativos, así como por su alta toxicidad o impacto negativo en el medio ambiente. La mayoría de los resultados experimentales obtenidos en este proyecto de investigación son originales. Los dispositivos y las metodologías experimentales desarrolladas además de generar resultados precisos y exactos introducen mejoras importantes, desde un punto de vista operacional, con respecto a la mayoría de los métodos empleados para los mismos fines, hasta ahora existentes. Estas mejoras incluyen, entre otras, una reducción importante de los tiempos de experimentación para la obtención de los resultados, lo cual se traduce en ahorros económicos sustanciales, debido a que se optimiza el empleo de diversos insumos (reactivos, tiempo de vida de los equipos, horas-hombre, etc.). Por otra parte, debido al diseño modular de los dispositivos experimentales instrumentados éstos son susceptibles, en caso de ser necesario, de modificarse y adaptarse para ser empleados en otro tipo de estudios.

Se describe adicionalmente la instrumentación de una metodología experimental para el estudio de los coeficientes de reparto octanol-agua de compuestos hidrofóbicos. El principio de operación de esta metodología es similar al de las desarrolladas para el caso de los estudios de solubilidad en agua.

A partir de los resultados experimentales obtenidos en el estudio del comportamiento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs), como función de la temperatura, se efectúa la estimación de los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía y energía de Gibbs) involucrados en el proceso de disolución de dichos hidrocarburos. Se estiman asimismo otros parámetros fisicoquímicos tales como coeficientes de actividad a dilución infinita, constante de la ley de Henry y coeficientes de reparto aire-agua (como función de la temperatura) para dichos hidrocarburos. La estimación de los parámetros termodinámicos se efectúa considerando al proceso de disolución como la suma de las etapas de vaporización (la transferencia del soluto desde el estado sólido o líquido, hacia

la fase gas) y de solvatación (la transferencia del soluto desde la fase gaseosa hacia la disolución). La entalpía, entropía y energía de Gibbs, a 298 K, de estas etapas se analiza como función del volumen molar de cada soluto.

El análisis del comportamiento de los parámetros termodinámicos permite establecer que durante el proceso global de disolución de los HAPs, se genera un fenómeno de compensación *entalpía-entropía*, asociado a la etapa de solvatación. Este fenómeno, caracterizado por el hecho de que el cambio de entalpía asociado al proceso, está asociado a un cambio en el término entrópico de magnitud similar, pero de signo contrario (lo cual conduce a un cambio neto pequeño en la energía de Gibbs), aparentemente es originado *únicamente* por un proceso de reorganización del disolvente durante dicha etapa. Sin embargo, las interacciones soluto-disolvente también parecen tener un efecto importante en la baja solubilidad en agua de estos compuestos no polares. Un comportamiento termodinámico similar al encontrado en este proyecto de investigación para el proceso de disolución en agua de los HAPs ha sido observado también por otros investigadores durante la disolución de otras series homólogas de compuestos tales como los n-alcanos, los bifenilos policlorados, las clorodibenzo-p-dioxinas, los alquilbencenos y los alcoholes.

Los parámetros termodinámicos estimados en este trabajo de investigación representan una contribución adicional útil para la comprensión de los mecanismos antes mencionados.

ÍNDICE

	Página
OBJETIVO GENERAL.	1
Objetivos Particulares.	1
CAPÍTULO 1. Antecedentes.	3
1.1. La solubilidad en agua de sustancias altamente hidrofóbicas y su trascendencia en la industria y en las operaciones de protección del medio ambiente.	3
1.1.1. La solubilidad de hidrocarburos en agua y el proceso de generación de yacimientos de petróleo.	4
1.1.2. La solubilidad de hidrocarburos en agua y su trascendencia en operaciones de procesamiento del crudo y de protección del medio ambiente.	13
1.2. El coeficiente de reparto octanol-agua ($K_{ow,i}$) y su trascendencia en la industria y en las operaciones de protección del medio ambiente.	20
1.3. Determinación experimental de la solubilidad en agua y del coeficiente de reparto octanol-agua de compuestos orgánicos hidrofóbicos.	21
1.4. Breve descripción de las actividades del proyecto de investigación.	26
CAPÍTULO 2. Fundamentos Termodinámicos.	31
2.1. La solubilidad de un líquido en un líquido.	31
2.2. La solubilidad de sólidos en líquidos.	51
2.2.1. Derivación de la entalpía y entropía de solución a partir de datos de solubilidad.	56
2.3. Comportamiento de fases de los sistemas hidrocarburo-agua a altas presiones.	59
2.4. El coeficiente de reparto de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles.	65
CAPÍTULO 3. Metodologías Experimentales.	75
3.1. Métodos experimentales para el estudio de la solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas.	75
3.1.1. Solubilidad en agua de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular.	76
3.1.1.1. Materiales y reactivos.	76
3.1.1.2. Dispositivo experimental.	78
3.1.1.3. Metodología experimental.	80
3.1.1.3a. Generación de la disolución acuosa.	80
3.1.1.4. Extracción y análisis de las disoluciones acuosas de hidrocarburos alifáticos.	81

	Página
3.1.1.4a. Extracción de los solutos hidrofóbicos empleando extracción en fase sólida.	82
3.1.1.4b. Extracción de los solutos hidrofóbicos empleando extracción líquido-líquido.	84
3.1.1.5. Precisión de las determinaciones experimentales de S_w .	86
3.1.1.6. Atributos de la metodología instrumentada.	87
3.1.2. Estudio experimental de la solubilidad en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares.	87
3.1.2.1. Materiales y reactivos.	88
3.1.2.2. Dispositivo experimental.	90
3.1.2.2a. Columna generadora y columna de extracción.	93
3.1.2.2b. Sistema de válvulas de conmutación y columna de extracción.	95
3.1.2.3. Procedimiento experimental para la determinación de datos de solubilidad.	97
3.1.2.4. Cuantificación de los HAPs en las disoluciones acuosas.	105
3.1.2.5. Precisión de las determinaciones experimentales de S_w .	106
3.1.2.6. Atributos de la metodología instrumentada.	107
3.2. Métodos experimentales para el estudio de los coeficientes de reparto octanol-agua de sustancias hidrofóbicas.	108
3.2.1. Determinación experimental del coeficiente de reparto octanol-agua, $K_{ow,fs}$ de n-hexano.	108
3.2.1.1. Materiales y Reactivos.	108
3.2.1.2. Dispositivo experimental.	108
3.2.1.3. Metodología experimental.	110
CAPÍTULO 4. Resultados experimentales y discusión.	115
4.1. Solubilidad en agua, a 298.15 K, de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular.	115
4.2. Solubilidad en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs).	124
4.3. Comportamiento de la solubilidad en agua de los HAPs, como función de la temperatura.	138
4.4. Correlación de la solubilidad en agua de HAPs.	142
4.5. Coeficiente de reparto octanol-agua de n-hexano.	145
CAPÍTULO 5. Análisis termodinámico del proceso de disolución en agua de compuestos hidrofóbicos.	151
5.1. Propiedades termodinámicas y proceso de disolución en agua de compuestos hidrofóbicos.	153

	Página
5.1.1. Determinación de las propiedades termodinámicas de vaporización, solvatación y solución en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares.	156
5.1.1.1. Estimación de los parámetros de fusión y solución en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares, a 298.15 K.	156
5.1.1.1a. Precisión en las estimaciones de $\Delta H_{s,i}$, $\Delta S_{s,i}$ y $\Delta G_{s,i}$.	160
5.1.1.2. Estimación de los parámetros de vaporización de hidrocarburos aromáticos polinucleares a 298.15 K.	165
5.1.1.2a. Precisión en las estimaciones de $\Delta H_{v,i}$, $\Delta S_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$.	167
5.1.1.3. Estimación de los parámetros termodinámicos de solvatación en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares a 298.15 K.	170
5.1.1.3a. Precisión en las estimaciones de $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$.	170
5.1.2. Comportamiento de las propiedades termodinámicas involucradas en el proceso de disolución en agua de HAPs.	173
5.1.2.1. Variación de $\Delta H_{v,i}$, $-T\Delta S_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$ como función de V_m .	174
5.1.2.2. Variación de $\Delta H_{sv,i}$, $-T\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$ como función de V_m , durante el proceso de solvatación en agua.	176
5.1.2.3. Variación de $\Delta H_{s,i}$, $-T\Delta S_{s,i}$ y $\Delta G_{s,i}$ como función de V_m , durante el proceso de solución en agua.	179
5.1.2.4 El fenómeno de compensación entalpía-entropía y su relación con el proceso de solvatación en agua de compuestos hidrofóbicos.	181
5.1.3. Determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita y constantes de la ley de Henry de HAPs en disolución acuosa.	190
5.1.3.1. Determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita.	190
5.1.3.1a. Precisión de las estimaciones de γ_i^∞ .	193
5.1.3.2. Análisis del comportamiento de los coeficientes de actividad a dilución infinita de HAPs en agua, como función de la temperatura.	195
5.1.3.3. Determinación de las constantes de la ley de Henry.	203
5.1.3.4. Análisis del comportamiento de la constante de la Ley de Henry de hidrocarburos disueltos en agua, como función de la temperatura.	212
CAPÍTULO 6. Logros y aportaciones.	217
CONCLUSIONES.	225
APÉNDICES.	
APÉNDICE A1. Hidrocarburos presentes en el petróleo crudo y en algunas de sus principales fracciones derivadas. Composición y factores de riesgo.	227
A1.1. Contenido de hidrocarburos de algunas de las fracciones o cortes más importantes derivados del petróleo crudo.	229

	Página
A1.1.1.1. Gasolinas.	232
A1.1.1.2. Naftas.	234
A1.1.1.3. Diesel.	235
A1.1.1.4. Querosina.	236
A1.1.1.5. Fracciones pesadas del crudo.	237
A1.1.1.6. Residuos de destilación.	241
A1.2. Toxicidad de las fracciones hidrocarbonadas más importantes del petróleo crudo.	242
A1.3. Selección de los hidrocarburos estudiados en este proyecto de investigación.	245
A1.3.1. Hidrocarburos alifáticos. Ocurrencia y efectos.	245
A1.3.2. Hidrocarburos aromáticos polinucleares. Ocurrencia y efectos.	248
<i>APÉNDICE A2.</i> Análisis de la incertidumbre asociada a la determinación de la solubilidad en agua de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular.	259
A2.1. Análisis aplicado a la determinación de la solubilidad de n-heptano.	259
A2.2. Eficiencia de la extracción líquido-líquido de los hidrocarburos alifáticos.	270
A2.3. Análisis cromatográfico de disoluciones acuosas de hidrocarburos alifáticos.	272
<i>APÉNDICE A3.</i> Procedimiento operacional para la determinación de la solubilidad en agua de HAPs. Caso de antraceno.	275
A3.1. Construcción de la curva de calibración empleada en la determinación de datos de S_w de antraceno.	275
A3.2. Análisis de errores.	281
A3.3. Análisis cromatográfico de disoluciones acuosas de HAPs.	286
A3.3.1. Empleo del detector UV-visible con arreglo de diodos.	286
A3.3.2. Empleo del detector de fluorescencia.	293
<i>APÉNDICE A4.</i> Análisis de los errores involucrados en la estimación de la entalpía, la entropía y la energía de Gibbs del proceso de disolución en agua de HAPs.	297
A4.1. Incertidumbre asociada a las estimaciones de $\Delta H_{f,i}$, $\Delta S_{f,i}$ y $\Delta G_{f,i}$ de pireno.	298
A4.2. Incertidumbre asociada a la estimación de las propiedades termodinámicas de evaporación, solvatación y solución en agua de pireno.	300
REFERENCIAS.	303
DIVULGACIÓN DE RESULTADOS.	321

OBJETIVO GENERAL

Diseñar, desarrollar y aplicar una infraestructura experimental apropiada para el estudio del comportamiento de la solubilidad en agua, de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos, la cual sea la base para el desarrollo de una línea de investigación enfocada al estudio del comportamiento fisicoquímico de disoluciones acuosas de los compuestos orgánicos antes mencionados; con el propósito de generar información científica relevante, susceptible de emplearse en actividades como el diseño y operación de equipos y procesos, así como en actividades relacionadas con la protección del medio ambiente, dentro de la industria petrolera nacional.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseñar, desarrollar y aplicar metodologías analíticas sensibles, selectivas, precisas, exactas y versátiles, apropiadas para efectuar el estudio del fenómeno de disolución en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos, y que en un futuro inmediato, sean la base para el desarrollo de otras metodologías experimentales apropiadas para el análisis de contaminantes orgánicos presentes, a niveles de trazas, en distintos tipos de suelo, agua y sedimentos; así como para el desarrollo de procesos de extracción o de degradación (por ejemplo, a través de procesos con agua a condiciones subcríticas) de contaminantes orgánicos presentes en fases sólidas (suelo, sedimentos, etc.) contaminadas
- Diseñar y desarrollar metodologías analíticas para efectuar el estudio del proceso de reparto de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos entre agua y un disolvente orgánico inmiscible (1-octanol), con el propósito de generar resultados que en futuro inmediato sean susceptibles de emplearse para estimar el comportamiento ambiental de dichos compuestos en términos de su reactividad, su capacidad de migración y su afinidad para concentrarse en diversas fases orgánicas presentes en los compartimentos ambientales aire, agua, suelo y sedimentos.
- Derivar otros parámetros fisicoquímicos, tales como constantes de la Ley de Henry y coeficientes de actividad a dilución infinita; útiles en diversas aplicaciones tales como la optimización del diseño y la operación de equipos y procesos en refinerías y plantas petroquímicas, así como en estudios relacionados con la prevención de la contaminación ambiental o con la remediación de medios ambientes ya contaminados.
- Analizar el proceso global de disolución de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos, desde un punto de vista termodinámico, con base en el conocimiento de propiedades como la entalpía, la entropía y la energía de Gibbs, asociadas al proceso de disolución en agua de dichos compuestos; con el propósito de obtener conclusiones que puedan ser útiles para la comprensión de los mecanismos globales que regulan dicho proceso.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. La solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas y su trascendencia en la industria y en las operaciones de protección del medio ambiente.

La solubilidad en agua (S_w) de un compuesto orgánico puede definirse como la cantidad de dicho compuesto (en unidades de volumen o masa) disuelta en agua bajo condiciones tales que la disolución generada está en equilibrio con el compuesto orgánico puro en su estado de agregación real (gas, líquido o sólido), a una temperatura y presión específicas (Schwarzenbach et al., 1993).

El conocimiento exacto del comportamiento de la solubilidad mutua entre el agua y diversos compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos es sumamente importante y tiene una alta relevancia en diversas aplicaciones de carácter biológico, industrial, ambiental, etc.

Dentro de la industria petrolera, la comprensión de las diversas etapas que regulan y controlan el proceso de disolución en agua de compuestos de naturaleza altamente hidrofóbica, tales como los hidrocarburos, es sumamente importante ya que este proceso tiene una estrecha relación con diversos fenómenos y operaciones que incluyen, desde la generación y migración del crudo en los yacimientos, hasta la optimización del diseño y operación de equipos y procesos en refinerías y plantas petroquímicas.

El entendimiento apropiado de los diversos factores que regulan el proceso de disolución en agua de compuestos hidrofóbicos también es sumamente importante desde un punto de vista

ambiental, ya que la comprensión de dicho fenómeno es fundamental para predecir el comportamiento ambiental de tales compuestos en términos de su concentración, persistencia, reactividad y tendencias de reparto entre los compartimentos ambientales aire, agua, suelo, sedimentos y organismos vivos. La comprensión del proceso de disolución, así como la generación misma de datos experimentales que sean una expresión manifiesta de dicho proceso, también es sumamente valiosa para el desarrollo e instrumentación de estrategias de remediación en sitios que desafortunadamente ya han sido contaminados.

La importancia y trascendencia de la generación de resultados experimentales que permitan comprender el proceso de disolución en agua de sustancias como los hidrocarburos, dentro de algunas de las áreas más importantes de la industria petrolera, se detalla brevemente a continuación.

1.1.1. La solubilidad de hidrocarburos en agua y el proceso de generación de yacimientos de petróleo.

Aunque aún existen diversas hipótesis y planteamientos respecto al origen del petróleo, suele aceptarse de manera general que la fuente de carbono e hidrógeno que dio lugar a su origen estuvo en los compuestos y organismos primigenios que constituyeron la tierra. La descomposición de estos organismos (probablemente especies unicelulares que habitaron diversos medios ambientes acuáticos durante la era paleozoica), así como la formación paulatina de sedimentos, proporcionó la materia orgánica precursora del petróleo, la cual subsecuentemente experimentó cambios adicionales a través de diversos procesos biológicos, químicos y físicos para dar lugar finalmente al petróleo crudo. La transformación fisicoquímica de la materia orgánica en las cuencas sedimentarias es un proceso dinámico y secuencial, que comprende diversas etapas tales como la diagénesis, la catagénesis, la mutagénesis y el polimorfismo (Tissot y Welte, 1982). Estas etapas se diferencian entre sí por la profundidad a la cual se efectúan las transformaciones propias de cada una de ellas, así como por la naturaleza misma de los procesos que dan lugar a dichas transformaciones. Las etapas de transformación antes mencionadas se presentan de manera esquemática en la figura 1.1.

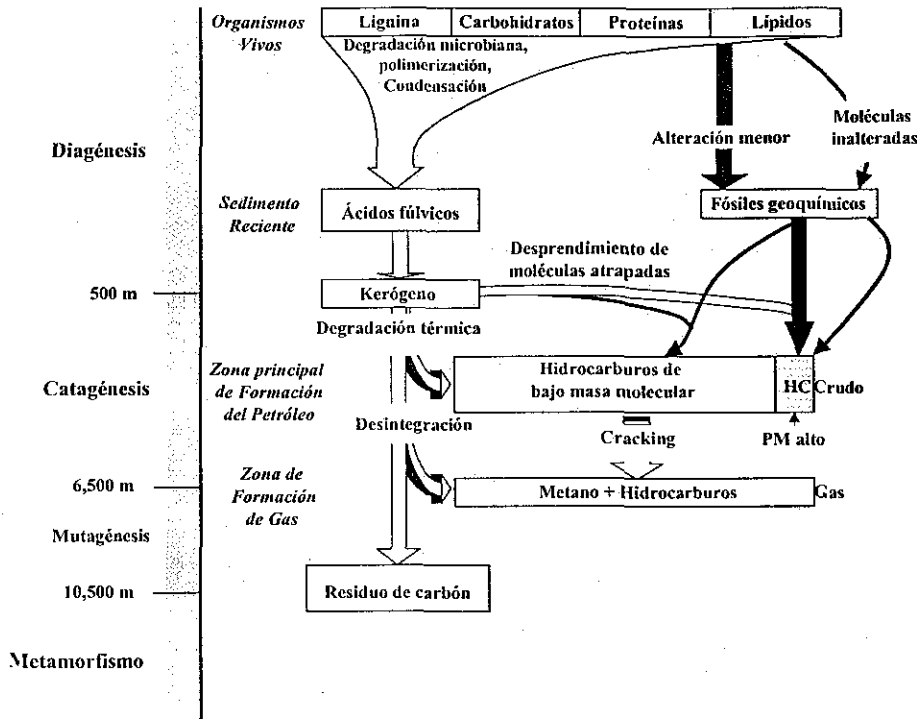


Figura 1.1. Esquema de la generación de depósitos de hidrocarburos a través de la transformación de materia orgánica. Los fósiles geoquímicos representan una primera fuente de hidrocarburos en el subsuelo (flechas negras sólidas). La degradación del kerógeno representa una segunda fuente (flechas blancas) (Tissot y Welte, 1982).

En la etapa de diagénesis la actividad microbiana es uno de los principales agentes de transformación de la materia orgánica y suele efectuarse a profundidades no mayores de 500 metros. La catagénesis y la mutagénesis son las dos etapas en las que se da de manera preponderante la formación de petróleo y gas. Por otra parte, etapas tales como el metamorfismo suelen ocurrir a profundidades mayores de 10,000 metros, bajo condiciones de presión y temperatura apreciablemente elevadas (Tissot y Welte, 1982). Esta etapa no suele considerarse de mucha relevancia para la generación de depósitos de petróleo y gas ya que, debido a las condiciones tan drásticas de presión y temperatura a la cual ocurre, la mayoría de los procesos de transformación conducen principalmente a la generación de carbón grafitico.

Se considera que la primera etapa involucrada en la generación de los depósitos de petróleo crudo y gas estuvo dominada por un proceso de actividad biológica y de rearrreglos químicos en el que la materia orgánica se convirtió en *kerógeno*. El kerógeno es una mezcla compleja de

compuestos formada por grandes moléculas constituidas por átomos de carbono e hidrógeno y, en una menor proporción, por átomos de oxígeno nitrógeno y azufre. El kerógeno también puede contener materia orgánica compactada constituida por algas y otros organismos inferiores, polen, esporas, larvas de insectos, etc. Algunos autores utilizan el término kerógeno para referirse a la materia orgánica total presente en las rocas sedimentarias; sin embargo, desde un punto de vista más técnico, la palabra kerógeno suele utilizarse para designar la fracción orgánica de las rocas sedimentarias que no es soluble en disolventes orgánicos comunes. La fracción soluble suele conocerse con el nombre de betumen (Tissot y Welte, 1982).

Dependiendo del tipo y cantidad de materia orgánica, la generación del petróleo crudo ocurre a profundidades de alrededor de 760 y 4,880 metros, a temperaturas de entre 65 y 150 °C. Sin embargo, la mayor generación de crudo se da a profundidades de 2,000 a 2,900 metros. El efecto de la temperatura del yacimiento petrolero sobre el kerógeno provoca la ruptura de las estructuras moleculares complejas de éste, así como la liberación paulatina de cadenas parafínicas. Procesos químicos y biológicos adicionales, probablemente inducidos por el efecto catalítico de los minerales depositados sobre las rocas que constituyen al depósito, dan origen a la generación subsecuente de compuestos bituminosos y asfálticos, así como a otras sustancias de masa molecular menor.

Los yacimientos de crudo normalmente se generan en sedimentos de roca de granulometría relativamente gruesa, porosa y permeable (generalmente arcillas o rocas carbonatadas a base de CaCO_3 , MgCO_3 o FeCO_3), los cuales poseen poco o ningún contenido de materia orgánica insoluble. Este hecho sugiere que es poco probable que las grandes cantidades de petróleo encontradas en los yacimientos tengan su origen en la materia orgánica sólida (depositada sobre la roca de dichos sedimentos) de la cual no existe ningún rastro o evidencia. Parece ser más probable que los componentes fluidos del petróleo se originan a partir del proceso de transformación del kerógeno orgánico de alta masa molecular, el cual normalmente se encuentra presente en cantidades abundantes únicamente en rocas sedimentarias de grano fino. Una vez generados, dichos componentes experimentan de manera subsecuente un proceso de migración hacia los sitios de depósito, en donde posteriormente dan lugar a los yacimientos propiamente dichos (Tissot y Welte, 1982).

El desprendimiento de los componentes fluidos del petróleo y su transporte subsecuente dentro y a través de los conductos capilares y poros del lecho generador (de granulometría fina) se denomina *migración primaria*. Posteriormente, la fase orgánica expulsada del lecho generador pasa subsecuentemente a través de poros más amplios dentro de unidades de roca más permeables. Este proceso se denomina *migración secundaria* (Baker, 1967; Tissot y Welte, 1982). Es decir, la diferencia entre la migración primaria y la secundaria no reside en la existencia de distintos procesos de migración, sino únicamente en su desarrollo dentro de conductos capilares y poros de diferente tamaño y litología. En la figura 1.2. se muestra de forma esquemática la diferencia entre los dos procesos de migración antes mencionados.

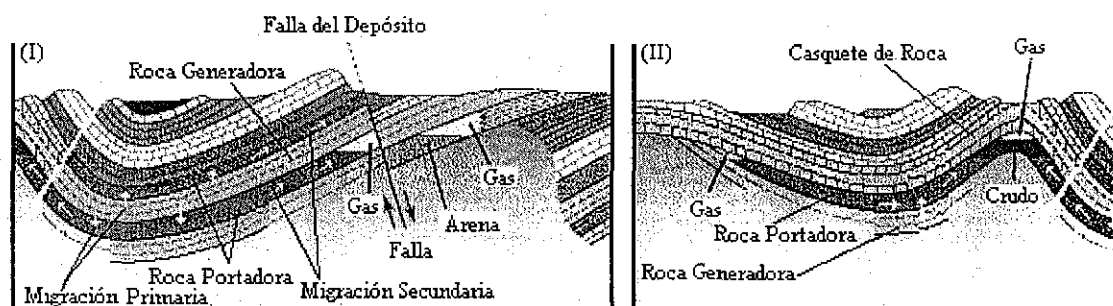


Figura 1.2. Formación de los depósitos de petróleo crudo y gas. Representación esquemática de la migración primaria y secundaria en la etapa inicial y avanzada de la evolución de cuenca. (I) Fase inicial de la migración primaria y secundaria; (II) Etapa avanzada de la migración primaria y secundaria, asociada con la formación de los depósitos (Tissot y Welte, 1982).

Los componentes del petróleo pueden emigrar a través de uno o más lechos portadores antes de quedar atrapados por una barrera impermeable o de permeabilidad muy baja, dando lugar así a la formación de las acumulaciones de crudo y gas.

Puesto que prácticamente todos los poros del medio en el cual se efectúan los procesos de migración antes mencionados se encuentran saturados con agua, el movimiento de los componentes del crudo dentro de la red de conductos capilares y poros debe realizarse en presencia de una fase acuosa. El tipo de hidrocarburos que son transportados durante los procesos de migración varía en tamaño y masa molecular, y comprende desde sustancias ligeras como el metano hasta compuestos pesados como los asfaltenos.

La comprensión de los procesos de migración de los hidrocarburos es uno de los aspectos más importantes dentro de la geología y la geoquímica del petróleo. Desafortunadamente, aunque se han efectuado avances notables en diversos aspectos relativos a la comprensión del origen y el proceso de maduración de éste, el conocimiento respecto al tiempo y mecanismos involucrados en su migración es apreciablemente menos significativo.

El transporte de los constituyentes del petróleo puede ocurrir de diversas formas, dependiendo de su estado de distribución en el lecho generador. Desde un punto de vista teórico, durante el proceso de migración pueden existir fases separadas de aceite, agua o gas, sistemas de una sola fase (crudo y gas disueltos en agua) o disoluciones coloidales o micelares. Cada uno de estos sistemas puede experimentar un modo distinto de transporte, el cual será más o menos favorecido dependiendo de las condiciones físicas y químicas particulares dentro de cada lecho generador. Asimismo, los procesos de transferencia de masa pueden estar altamente influenciados por la naturaleza física y química de la fase acuosa en la cual tienen lugar, o bien pueden ocurrir de manera totalmente independiente a dicha fase (Tissot y Welte, 1982). A fin de proponer mecanismos razonables para explicar y comprender los procesos de migración, es sumamente importante disponer de las herramientas necesarias para tal fin. Una de las herramientas más importantes para este propósito es el conocimiento de la solubilidad mutua entre los hidrocarburos y el agua como función de la temperatura.

En el caso del proceso de migración primaria se han propuesto diversas teorías para su explicación. Una de las más extendidas es la teoría de la solución molecular (Price, 1976). En esta teoría se considera que inicialmente las rocas y arcillas que constituyen el depósito experimentan una serie de transformaciones catalizadas por los diversos metales presentes en éstas. Durante este proceso se desprende una cantidad importante de agua (de 15.5 a 17.6 % en volumen, con respecto al volumen total de los sedimentos), la cual es enviada a profundidades mayores y expuesta en consecuencia a temperaturas más altas. El aumento en la temperatura provoca que la solubilidad del crudo en el agua se incremente hasta un punto en el cual el agua se transforma en un vehículo eficiente para el transporte de los hidrocarburos. De esta manera, debido al efecto de la temperatura las cantidades más pequeñas de agua que llegan a mayores profundidades tendrán una capacidad de transporte (de los hidrocarburos) mucho mayor que los grandes volúmenes de agua que son originalmente expelidos del sedimento. Posteriormente,

cuando el flujo de agua a alta temperatura llega a profundidades del orden de 9,850 a 11,500 metros, experimenta un cambio en su dirección debido a las condiciones de presión existentes así como a las fallas geológicas presentes en los depósitos, adoptando un movimiento vertical ascendente y siguiendo rutas que están dictadas por las fallas del depósito mismo, tal y como se muestra en la figura 1.3.

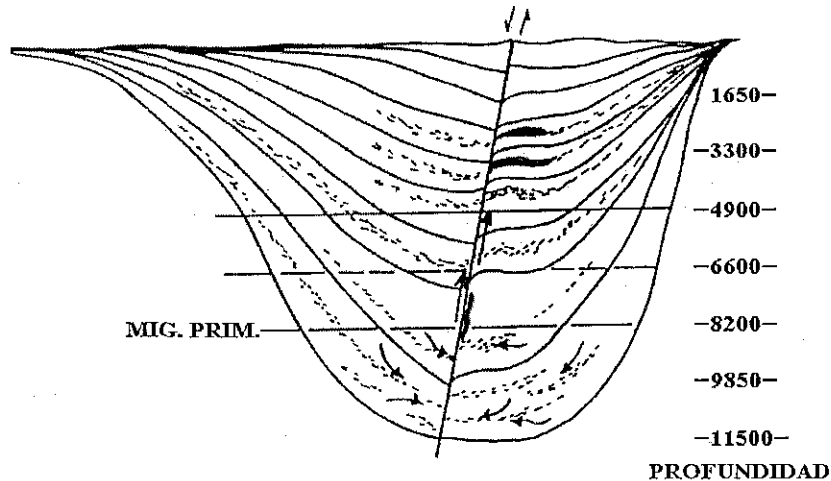


Figura 1.3. Modelo generalizado del proceso de migración primaria a través del mecanismo de solución molecular (Price, 1975). La profundidad está expresada en metros.

El movimiento vertical hacia zonas menos profundas ocasiona que el agua saturada con los hidrocarburos experimente un enfriamiento gradual, lo cual provoca la separación paulatina de una gran parte de los hidrocarburos presentes en la disolución acuosa. A medida que el agua se mueve hacia zonas menos profundas, más y más hidrocarburos se separarán. Eventualmente se formará una fase hidrocarbonada de dimensiones importantes de tal manera que estos hidrocarburos podrán continuar con su movimiento vertical, pero como una fase separada y ya no disueltos en agua. Finalmente, los fluidos viajarán hasta encontrar una trampa que funcione como depósito, en donde los hidrocarburos podrán ser almacenados (Price, 1976).

Se puede esperar que los sedimentos profundos tengan contenidos de agua de al menos 10 por ciento en volumen. Un contenido de hidrocarburos pesados en los sedimentos de 100 ppm (partes por millón), en masa, puede conducir a un contenido de hidrocarburos de

250 ppm en volumen (asumiendo una densidad del sedimento de 2.4 a 2.5 g·cm⁻³). Por lo tanto, tomando en consideración la cantidad de agua disponible en el sedimento, si ésta fuera capaz de disolver todos los hidrocarburos presentes, las disoluciones acuosas generadas tendrían una concentración de aproximadamente 2,500 ppm (en volumen) de hidrocarburos. Cuando el contenido de hidrocarburos pesados en el sedimento es de únicamente 25 ppm (en masa) las aguas del sedimento pueden contener, teóricamente, aproximadamente 625 ppm (en volumen) de hidrocarburos. Las disoluciones acuosas con una concentración de hidrocarburos de 625 a 2,500 ppm (en volumen) son capaces de crear depósitos de petróleo como los normalmente conocidos (Price, 1976).

Con base en sus estudios del proceso de migración de los hidrocarburos, Hogdson et al. (1964) han establecido que los hidrocarburos deben poseer una solubilidad en agua de aproximadamente una parte por millón para que su transporte por el agua en movimiento sea geológicamente significativo para la formación de yacimientos. Por otra parte, Hunt (1961) ha estimado que únicamente alrededor del 3.6 por ciento de los hidrocarburos dispersos en los sedimentos se colectan en forma de petróleo crudo. De esta manera, si los sedimentos que contribuyen con hidrocarburos para la generación de depósitos de crudo contienen alrededor de 50 ppm de dichos hidrocarburos, entonces únicamente necesitarán ser transportados desde las rocas portadoras hasta el depósito alrededor de 1.8 ppm de hidrocarburos (en promedio) para producir las acumulaciones conocidas de petróleo crudo. Estas conclusiones son consistentes con las estimaciones de Hogdson y colaboradores ya mencionadas (Hogdson et al., 1964). Es importante tomar en consideración que una solubilidad de hidrocarburo en agua de alrededor de 1 ppm conducirá a la generación de aproximadamente 1 barril de crudo (0.159 m³) por cada 100 acres-pie (1 acre-pie = 1,233.482 m³) de agua (Baker, 1967).

El estudio del comportamiento de la solubilidad en agua de hidrocarburos con una amplia variedad de masas y estructuras moleculares, es sumamente relevante para establecer la importancia del agua como vehículo para la migración del petróleo, ya que dicha información proporciona evidencia respecto a la facilidad con la que los hidrocarburos pueden ser “acomodados” como solutos en las disoluciones acuosas (Peake y Hogdson, 1966; Baker, 1967; Price, 1975; Tissot y Welte, 1982). Asimismo, la movilidad de los constituyentes del crudo durante el proceso de migración también parece tener una estrecha relación con su solubilidad.

Se ha establecido que es imposible comprender los procesos que dan origen a la acumulación del petróleo sin un conocimiento detallado de las características y de la naturaleza del agua asociada con dichas acumulaciones (Collins, 1992).

Diversos autores han estudiado el comportamiento de la solubilidad en agua de distintos tipos de hidrocarburos (McAuliffe, 1966; Peake y Hogdson, 1966; Price, 1975; IUPAC, 1989a,b; Shiu y Ma, 2000). En función de los resultados obtenidos se ha sugerido que, bajo ciertas condiciones, los hidrocarburos son susceptibles de experimentar asociaciones intermoleculares que pueden dar lugar a la formación de micelas. Empleando hidrocarburos marcados con carbono-14, Baker (1962) ha investigado el efecto del tipo y tamaño de las micelas sobre la solubilidad de los hidrocarburos. Se ha establecido que la presencia de micelas en el agua incrementa la solubilidad de los hidrocarburos a través de la generación de regiones o zonas de carácter hidrofóbico en las que los solutos hidrocarbonados se pueden disolver selectiva y preferentemente (Baker, 1967). Es decir, dichas micelas actúan como “solubilizadores naturales”, facilitando que los hidrocarburos pueden disolverse en cantidades mucho mayores a las que podrían esperarse únicamente con base en consideraciones de su solubilidad (Peake y Hogdson, 1966; Baker, 1967)

De esta manera, es posible que algunos de los solubilizadores naturales que juegan un papel importante en el proceso de migración del petróleo sean agregados de hidrocarburos, los cuales pueden proporcionar sitios apropiados para la disolución de otros hidrocarburos. Por otra parte, la existencia de micelas de naturaleza hidrocarbonada puede ayudar a los flujos de agua intersticial a competir exitosamente con la materia orgánica, presente en los depósitos, por una fracción (al menos una cuantas partes por millón) de los hidrocarburos que la constituyen.

Debido a que el petróleo crudo es una mezcla compleja de varios tipos de hidrocarburos, cuando éste entra en contacto con una disolución acuosa, sus componentes se repartirán entre las dos fases inmiscibles (crudo-agua). Este proceso de reparto está dictado principalmente por la solubilidad en agua y el carácter hidrofóbico de cada hidrocarburo presente en el sistema generado. Puesto que una vez concluido el proceso de migración los hidrocarburos transportados en el agua deben ser liberados de ésta y transferidos hacia los depósitos de crudo, también es sumamente importante conocer las condiciones y mecanismos bajo los cuales tiene lugar este

proceso. Evidentemente, el conocimiento exacto del comportamiento de la solubilidad, así como de las constantes de reparto de los hidrocarburos considerados entre dos fases inmiscibles (orgánica-agua) es sumamente importante para la comprensión de los mecanismo de migración antes mencionados.

Se ha establecido que el mecanismo de solución molecular puede ser útil para intentar comprender los procesos de migración de las fracciones ligeras de hidrocarburos, debido a que éstas son más solubles en agua que las fracciones pesadas (Tissot y Welte, 1982). Sin embargo, es importante puntualizar que la concentración de los hidrocarburos en un crudo medio típico, aparentemente no tiene una relación directa con la composición que debería esperarse, suponiendo que el transporte de los hidrocarburos en disolución acuosa (tomando en cuenta su solubilidad) es el principal mecanismo para la generación de los yacimientos petroleros (Bestougeff, 1967). De acuerdo con esta suposición, sería lógico esperar que los hidrocarburos con una mayor solubilidad en agua (tales como los aromáticos y los naftenoaromáticos) deberían estar presentes en una mayor concentración dentro del crudo del yacimiento, en tanto que la concentración de hidrocarburos menos solubles (como los alcanos e isoalcanos) debería de ser menor. Martin et al. (1963) han realizado un estudio en el que han encontrado que los planteamientos antes señalados aparentemente no se cumplen, ya que contrariamente a lo esperado, no se da el enriquecimiento del crudo con los hidrocarburos más solubles en agua, tales como benceno o tolueno, sino que los hidrocarburos menos solubles tales como los isómeros *n*- e *iso*- C₅ a C₇ se concentran de manera preferencial. Estos resultados, mostrados en la tabla 1.1, indican que aparentemente el proceso de disolución en agua de los hidrocarburos no es el único mecanismo importante en el proceso global de migración primaria del petróleo. Otro de los mecanismos importantes involucrado en el control de dicho proceso, parece ser cierto movimiento de una fase hidrocarbonada impulsado por la presencia de gradientes de presión y posiblemente en menor grado, por los gradientes de temperatura (Tissot y Welte, 1982). Es importante enfatizar que el análisis antes presentado demuestra cómo a partir del conocimiento del comportamiento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos, es posible hacer planteamientos respecto a los mecanismos de migración más probables que pueden dar origen a la generación de los yacimientos petroleros tal y como se conocen.

Tabla 1.1. Comparación de la composición de hidrocarburos ligeros presentes en una muestra de crudo y en un extracto de la roca a partir de la cual se generó dicho crudo (Martin et al., 1963).

Hidrocarburo	Solubilidad en agua a 25 °C / ppm (masa/masa)	Hidrocarburos en el crudo / % volumen	Hidrocarburos en roca generadora / % volumen
n-pentano +	<i>n-</i> 39.5	14.4	2.9
isopentano	<i>iso-</i> 48.0		
n-hexano +	<i>n-</i> 9.47	18.4	3.6
isohexano			
n-heptano +	<i>n-</i> 2.24	25.9	5.6
isoheptano			
Ciclopentano	160.0	0.9	0.2
Metilciclopentano	41.8	6.7	1.5
Etilciclopentano		0.6	0.7
Dimetilciclopentano (isómeros)	<i>1,4-trans</i> 3.48	15.3	4.4
Ciclohexano	66.5	3.8	1.6
Metilciclohexano	16.0	12.6	11.5
Benceno	1740.0	0.2	10.0
Tolueno	554.0	1.1	58.0
<i>Total:</i>		<i>100.0</i>	<i>100.0</i>

1.1.2. La solubilidad de hidrocarburos en agua y su trascendencia en operaciones de procesamiento del crudo y de protección del medio ambiente.

Además de su trascendencia y relevancia para la comprensión de diversos fenómenos involucrados en la formación de los yacimientos petroleros, la comprensión del comportamiento fisicoquímico de los sistemas hidrocarburo-agua también tiene una notable importancia en diferentes operaciones de producción y refinación dentro de la industria petrolera. Adicionalmente, dicho comportamiento también tiene un fuerte impacto en el desarrollo y aplicación de políticas apropiadas para la protección del medio ambiente.

Como ya se ha mencionado, el petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos, los cuales varían ampliamente en tamaño y propiedades fisicoquímicas. Estos hidrocarburos pueden incluir desde gases ligeros, como el metano y el etano, hasta moléculas grandes y complejas de cuarenta o más átomos de carbono. Otros compuestos no hidrocarbonados, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el bióxido de carbono (CO_2), también están presentes frecuentemente en las muestras de crudo. Durante el proceso de extracción del petróleo también se producen de manera paralela enormes cantidades de agua. Estos volúmenes de agua generalmente se incrementan de manera gradual a medida que la cantidad de crudo producido por el yacimiento disminuye. Debido a los problemas operacionales y de carácter económico que provoca la presencia de agua en el crudo es necesario efectuar su separación, previo al procesamiento de éste.

Dependiendo de las características de los yacimientos, el contenido de agua en los diversos crudos puede variar significativamente de un yacimiento a otro. De manera general, el contenido de agua en un crudo no tratado puede alcanzar niveles que varían desde un 1 por ciento hasta más del 90 por ciento en fracción peso (Smith y Arnold, 1992). Es importante establecer que aún en aquellos campos petroleros en donde durante las etapas iniciales de operación no hay una producción significativa de agua, la cantidad de ésta en el petróleo producido se puede incrementar gradualmente con el tiempo.

Cuando la cantidad de agua presente en el crudo es elevada, se generan comúnmente sistemas de dos fases hidrocarburo-agua que, posteriormente, pueden dar origen a la formación de emulsiones (Smith y Arnold, 1992). Por otra parte, cuando la cantidad de agua es pequeña se puede tener una sola fase hidrocarbonada; sin embargo, aún y cuando el agua puede estar aparentemente disuelta en el crudo dentro del yacimiento, los cambios de presión y temperatura asociados con la extracción y el procesamiento de éste pueden conducir a una separación entre las fases orgánica y acuosa (Kobayashi et al., 1992).

Debido a los grandes volúmenes de agua generados durante la explotación del petróleo, en los últimos años la separación y el manejo apropiado de este tipo de disoluciones acuosas están creciendo en importancia dentro del ámbito mundial. Durante 1997 la producción de crudo en Estados Unidos fue de 2.35×10^9 barriles por día (Tippee, 1999). Se estima que la cantidad de

agua asociada y producida junto con un volumen dado de crudo puede ser de cuatro a cinco veces más grande (Collins, 1992). Es decir, considerando una cantidad promedio 4.5 veces mayor, la producción de agua asociada con el volumen de crudo antes mencionado pudo haber sido de alrededor de 1.06×10^{10} barriles por día. En el caso de México, la producción de crudo durante 1998 alcanzó aproximadamente 1.12×10^9 barriles por día (Pemex, 2000), por lo que si se considera un factor similar al utilizado para el caso de Estados Unidos, se encuentra que durante 1998 pudieron haberse generado en México alrededor de 5.04×10^9 barriles de agua asociada con el crudo producido.

En años pasados, el agua producida durante la extracción del crudo era considerada como un desecho. Sin embargo, se ha descubierto que la reinyección de este tipo de agua en los yacimientos, durante el proceso de extracción, puede servir para optimizar la producción petrolera. De manera paralela, la reutilización de estas fases acuosas también ha contribuido a reducir el volumen de aguas contaminadas a ser tratadas antes de ser reincorporadas al medio ambiente (ríos, mares, etc.). Es esencial enfatizar la importancia de disponer de un conocimiento apropiado de la solubilidad recíproca entre el agua y los hidrocarburos a fin de que, tanto el proceso de reinyección del agua durante la etapa de extracción del crudo como los procesos de tratamiento para su limpieza (eliminación de salmueras no útiles) e incorporación al medio ambiente, se optimicen de una manera apropiada.

Una vez extraído de los pozos, el proceso de refinación del petróleo involucra un gran número de operaciones complejas en las que los sistemas hidrocarburo-agua tienen una presencia importante. Por ello, el conocimiento de la solubilidad mutua entre el agua y los hidrocarburos también es importante para el diseño y operación de equipos de proceso en refinerías y plantas petroquímicas (Tsonopoulos y Wilson, 1983; Tsonopoulos, 1999), así como para el desarrollo de diversos esquemas de procesamiento de hidrocarburos (Carroll et al., 1997). Por ejemplo, si en un proceso determinado el agua disuelta en una mezcla de hidrocarburos alcanza su concentración de saturación, se inducirá la formación de una segunda fase líquida, la cual puede afectar las especificaciones de producto del proceso mencionado, o bien la operación y el funcionamiento del equipo involucrado. Otro de los efectos adversos generados como resultado de la presencia no controlada de interfases hidrocarburo-agua, es la aparición de problemas operacionales relacionados con fenómenos de corrosión. Por

otra parte, aún cuando no se generen dos fases inmiscibles, a temperaturas moderadamente elevadas, la solubilidad recíproca entre el agua y los hidrocarburos puede ser tan grande que se puede afectar también el funcionamiento de diversos equipos de proceso, así como la calidad de los productos resultantes.

Además de los sistemas hidrocarburo-agua involucrados en operaciones directas de proceso (lavado, operaciones de transferencia de masa entre una fase líquida y una fase gaseosa, remoción de sales, etc.), dentro de las refinerías también pueden generarse otros sistemas hidrocarburo-agua a partir del empleo del agua para diversos propósitos tales como la generación de vapor, la operación de sistemas de enfriamiento, etc. El arrastre por el agua de lluvia de los hidrocarburos presentes en zonas pavimentadas, cercanas a las unidades de procesamiento, también es otra fuente de generación (aunque no deseada) de los sistemas antes mencionados. Sin embargo, en otras ocasiones se puede buscar, de manera intencional, inducir la formación de una fase rica en agua dentro de una corriente de hidrocarburos, con el propósito de remover, por ejemplo, el exceso de sales presentes en dicha corriente; de otra manera, la no remoción de estas sales podría generar inconvenientes operacionales en distintos procesos industriales debido a su susceptibilidad a depositarse. Evidentemente, en este caso también se requiere de un conocimiento exacto del comportamiento de solubilidad de los sistemas hidrocarburo-agua involucrados a fin de inducir y controlar los efectos antes mencionados.

A partir del conocimiento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos, complementado con datos de otros parámetros fisicoquímicos de dichos compuestos, como presión de vapor o de sublimación, capacidad calorífica, datos termodinámicos (entalpía, entropía) de su proceso de fusión, etc., es posible derivar otros parámetros importantes. Por ejemplo, constantes de la ley de Henry, las cuales son importantes para el diseño de procesos que involucran fenómenos de transferencia de masa entre una fase líquida y una fase gas (Yurteri et al., 1987; Haines y Sandler, 1995; Sandler, 1999). También pueden derivarse otros parámetros como coeficientes de actividad a dilución infinita, así como entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para el proceso de disolución en agua de dichos solutos. El conocimiento de estos parámetros es sumamente valioso para el desarrollo o corroboración de teorías que permitan comprender y explicar el proceso de solubilización en agua de compuestos orgánicos

altamente hidrofóbicos, desde un punto de vista molecular (Schwarzenbach et al., 1993; Zhang y Gobas, 1995, Allen et al., 1999).

El conocimiento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos también es de interés desde el punto de vista ambiental ya que, aplicado de manera conjunta con modelos fisicoquímicos, permite predecir el destino final de dichos hidrocarburos en el medio ambiente (Mackay, 1991).

Por otra parte, los hidrocarburos, al igual que cualquier otra sustancia química susceptible de provocar alteraciones en el medio ambiente, deben ser removidos de las corrientes acuosas de desecho en refinerías y plantas petroquímicas antes de que éstas sean liberadas hacia el medio ambiente. A fin de diseñar procesos eficientes que permitan cumplir con este objetivo de manera óptima, es fundamental tener un conocimiento detallado de diversos fenómenos, tales como el comportamiento de la solubilidad en agua de dichos contaminantes, su comportamiento de evaporación, su susceptibilidad para repartirse en otras fases orgánicas en contacto con las disoluciones acuosas, etc. (Tsonopoulos y Wilson, 1983; Tsonopoulos, 1999).

Dentro de la industria petrolera, los separadores aceite-agua se usan ampliamente con la finalidad de separar y recuperar corrientes hidrocarbonadas de diversos efluentes de aceite mezclado con agua, originados a partir de fuentes tales como las aguas de enfriamiento y las aguas de proceso, así como diversas corrientes de aguas de desecho. En estos separadores suelen recuperarse el aceite libre y algunos sólidos sedimentables, por lo que además de reducir el nivel de contaminación de los efluentes acuosos, la recuperación de algunos de los supuestos desechos como subproductos con valor industrial también es un aspecto importante. Los factores que afectan la eficiencia del proceso de separación dentro de estos separadores incluyen entre otros, la solubilidad mutua y la densidad de las fases involucradas, la temperatura del sistema, la cantidad y características de la materia suspendida, así como la susceptibilidad del sistema para formar emulsiones. Es importante señalar que desafortunadamente las superficies de los separadores aceite-agua son grandes y la mayoría de las veces se encuentran expuestas directamente a la atmósfera; consecuentemente, existen las condiciones propicias para que grandes cantidades de hidrocarburos puedan evaporarse. Esto, además de representar un problema de naturaleza ambiental puede tener un costo económico debido a la pérdida de fases hidrocarbonadas de importancia industrial.

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos hacia la atmósfera son susceptibles de experimentar reacciones dentro de ésta, contribuyendo a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos (Adersson-Sköld et al., 1992). Los COVs también tienen el potencial para transportarse hacia otras áreas geográficas en donde pueden experimentar una distribución selectiva en diversos compartimentos ambientales (Mackay 1991). Es importante enfatizar, como ya se ha mencionado, que a partir de los estudios de solubilidad en agua es posible determinar parámetros fisicoquímicos tales como constantes de la Ley de Henry o coeficientes de actividad a dilución infinita (Sandler, 1999), los cuales son fundamentales para estimar el comportamiento de evaporación de los compuestos orgánicos a través de la aplicación de modelos termodinámicos (Walsham y Edwards, 1971; Reza et al., 1996a; 1997; Mackay 1991). Tal y como en el caso de la solubilidad en agua, el conocimiento preciso y exacto del comportamiento de evaporación de los compuestos orgánicos también es sumamente importante para el desarrollo, instrumentación y optimización de políticas encaminadas a la protección del medio ambiente (Mackay 1992).

Como ya se ha recalado, las actividades propias de la industria petrolera conllevan efectos ambientales indeseables a lo largo de las etapas de producción, procesamiento, almacenamiento y distribución de hidrocarburos y productos petroquímicos. Estos efectos se manifiestan como emisiones al aire y descargas al agua de contaminantes, generación de residuos peligrosos y posibles derrames de dichos residuos. Las características y el volumen de estas emisiones son función de la naturaleza y de los niveles de actividad de las diferentes áreas operativas, así como de las medidas preventivas adoptadas para reducir o eliminar dichas emisiones. En el caso de los cuatro organismos subsidiarios de Petróleos Mexicanos (PEMEX) se ha establecido que las emisiones y descargas de contaminantes producidas por Pemex Exploración y Producción (PEP) son las relacionadas con la producción de crudo y gas; las de Pemex Refinación (PR), aquellas ligadas al procesamiento del crudo en las refinerías; las de Pemex Gas y Petroquímica Básica (PGPB), las relacionadas con la producción de hidrocarburos dentro de este organismo subsidiario; y las de Pemex Petroquímica (PPQ), aquellas generadas durante la producción de petroquímicos (Pemex, 1999).

En la Tabla 1.2 se presenta un desglose de las emisiones y descargas totales, hacia el medio ambiente de contaminantes generados por los diferentes organismos subsidiarios de Pemex durante 1999 (Pemex, 1999).

Tabla 1.2. Emisiones y descargas totales hacia el medio ambiente (en toneladas), de contaminantes generados por los organismos subsidiarios de PEMEX durante 1999 (Pemex, 1999).

Organismo Subsidiario	Emisiones al Aire ¹	Descargas al Agua ²	Generación Residuos Peligrosos ³	Hidrocarburos Derramados	Total
<i>Toneladas</i>					
PEP	344,889	625	134,556	1,501	481,571
PR	470,390	3,211	32,812	1,946	508,359
PGPB	175,257	249	1,085	0	176,591
PPQ	28,526	2,131	16,548	0	47,205
Total	1,019,062	6,216	185,001	3,447	1,213,726

¹Comprenden los principales compuestos producto de la combustión y la evaporación de hidrocarburos, así como de la combustión de corrientes con azufre. Se incluyen a los óxidos de azufre (SOx), los óxidos de nitrógeno (NOx), las partículas suspendidas totales (PST) y los compuestos orgánicos volátiles totales (COVT).

²Se consideran tres parámetros principales: grasas y aceites (G y A), sólidos suspendidos totales (SST) y nitrógeno total (N_{tot}). Frecuentemente suele registrarse un cuarto parámetro que incluye otros compuestos tales como sulfuros, fenoles y metales pesados.

³Residuos que son considerados peligrosos en función de su toxicidad.

El volumen total de emisiones y descargas de contaminantes, mostrado en la tabla 1.2, representa únicamente el 0.39 por ciento con respecto al volumen total de productos terminales generados por PEMEX durante 1999. A su vez, el volumen de hidrocarburos líquidos derramados por esta compañía durante dicho año representa el 0.3 por ciento de las emisiones y descargas totales presentadas en la tabla 1.2. Un desglose más detallado de los derrames de hidrocarburos líquidos se presenta en la tabla 1.3 (Pemex, 1999).

Se ha reportado que durante 1999 las emisiones y descargas totales de contaminantes generadas por Pemex disminuyeron 2.7 por ciento, con respecto a las generadas durante 1998 (Pemex, 1999). Dentro de esta disminución las emisiones al aire bajaron 13.7 por ciento, las

descargas de contaminantes al agua descendieron 21.7 por ciento y la generación de residuos peligrosos fue 47.9 por ciento inferior (Pemex, 1999).

Tabla 1.3. Volumen de hidrocarburos líquidos derramados por Petróleos Mexicanos durante 1999 (Pemex, 1999)⁵.

Organismo subsidiario	Mar		Tierra	
	No. derrames	Volumen / Barriles	No. derrames	Volumen / Barriles
PEP	90	395	673	10,285
PR*	10	196	83	13,653
<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>591</i>	<i>756</i>	<i>23,938</i>

⁵ PGPB y PPQ no reportaron derrames de hidrocarburos durante 1999. *Incluye derrames en refinerías, terminales marítimas y ductos. No incluye terminales de almacenamiento y distribución.

Los datos antes presentados indican que debido a la política ambiental adoptada por Pemex, la emisión de contaminantes y en particular, de hidrocarburos hacia el medio ambiente, está siendo controlada y abatida de manera gradual. En este contexto, es importante resaltar que todas las políticas exitosas para el control de emisiones, así como para la remediación de sitios ya contaminados, están sustentadas en fundamentos científicos sólidos que dictan los criterios más apropiados para la correcta aplicación de dichas políticas. El conocimiento de la naturaleza de las interacciones entre el agua y los solutos orgánicos altamente hidrofóbicos, como los hidrocarburos, es una de las piedras angulares que constituyen los fundamentos científicos antes mencionados.

1.2. El coeficiente de reparto octanol-agua ($K_{ow,i}$) y su trascendencia en la industria y en las operaciones de protección del medio ambiente.

Al igual que la solubilidad en agua, el coeficiente de reparto octanol-agua, $K_{ow,i}$, tiene una gran importancia en diversas aplicaciones industriales y de carácter ambiental. Este parámetro

físicoquímico es un indicador cuantitativo que permite evaluar la naturaleza lipofílica-hidrofílica de compuestos orgánicos y describe la tendencia de éstos para repartirse entre dos fases inmiscibles (Sangster, 1989). No es sorprendente, por tanto, que sea ampliamente utilizado en áreas tan diversas como el diseño de drogas y productos farmacéuticos, la predicción y correlación de fenómenos de bioconcentración y adsorción de contaminantes orgánicos en suelos, sedimentos y organismos vivos (Dzombak y Luthy, 1984; Hawker y Conell, 1988, 1989; Dorsey y Khaledi, 1993; Welsh et al., 1993), la modelación del destino ambiental de contaminantes orgánicos (Noble, 1993; Schwarzenbach et al., 1993; Dewulf et al., 1999), así como la evaluación de las características de toxicidad de compuestos químicos (McGowan, 1954).

Debido a que el coeficiente de reparto octanol-agua es apropiado para predecir el potencial de bioconcentración de compuestos orgánicos en tejidos animales y vegetales, dicho coeficiente es frecuentemente empleado para predecir o establecer la respuesta biológica de organismos vivos hacia compuestos orgánicos específicos. Este parámetro ha alcanzado tal relevancia que muchas agencias regulatorias en diversos países, exigen datos confiables de los coeficientes $K_{ow,i}$ de los compuestos orgánicos antes de que éstos puedan ser producidos o comercializados (CFR, 1990; Andersson y Schröder, 1999). En este mismo contexto, el conocimiento del coeficiente de reparto de compuestos orgánicos también es un requerimiento necesario para aprobar la aplicación de productos químicos en procesos operativos dentro de los campos petroleros del Mar del Norte (Leuterman y Droy, 1991).

1.3. Determinación experimental de la solubilidad en agua y del coeficiente de reparto octanol-agua de compuestos orgánicos hidrofóbicos.

Actualmente existe una cantidad limitada de datos experimentales de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos de interés industrial y ambiental (IUPAC, 1989a,b; Mackay et al., 1992a,b, 1993, 1995; Shiu y Ma, 2000). Por otra parte, cuando dichos datos están disponibles, en muchas ocasiones los valores reportados son poco precisos y exactos (IUPAC, 1985a; Shiu y Ma, 2000).

Los dos factores principales que contribuyen a la escasa precisión y exactitud de muchos de los resultados reportados en la literatura científica son por una parte, la falta de metodologías analíticas apropiadas para efectuar el análisis de disoluciones acuosas sumamente diluidas de compuestos altamente hidrofóbicos (Miller et al., 1998; Paschke et al., 1998) y por otra parte, la falta de métodos adecuados para generar dichas disoluciones, en forma tal que se asegure la saturación perfecta de la disolución acuosa, a una temperatura dada, sin dar lugar a la generación de emulsiones o agregados micelares (May et al., 1978a,b; Coates et al., 1985; Billington et al., 1988).

Para la determinación experimental de la solubilidad de compuestos orgánicos, uno de los métodos más comúnmente empleados en la preparación de las disoluciones acuosas es el conocido como del matraz agitado (*shake-flask method*). En este método, una cantidad dada del soluto o mezcla a estudiar es colocada en agua y el equilibrio en la disolución se induce mediante la agitación del sistema. Esta técnica de preparación de la disolución acuosa funciona apropiadamente cuando se estudian sustancias con solubilidades relativamente grandes, del orden de 1g compuesto/100g disolución.

Sin embargo, cuando se estudian sustancias altamente insolubles, el método del matraz agitado puede presentar grandes inconvenientes. Una de las desventajas más importantes radica en el hecho de que, a pesar de que el sistema se agite de una manera suave, es muy factible dar origen a la formación de emulsiones o suspensiones del compuesto estudiado en la disolución acuosa (Coates et al., 1985; Billington et al., 1988; May et al., 1978a,b). Estas emulsiones pueden ser destruidas o eliminadas del seno de la disolución acuosa, pero generalmente se requiere de procesos operacionales adicionales, tales como filtración o centrifugación. Estos procesos, además de incrementar las etapas de manipulación de la muestra pueden dar origen a la contaminación de las disoluciones acuosas generadas, o bien a cambios en su composición, debido a fenómenos de adsorción de los solutos en las superficies de los recipientes o por procesos de evaporación. Evidentemente, esto puede reducir de manera significativa la exactitud y precisión del método experimental. En algunas ocasiones las emulsiones pueden destruirse de manera gradual, simplemente manteniendo el sistema experimental en reposo. Sin embargo este proceso puede ser lento y difícilmente aplicable desde el punto de vista práctico. Por ejemplo, en sus estudios de la solubilidad en agua de n-dodecano a 25 °C, Coates et al. (1985) han

demostrado que, después de agitar el sistema n-dodecano-agua durante 30 horas, se requiere de un tiempo de reposo de tres meses a fin de lograr que las emulsiones generadas durante el proceso de agitación desaparezcan. Evidentemente, estas condiciones experimentales son poco atractivas desde un punto de vista práctico.

Recientemente han sido reportados otros métodos experimentales para efectuar la determinación experimental del comportamiento de la solubilidad en agua de compuestos hidrofóbicos. Gridin et al. (1998) han descrito un método para determinar datos de solubilidad empleando una combinación de muestreo de micro gotas y análisis de éstas mediante una nueva técnica conocida como conductividad rápida basada en ionización multifotónica (MPI-FC). No obstante, este método únicamente ha sido probado en condiciones ambientales, sin ningún intento por investigar el comportamiento de la solubilidad como función de la temperatura o de algún otro parámetro susceptible de ejercer algún efecto sobre dicho comportamiento.

Miller y Hawthorne (1998) han desarrollado un método para determinar la solubilidad de compuestos orgánicos en agua, como función de la temperatura, bajo condiciones de presión que permiten mantener el agua en estado líquido. El análisis del soluto en la disolución acuosa se efectúa a través de un proceso de extracción con disolvente, seguido de un análisis por cromatografía de gases. Sin embargo, cuando se estudian compuestos altamente insolubles, tales como los hidrocarburos aromáticos polinucleares, la concentración de éstos en la disolución acuosa generada es tan baja que el proceso de extracción y análisis empleado puede no tener la sensibilidad necesaria para efectuar su cuantificación (Miller et al., 1998). Evidentemente, esto limita el campo de aplicación de esta técnica.

Rößling y Franck (1983) han descrito el uso de un dispositivo adaptado con una celda apropiada para trabajar a altas presiones, el cual han aplicado para efectuar estudios de la solubilidad de antraceno en agua, así como en otros disolventes, a altas presiones y temperaturas. La concentración del soluto en la disolución acuosa se determina espectrofotométricamente. Estos autores han reportado que el dispositivo experimental requiere de aproximadamente treinta minutos para alcanzar una temperatura y presión constantes. Sin embargo, en algunos casos es necesario mantener al sistema experimental en reposo hasta por doce horas antes de efectuar el análisis espectroscópico, con el propósito de asegurar que las

condiciones de equilibrio dentro del sistema experimental han sido alcanzadas. Adicionalmente, en los procedimientos que involucran el empleo de técnicas espectroscópicas de análisis, la presencia de impurezas en las muestras estudiadas puede provocar una disminución importante en la precisión y exactitud de las determinaciones experimentales, por lo que generalmente en estos casos es necesario trabajar empleando reactivos ultrapuros.

May et al. (1978a,b) han descrito un método, conocido como de la *columna generadora*, para producir disoluciones acuosas perfectamente saturadas de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos. La generación de disoluciones acuosas mediante este método consiste en hacer circular agua a través de un soporte sólido, contenido en una columna de vidrio o metálica, el cual ha sido previamente recubierto con el soluto a estudiar. Cuando el agua circula a través del soporte sólido se genera un proceso de reparto del soluto, entre el soporte y el agua que circula. Después de una etapa inicial de purga, en la cual se elimina el exceso de soluto depositado en la columna, el proceso de reparto mencionado da lugar a la generación de una disolución acuosa perfectamente saturada, libre de emulsiones, del compuesto bajo estudio (a una temperatura dada). Esta disolución es analizada posteriormente mediante una técnica analítica apropiada. Las ventajas del método de la columna generadora sobre el método del matraz agitado, para el estudio de la solubilidad de sustancias altamente hidrofóbicas han sido ampliamente descritas en la literatura (May et al., 1978a,b; DeVoe et al., 1981; Owens et al., 1985; Billington et al., 1988; Hong y Kiao, 1995). Puesto que la generación de disoluciones acuosas mediante la columna generadora es un proceso dinámico, este método también contribuye a eliminar los fenómenos de adsorción de solutos hidrofóbicos en las paredes de los recipientes, observados comúnmente durante los procesos de manipulación de muestras (May et al., 1978a).

Algunos de los métodos experimentales empleados en los estudio de solubilidad en agua también pueden ser aplicados a la determinación de otros parámetros fisicoquímicos, tales como coeficientes de reparto octanol-agua. Por ejemplo, el método del matraz agitado es ampliamente usado para este propósito, pero únicamente se recomienda su uso para la determinación de coeficientes de reparto de solutos con valores de solubilidad en agua, $S_w, \geq 10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Al igual que en las determinaciones de solubilidad en agua, este método tiene la desventaja de que se pueden generar fenómenos de adsorción del soluto sobre la superficie de los dispositivos experimentales empleados en la manipulación de las muestras. Por otra parte, la fase acuosa a

menudo necesita ser centrifugada para remover pequeñas gotas de 1-octanol presentes en ésta, así como para romper las emulsiones formadas durante el proceso de agitación, ya que se ha observado que tanto la presencia de pequeñas gotas de 1-octanol, como la existencia de emulsiones en la fase acuosa en equilibrio pueden conducir a grandes inexactitudes en las determinaciones experimentales de los coeficientes de reparto (Danielsson y Zhang, 1996).

El método de la columna generadora también suele emplearse para efectuar determinaciones de coeficientes de reparto de compuestos orgánicos en el sistema octanol-agua. En este caso, se prepara una disolución de concentración conocida del compuesto a estudiar en 1-octanol saturado con agua y con ella se impregna un soporte sólido inerte (por ejemplo, Chromosorb W silanizado o esferas de vidrio) contenido en una columna metálica o de vidrio. Una vez impregnado el soporte, se hace circular a través de éste una fase acuosa saturada con 1-octanol. Esta técnica es empleada particularmente en el estudio de compuestos orgánicos con baja solubilidad en agua ($S_w \leq 10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Comparado con el método del matraz agitado, el método de la columna generadora ofrece varias ventajas: la formación de emulsiones se elimina y el incremento del área interfacial dentro del sistema experimental conduce a una rápida obtención de las condiciones de equilibrio. Adicionalmente, empleando un sistema de análisis en flujo continuo se reduce la exposición de la disolución a la atmósfera minimizando, por ejemplo, los errores debidos a las pérdidas de componentes volátiles (Danielsson y Zhang, 1996).

Recientemente se han publicado otros métodos para el estudio del comportamiento de reparto de compuestos orgánicos en el sistema octanol-agua. Andersson y Schröder (1999) han reportado el empleo de un tubo de diálisis para efectuar la separación de las fases 1-octanol y agua e inducir la migración y el reparto de un soluto orgánico disuelto originalmente en 1-octanol. Sin embargo, su sistema experimental requiere de al menos 48 horas para alcanzar el equilibrio. La técnica de análisis de las fases 1-octanol y agua una vez alcanzado el equilibrio involucra un procedimiento complejo de procesos de extracción con disolventes y evaporaciones subsecuentes que podrían afectar la exactitud y precisión de los resultados experimentales. Los autores reportan que la recuperación en las etapas de extracción y concentración es del orden del 90 por ciento (estudiando diversos hidrocarburos aromáticos polinucleares; benzo, nafto y fenantro tiofenos; clorobencenos y nitrobencenos). Sin embargo, indican también que cuando

emplearon la extracción en fase sólida como una técnica alternativa de concentración, obtuvieron únicamente recuperaciones bajas e irreproducibles.

Edelbach y Lodge (2000) han empleado un método que pretende incorporar parte de los principios involucrados en los métodos de agitación y de la columna generadora para el estudio de los coeficientes de reparto octanol-agua de sustancias poliméricas. A pesar de que su dispositivo es preliminar (por ejemplo, únicamente se pueden efectuar determinaciones experimentales a 25 °C y el análisis de las disoluciones generadas se efectúa no a través de un método cromatográfico sino por espectrofotometría UV-visible), los autores reportan determinaciones de valores de coeficientes de reparto comprendidos entre $10^{-0.19}$ y $10^{7.1}$, lo cual indica que a pesar de no haber sido probado con compuestos orgánicos de naturaleza distinta, puede ser un método alternativo para el estudio del proceso de reparto de moléculas orgánicas entre 1-octanol y agua.

1.4. Breve descripción de las actividades del proyecto de investigación.

Con base en los argumentos antes expuestos en el presente proyecto de investigación se han desarrollado, instrumentado y aplicado metodologías experimentales apropiadas para efectuar el estudio del comportamiento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos. La infraestructura experimental desarrollada ha sentado las bases para el nacimiento y desarrollo de una línea de investigación, enfocada al estudio integral del comportamiento de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos (tanto en esta puro como en mezclas) en sistemas acuosos. Esta infraestructura ha sido aplicada al estudio del comportamiento de la solubilidad en agua, como función de la temperatura, de diversos hidrocarburos susceptibles de encontrarse presentes tanto en el petróleo crudo como en sus diferentes cortes de destilación. La razón de considerar este tipo de compuestos para su estudio es su alta relevancia e impacto en diversas actividades de carácter ambiental e industrial dentro de la industria petrolera nacional.

La selección de los hidrocarburos estudiados se efectuó con base en un análisis detallado de los tipos principales de hidrocarburos presentes en mayor concentración tanto en el petróleo

crudo como en sus diferentes fracciones, así como de la toxicidad de éstos (Goodman y Gilman, 1971; Dooley et al., 1974a,b,c; Hiscock, 1976; NIOSH, 1977; Altamirano et al., 1979; Jenkins et al., 1980; Sandmeyer, 1981a,b; MacFarland et al., 1984; Manríquez y Moreno, 1991; King, 1992; Gray et al., 1993; Gray y McMillen, 1993; Dieck et al., 1995; Bouchez et al., 1996; Brown y Weiss, 1997). Un desglose del análisis mencionado se presenta en el apéndice A1 de este trabajo. La selección de los hidrocarburos a estudiar también se realizó buscando elegir compuestos hasta ahora no estudiados; esto con el propósito de generar nueva información original y útil, susceptible de ser empleada en las diversas aplicaciones de carácter industrial y ambiental ya mencionadas con anterioridad.

Como resultado del proceso de selección, se definieron dos grupos de hidrocarburos para ser estudiados en este trabajo: 1) Un grupo de hidrocarburos parafínicos de baja masa molecular y, 2) Un conjunto de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs). El estudio de este último grupo de hidrocarburos tiene una importancia adicional debido a la alta toxicidad exhibida por estos compuestos, así como por el marcado impacto negativo que pueden provocar en el medio ambiente. Los compuestos seleccionados de cada uno de los grupos de hidrocarburos mencionados incluyen a los siguientes: n-hexano, n-heptano, 3-metilhexano, 2,4-dimetilpentano, n-octano, 4-metilheptano, 2,3,4-trimetilpentano, trans-1,3-dimetilciclohexano, antraceno, pireno, 9,10-dihidroantraceno, 9,10-dihidrofenantreno, meta-terfenilo y guaiazuleno.

De manera paralela a las actividades antes mencionadas y como parte integral de la etapa de instrumentación de metodologías experimentales, se desarrolló también un método para la determinación de coeficientes de reparto octanol-agua ($K_{ow,i}$) de compuestos orgánicos hidrofóbicos. La razón y el interés en la instrumentación de este método radican en el hecho de que como ya se ha indicado previamente, dichos coeficientes representan otro parámetro sumamente importante para el desarrollo y optimización de diversos procesos de carácter industrial y ambiental.

El dispositivo y método instrumentados para la determinación de coeficientes de reparto octanol-agua están basados en un principio operativo similar al empleado en el caso de los estudios de solubilidad. Asimismo, incorporan todas las ventajas operacionales incluidas en el

dispositivo y método instrumentados para la realización de estos últimos. Los resultados experimentales reportados en este trabajo, relativos a la determinación de coeficientes $K_{ow,i}$, representan únicamente algunos de los resultados obtenidos en la etapa correspondiente a la evaluación de la precisión y exactitud del aparato y método instrumentados. Sin embargo, es importante mencionar que actualmente, fuera ya de las actividades del proyecto de investigación doctoral, se continúa trabajando en la aplicación de esta metodología para el estudio de nuevos sistemas (tanto sustancias puras como mezclas) con relevantes tanto desde un punto de vista ambiental como industrial. Estos sistemas también han sido seleccionados buscando que los resultados generados tengan un impacto significativo dentro de la industria petrolera nacional.

A partir de la determinación experimental del comportamiento de la solubilidad en agua de los HAPs estudiados, también se han derivado datos de su coeficiente de actividad a dilución infinita, γ_i^∞ , constante de la Ley de Henry, $H_i(T)$ y coeficiente de reparto aire-agua, $K_{aw,i}$, como función de la temperatura. Con excepción de dos valores previamente reportados para antraceno a 25 °C (Haines y Sandler, 1995; Tsonopoulos y Prausnitz, 1971), los coeficientes de actividad a dilución infinita, estimados en este trabajo (como función de la temperatura), parecen ser los primeros datos de γ_i^∞ , en agua, reportados hasta ahora para los HAPs considerados. Por otra parte, los datos de $H_i(T)$, estimados a partir de los datos de solubilidad, muestran una concordancia aceptable con valores experimentales reportados en la literatura, lo cual indica que a falta de estos últimos la estimación de constantes de la ley de Henry a partir de valores de S_w es una alternativa aceptable.

Aunque el desarrollo e instrumentación de las metodologías experimentales mencionadas, la obtención de resultados experimentales de S_w y $K_{ow,i}$ así como la derivación de parámetros tales como γ_i^∞ , $H_i(T)$ y $K_{aw,i}$ para solutos hasta ahora no estudiados tienen una gran importancia, y representan por sí mismos una contribución importante de este proyecto de investigación doctoral, se consideró también de interés mostrar la incidencia de los resultados obtenidos en alguna aplicación específica.

En virtud de lo anterior, algunos de los resultados obtenidos se emplean para efectuar un análisis termodinámico de la relación entre el tamaño molecular (representado por el volumen molar) y la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos considerados en este estudio. El

propósito de este análisis fue el de evaluar la contribución de las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente en el proceso global de disolución en agua de estas especies químicas. Para realizar el análisis mencionado se derivaron previamente diversos parámetros termodinámicos, tales como la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs de los procesos de vaporización, solvatación y disolución en agua de los solutos hidrofóbicos bajo estudio. La derivación se basó en los datos de solubilidad en agua, como función de la temperatura, determinados en este proyecto, complementados con datos reportados en la literatura de otras propiedades, tales como entalpía y entropía de fusión, capacidad calorífica de las fases líquida y sólida, así como presión de vapor y de sublimación de los hidrocarburos. Cuando los valores experimentales de estas propiedades no estuvieron disponibles, se calcularon mediante los métodos de estimación más preciso y exactos reportados en la literatura.

Los resultados derivados del análisis termodinámico son una contribución importante para la comprensión del proceso global de disolución de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos en disoluciones acuosas.

Capítulo 2. Fundamentos Termodinámicos

2.1. La solubilidad de un líquido en un líquido.

El estudio experimental de los equilibrios entre fases fluidas se inició con gran auge en la última década del siglo XIX, fomentado principalmente por el trabajo teórico de van der Waals relacionado con el fenómeno crítico, tanto en fluidos puros como en mezclas. Así se pueden mencionar nombres importantes para la historia del estudio de los equilibrios de fases, tales como Kamerlingh-Onnes, Kuenen, Kesom, quienes realizaron extensos trabajos experimentales a presiones moderadas, especialmente en la región de la curva crítica gas-líquido, descubriendo equilibrios de sorprendente complejidad y variedad.

No obstante lo anterior, existe todavía un gran potencial para hacer contribuciones a la termodinámica del equilibrio de fases, aún en áreas establecidas desde hace mucho tiempo en la industria y la investigación, como en el caso del equilibrio líquido-líquido.

La aparición de dos fases líquidas en un sistema de por lo menos dos componentes es una experiencia común para muchas personas, aún para aquellas ajenas a la termodinámica. Por ejemplo, al observar aceite y agua en proporciones de volúmenes iguales, en un mismo recipiente, se intuye que los componentes no se mezclan completamente. En la industria y en los laboratorios de investigación la presencia de dos fases líquidas en un sistema de por lo menos dos componentes, es un fenómeno común y altamente deseable en muchas ocasiones para la purificación de sustancias, separación selectiva de mezclas, caracterización de hidrocarburos, etc.

En especial, en los estudios del equilibrio entre fases fluidas, las mezclas de un componente polar (por ejemplo agua) + un hidrocarburo son de interés creciente, ya que muestran propiedades interesantes como la azeotropía y la separación de fases líquido-líquido, como resultado de su alta no idealidad. Estas propiedades constituyen un gran atractivo tanto desde el punto de vista científico como desde el punto de vista industrial, puesto que este tipo de mezclas forma parte de un gran número de corrientes en diversos procesos industriales.

Uno de los objetivos de los estudios del equilibrio entre fases es conocer la concentración de los componentes que están presentes en las diferentes fases en equilibrio, bajo condiciones de presión y temperatura conocidas, para generar un mapa termodinámico conocido comúnmente como *diagrama de fases*.

De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, un sistema de dos componentes con dos fases tiene dos grados de libertad o variables independientes cuyos valores pueden fijarse para obtener en el equilibrio dos fases. Al considerar lo anterior, para representar los diagramas de fases líquido-líquido en un plano, se debe mantener constante una variable. Desde un punto de vista práctico, las proyecciones temperatura-concentración, a presión constante, son de mayor interés, por tanto la región de dos fases estará delineada por una curva (Novák et al., 1987).

Estrictamente hablando, las curvas de miscibilidad no son determinadas a presión constante, ya que es común obtenerlas a la presión de saturación de la mezcla, correspondiente a la temperatura de miscibilidad. Dicha presión es proporcional a la concentración y presión de vapor de los componentes puros. Sin embargo, para sistemas formados por componentes que son líquidos a condiciones ambientales, y de baja volatilidad, la presión de saturación no presenta cambios considerables en los intervalos de temperatura que normalmente se estudian, por lo que para fines prácticos, es normal considerar que las curvas de miscibilidad se obtienen esencialmente a presión constante. Para el caso de sistemas en donde al menos uno de los componentes es un gas a condiciones normales de presión y temperatura, los cambios en la presión de saturación en los intervalos de concentración y temperatura considerados, aunque son mayores que para los sistemas descritos anteriormente, no tienen un efecto apreciable en la forma ni en la magnitud de las curvas de miscibilidad, por lo que también se considera que los datos de miscibilidad son obtenidos a presión constante. Esto tiene como respaldo estudios experimentales de diversos investigadores (Prigogine y Defay, 1954; Kumaran y Benson, 1983;

Novák et al., 1987), los cuales han mostrado que se requieren variaciones de decenas y en algunos casos de centenas de megaPascales (MPa) en la presión para observar cambios significativos en los diagramas de miscibilidad.

La figura 2.1 muestra esquemáticamente las diferentes formas conocidas para las curvas de miscibilidad líquido-líquido de sistemas binarios, en coordenadas temperatura-concentración (expresada en fracción molar). En cada una de las diferentes curvas de miscibilidad se indica la Temperatura Crítica de Solución (TCS), la cual se define como aquella temperatura en la que las propiedades de ambas fases líquidas en equilibrio son idénticas.

Los diagramas 2.1a, 2.1c y 2.1d muestran la presencia de la Temperatura Crítica de Solución Superior (TCSS), la cual es el valor máximo en temperatura de la curva de equilibrio que delimita la región de dos fases. Por otra parte, los diagramas 2.1b, 2.1c y 2.1d muestran la temperatura crítica de solución inferior (TCSI), que corresponde al valor mínimo de temperatura en el diagrama de fases temperatura-concentración.

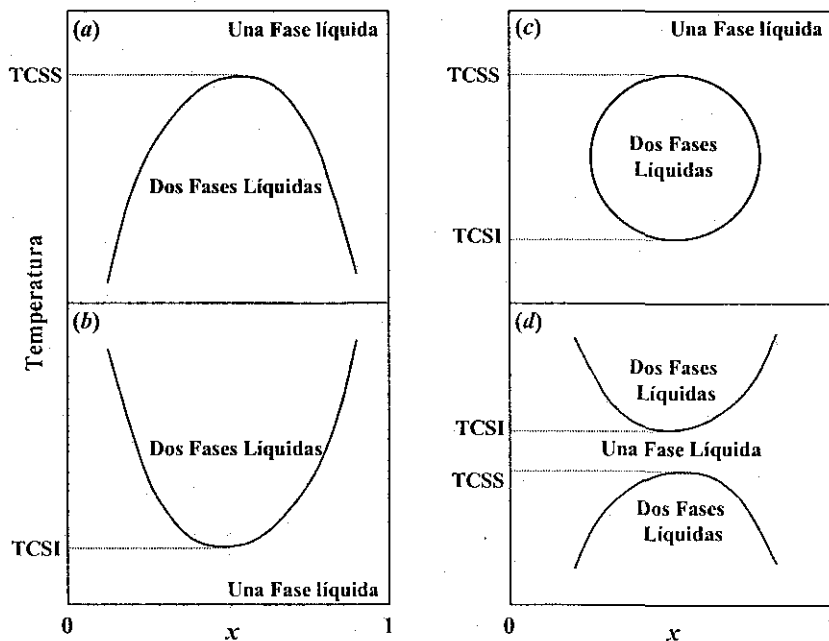


Figura 2.1. Estabilidad de las fases en cuatro sistemas líquidos binarios

Los diagramas presentados en la figura 2.1 muestran diversos tipos de comportamiento susceptibles de generarse cuando dos compuestos líquidos se mezclan. De manera general se

puede mencionar que, si a una temperatura dada la concentración del sistema se encuentra dentro de la región de una sola fase su estado de equilibrio será una fase líquida única. No obstante, si la concentración del sistema se encuentra fuera de esta región, en el estado de equilibrio del sistema existirán dos fases líquidas parcialmente miscibles. La concentración de cada una de estas fases estará dada por la intersección de las líneas de temperatura constante (horizontales) con las fronteras de la región de dos fases. La cantidad relativa de cada componente en las dos fases se puede calcular a partir de un balance de masa:

$$n_i = n_i^I + n_i^{II} \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

donde n_i^J es la cantidad de sustancia, en moles, de la especie i en la fase J y n_i es la cantidad total de sustancia, en moles, de esta especie. Una forma alternativa de esta ecuación es

$$n_i = x_i^I n^I + x_i^{II} n^{II} \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

donde x_i^J es la fracción molar de la especie i en la fase J y n^J es la cantidad de sustancia (moles) en dicha fase.

Generalmente el equilibrio entre fases líquido-líquido (o separación de fases) ocurre únicamente sobre ciertos intervalos de temperatura, delimitados ya sea por una temperatura crítica de solución superior (TCSS), una temperatura crítica de solución inferior (TCSI), o por ambas, tal y como se indica en los diagramas presentados en la figura 2.1. Todos los sistemas binarios parcialmente miscibles deben exhibir una o ambas temperaturas críticas de solución (Francis, 1961).

Cuando se considera el *estado energético* de las moléculas de un compuesto particular dentro de un sistema dado (por ejemplo benceno en disolución acuosa) se puede considerar que dichas moléculas incorporan tanto *energías internas* (aquellas asociadas con los enlaces químicos y las vibraciones, rotaciones y flexiones de dichos enlaces) como *energías externas* (traslaciones y orientaciones de las moléculas completas, y especialmente interacciones de las moléculas con los alrededores). Este estado energético depende de la temperatura, la presión y la composición química del sistema. Cuando se hace referencia al “contenido energético” de una sustancia dada, no se hace hincapié en el estado de energía de una molécula individual, sino en

el estado energético promedio de la población global de un tipo específico de moléculas (por ejemplo benceno) en el sistema. Para describir este estado energético de un compuesto i mezclado en un entorno de moléculas, Gibbs introdujo un término referido como *energía libre total* del sistema, el cual se puede expresar como la suma de las contribuciones energéticas generadas a partir de todos los compuestos presentes. A temperatura, presión y concentración constantes la energía libre de Gibbs añadida al sistema, con cada adición de i , es referida como el *potencial químico*, o la energía libre de Gibbs molar parcial[‡], μ_i , del componente i , y se puede expresar por la ecuación 2.3.

[‡] Una propiedad molar parcial $\bar{\theta}_i$ se puede definir como:

$$\bar{\theta}_i = \bar{\theta}_i(T, P, x) = \left(\frac{\partial(n\theta)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (C2.1a)$$

donde θ representa la propiedad molar (volumen molar, entalpía molar, etc.), y n la cantidad total de sustancia (en moles), de una mezcla constituida de n_1 moles de la especie 1, n_2 moles de la especie 2, y así sucesivamente, es

decir; $n = \sum_{i=1}^{\xi} n_i$.

La propiedad total $\theta = n\bar{\theta}$ es una función de T, P y de la cantidad de moles de sustancia, es decir:

$$n\bar{\theta} = n\theta(T, P, x_1, x_2, \dots) = \theta(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (C2.1b)$$

Se puede establecer además que (Sandler, 1999);

$$\bar{\theta} = \sum_{i=1}^{\xi} x_i \bar{\theta}_i(T, P, x) \quad (C2.1c)$$

Es muy importante considerar que $\bar{\theta}_i$ es una propiedad real de la mezcla la cual se puede evaluar a partir de determinaciones experimentales. Por otra parte, θ_i es una propiedad del componente puro. Se debe enfatizar que generalmente $\bar{\theta}_i \neq \theta_i$ (Sandler, 1999).

Algunas propiedades termodinámicas parciales se indican en la tabla siguiente

Propiedad molar parcial		Propiedad molar de la mezcla
$\bar{H}_i =$ Entalpía molar parcial	$= \left(\frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$	$H = \sum x_i \bar{H}_i$
$\bar{G}_i =$ Energía de Gibbs molar parcial	$= \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$	$G = \sum x_i \bar{G}_i$
$\bar{V}_i =$ Volumen molar parcial	$= \left(\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$	$V = \sum x_i \bar{V}_i$

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.3)$$

Entonces, la energía libre total está expresada por:

$$G(P,T,n_1,n_2,\dots,n_i) = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.4)$$

donde n_i es la cantidad de moles de i en el sistema.

Cuando se añade un número creciente de moléculas de i al sistema, se introduce energía libre en la forma de energía libre de la sustancia i , así como por la interacción de i con otras moléculas en el sistema. A medida que se adicionan más moléculas de i , la concentración del sistema cambia y consecuentemente las moléculas del tipo i experimentan un conjunto cambiante de energías de interacción; así, μ_i cambia como una función de la abundancia de i .

Gibbs observó que el potencial químico se puede emplear para establecer la tendencia de un compuesto i a ser transferido de un sistema a otro, en una forma análoga a la que se genera del empleo de un potencial de cabeza hidrostática para identificar la dirección del flujo de un líquido entre dos recipientes interconectados, tal como se muestra en la figura 2.2.

En la figura 2.2a, en el sistema hidrostático fuera del equilibrio, el agua fluirá del recipiente 2, con mayor potencial hidrostático ($= g \cdot h_2$, donde g es la aceleración debida a la gravedad y h_2 es la altura observable de la columna de agua en el tanque), hacia el recipiente 1 de menor potencial hidrostático. Es decir, los volúmenes totales de agua no dictan el flujo. De manera similar, las moléculas de benceno se mueven desde la fase de benceno líquido, hacia el recipiente vacío en el sistema químico no equilibrado; no debido a que existan más moléculas en el recipiente que contiene el líquido, sino porque las moléculas exhiben inicialmente un mayor potencial químico en la fase líquida que en la fase gas.

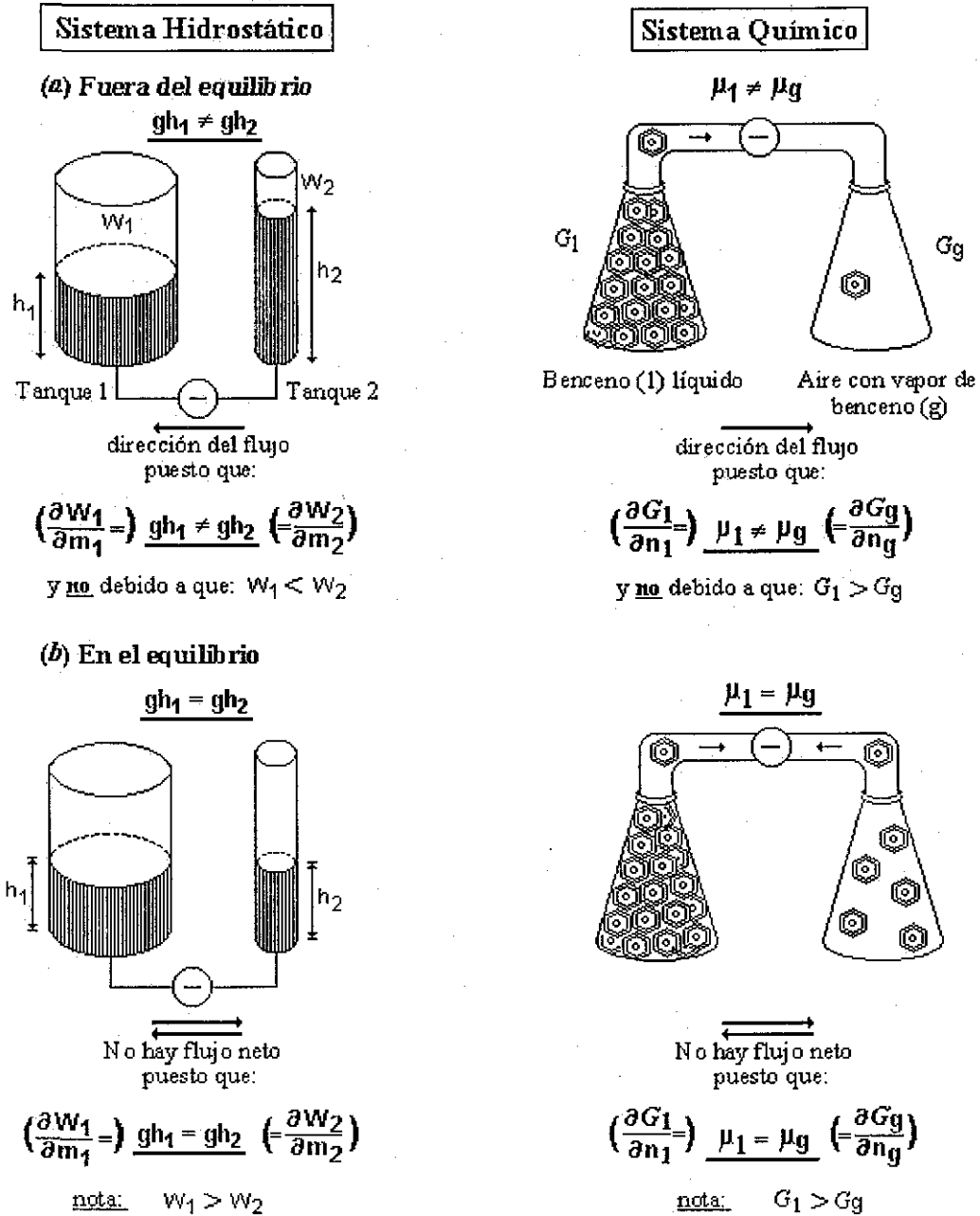


Figura 2.2. Conceptualización de las funciones de potencial en (a) un sistema hidrostático y, (b) un sistema químico simple (Schwarzenbach et al., 1993).

Cuando se alcanza el equilibrio (ausencia de flujo en cualquier dirección), el sistema hidrostático se caracteriza por exhibir potenciales hidrostáticos iguales en los dos recipientes

interconectados (aunque no volúmenes iguales de agua en estos). De manera análoga, el equilibrio químico se caracteriza por la existencia de potenciales químicos iguales en ambos recipientes del sistema (aunque no concentraciones iguales de benceno en éstos). Al igual que con el potencial de cabeza hidrostática, el potencial químico es una cantidad intensiva, lo cual significa que es independiente de la masa, tamaño o forma del sistema.

Desafortunadamente, a diferencia de los potenciales de cabeza hidrostática no existe forma de medir directamente los potenciales químicos. A principios del siglo pasado, Lewis estableció que más que investigar un sistema para tratar de cuantificar el potencial químico inducido por todos los componentes presentes sería más práctico establecer la “urgencia” de las moléculas para escapar o fugarse del sistema. Entonces, si era posible cuantificar la *tendencia relativa* de las moléculas para escapar del sistema bajo diversas condiciones, sería posible reconocer de manera simultánea los potenciales químicos *relativos* de los compuestos de interés bajo dichas condiciones y, basados en las diferencias de sus potenciales químicos, poder cuantificar la dirección (desde un μ_i mayor hacia un μ_i menor) y la magnitud a las cuales podría darse un proceso de transferencia o transformación.

El requerimiento termodinámico para que exista el equilibrio entre fases en un sistema multicomponente, no reaccionante, a volumen constante, es que la presión (P) y la temperatura (T) deben ser las mismas en todas las fases (de tal manera que exista equilibrio mecánico y térmico) y, que la energía libre de Gibbs molar parcial (potencial químico) de las especies químicas presentes debe ser la misma en cada fase.

Estas condiciones se pueden expresar por:

$$P_i^I = P_i^{II} \quad (2.5a)$$

$$T_i^I = T_i^{II} \quad (2.5b)$$

$$\text{y} \quad \bar{G}_i^I = \bar{G}_i^{II} \quad \text{ó} \quad \mu_i^I = \mu_i^{II} \quad \text{para cada especie } i \quad (2.5c)$$

donde \bar{G}_i^J representa la energía de Gibb molar parcial de la especie i . Los superíndices I y II representan a las fases en equilibrio.

Se puede demostrar que el cambio en la energía de Gibbs molar parcial de la especie i , $\Delta\bar{G}_i$, entre dos estados a la misma temperatura y presión, pero de diferente concentración, se puede expresar por (Sandler, 1999):

$$\Delta\bar{G}_i = \bar{G}_i(T, P, x^{II}) - \bar{G}_i(T, P, x^I) = RT \ln \left\{ \frac{\bar{f}_i(T, P, x^{II})}{\bar{f}_i(T, P, x^I)} \right\} \quad (2.6)$$

La función fugacidad², \bar{f}_i , se introduce debido a que su relación con la energía libre de Gibbs la hace sumamente útil para efectuar estimaciones del equilibrio entre fases.

Tomando en consideración las ecuaciones 2.5 y 2.6, el criterio de equilibrio para todas las especies i presentes en un sistema de dos fases se puede expresar también por:

$$\bar{f}_i^I = \bar{f}_i(T, P, x^I) = \bar{f}_i(T, P, x^{II}) = \bar{f}_i^{II} \quad (2.7)$$

Es decir, en el equilibrio la fugacidad de cada especie debe ser la misma en ambas fases.

En la ecuación 2.7 los dos primeros términos a la izquierda representan la fugacidad del compuesto i en la fase I a una temperatura y presión dadas; los dos últimos términos a la derecha de la ecuación representan la fugacidad de dicho compuesto en la fase II .

² La fugacidad de la especie i en una mezcla, denotada por \bar{f}_i , se define con referencia a una mezcla de gas ideal:

$$\bar{f}_i(T, P, x) = x_i P \exp \left\{ \frac{\bar{G}_i(T, P, x) - \bar{G}_i^{MGI}(T, P, x)}{RT} \right\} \quad (C2.2a)$$

$$= x_i P \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - \bar{V}_i^{MGI}) dP \right\} \quad (C2.2b)$$

donde V es el volumen y la barra superior, como ya se ha indicado, se emplea para indicar una propiedad molar parcial (sin embargo, \bar{f}_i , tal y como se define en las ecuaciones anteriores no es una fugacidad molar parcial). $\bar{f}_i \rightarrow x_i P \equiv P_i$ cuando $P \rightarrow 0$. P_i es la presión parcial de la especie i y el superíndice MGI indica la propiedad para una mezcla de gas ideal.

Introduciendo la definición de coeficiente de actividad³ en la ecuación 2.7 se obtiene:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) f_i(T, P) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) f_i(T, P) \quad (2.8)$$

donde x_i^J y $\gamma_i^J(T, P, x^J)$ representan, respectivamente, la composición y el coeficiente de actividad del compuesto i en la fase J . $f_i(T, P)$ representa el coeficiente de actividad del compuesto líquido puro i a una presión y temperatura dadas.

La ecuación 2.8 se puede reducir a:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.9)$$

ya que en el equilibrio entre dos fases líquidas $f_i(T, P)$ en la fase I es igual a $f_i(T, P)$ en la fase II .

A partir de la ecuación 2.9 es claro que la separación de fases líquido-líquido es un resultado de la no idealidad de la disolución. Si la disolución es ideal $\gamma_i^I = \gamma_i^{II} = 1$, y entonces $x_i^I = x_i^{II}$, para todas las especies i presentes; existiendo en el equilibrio una fase única en lugar de dos fases líquidas.

La concentración de las fases que coexisten en equilibrio es igual a la suma de sus fracciones molares: $x_1^I, x_2^I, \dots, x_n^I$; $x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_n^{II}$; las cuales simultáneamente satisfacen las expresiones:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I = 1 \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^n x_i^{II} = 1 \quad (2.10)$$

³ Para una mezcla líquida el coeficiente de actividad $\gamma_i(T, P, x)$, el cual es una función de la temperatura, la presión y la concentración, está definido por (Sandler, 1999):

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^L(T, P) \quad (C2.3)$$

$f_i^L(T, P)$ es la fugacidad del componente puro (i.e., la fugacidad de la especie i cuando interactúa con otras moléculas de la misma especie), el superíndice L se utiliza para denotar la fase líquida. El concepto del coeficiente de actividad γ_i surge debido a que la naturaleza de las interacciones entre el soluto i y el disolvente es diferente de la naturaleza de las interacciones entre las moléculas del soluto puro, de tal manera que γ_i toma en consideración el efecto de reemplazar las interacciones soluto-soluto con interacciones soluto-disolvente.

La ecuación 2.9, junto con datos experimentales del equilibrio entre fases se puede emplear para calcular el coeficiente de actividad de una especie, en una fase, a partir del conocimiento de su coeficiente de actividad en la segunda fase.

Se ha encontrado que la fugacidad de especies muy diluidas en una mezcla líquida (por ejemplo un gas disuelto o un sólido de solubilidad limitada) es linealmente proporcional a su fracción molar, es decir:

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = x_i H_i(T, P) \quad \text{cuando } x_i \rightarrow 0 \quad (2.11)$$

La constante de proporcionalidad H_i se conoce como constante de la ley de Henry. Este parámetro es una función de la temperatura y de la presión, así como del par soluto-disolvente. A concentraciones altas del soluto, la relación lineal entre $\bar{f}_i^L(T, P, x)$ y la fracción molar deja de cumplirse.

Aunque a partir de la ecuación 2.9 se puede proceder directamente al cálculo del equilibrio de fases líquido-líquido, esta ecuación no proporciona ninguna evidencia directa de la razón por la cual se da el fenómeno de separación de fases, así como la aparición de la temperatura crítica de solución. Para obtener esta evidencia es necesario estudiar la variación de la energía libre de Gibbs como función de la concentración para diversas mezclas.

La energía de Gibbs molar de una mezcla ideal de n componentes, \underline{G}^{MI} , se puede expresar como (Sandler, 1999):

$$\underline{G}^{MI} = \sum_{i=1}^n x_i \underline{G}_i + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.12)$$

Por tanto para una mezcla binaria ideal se tendrá que:

$$\underline{G}^{MI} = x_1 \underline{G}_1 + x_2 \underline{G}_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2.13)$$

Puesto que x_1 y x_2 son siempre menores de 1, entonces $\ln x_1$ y $\ln x_2$ serán siempre menores de cero, por lo que el último término a la derecha de la ecuación 2.13 será negativo. Por tanto, la energía libre de Gibbs de una mezcla ideal es siempre menor que la suma del producto de la fracción molar por la energía libre de Gibbs de los componentes puros.

Para el caso de una mezcla real se tiene que:

$$\underline{G} = \underline{G}^{MI} + \underline{G}^{ex} \quad (2.14)$$

donde \underline{G}^{ex} es la energía libre de Gibbs de exceso⁴.

La energía libre de Gibbs de exceso, \underline{G}^{ex} , está definida por (Prausnitz et al., 1999)

$$\underline{G}^{ex} = \underline{G}_{(\text{solución real a } T, P \text{ y } x)} - \underline{G}_{(\text{solución ideal a la misma } T, P \text{ y } x)} \quad (2.15)$$

Se pueden obtener definiciones similares para el volumen de exceso, \underline{V}^{ex} , la entropía de exceso, \underline{S}^{ex} , la entalpía de exceso, \underline{H}^{ex} , etc.

Las funciones de exceso molares parciales se definen de manera análoga a las propiedades termodinámicas molares parciales.⁵ En la termodinámica del equilibrio de fases, la propiedad de exceso parcial más útil es la energía de Gibbs molar parcial, que está directamente relacionada con el coeficiente de actividad. Se puede demostrar que las propiedades molares parciales de

⁴ Una propiedad de exceso, $\underline{\theta}^{ex}$ es el cambio adicional que ocurre en la propiedad $\underline{\theta}$ durante el proceso de mezclado de los componentes del sistema (a temperatura y presión constante), con respecto al cambio que ocurriría si se formara una mezcla ideal. La propiedad $\underline{\theta}^{ex}$ se puede definir por:

$$\underline{\theta}^{ex} = \Delta \theta_{mix}(T, P, x) - \Delta \theta_{mix}^{MI}(T, P, x) \quad (C2.4a)$$

$$= \sum_i x_i \bar{\theta}_i - \sum_i x_i \bar{\theta}_i^{MI} \quad (C2.4b)$$

$$= \sum_i x_i (\bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{MI}) \quad (C2.4c)$$

Se espera, sin embargo, que las propiedades de exceso sean pequeñas, tal y como ocurre en el caso en el que $\underline{\theta}$ es la energía libre de Gibbs o la entropía, comparadas con $\Delta \theta_{mix}^{MI}$, de tal manera que inclusive una teoría aproximada para estimar $\underline{\theta}^{ex}$ pueda ser suficiente para calcular $\Delta \theta_{mix}$ con exactitud razonable.

⁵ En analogía con la ecuación C2.1, se puede expresar una cantidad molar parcial de exceso, $\bar{\theta}_i^{ex}$ mediante la ecuación

$$\bar{\theta}_i^{ex} = \left(\frac{\partial (n \underline{\theta}^{ex})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (C2.5a)$$

Asimismo;

$$\underline{\theta}^{ex} = \sum_{i=1}^c x_i \bar{\theta}_i^{ex}(T, P, x) \quad (C2.5b)$$

y,

$$\bar{\theta}_i^{ex} = \bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{MI} \quad (C2.5c)$$

exceso se pueden relacionar con el coeficiente de actividad por (Brendel y Sandler, 1999; Tsonopoulos, 2001):

$$\bar{S}_i^{ex} = - \left(\frac{\bar{G}_i^{ex} - \bar{H}_i^{ex}}{T} \right) = - \frac{RT \ln \gamma - \bar{H}_i^{ex}}{T} \quad (2.16a)$$

donde

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial (1/T)} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^{ex}}{R} \quad (2.16b)$$

La energía de Gibbs molar de exceso de una mezcla, \underline{G}^{ex} , a temperatura constante, depende de la concentración de la mezcla y, en menor grado, de la presión. A presiones bajas o moderadas, lejos de las condiciones críticas, el efecto de la presión puede considerarse despreciable (Prausnitz et al. 1999).

Considérese el caso de una mezcla binaria cuyas propiedades de exceso se toman con referencia a una disolución ideal donde los estados estándar de los componentes son el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En tal caso, cualquier expresión para la energía de Gibbs molar de exceso debe obedecer las siguientes condiciones límite:

$$\underline{G}^{ex} = 0 \text{ cuando } x_1 = 0$$

$$\underline{G}^{ex} = 0 \text{ cuando } x_2 = 0$$

Una expresión simple que obedece estas condiciones límite es la ecuación de Margules de 1 constante, la cual establece que

$$\underline{G}^{ex}(T, P, x) = Ax_1x_2 \quad (2.17)$$

donde A es una constante empírica con unidades de energía, característica de los componentes 1 y 2 que depende de la temperatura, pero no de la concentración.

Teniendo en cuenta que (Prausnitz et al., 1999; Sandler, 1999):

$$\bar{G}_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad (2.18)$$

$$G^{ex} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.19)$$

y que \bar{G}_i^{ex} y G^{ex} se pueden relacionar por:

$$\bar{G}_i^{ex} = \left(\frac{\partial (nG^{ex})}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.20)$$

(donde n_i es el número de moles de la sustancia i y n representa el número total de moles, con $x_1 = n_1/n$ y $x_2 = n_2/n$) se puede llegar a expresiones que permiten el cálculo del coeficiente de actividad a través de la ecuación 2.17:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (2.21a)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (2.21b)$$

Las ecuaciones 2.21a y 2.21b, conocidas como las ecuaciones de Margules de una constante, proporcionan una buena representación del comportamiento termodinámico para muchas mezclas líquidas simples; por ejemplo, mezclas de moléculas con tamaño, forma y naturaleza química similares. Las ecuaciones 2.21 son simétricas; cuando se grafica $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ como función de x_1 (o x_2) se obtienen dos curvas que son imágenes especulares una de la otra. A dilución infinita, los coeficientes de actividad de ambos componentes son iguales.

$$\gamma_1^\infty \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (2.22)$$

$$\gamma_2^\infty \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (2.23)$$

El coeficiente A puede ser positivo o negativo y, aunque en general es función de la temperatura, suele suceder que para el caso de algunos sistemas simples, A es prácticamente

constante en intervalos de temperatura reducidos. Sin embargo, la ecuación 2.17 es una relación muy simple y por lo general se requiere de ecuaciones más complejas para representar adecuadamente la energía de Gibbs de exceso de soluciones binarias más complejas.

En la ecuación 2.14 se establece que para una mezcla real $\underline{G} = \underline{G}^{Ml} + \underline{G}^{ex}$, en donde la energía libre de Gibbs de exceso debe determinarse a partir de datos experimentales, o bien estimarse. Para fines demostrativos considérese que la ecuación de Margules de una constante es satisfactoria para este fin, de tal manera que la ecuación 2.17 aplica (con $A > 0$).

La energía libre de Gibbs total es:

$$\underline{G} = x_1 \underline{G}_1 + x_2 \underline{G}_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + Ax_1 x_2 \quad (2.24)$$

A una temperatura y presión dadas, un estado estable es aquel que se encuentra en un mínimo de energía de Gibbs. El análisis de estabilidad termodinámica indica que una mezcla líquida se separará en dos fases líquidas si, al hacerlo, puede disminuir su energía de Gibbs. Considérese el caso de una mezcla de dos líquidos 1 y 2 cuya energía de Gibbs de mezcla, calculada a temperatura y presión constante, viene dada por la línea continua T_1 de la figura 2.3. Si la concentración de la mezcla es la que corresponde al punto a , la energía de Gibbs molar de esta mezcla será:

$$\underline{G}(\text{en } a) = x_1 \underline{G}_1 + x_2 \underline{G}_2 + \Delta \underline{G}^a \quad (2.25)$$

Sin embargo, si la mezcla se separa en dos fases líquidas, una con la fracción molar, x_1' y la otra con la fracción molar, x_1'' (diagrama Temperatura- x en la figura 2.3), la variación de la energía de Gibbs debida al proceso de mezclado viene dada por el punto b , y la energía de Gibbs molar de la mezcla de las dos fases es:

$$\underline{G}(\text{en } b) = x_1 \underline{G}_1 + x_2 \underline{G}_2 + \Delta \underline{G}^b \quad (2.26)$$

Las fracciones molares x_1 y x_2 en la ecuación 2.25 representan composiciones globales y son las mismas que las de la ecuación 2.26.

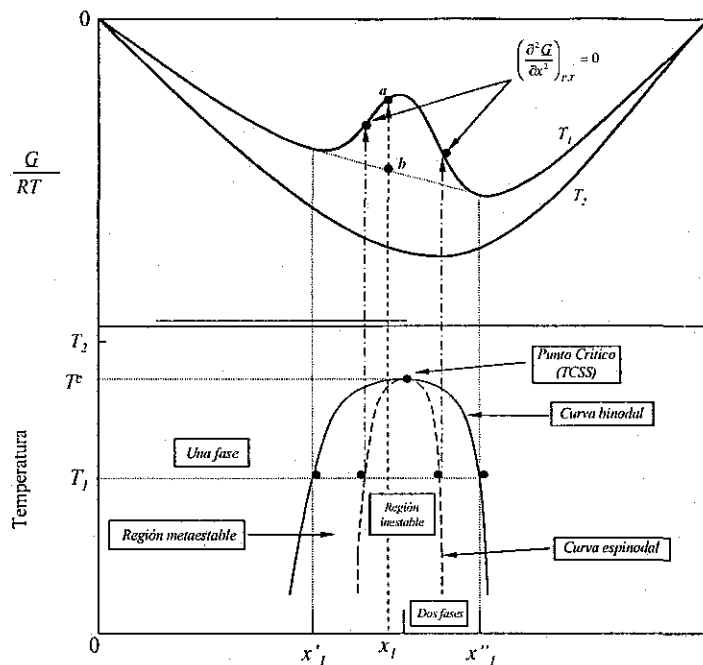


Figura 2.3. Energía libre de Gibbs molar y diagrama T - x para una mezcla binaria a presión constante: T_1 , parcialmente miscible; T_2 , totalmente miscible.

A partir de la figura 2.3, es evidente que, a la temperatura T_1 , el punto b representa una energía de Gibbs de la mezcla, más baja que la del punto a . Por tanto, a dicha temperatura, la mezcla líquida con una concentración global x_1 se separa en dos fases con fracciones molares x'_1 y x''_1 . El punto b representa la energía de Gibbs más baja posible que la mezcla puede alcanzar, sujeta a las restricciones de temperatura, presión y concentración global x_1 , fijas.

Un descenso en la energía de Gibbs de la mezcla líquida (binaria), debido a la formación de otra fase líquida sólo puede ocurrir si la curva de la energía de Gibbs de la mezcla como función de la fracción molar tiene una concavidad hacia abajo (curvatura negativa), por lo que la condición de inestabilidad de la mezcla líquida binaria es (Prausnitz et al., 1999; Sandler, 1999):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0 \quad (2.27)^{\underline{a}}$$

^a x representa tanto a x_1 como a x_2 .

De esta manera, si $\left(\partial^2 \underline{G} / \partial x^2\right)_{T,P} > 0$, para una temperatura y concentración dadas, la fase considerada será estable (figura 2.3). Por otra parte, si la ecuación 2.27 se cumple, a los valores dados de T y x , la fase será inestable y ocurrirá un proceso de separación de fases. Las concentraciones a las que $\left(\partial^2 \underline{G} / \partial x^2\right)_{T,P} = 0$, las cuales son los puntos de inflexión de la curva de \underline{G} versus x , representan los límites de estabilidad de la fase considerada a la temperatura dada. Si existe una temperatura T_{uc} , para la cual:

$$\begin{array}{l} \text{Condición para la} \\ \text{temperatura crítica de} \\ \text{solución superior} \end{array} \quad \left(\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x^2}\right)_{T,P} \begin{array}{l} = 0 \text{ para algún valor de } x \text{ a } T = T_{uc} \\ > 0 \text{ para todos los valores de } x \text{ a } T > T_{uc} \end{array} \quad (2.28a)$$

esta temperatura es la temperatura crítica de solución superior de la muestra.

De manera similar, si existe una temperatura T_{lc} , para la cual:

$$\begin{array}{l} \text{Condición para la} \\ \text{temperatura crítica de} \\ \text{solución inferior} \end{array} \quad \left(\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x^2}\right)_{T,P} \begin{array}{l} = 0 \text{ para algún valor de } x \text{ a } T = T_{lc} \\ > 0 \text{ para todos los valores de } x \text{ a } T < T_{lc} \end{array} \quad (2.28b)$$

esta temperatura es la temperatura crítica de solución inferior de la muestra.

En el diagrama T - x mostrado en la parte inferior de la figura 2.3, T^c es la *temperatura crítica de solución*. A temperaturas $T > T^c$, el sistema es completamente miscible porque para todas las fracciones molares $\left(\partial^2 \underline{G} / \partial x^2\right)_{T,P} > 0$. A $T < T^c$, el sistema es parcialmente miscible porque, en una parte del intervalo de composición $\left(\partial^2 \underline{G} / \partial x^2\right)_{T,P} < 0$.

La curva binodal es la zona límite entre la región de una fase y la región de dos fases. Dentro de la región de dos fases, la curva espinodal $\left[\left(\partial^2 \underline{G} / \partial x^2\right)_{T,P} = 0\right]$ separa la región inestable $\left[\left(\partial^2 \underline{G} / \partial x^2\right)_{T,P} < 0\right]$ de la región metaestable $\left[\left(\partial^2 \underline{G} / \partial x^2\right)_{T,P} > 0\right]$. Si la fracción molar

global de la mezcla cae dentro de la región inestable, se producirá la separación espontánea de la mezcla en dos fases.

Para encontrar la temperatura crítica de una mezcla que obedece el modelo de Margules de una constante, es posible considerar la ecuación 2.24 y obtener (Sandler, 1999):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x_1 x_2} - 2A \quad (2.29)$$

Consecuentemente, $(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,P} > 0$ y la fase líquida considerada estará en equilibrio si:

$$T > \frac{2Ax_1x_2}{R} \quad (2.30)$$

Mientras que si $(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,P} < 0$, la separación de fases ocurrirá cuando:

$$T < \frac{2Ax_1x_2}{R} \quad (2.31)$$

El límite de estabilidad ocurre cuando:

$$T = \frac{2Ax_1x_2}{R} \quad (2.32)$$

La temperatura más alta a la cual es posible la separación de fases, independientemente de la composición, para una mezcla de Margules ocurre en $x_1 = x_2 = 0.5$, lo cual da el valor máximo del producto $x_1 \cdot x_2$, de tal manera que:

$$T_{uc} = \frac{A}{2R} \quad (2.33)$$

Esta es la temperatura crítica de solución superior de una mezcla de Margules.

Las ecuaciones 2.29 a 2.33, son específicas para representar la energía de Gibbs de exceso de una mezcla a través de la ecuación de Margules de una constante. Sin embargo, el empleo de modelos más realistas para \underline{G}^{ex} conducirá a otras predicciones para la separación de fases, tales como el límite de estabilidad y la existencia del punto crítico a valores diferentes de $x_i = 0.5$.

Para el caso de disoluciones altamente no ideales, tales como las disoluciones acuosas en las cuales ocurren interacciones por enlaces de hidrógeno, así como otros fenómenos de asociación, los coeficientes de actividad de las especies pueden ser muy diferentes de la unidad, presentar una dependencia con la temperatura, etc.

Los coeficientes de actividad pueden ser muy grandes, de tal manera que las dos especies involucradas pueden ser relativamente insolubles, tal como se ilustra en la figura 2.1. Puesto que los coeficientes de actividad de las especies nunca son infinitos, es evidente de la ecuación 2.9, que cualquier líquido debe ser, al menos, ligeramente miscible en otro, de tal manera que no existen dos líquidos que sean totalmente inmiscibles. Sin embargo, para algunas especies las solubilidades de equilibrio son tan pequeñas que es conveniente referirse a ellas como inmiscibles.

La energía libre de Gibbs de una mezcla binaria es:

$$\underline{G}(T, P, x) = x_1 \underline{G}_1(T, P) + x_2 \underline{G}_2(T, P) + x_1 RT \ln x_1 \gamma_1 + x_2 RT \ln x_2 \gamma_2 \quad (2.34)$$

por lo que el cambio en la energía libre de Gibbs al formar esta mezcla a partir de sus componentes puros es:

$$\begin{aligned} \Delta \underline{G}(T, P, x) &= \underline{G}(T, P, x) - x_1 \underline{G}_1(T, P) - x_2 \underline{G}_2(T, P) \\ &= x_1 RT \ln x_1 \gamma_1 + x_2 RT \ln x_2 \gamma_2 \end{aligned} \quad (2.35)$$

Considérese ahora el caso de una solución muy diluida de la especie 2 (por ejemplo, una impureza o un contaminante) en un disolvente de moléculas 1. En este caso, $x_i \rightarrow 1$, de tal manera que $\gamma_1 \rightarrow 1$ y $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$. Por tanto, el cambio de energía libre al formar una disolución muy diluida a partir de sus componentes puros es:

$$\Delta G(T, P, x_1 \rightarrow 1) = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 \gamma_2^\infty \quad (2.36)$$

Independientemente del valor numérico de γ_2^∞ , para fracciones molares extremadamente bajas, por ejemplo en el caso de una impureza o de un contaminante, el cambio de la energía libre será negativo, debido a que ésta está constituida de la suma de los logaritmos de números menores a uno. Esto indica que una disolución diluida tiene una energía libre de Gibbs menor que la de sus componentes puros, a la misma temperatura y presión; por tanto, es el estado termodinámicamente estable o el estado preferido. De esta manera, una mezcla diluida es preferida sobre las dos especies puras. Existen varias implicaciones prácticas de esto. Una de ellas es que los contaminantes ambientales, a menos que sean sólidos, son mucho más susceptibles de ser encontrados disueltos en agua o presentes en el aire, que como fases separadas. Por otra parte, es extremadamente improbable que compuestos químicos líquidos o gaseosos puedan ser encontrados en estado ultrapuro en la naturaleza.

A partir de la ecuación 2.9 se puede establecer que:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad (2.9)$$

Puede darse el caso en el que un compuesto 1 es esencialmente inmisible en un segundo componente, aunque lo contrario no necesariamente sea cierto (por ejemplo, a 25 °C el 1-octanol es prácticamente inmisible en agua, no obstante, el agua es soluble en 1-octanol hasta una concentración de aproximadamente 26 % molar; sin embargo, en otros sistemas, como el formado por benceno y agua, las fases generadas son prácticamente inmiscibles una en otra) y asumiendo que la fase I es la fase rica en el componente 1, se puede establecer entonces que $x_1^I \approx 1$ y $\gamma_1^I \approx 1$, de tal manera que:

$$1 = x_1^{II} \gamma_1^{II} \quad \text{ó} \quad x_1^{II} = \frac{1}{\gamma_1^{II}} \quad (2.37)$$

Por tanto, si se conoce la solubilidad de la especie 1 en la segunda especie, es posible estimar su coeficiente de actividad a dilución infinita (Sandler, 1996, 1999).

2.2. La solubilidad de sólidos en líquidos.

A fin de conocer la solubilidad de un sólido en un líquido o un gas, es necesario considerar inicialmente que en el equilibrio las especies presentes en cada fase tienen fugacidades iguales (ecuación 2.7). Si se considera que el fluido (ya sea líquido o gas) no se disuelve en el sólido, se introducen dos simplificaciones al problema global. Por una parte, el criterio de equilibrio se aplica únicamente al soluto sólido (el cual se denotará por el subíndice I) y por otra, la fugacidad de la fase sólida del soluto será la del sólido puro; de esta manera se tendrá que en el equilibrio:

$$f_i^S(T, P) = \bar{f}_i^F(T, P, x) \quad (2.38)$$

donde los superíndices S y F se refieren a las fases sólida y fluida (líquida o gas), respectivamente.

Si se considera el caso de la solubilidad de un sólido en un líquido, tomando en consideración la definición del coeficiente de actividad (Sandler, 1999):

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^L(T, P) \quad (C2.3)$$

entonces la ecuación 2.38 también se puede expresar como:

$$f_i^S(T, P) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^L(T, P) \quad (2.39)$$

en donde $f_i^S(T, P)$ y $f_i^L(T, P)$ representan la fugacidad de la especie pura como un sólido y como un líquido, respectivamente, a la temperatura y presión de la mezcla; en tanto que x_i es la fracción molar del soluto sólido disuelto en el disolvente, a la concentración de saturación.

Si la temperatura de la mezcla es igual a la temperatura normal de fusión del sólido, T_m , entonces,

$$f_i^S(T_m) = x_i \gamma_i(T_m, P, x) f_i^L(T_m)$$

y,

$$f_i^S(T_m) = f_i^L(T_m) \quad (2.40)$$

de tal manera que en el punto de fusión se tiene que:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1(T_m, P, x)} \quad (2.41)$$

Así, la solubilidad de un sólido en un líquido, a la temperatura de fusión del soluto, es igual al recíproco de su coeficiente de actividad en la mezcla soluto-disolvente.

Si como generalmente sucede, la disolución se encuentra a una temperatura por debajo del punto de fusión del soluto sólido, se tendrá entonces que: $f_1^L > f_1^S$, por lo que la ecuación 2.41 no es válida. Para predecir la solubilidad del soluto en este caso se debe emplear la ecuación 2.39, junto con alguna forma para estimar la relación f_1^S / f_1^L . Una manera de efectuar esta estimación es emplear datos de la presión de sublimación para estimar f_1^S ⁷, y entonces calcular la fugacidad para el líquido puro subenfriado, f_1^L , por extrapolación de las propiedades

⁷ Si se considera que una fase sólida puede experimentar diversas transiciones de fase, y estableciendo a V^J como el volumen molar de la J -ésima fase y a P^J como la presión arriba de la cual esta fase es estable, a la temperatura T , se puede demostrar que la fugacidad de la fase sólida pura puede expresarse como (Sandler, 1999):

$$f^S(T, P) = P^{sat}(T) \left(\frac{f}{P} \right)_{sat, T} \exp \left[\frac{1}{RT} \sum_{J=1}^{P^{J+1}} \int_{P^J}^{P^{J+1}} V^J dP \right] \quad (C2.7a)$$

P^{sat} es generalmente igual a la presión de sublimación del sólido (es importante tener en consideración que por debajo de la temperatura del punto triple, cuando la presión se reduce a temperatura constante, una fase sólida sublimará directamente a la fase vapor. Sin embargo, cerca de la temperatura del punto triple algunos sólidos se funden primero para formar líquidos y posteriormente se vaporizan con una reducción de la presión a temperatura constante. En este caso $P^{sat}(T)$ en la ecuación C2.7a corresponderá a la presión de vapor del líquido).

Puesto que la presión de sublimación (o de vapor) de un sólido es generalmente pequeña, el coeficiente de fugacidad se puede considerar cercano a la unidad, por lo que para bajas presiones es generalmente satisfactorio hacer una aproximación de la ecuación C2.7a con la expresión C2.7b.

$$\hat{f}(T, P) = P^{sat}(T) \quad (C2.7b)$$

O bien, con la ecuación C2.7c para el caso de un sólido sujeto a presiones moderadas y altas.

$$f^S(T, P) = P^{sat}(T) \exp \left[\frac{V^S (P - P^{sat}(T))}{RT} \right] \quad (C2.7c)$$

termodinámicas del líquido en la región del sólido. Esto se puede hacer gráficamente, como se muestra en la figura 2.4b, si la temperatura no se encuentra muy por debajo del punto de fusión.

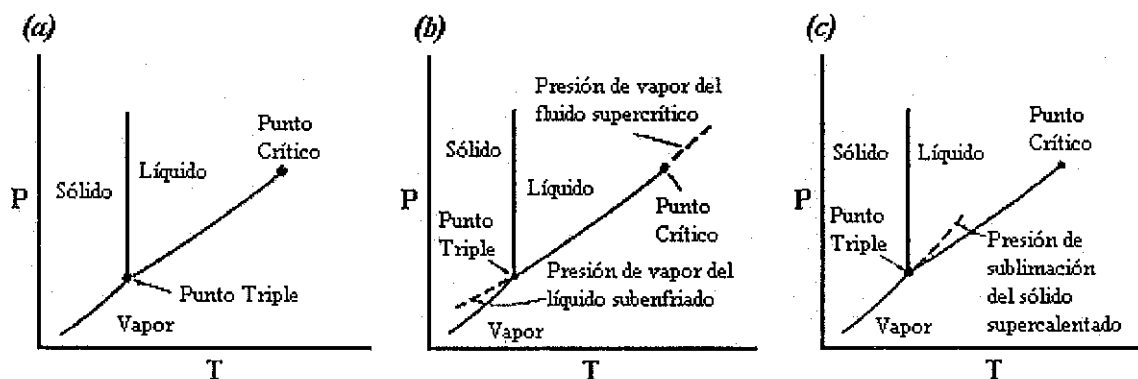


Figura 2.4. (a) Diagrama de fases P-T para una sustancia pura. (b) Diagrama de fases P-T, en donde las líneas punteadas indican la extrapolación de la curva de presión de vapor de la fase líquida dentro de las regiones del sólido y supercrítica. (c) Diagrama de fases P-T en el que la línea punteada indica la extrapolación de la presión de sublimación del sólido, dentro de la región líquida.

De manera alterna, si se dispone de datos de la capacidad calorífica para el sólido y el líquido, así como del calor (entalpía) de fusión, se puede calcular directamente la energía libre de Gibbs de fusión $\Delta G_{f,i}(T)$, la cual se vincula con la relación de fugacidades mediante la ecuación 2.42 (Sandler, 1999).

$$\frac{\Delta G_{f,i}(T,P)}{RT} = \frac{G_1^L(T,P) - G_1^S(T,P)}{RT} = \ln \frac{f_1^L(T,P)}{f_1^S(T,P)} \quad (2.42)$$

Combinando esta ecuación con la ecuación 2.39 se obtiene:

$$\ln[x_1\gamma_1(T,P,x)] = -\frac{\Delta G_{f,i}(T,P)}{RT} \quad (2.43)$$

si $T = T_m$, $\Delta G_{f,i} = 0$.

$\Delta G_{f,i}(T)$ se estima calculando por separado $\Delta H_{f,i}(T)$ y $\Delta S_{f,i}(T)$ y empleando entonces la relación $\Delta G_{f,i}(T) = \Delta H_{f,i}(T) - T\Delta S_{f,i}(T)$. Para calcular los cambios de entalpía y entropía de fusión se considera que la fusión de un sólido (por debajo de su punto normal de fusión) para formar un líquido se efectúa en el siguiente proceso de tres etapas, a presión constante:

1. El sólido se calienta a una presión fija desde la temperatura T hasta su temperatura normal de fusión T_m .
2. El sólido se funde entonces para formar un líquido.
3. El líquido se enfría, *sin* solidificación, desde T_m hasta la temperatura de la mezcla.

Los cambios de entalpía y entropía para este proceso son (Sandler, 1999; Allen et al., 1999):

$$\begin{aligned}\Delta H^{fus}(T) &= \int_T^{T_m} C_p(s) dT + \Delta H_{f,i}(T_m) + \int_{T_m}^T C_p(l) dT \\ &= \Delta H_{f,i}(T_m) + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT\end{aligned}\quad (2.44)$$

y

$$\begin{aligned}\Delta S_{f,i}(T) &= \int_T^{T_m} \frac{C_p(s)}{T} dT + \Delta S_{f,i}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{C_p(l)}{T} dT \\ &= \Delta S_{f,i}(T_m) + \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT\end{aligned}\quad (2.45)$$

donde ΔC_p es la diferencia entre la capacidad calorífica de la fase sólida, $C_p(s)$, y la fase líquida $C_p(l)$, es decir, $\Delta C_p = C_p(s) - C_p(l)$

Es importante observar que las ecuaciones 2.44 y 2.45 relacionan los cambios de la entalpía y entropía de fusión a cualquier temperatura T con aquellos cambios que ocurren en el punto de fusión, a la misma presión. Por otro lado, puesto que $G = H - TS$, y $\Delta G_{f,i}(T = T_m) = 0$, la ecuación 2.45 se puede reescribir como

$$\Delta S_{f,i}(T) = \frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{T_m} + \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT\quad (2.46)$$

y por tanto;

$$\Delta G_{f,i}(T) = \Delta H_{f,i}(T) - T\Delta S_{f,i}(T) \quad (2.47a)$$

$$= \Delta H_{f,i}(T_m) \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT - T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.47b)$$

$$\equiv RT \ln \left[\frac{f_1^L(T, P)}{f_1^S(T, P)} \right] \quad (2.47c)$$

Empleando este resultado en la ecuación 2.43 se obtiene

$$\ln \gamma_1 x_1 = -\frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] - \frac{1}{RT} \int_T^{T_m} \Delta C_p dT + \frac{1}{R} \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.48)$$

La ecuación 2.48 es la ecuación básica para predecir la fracción molar de saturación de un sólido en un líquido (Sandler, et al., 1999).

Se pueden efectuar dos simplificaciones adicionales a la ecuación 2.48 sin introducir errores apreciables en las estimaciones. Primero, se puede asumir que ΔC_p es independiente de la temperatura de tal manera que la ecuación 2.48 se transforma en:

$$\ln \gamma_1 x_1 = -\left\{ \frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[1 - \frac{T_m}{T} + \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \right\} \quad (2.49)$$

Por otra parte, puesto que la temperatura del punto de fusión, a cualquier presión, y la temperatura del punto triple (T_T) son sólo ligeramente diferentes para la mayoría de los sólidos, la ecuación 2.49 se puede reescribir, sin mucho error, como (Sandler, 1999):

$$\ln x_1 = -\ln \gamma_1 - \left\{ \frac{\Delta H_{f,i}(T_T)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_T} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[1 - \frac{T_T}{T} + \ln \left(\frac{T_T}{T} \right) \right] \right\} \quad (2.50)$$

Si la disolución líquida es ideal, es decir $\gamma_i = 1$, se tendrá el caso de la solubilidad ideal de un sólido en un líquido la cual se puede calcular únicamente a partir de parámetros termodinámicos ($\Delta H_{f,i}$ y ΔC_p) para la especie sólida cerca del punto de fusión. Para el caso de disoluciones no ideales, γ_i debe estimarse, por ejemplo a partir de datos experimentales.

Asimismo, si se dispone de datos de la solubilidad del sólido en el líquido, así como del calor de fusión de dicho sólido es posible estimar coeficientes de actividad del sólido disuelto en el líquido.

2.2.1. Derivación de la entalpía y entropía de solución a partir de datos experimentales de solubilidad.

La variación de la solubilidad de un soluto en un disolvente, como función de la temperatura, está directamente relacionada con el cambio de entalpía o de entropía generado al introducir el soluto puro en la disolución (Hildebrand et al., 1970). Estos parámetros termodinámicos son sumamente importantes ya que pueden proporcionar información valiosa relativa a los diferentes tipos de interacciones, inter e intramoleculares, susceptibles de generarse durante el proceso de disolución; lo cual puede conducir al desarrollo de teorías cada vez más exactas para la explicación y comprensión de dicho proceso (Hildebrand et al., 1970; Shinoda, 1977; Gill et al., 1975, 1976; Muller., 1990; Ogawa et al., 1997; Silverstein, 1998).

La entropía de solución de un sólido en un líquido, $\Delta S_{s,i}$, es igual a la diferencia entre la entropía del soluto i en la disolución, \bar{S}_i , y la entropía del soluto puro, S_i ; es decir, $\Delta S_{s,i} = \bar{S}_i - S_i$, y se puede relacionar con la variación de la solubilidad del soluto (x_i) en el disolvente (como función de la temperatura), por medio de la ecuación 2.51 (Hildebrand et al., 1970):

$$\begin{aligned} \Delta S_{s,i} = \bar{S}_i - S_i &= - \left[\frac{\partial (\bar{G}_i(T, P, x) - G_i(T, P))}{\partial T} \right]_{P, x} \\ &= \left[\frac{\partial (\bar{G}_i(T, P, x) - G_i(T, P))}{\partial \ln x_i} \right]_{P, T} \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right]_{\bar{G}_i - G_i, P} \end{aligned} \quad (2.51)$$

En donde $\bar{G}_i(T, P, x)$ es la energía de Gibbs molar parcial del soluto en la disolución, $G_i(T, P)$ representa la energía de Gibbs molar del soluto como un compuesto sólido puro, en tanto que x_i indica la fracción molar del soluto en la disolución, a condiciones de saturación.

El último factor del término a la derecha en la ecuación 2.51 es la variación de la solubilidad con la temperatura manteniendo el valor de $\bar{G}_i(T, P, x) - \underline{G}_i(T, P)$ y de la presión constantes. En el otro factor de este término, $\bar{G}_i(T, P, x) - \underline{G}_i(T, P) = RT \ln (\bar{f}_i^L(T, P, x)/f_i^L(T, P))$, donde $\bar{f}_i^L(T, P, x)$ es la fugacidad del soluto en la disolución y $f_i^L(T, P)$ es la fugacidad del soluto sólido puro. Si la fase sólida es soluto puro (es decir, si no hay formación de solución en el sólido), $f_i^L(T, P)$ no es una función de x y se puede escribir:

$$\left[\frac{\partial (\bar{G}_i(T, P, x) - \underline{G}_i(T, P))}{\partial \ln x_i} \right]_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln \bar{f}_i^L(T, P, x)}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} \quad (2.52)$$

donde a_i es la actividad de la especie i ⁸. La ecuación 2.51 se transforma así en:

$$\Delta S_{S,i} = \bar{S}_i - \underline{S}_i = R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln T} \right)_{P, \text{sat}} \quad (2.53)$$

A las condiciones de solubilidad de saturación, $\bar{G}_i = \underline{G}_i$, y puesto que la entalpía y la entropía de solución se relacionan mediante la ecuación: $\Delta G_{S,i} = \Delta H_{S,i} - T\Delta S_{S,i}$, se puede escribir que para la entalpía de solución:

⁸ La actividad de la especie i (denotada por a_i), a una temperatura presión y composición dadas, se define como la relación de la fugacidad de i en esas condiciones con respecto a la fugacidad de i en un estado estándar, que es un estado a la misma temperatura que la mezcla y en condiciones especificadas de presión y composición.

$$a_i(T, P, x) = \frac{\bar{f}_i(T, P, x)}{f_i^\circ(T, P^\circ, x^\circ)} \quad (C2.8a)$$

Donde P° y x° son la presión y la composición arbitrariamente especificadas, respectivamente.

El coeficiente de actividad γ_i es la relación de la actividad de i con respecto a alguna expresión conveniente de la concentración de i , generalmente la fracción molar:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (C2.8b)$$

$$\bar{H}_i - H_i = T (\bar{S}_i - S_i) = RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln T} \right)_{P, \text{sat}} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P, T} \quad (2.54a)$$

$$= -R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)} \right)_{P, \text{sat}} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P, T} \quad (2.54b)$$

en la región de concentración diluida, en donde la ley de Henry se cumple (es decir, $a_i = x_i H_i(T, P)$, cuando $x_i \rightarrow 0$), o en la región de la Ley de Raoult ($a_i = x_i$), $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} = 1$, y las ecuaciones 2.53 y 2.54 se simplifican a las expresiones:

$$\Delta S_{S,i} = \bar{S}_i - S_i = R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln T} \right)_{P, \text{sat}} \quad (2.55)$$

y

$$\Delta H_{S,i} = \bar{H}_i - H_i = -R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)} \right)_{P, \text{sat}} \quad (2.56)$$

La ecuación 2.56, especialmente en la forma alterna:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_{P, \text{sat}} = \frac{\bar{H}_i - H_i}{RT^2} \quad (2.57)$$

es conocida como ecuación de van't Hoff (una de las varias con este nombre), y es empleada ampliamente para determinar el calor de solución de solutos diluidos (Hildebrand et al., 1970).

De esta manera, como lo indican las ecuaciones 2.55 y 2.56, la energía de Gibbs, la entropía y la entalpía de solución de un soluto en un disolvente, se pueden estimar a partir de datos de solubilidad, como función de la temperatura. Por otra parte, como se observa, por ejemplo, en la ecuación 2.56, la entalpía de solución es la diferencia entre la entalpía del soluto i en la disolución y la entalpía del soluto puro. Por tanto, $\Delta H_{S,i} = \bar{H}_i^{\text{ex}}$, la entalpía molar parcial de exceso del compuesto i (Tsonopoulos, 2001). Lo mismo se cumple para el caso de la entropía, $\Delta S_{S,i}$, y de la energía de Gibbs, $\Delta G_{S,i}$.

2. 3. Comportamiento de fases de los sistemas hidrocarburo-agua a altas presiones.

Como ya se ha mencionado previamente, el conocimiento de la solubilidad mutua entre los hidrocarburos y el agua tiene una gran relevancia para el diseño y operación de equipos de proceso en refinerías y plantas petroquímicas, así como en la instrumentación de políticas para la prevención de la contaminación del medio ambiente, o bien para la remediación de sitios ya contaminados. Aunque en la mayoría de las aplicaciones anteriores únicamente se requiere conocer el comportamiento de solubilidad a temperaturas relativamente bajas, en algunas ocasiones el conocimiento de dicho comportamiento a temperaturas más altas también puede ser útil desde el punto de vista práctico (Tsonopoulos y Wilson, 1983). El estudio del equilibrio entre fases de los sistemas hidrocarburo + agua a altas temperaturas y presiones ha sido efectuado por diversos autores (Tsonopoulos y Wilson, 1983; Heidemann et al., 1985; IUPAC, 1989a,b; Economou et al., 1997). Los diagramas presión-temperatura para la mayoría de estos sistemas exhiben un comportamiento similar al presentado en la figura 2.5 (IUPAC, 1989a,b).

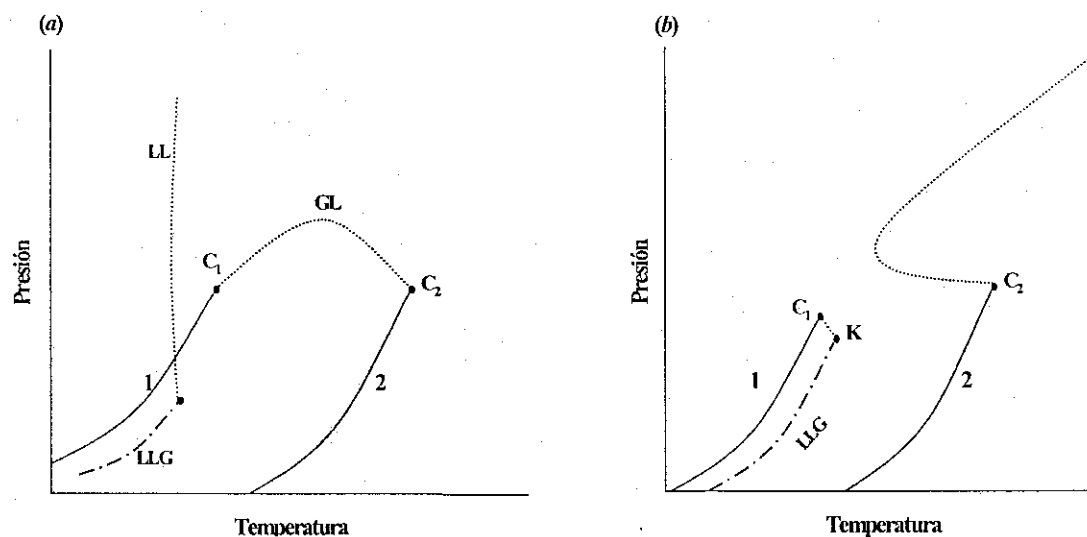


Figura 2.5. Proyecciones presión-temperatura para dos tipos de equilibrio de fases en mezclas binarias, de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott (1981). (a). Comportamiento del tipo II. (b). Comportamiento del tipo III. Las curvas 1 y 2 representan las curvas de presión de vapor de los dos componentes puros. Los puntos C representan los puntos críticos gas-líquido de los componentes puros. Las curvas LLG, GL y LL son la curva de tres fases líquido-líquido-gas, la curva crítica gas-líquido y la curva crítica líquido-líquido, respectivamente.

En el diagrama mostrado en la figura 2.5a (sistema del tipo II de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott, 1981) la curva crítica gas-líquido (GL) se encuentra comprendida entre los puntos críticos (gas-líquido) de los componentes puros de la mezcla binaria. Las mezclas de este tipo se caracterizan además por el hecho de que a bajas temperaturas y altas presiones exhiben una región de equilibrio líquido-líquido (LL), en tanto que a bajas temperaturas y bajas presiones exhiben una región en la cual tres fases (dos líquidos de concentración diferente y un vapor) coexisten en equilibrio (LLG). Consecuentemente, existirán dos tipos de curvas críticas en un sistema como éste: una para el equilibrio líquido-vapor, y otra que comienza como una curva líquido-líquido-vapor a bajas presiones y se transforma en una curva crítica líquido-líquido a altas presiones, terminando a la temperatura más alta a la cual se da el equilibrio líquido-líquido. Esta temperatura es la temperatura crítica de solución superior. A presiones muy elevadas, la curva del equilibrio líquido-líquido intersectará una región de equilibrio sólido-líquido-líquido, no mostrada en la figura 2.5a (Sandler, 1999). Una proyección presión-temperatura-concentración (P - T - x) para este tipo de diagramas se muestra en la figura 2.6.

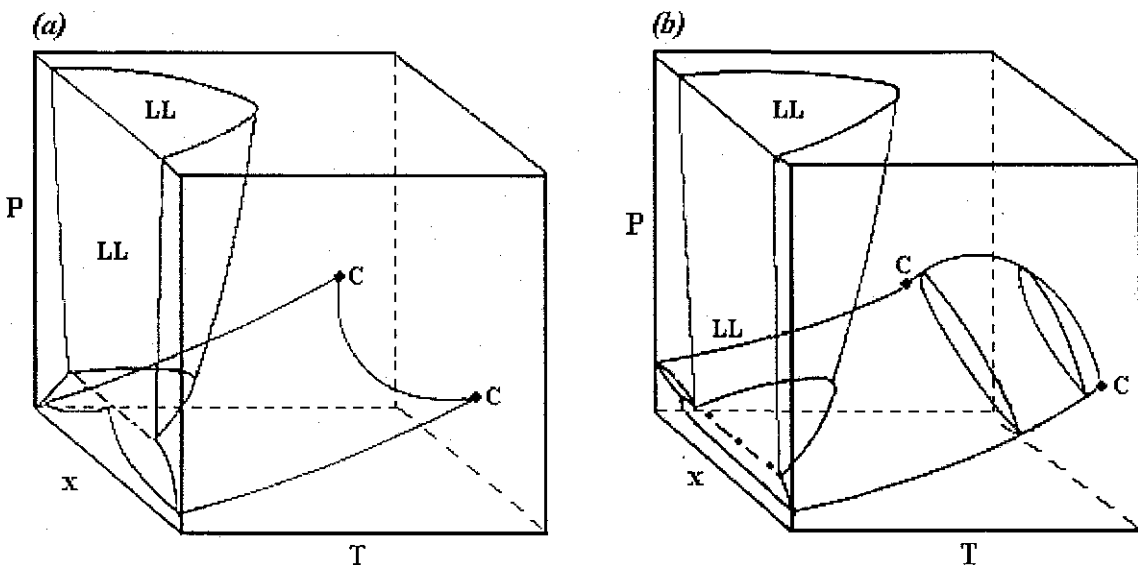


Figura 2.6. Diagramas presión-Temperatura-concentración para dos sistemas del tipo II. La curva de tres fases se denota por $\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}$. La región en la cual coexisten dos líquidos se denota por LL.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las proyecciones de la figura 2.6 se presenta el diagrama P - T - x para dos sistemas del tipo II. Se ha observado que la mayoría de los sistemas hidrocarburo-agua que exhiben un comportamiento de este tipo presentan un mínimo en temperatura dentro de su curva crítica gas-líquido, tal y como se muestra en la figura 2.6a. El comportamiento presentado en la figura 2.6b es menos frecuente (IUPAC, 1989a).

Los sistemas binarios hidrocarburo-agua también son susceptibles de exhibir un comportamiento de fases similar al mostrado en la figura 2.5b (sistemas del tipo III de acuerdo a la clasificación de van Konynenburg y Scott, 1981). Este tipo de comportamiento se observa principalmente en disoluciones acuosas de hidrocarburos de masa molecular elevada, tal como el bifenilo (IUPAC, 1989a) o la tetralina (Economou et al., 1997).

Como se observa en la figura 2.5b, los sistemas del tipo III presentan dos curvas críticas distintas. La primera inicia en el punto crítico del componente puro con la temperatura crítica mayor, pero nunca alcanza el punto crítico del otro componente. Por el contrario se mueve rápidamente hacia altas presiones. La otra curva crítica inicia en el punto crítico del componente con la temperatura crítica menor y se une con una curva de tres fases (líquido-líquido-vapor) en un punto crítico terminal superior (dos de las tres fases llegan a un punto crítico). La curva de tres fases puede encontrarse comprendida entre las curvas de presión de vapor de los dos componentes puros (como se muestra en la figura 2.5b), o bien puede estar arriba de las curvas de presión de vapor de ambos componentes. Este comportamiento ha sido observado en los sistemas n-decano + agua (Economou et al., 1997), benceno + agua (Tsonopoulos y Wilson, 1983) y etilbenceno + agua (Heideman, et al., 1985). Los diagramas de fase presión-temperatura-concentración típicos para los sistemas del tipo III se muestran en la figura 2.7.

Existen muchos subtipos de comportamiento del tipo III. Considérese por ejemplo la sección del diagrama de fases comprendida entre el punto crítico terminal superior y el punto crítico del componente puro con la temperatura crítica más baja. La línea de tres fases puede estar a una presión mayor o menor que la curva de presión de vapor del componente puro. En cada uno de estos casos, el punto crítico terminal superior puede encontrarse a una temperatura mayor, o menor, que la temperatura del punto crítico gas-líquido. Estas cuatro posibilidades se ilustran en la figura 2.8.

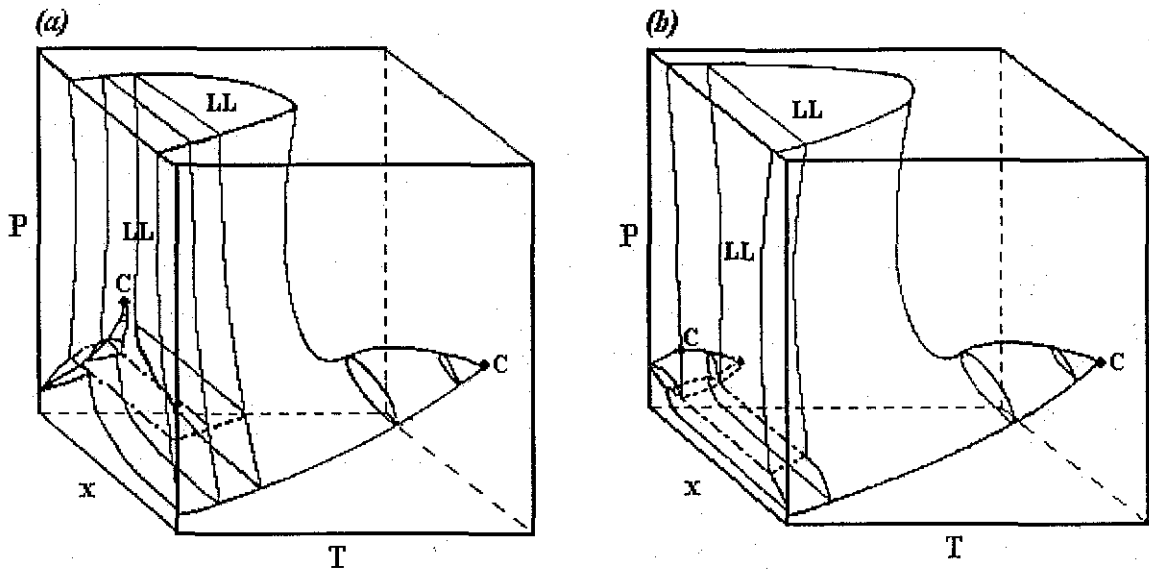


Figura 2.7. Diagramas presión-Temperatura-concentración para dos sistemas del tipo III. La curva de tres fases se denota por $\bullet-\bullet-\bullet$. La región dentro de la cual coexisten dos líquidos se denota por LL.

La mayoría de los sistemas binarios hidrocarburo + agua que exhiben un comportamiento de fases del tipo III presentan un comportamiento similar al ilustrado en la figura 2.8G. Si se analiza detenidamente esta figura se observa que la línea de tres fases se encuentra a presiones mayores que la curva de presión de vapor del componente puro. El diagrama presión-concentración a una temperatura T_1 , se presenta en la figura 2.8H. Se puede observar en esta figura que dependiendo de la presión y de la concentración promedio es posible tener una, dos o tres fases presentes. A presiones elevadas se tendrá un equilibrio fluido-fluido, al cual si T_1 es suficientemente baja, se le puede asignar el término de equilibrio líquido-líquido. Aunque una línea paralela al eje de la concentración, a presiones comprendidas entre la de la línea de tres fases y la presión de vapor del componente puro, corta al diagrama en cuatro puntos, únicamente dos fases pueden estar en equilibrio. Las dos fases en equilibrio dependerán de la concentración promedio. A una temperatura mayor T_2 se genera una situación distinta en la cual, a presiones por arriba de la curva crítica es posible tener dos fases presentes (figura 2.8I). A presiones por debajo del punto crítico es posible tener dos fases coexistentes de cuatro fases posibles. En algunas concentraciones sólo una fase estará presente.

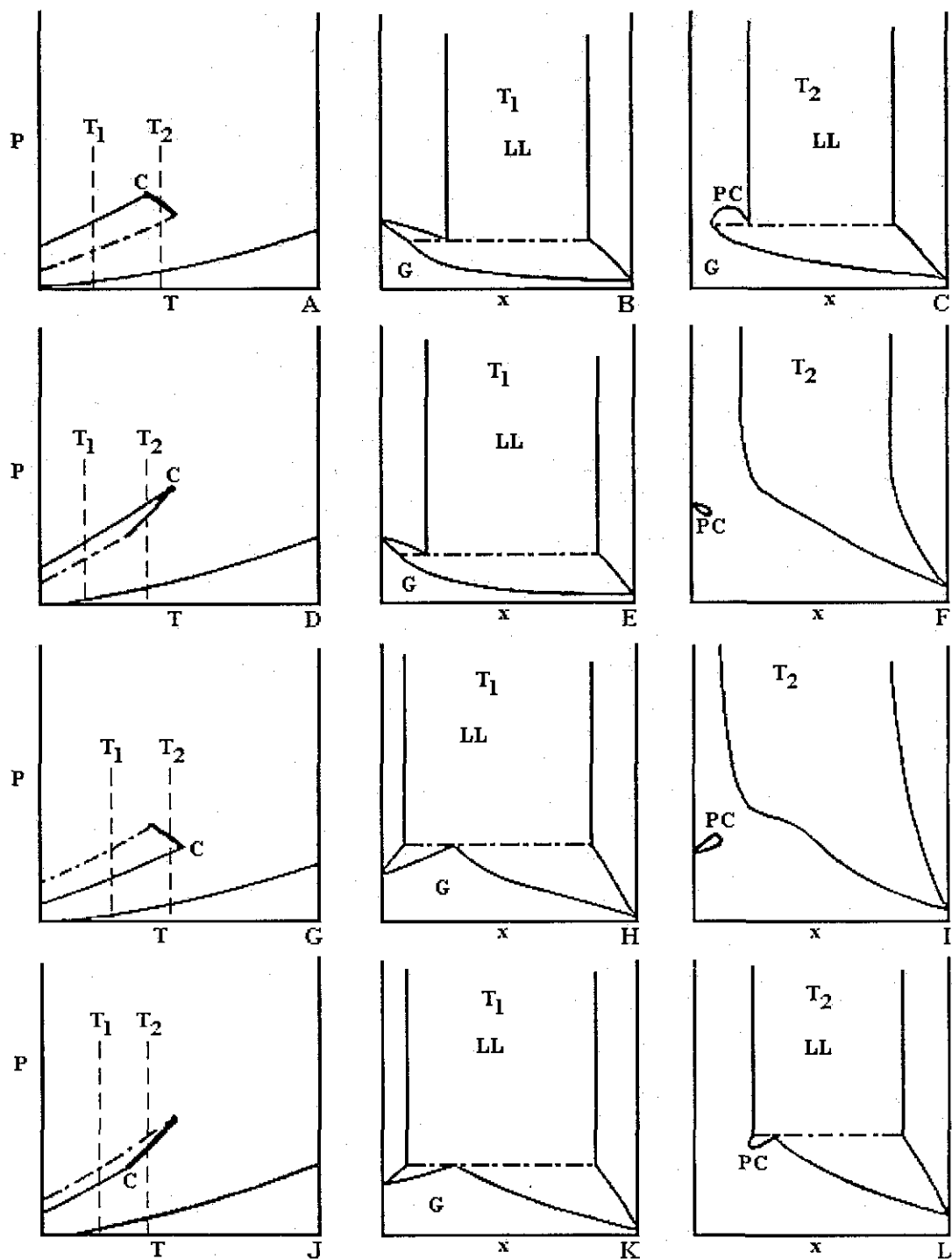


Figura 2.8. Las cuatro posibilidades para la posición relativa de la curva de tres fases y las curvas de presión de vapor de los componentes puros para el comportamiento de fases tipo III. Las figuras A, D, G y J, son proyecciones presión-temperatura de las cuatro clases. Las figuras B, E, H y K son las secciones a la temperatura constante T_1 , de los diagramas p-T-x; las figuras C, F, I y L son las secciones análogas, pero a la temperatura T_2 . La mayoría de los sistemas hidrocarburo-agua exhiben un comportamiento como el ilustrado en las figuras G, H e I (IUPAC, 1989a).

Se ha observado que algunos sistemas hidrocarburo + agua exhiben el fenómeno conocido como inmiscibilidad gas-gas. Este fenómeno se presenta en sistemas que exhiben un comportamiento de fases del tipo III, cuando la curva crítica que tiene su origen en el punto crítico del componente con la temperatura crítica mayor, se mueve hacia presiones más altas, a temperaturas por arriba del punto crítico de ambos componentes. Si la curva crítica siempre tiene una pendiente positiva sobre la proyección presión-temperatura el fenómeno recibe el nombre de inmiscibilidad gas-gas del primer tipo (figura 2.9a), mientras que si la curva crítica se mueve inicialmente hacia temperaturas más bajas, pasa a través de un mínimo, y eventualmente se desplaza hacia temperaturas mayores que la temperatura crítica de ambos componentes, se dice que la mezcla exhibe inmiscibilidad gas-gas del segundo tipo (figura 2.9b). La inmiscibilidad gas-gas del segundo tipo es exhibida por sistemas tales como el sistema benceno + agua (Tsonopoulos y Wilson, 1983).

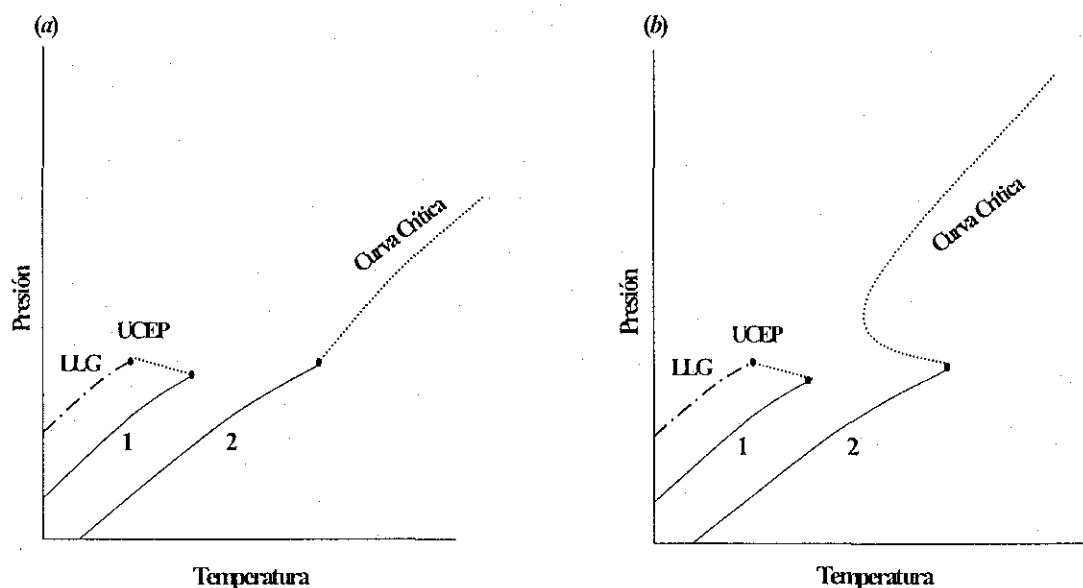


Figura 2.9. Proyecciones presión-temperatura para sistemas que exhiben inmiscibilidad gas-gas. (a) Inmiscibilidad del primer tipo. (b) Inmiscibilidad del segundo tipo.

2. 4. El coeficiente de reparto de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles.

Cuando un gas, un líquido o un sólido se añaden a un sistema constituido por dos disolventes parcialmente inmiscibles, dependiendo de la cantidad de soluto añadido, éste se disolverá parcial o completamente y se distribuirá de manera distinta en cada una de las dos fases líquidas.

El fenómeno de distribución de un soluto entre fases líquidas coexistentes es de gran importancia y se presenta desde casos como los ocurridos en los laboratorios de investigación en donde el dietil éter, virtualmente inmiscible en agua, se emplea para extraer productos de reacción a partir de disoluciones acuosas, hasta casos relacionados con el desarrollo y optimización de diversas operaciones de purificación dentro de industrias como la farmacéutica y la petrolera.

Desde el punto de vista farmacológico, dicho fenómeno de distribución tiene una gran importancia en el estudio y comprensión de los diversos mecanismos que regulan la distribución de drogas y fármacos en los lípidos y fluidos del organismo humano. El reparto de solutos entre fases líquidas inmiscibles también tiene una amplia relevancia desde un punto de vista ambiental, ya que su comprensión apropiada es indispensable para entender y predecir la manera en la cual un contaminante determinado puede distribuirse entre diversos compartimentos ambientales (aire, agua, suelo, etc.).

El reparto de un soluto entre dos fases líquidas parcialmente inmiscibles generalmente se expresa en términos de un coeficiente de distribución o reparto, K , definido como la relación de la concentración del soluto en las dos fases:

$$K = \frac{\text{Concentraci3n del soluto en la fase I}}{\text{Concentraci3n del soluto en la fase II}} \quad (2.58)$$

El ejemplo más simple del proceso de distribución de un soluto ocurre cuando n_1 moles de una sustancia se disuelven y se distribuyen completamente entre dos disolventes inmiscibles. La distribución del soluto al equilibrio se determina a partir de la relación de equilibrio:

$$\bar{f}_1^I(T, P, x^I) = \bar{f}_1^{II}(T, P, x^{II}) \quad (2.7)$$

así como de la restricción de que la cantidad de sustancia del soluto se debe conservar:

$$n_1 = n_1^I + n_1^{II} \quad (2.1)$$

donde n_1^i es la cantidad de sustancia (moles) del soluto en la fase i . Por otra parte, tomando en consideración la definición del coeficiente de actividad;

$$\bar{f}_1^L(T, P, x) = x_1 \gamma_1(T, P, x) f_1^L(T, P) \quad (C2.3)$$

es posible expresar la ecuación 2.7 como:

$$x_1^I \gamma_1^I(T, P, x^I) = x_1^{II} \gamma_1^{II}(T, P, x^{II}) \quad (2.9)$$

La ecuación 2.9 puede ser rearmada y expresarse como:

$$\frac{x_1^I}{x_1^{II}} = K_x = \frac{\gamma_1^{II}(T, P, x^{II})}{\gamma_1^I(T, P, x^I)} \quad (2.59)$$

la cual establece que el coeficiente de reparto del soluto (con la composición expresada en fracción molar) es igual al recíproco de la relación de los coeficientes de actividad del soluto en las dos fases consideradas. De esta manera, a partir de datos de los coeficientes de actividad del soluto en las dos fases, es posible calcular su distribución entre éstas. De manera recíproca, a partir de datos relativos a la distribución del soluto entre las dos fases inmiscibles, es posible calcular la relación de los coeficientes de actividad del soluto en dichas fases.

Uno de los ejemplos más interesante del proceso de distribución de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles lo proporciona el fenómeno de reparto de compuestos orgánicos en un sistema constituido por agua y 1-octanol como fases líquidas inmiscibles. El agua es relativamente soluble en 1-octanol, pero el 1-octanol es virtualmente insoluble en agua (Stephenson et al., 1984). Consecuentemente, cuando estos dos compuestos se ponen en contacto, por ejemplo a una temperatura de 25 °C, se forman dos fases líquidas, una fase más densa, rica en agua, la cual es esencialmente agua pura y una fase rica en 1-octanol, la cual contiene aproximadamente 74 % mol de 1-octanol y 26 % mol de agua. Si a este sistema se le

añade una pequeña cantidad de un tercer componente i , éste se repartirá entre las dos fases. La constante de reparto para la especie química i en este sistema, conocida como el coeficiente de reparto octanol-agua, $K_{ow,i}$, se define como:

$$K_{ow,i} = \frac{\text{Concetracion de la especie } i \text{ en la fase rica en octanol}}{\text{Concetracion de la especie } i \text{ en la fase rica en agua}} = \frac{C_i^o}{C_i^w} \quad (2.60)$$

En este caso, debido a la miscibilidad parcial existente entre las dos fases líquidas consideradas, el coeficiente de reparto octanol-agua no es igual a la relación de la solubilidad del soluto en 1-octanol puro y en agua pura (Doucette, 1985).

Un compuesto de naturaleza hidrofílica se repartirá principalmente en la fase rica en agua (conduciendo a un valor pequeño de $K_{ow,i}$), en tanto que un compuesto de carácter hidrofóbico se distribuirá preferentemente en la fase rica en 1-octanol y conducirá a un valor de $K_{ow,i}$ grande.

El coeficiente de reparto octanol-agua es uno de los parámetros fisicoquímicos que mejor se correlaciona con la lipofilidad y con la actividad biológica de los compuestos orgánicos, por lo que su conocimiento es de suma importancia en operaciones tales como el diseño de fármacos y pesticidas.

Además de su importancia para describir la lipofilidad y la actividad biológica de sustancias orgánicas, el parámetro $K_{ow,i}$ también es de gran utilidad para la evaluación de riesgos ambientales inducidos por la emisión de diversos contaminantes orgánicos hacia el medio ambiente. Esto último es debido a que el coeficiente de reparto octanol-agua proporciona una indicación directa de la magnitud a la cual un compuesto químico puede bioacumularse en un organismo vivo. También existe una relación directa entre este coeficiente y las constantes de adsorción de dichos compuestos en la materia orgánica que forma parte de fases sólidas como los suelos y sedimentos. Adicionalmente, el coeficiente $K_{ow,i}$ se relaciona con otros parámetros que sirven para predecir diversos efectos biológicos, bioquímicos y tóxicos de los compuestos orgánicos (Mackay, 1991; Maliszewska-Kordybach, 1998).

Considérese un proceso en el cual se añade agua y 1-octanol dentro de un recipiente. Después de que el sistema se agita y se deja en reposo durante un tiempo apropiado, éste alcanzará un estado de equilibrio en el cual las dos fases involucradas estarán saturadas,

mutuamente, una con la otra. Cuando se introduce un compuesto orgánico dentro del sistema, éste se distribuirá dentro de cada fase. Durante este proceso el compuesto se encontrará en un ambiente molecular diferente al que habría tenido si se hubiese disuelto únicamente en el disolvente orgánico, o bien, en agua (figura 2.10).

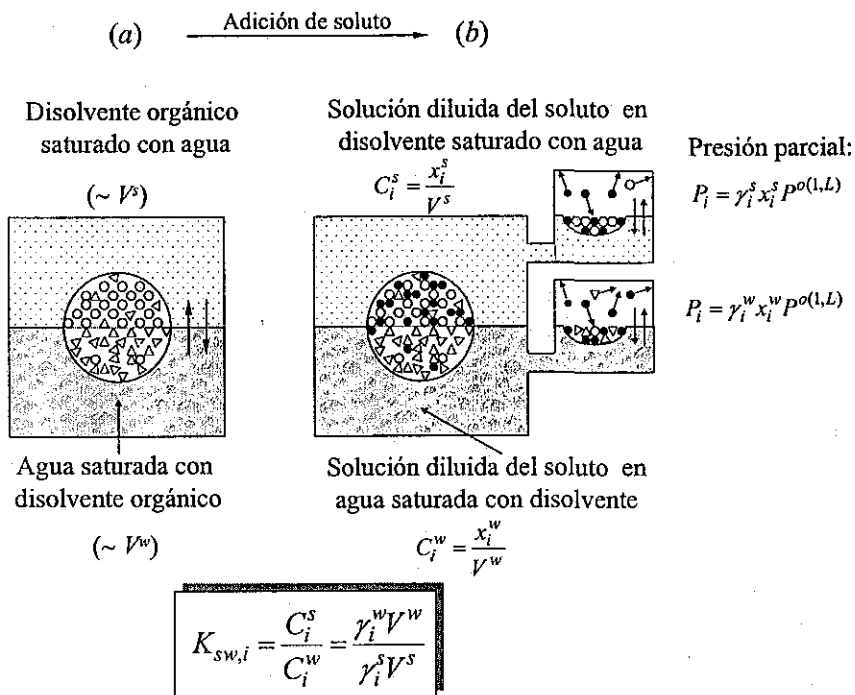


Figura 2.10. Equilibrio de reparto de un compuesto orgánico entre agua y un disolvente orgánico parcialmente inmisible en ésta. ● Moléculas de soluto, O Moléculas de disolvente orgánico, Δ Moléculas de agua. (a) Fases orgánica y acuosa mutuamente saturadas. (b) Sistema después de que el soluto es añadido (Schwarzenbach et al., 1993).

Por otra parte, si el soluto se añade a la fase acuosa se tendrá inicialmente que $x_i^w \gg x_i^o$, donde x_i^w y x_i^o representan la fracción molar del soluto en las fases acuosa y orgánica, respectivamente. Puesto que, justamente después de añadir el compuesto, el potencial químico de éste será mucho más grande en la fase acuosa, existirá un flujo neto del soluto desde dicha fase hacia la fase orgánica hasta alcanzar el equilibrio, es decir hasta que la fugacidad del compuesto en ambas fases sea la misma (ver figura 2.2, sección 2.1). Como se indica en la figura 2.10, es posible monitorear la fugacidad del compuesto en cada fase determinando su presión parcial en el espacio vacío arriba de cada disolución.

El criterio de equilibrio para la distribución de una pequeña cantidad de soluto entre las fases 1-octanol y agua coexistentes se puede expresar (ver ecuaciones 2.9 2.59) como:

$$\frac{x_i^o}{x_i^w} = \frac{\gamma_i^w(T, P, x^w)}{\gamma_i^o(T, P, x^o)} \quad (2.61a)$$

ó en términos de concentraciones molares,

$$\frac{C_i^o V^o}{C_i^w V^w} = \frac{\gamma_i^w(T, P, x^w)}{\gamma_i^o(T, P, x^o)} \quad (2.61b)$$

donde C_i^o y C_i^w representan la concentración molar del soluto i en las fases 1-octanol y acuosa, respectivamente; en tanto que V^o y V^w simbolizan el volumen molar del 1-octanol saturado con agua y del agua saturada con 1-octanol.

A partir de las ecuaciones 2.60 y 2.61b, es posible establecer que:

$$\frac{C_i^o}{C_i^w} = \frac{V^w \gamma_i^w(T, P, x^w)}{V^o \gamma_i^o(T, P, x^o)} = K_{ow,i} \quad (2.62)$$

Si únicamente se añade una cantidad reducida del soluto al sistema octanol-agua, de tal manera que la concentración del soluto sea muy pequeña en ambas fases, entonces los coeficientes de actividad en la ecuación 2.62 son esencialmente los coeficientes de actividad a dilución infinita, de tal manera que la ecuación antes mencionada se puede expresar como:

$$K_{ow,i} = \frac{V^w \gamma_i^{w,\infty}}{V^o \gamma_i^{o,\infty}} \quad (2.63)$$

donde el superíndice ∞ indica la dilución infinita. En los estudios de carácter ambiental generalmente los contaminantes orgánicos se encuentran presentes en concentraciones muy bajas (lo cual es muy afortunado), de tal manera que la ecuación 2.63 puede ser aplicable.

En función de los valores de solubilidad previamente mencionados, cuando el 1-octanol se mezcla con agua, en el equilibrio, a una temperatura de 25 °C, la fase orgánica poseerá aproximadamente una molécula de agua por cada cuatro moléculas de 1-octanol. Por otra parte, debido a la dificultad de la molécula del alcohol para disolverse en agua, en el equilibrio existirán únicamente alrededor de ocho moléculas de 1-octanol por cada 100,000 moléculas de agua (Schwarzenbach,1993). Es importante señalar que para el caso de algunos disolventes orgánicos la presencia de cantidades apreciables de agua tiene un efecto importante sobre su volumen molar, V^s . Por ejemplo, a 25 °C el 1-octanol saturado con agua tiene un volumen molar de 0.12 L·mol⁻¹ comparado con 0.16 L·mol⁻¹ del 1-octanol puro. En el caso de disolventes no polares como el n-hexano, se puede desprestigiar el efecto del agua sobre el volumen molar del disolvente, debido a que la solubilidad del agua en este tipo de compuestos es extremadamente baja. Por esta razón, el volumen molar de agua saturada con 1-octanol se puede igualar de una manera aproximada con el volumen molar del agua pura (Schwarzenbach et al., 1993).

Como se ha establecido previamente, la energía de Gibbs molar parcial de exceso del compuesto i en una fase dada, \bar{G}_i^{ex} , se puede expresar como:

$$RT \ln \gamma_i(T, P, x) = \bar{G}_i^{ex} = \left(\frac{\partial(nG^{ex})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.20)$$

Este parámetro es una medida de la no idealidad de la disolución del compuesto i en una fase de moléculas distintas, con respecto a una disolución del soluto en un disolvente de moléculas idénticas. Así, a partir de las ecuaciones anteriores se puede establecer que (Schwarzenbach,1993):

$$\begin{aligned} \ln K_{ow,i} &= \ln \gamma_i^w(T, P, x^w) - \ln \gamma_i^o(T, P, x^o) + \ln \frac{V^w}{V^o} \\ &= -\frac{\Delta G_{ow}^{ex}}{RT} + \text{constante} \end{aligned} \quad (2.64)$$

Es decir, el coeficiente de reparto, $K_{ow,i}$, expresa en esencia la diferencia entre la no idealidad de la disolución del compuesto en el disolvente orgánico y en la fase acuosa.

Para compuestos no polares los coeficientes de actividad en agua, γ_i^w pueden ser apreciablemente grandes (i.e. $10^2 - 10^{11}$), debido a los altos requerimientos en energía libre gastada durante el proceso de disolución (Schwarzenbach, 1993). En contraste, para el caso de la disolución de solutos no polares en disolventes no polares se pueden esperar valores muy pequeños del coeficiente de actividad respectivo, γ_i^o , (inclusive cercanos a 1) debido a que las moléculas del compuesto orgánico deben experimentar interacciones muy similares a aquellas que experimentaban en su fase pura. Consecuentemente, se espera que la magnitud de $K_{ow,i}$ para solutos no polares este dictada principalmente por γ_i^w . De esta manera, no debe de resultar sorprendente que se observen incrementos en los valores de $K_{ow,i}$ cuando disminuyen los valores de la solubilidad del soluto en agua. También es lógico esperar que compuestos con grupos funcionales polares, los cuales tienen afinidad por la fase acuosa y poca atracción hacia la fase orgánica, tengan valores muy bajos de $K_{ow,i}$. Para analizar estos aspectos de una manera más cuantitativa considérense dos suposiciones:

1. Asúmase que el coeficiente de actividad del compuesto que se reparte es independiente de su concentración en la fase acuosa. En otras palabras, considérese que a la concentración de saturación ($\gamma_{i,sat}^w$) la probabilidad de que dos moléculas de soluto se coloquen una junto a la otra es tan pequeña que tales interacciones se pueden despreciar. Esta suposición es razonable para la mayoría de las disoluciones acuosas de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos de interés ambiental (Schwarzenbach et al., 1993).
2. La segunda suposición a considerar es que las moléculas del disolvente orgánico presentes en el agua no afectan el coeficiente de actividad del compuesto en la fase acuosa, por lo que no es necesario tener en consideración la interacción de las moléculas del disolvente orgánico con el soluto, interacciones que de otra manera podrían disminuir el coeficiente de actividad de dicho soluto en la fase acuosa.

Tomando en consideración las dos suposiciones anteriores, es posible hacer una aproximación del coeficiente de actividad del soluto, a dilución infinita en la fase acuosa

saturada con el disolvente, con el parámetro γ_i^∞ ; el coeficiente de actividad del compuesto a condiciones de saturación en agua pura.

Como ya se ha indicado previamente, es posible deducir γ_i^∞ a partir del conocimiento de la solubilidad en agua del soluto orgánico en estado líquido (ecuación 2.48). Expresando esta solubilidad en términos de concentración molar $C_i^{w(1,L)}$ y substituyendo $V^w \gamma_i^w$ con $V^w \gamma_i^\infty = 1 / [C_i^{w(1,L)}]$ en la ecuación 2.62 se obtiene de manera general (Schwarzenbach et al., 1993):

$$K_{sw,i} = \frac{1}{C_i^{w(1,L)}} \cdot \frac{1}{\gamma_i^s V_i^s} \quad (2.65)$$

donde s representa a un disolvente orgánico inmiscible en agua

La tabla 2.1 presenta valores experimentales del coeficiente de reparto para una serie de compuestos orgánicos de polaridades diferentes, en dos sistemas *disolvente orgánico-agua* (Schwarzenbach et al., 1993).

En esta tabla se incluyen de manera adicional datos de la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos en estado líquido. Como se observa, los compuesto no polares, como el n-hexano, con una baja solubilidad en agua (valores grandes de γ_i^∞) tienen una afinidad grande por la fase orgánica. Por otra parte, a partir de los datos presentados en la tabla 2.1 se puede considerar que los compuestos no polares (desde n-hexano hasta naftaleno) se sienten igualmente “confortables” tanto en el disolvente apolar n-hexano como en el disolvente menos apolar 1-octanol. Se observa además que los coeficientes de actividad de los solutos orgánicos antes mencionados en estos dos disolventes son, en todos los casos, menores de 5. Puesto que el 1-octanol saturado con agua ($V^s = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) y otros disolventes (saturados con agua) tienen volúmenes molares similares, no es sorprendente que los coeficientes de reparto de un compuesto no polar en diversos sistemas disolvente-agua (en donde el disolvente orgánico exhibe un carácter de no polar a moderadamente polar) sean a menudo de la misma magnitud.

Tabla 2.1. Constantes de reparto 1-octanol-agua ($K_{ow,i}$) y n-hexano-agua ($K_{hw,i}$), a 25 °C, de algunos compuesto orgánicos (Schwarzenbach et al., 1993)*.

Compuesto repartido	$K_{ow,i} / \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{octanol}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{agua}}} \right)$	$K_{hw,i} / \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{hexano}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{agua}}} \right)$	$C_i^{w(1,L)} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{agua}})$	$(\gamma_i^\infty)^\xi$	γ_i^o	γ_i^h
n-Hexano	13,000	52,000	1.5×10^{-4}	53,637.0	4.4	1.0
Benceno	130	170	2.3×10^{-2}	388.0	2.7	2.0
Tolueno	490	560	5.6×10^{-3}	1,480.0	3.0	2.4
Clorobenceno	830	810	4.5×10^{-3}		2.2	2.1
Naftaleno	2,300	2,400	8.7×10^{-4}		4.2	3.7
Benzaldehido	30	13	3.1×10^{-2}		8.9	19.0
Nitrobenceno	68	29	1.7×10^{-2}		7.3	16.0
1-Hexanol	34	2.8	1.3×10^{-1}	191.0	1.9	21.0
Anilina	7.9	0.8	3.9×10^{-1}		2.7	25.0
Fenol	28	0.1	8.9×10^{-1}		0.3	61.0
Agua	0.04	5×10^{-5}	5.5×10^1		3.6	2,600.0

*También se presenta la solubilidad y los coeficientes de actividad a dilución infinita en agua pura, así como los coeficientes de actividad en la fases orgánicas 1-octanol y n-hexano. ^ξ Miller, 1986.

A diferencia de lo observado en el caso de los compuestos de baja polaridad, en el caso de moléculas más polares (desde benzaldehído hasta fenol, tabla 2.1) se observa que existen diferencias importantes entre sus valores de $K_{ow,i}$ y $K_{hw,i}$. Esto se origina principalmente por la incapacidad de las moléculas de n-hexano para desarrollar interacciones fuertes con grupos funcionales polares (en particular, enlaces de hidrógeno) de las moléculas del soluto. Esta disminución en las atracciones soluto-disolvente se manifiesta a través de un coeficiente de actividad γ_i^h grande. En contraste, el disolvente anfílico (es decir, parte lipofílico y parte hidrofílico) 1-octanol es más versátil y puede acomodar en su seno, de una manera más eficiente, un grupo más diverso de solutos orgánicos. Es interesante notar que el benceno y el agua tienen coeficientes de actividad muy similares en 1-octanol (γ_i^o), mientras que en n-hexano (γ_i^h), sus coeficientes difieren por tres ordenes de magnitud (Tabla 2.1). Aparentemente, las

moléculas del disolvente 1-octanol emplean su extremo hidrocarbonado, no polar, para generar interacciones con moléculas apolares. Asimismo, pueden acomodarse y emplear su grupo funcional -OH para favorecer las interacciones intermoleculares con moléculas que poseen grupos funcionales polares (Schwarzenbach et al., 1993). En la figura 2.11 se presentan de manera esquemática los fenómenos de interacción antes descritos.

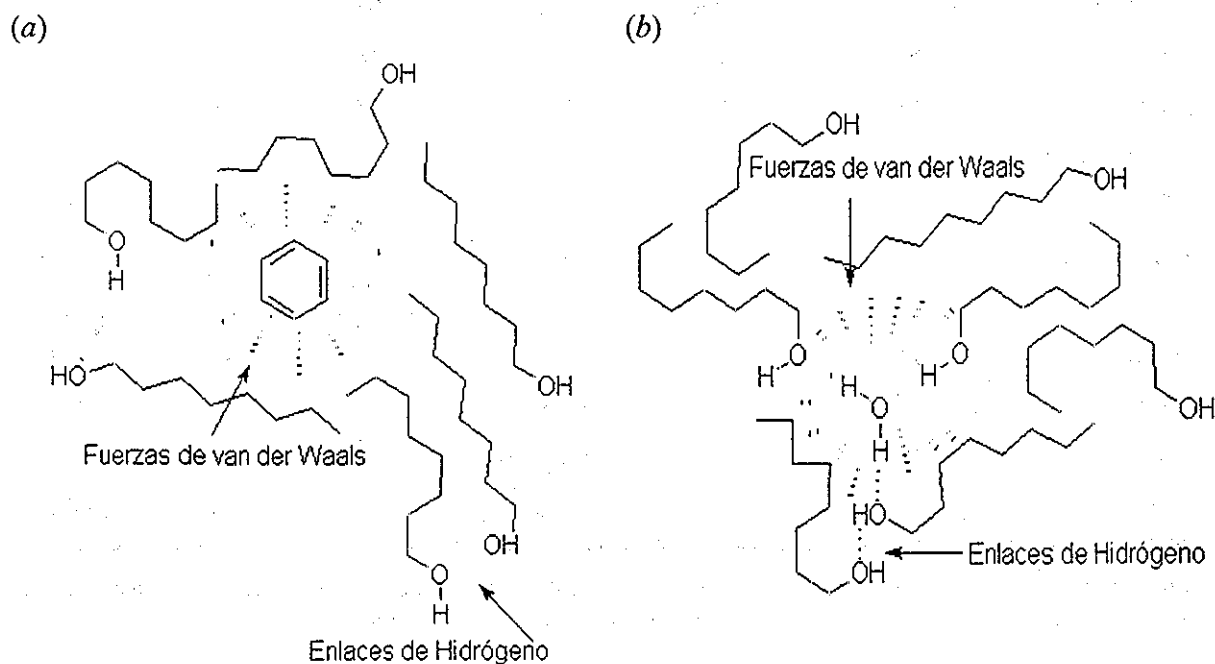


Figura 2.11 Representación esquemática de las interacciones soluto-disolvente en donde se indica la versatilidad de los disolventes anfifílicos tales como el 1-octanol. (a) Molécula de benceno rodeada por moléculas del disolvente 1-octanol. Las interacciones soluto-disolvente son principalmente del tipo van der Waals, similares a aquellas que ocurren cuando una molécula de benceno está disuelta en benceno líquido. (b) Molécula de agua rodeada por el disolvente 1-octanol. Las interacciones soluto-disolvente son principalmente del tipo enlace de hidrógeno y dipolo-dipolo, similares a aquellas que ocurren cuando una molécula de agua está disuelta en agua (Schwarzenbach et al., 1993)

En resumen, los datos presentados en la tabla 2.1 sugieren que el factor más importante que determina la magnitud del coeficiente de reparto de un compuesto orgánico, no polar o moderadamente polar, entre un disolvente orgánico y agua es la incompatibilidad del compuesto con el agua, y que la naturaleza del disolvente orgánico es generalmente de menor trascendencia (Schwarzenbach et al., 1993)

Capítulo 3. Metodologías Experimentales

Como se ha establecido, el conocimiento de la solubilidad en agua (S_w) de compuestos orgánicos tiene una gran importancia dentro de diversas aplicaciones de carácter industrial y ambiental. Algunos de estos compuestos exhiben una naturaleza hidrofílica, lo cual provoca que su solubilidad en agua sea grande ($S_w \geq 1\text{g compuesto}/100\text{g disolución}$). Esto permite que la determinación experimental de datos de S_w no represente, generalmente, grandes complicaciones (Mackay et al., 1993). Sin embargo, cuando la hidrofobicidad del compuesto se incrementa su solubilidad en agua disminuye, por lo que la determinación de datos precisos y exactos de S_w requiere del empleo tanto de métodos apropiados para generar disoluciones acuosas perfectamente saturadas (libres de emulsiones) del compuesto de interés; como del uso de métodos analíticos suficientemente sensibles para efectuar el análisis cuantitativo del compuesto orgánico presente en las disoluciones acuosas altamente diluidas que se generan.

En los métodos experimentales diseñados e instrumentados en este proyecto de investigación la generación de las disoluciones acuosas de los compuestos altamente hidrofóbicos se efectúa haciendo uso de la técnica de la columna generadora, mencionada en el capítulo 1. Una vez generadas dichas disoluciones, la concentración del soluto de interés en éstas se puede determinar empleando dos protocolos experimentales:

- 1) Un protocolo experimental que hace uso de una técnica de extracción en fase líquida, seguida de un análisis por cromatografía de gases (CG). Para el caso de los hidrocarburos alifáticos este proceso de extracción es altamente eficiente ya que se efectúa empleando 1-octanol como fase orgánica de extracción (los valores del coeficiente de reparto octanol-agua, $K_{ow,i}$ varían en el orden de $10^{2.5}$ a 10^5 para los hidrocarburos alifáticos estudiados; Sangster, 1989).
- 2) Un protocolo experimental que emplea una técnica de extracción en fase sólida, complementada por un análisis, *en línea*, mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC). El proceso *en línea* permite incrementar la sensibilidad, la exactitud y la precisión de la metodología, optimiza el consumo de disolventes (fases móviles) así el tiempo de experimentación, y reduce el contacto del operador con compuestos potencialmente tóxicos.

Los procedimientos experimentales utilizados para la determinación de datos de S_w empleando la técnica de la columna generadora, así como los protocolos de extracción en fase líquida y análisis por CG, y extracción en fase sólida *en línea* y análisis por HPLC, se describen a continuación.

3.1. Métodos experimentales para el estudio de la solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas.

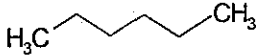
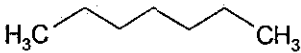
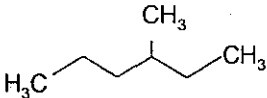
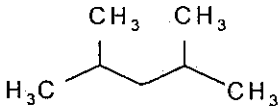
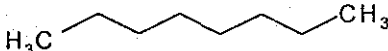
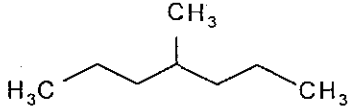
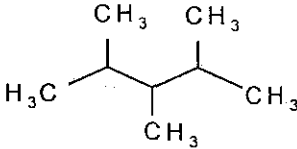
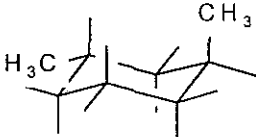
3.1.1. Solubilidad en agua de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular.

3.1.1.1. Materiales y reactivos.

Todos los hidrocarburos alifáticos empleados en este estudio fueron suministrados por Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI), con las purezas indicadas en la tabla 3.1. Estas purezas fueron verificadas a partir de un análisis por cromatografía de gases.

El 1-octanol también se obtuvo de Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI), con una pureza establecida del 99 %, y fue purificado adicionalmente por destilación fraccionada. El agua empleada en las determinaciones experimentales fue agua Tipo-I (ASTM) obtenida a partir de un desionizador Nanopure (Barnstead Thermolyne).

Tabla 3.1. Pureza de los hidrocarburos alifáticos estudiados en este trabajo.

Hidrocarburo	Estructura química	Pureza / %
n-hexano		99.0
n-heptano		99.0
3-metilhexano		99.0
2,4-dimetilpentano		99.0
n-octano		99.0
4-metilheptano		99.0
2,3,4-trimetilpentano		98.0
trans-1,3-dimetilciclohexano		99.0

Las columnas utilizadas en la generación de las disoluciones acuosas saturadas de los hidrocarburos fueron empacadas con Chromosorb W-HP (Chromatography Research Supplies, Louisville, KY) de 100-200 mallas, el cual se lavó previamente por extracción Soxhlet con acetonitrilo y metanol (ambos compuestos fueron obtenidos de J. T. Baker [Xalostoc, Mex.] con

una pureza mínima de 99 %). Después de lavado, el soporte sólido fue secado durante 5 horas a 120 °C y guardado en un desecador hasta su uso.

3.1.1.2. Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental instrumentado en este trabajo para la determinación de datos de la solubilidad en agua de los hidrocarburos estudiados se presenta en la figura 3.1 (Reza et al., 1998, 1999).

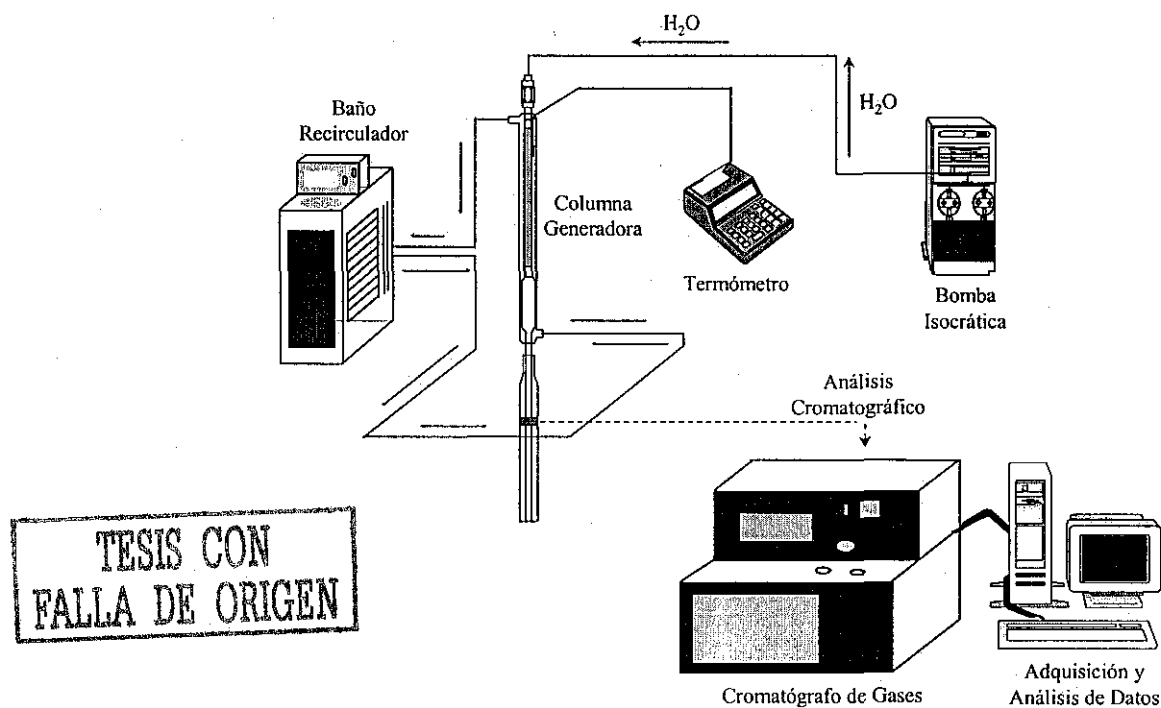
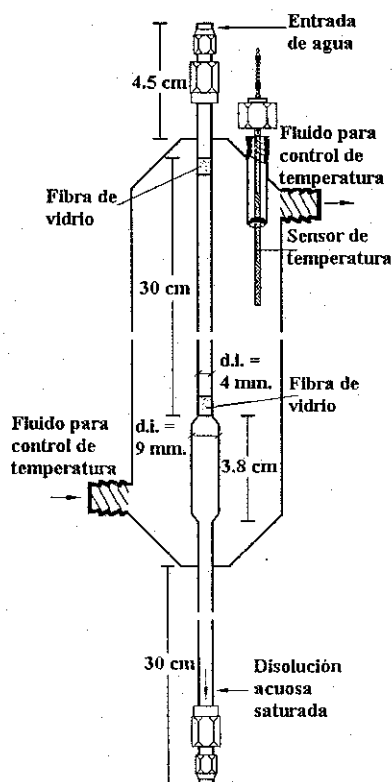


Figura 3.1 Dispositivo experimental para la determinación de la solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas (Reza et al., 1998, 1999).

El dispositivo fue desarrollado tomando en consideración trabajos reportados por May et al. (1978a), DeVoe et al. (1981) y Billington et al. (1988), y fue diseñado para eliminar los inconvenientes generados por la presencia de emulsiones en las disoluciones acuosas de los solutos estudiados.

El dispositivo experimental está constituido de dos secciones principales: (1) La columna generadora, en la que se producen las disoluciones acuosas saturadas de los compuestos a estudiar, a una temperatura dada y, (2) Una sección para la extracción en fase líquida y análisis por cromatografía de gases de la disolución acuosa generada.

El diseño y las dimensiones de las columnas empleadas para la generación de las disoluciones acuosas de las sustancias hidrofóbicas se muestra en la figura 3.2. Para su empleo, estas columnas construidas de vidrio Pyrex, fueron empacadas con el soporte sólido (Chromosorb W-HP) limpio y seco. El proceso de empacado se efectuó de forma manual, depositando gradualmente el soporte seco dentro de la columna. Dicho proceso se mejoró con la aplicación de una vibración moderada a la columna durante el transcurso del empacado. El soporte fue mantenido dentro de la columna mediante la ayuda de dos tapones de fibra de vidrio. Al igual que el soporte sólido, esta fibra de vidrio también se lavó por extracción Soxhlet con acetonitrilo y metanol, y se sometió a un proceso de secado previo a su uso.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.2 Columna generadora empleada para la determinación experimental de la solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas.

Como se observa en el diseño de la columna generadora mostrada en la figura 3.2, además del tubo de 30 cm de longitud, existe un bulbo de (3.8 x 0.9) cm. Como se describirá posteriormente, este bulbo es particularmente útil en los casos en los que se estudian sustancias líquidas, ya que permite que una vez impregnado el soporte, el exceso de compuesto presente en los intersticios del empaque pueda ser eliminado de una manera más rápida.

Para la determinación de datos de solubilidad en agua de los hidrocarburos alifáticos seleccionados, la columna empacada con el soporte sólido se impregnó con el compuesto a estudiar. Cuando el compuesto de interés es sólido a temperatura ambiente, una cantidad dada de éste se disuelve en un disolvente volátil y la disolución obtenida se emplea para impregnar el soporte sólido. Posteriormente, el disolvente se elimina del sistema mediante un proceso de evaporación. Cuando el compuesto de interés es líquido a la temperatura ambiente, entonces éste se utiliza para impregnar directamente al soporte. En el caso de los hidrocarburos alifáticos estudiados en este trabajo (todos líquidos a temperatura ambiente), las columnas se impregnaron empleando aproximadamente 2 cm³ de cada soluto. Este proceso se efectuó colocando la columna en posición vertical (como se muestra en la figura 3.2) y haciendo fluir a través de ella el soluto líquido desde el extremo superior. Durante esta etapa, la muestra descendió a través de la columna únicamente por efecto de la gravedad, con el fin de alcanzar una impregnación homogénea de la muestra en todo el soporte sólido.

La columna generadora (figura 3.2) fue introducida dentro de una chaqueta térmica, construida también de vidrio Pyrex. Mediante esta chaqueta y utilizando un baño de recirculación Julabo, Modelo F70 (Peterborough, UK), se pudo mantener constante la temperatura del sistema experimental dentro de ± 0.01 K.

3.1.1.3. Metodología experimental.

3.1.1.3a. Generación de la disolución acuosa.

Cuando el soporte contenido en la columna de vidrio estuvo impregnado en su totalidad, la columna se conectó a una bomba isocrática (Altex modelo 110A; Altex Scientific, Berkeley, CA) mediante conectores de acero inoxidable y férulas de teflón. Durante esta operación fue sumamente importante impedir la introducción de burbujas de aire en el espacio comprendido

entre el tapón de fibra de vidrio superior y la entrada de agua, esto con el fin de evitar la incorporación de dichas burbujas dentro del soporte sólido durante las determinaciones experimentales.

Una vez conectada la bomba a la columna, ésta última se giró 180 grados con respecto a la posición mostrada en la figura 3.2; es decir, la entrada de agua quedó en la parte inferior y la salida en la parte superior. Manteniendo dicha posición se hizo circular agua a través de la columna a un flujo de $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Este proceso permitió que el exceso de hidrocarburo presente en los intersticios del soporte sólido fuera eliminado de éstos simplemente con base en su diferencia de densidades con el agua. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) todos los hidrocarburos alifáticos estudiados en este trabajo exhiben densidades menores que el agua (Riddick y Bunger, 1970). Por tanto, durante el bombeo del agua, el exceso de hidrocarburo se eliminó simplemente desechando la fase orgánica superior que acompañaba a la disolución acuosa que emanaba de la columna generadora.

El bulbo de (3.8 x 0.9) cm incluido en el diseño de la columna generadora, facilita la separación del agua de cualquier fase orgánica de menor densidad que ésta, permitiendo que la eliminación del exceso del soluto orgánico se efectúe de una manera más rápida.

Cuando el exceso del compuesto bajo estudio se eliminó del efluente de la columna, lo cual se evidenció porque dejó de observarse la presencia de fase orgánica en dicho efluente, ésta se colocó nuevamente en la posición indicada en la figura 3.2, manteniendo el flujo de agua a través de ella.

Después de esta etapa, la temperatura de la columna se reguló al valor deseado por medio del baño recirculador (figura 3.1). La temperatura dentro del sistema se registró mediante un termómetro digital Systemtechnik modelo S1223 (Lidingö, Sweden) adaptado con un sensor de resistencia de platino calibrado.

3.1.1.4. Extracción y análisis de las disoluciones acuosas de hidrocarburos alifáticos.

Para demostrar fehacientemente que la técnica y metodología descritas generaban disoluciones acuosas perfectamente saturadas de los solutos bajo estudio, el siguiente paso fue

establecer una técnica de análisis para la cuantificación de los solutos en dichas disoluciones. Debido a la baja solubilidad de los hidrocarburos alifáticos en agua, antes de la etapa de análisis se consideró necesario efectuar una etapa de extracción y preconcentración de los solutos.

La técnica cromatográfica de análisis por "Head Space" es el método comúnmente recomendado para el análisis de compuestos orgánicos volátiles disueltos en agua; sin embargo, dicha técnica requiere del empleo de aditamentos instrumentales adicionales que en ocasiones no son fácilmente disponibles en muchos laboratorios. Por esta razón se evaluaron técnicas alternas para efectuar el análisis antes mencionado.

3.1.1.4a. Extracción de los solutos hidrofóbicos empleando extracción en fase sólida.

Una de las primeras técnicas de preconcentración evaluadas fue la extracción en fase sólida (EFS) empleando cartuchos comerciales Sep-Pak™ (Waters Associates, Milford, MA), empacados con fases reversas C-18 similares a las empleadas en cromatografía de líquidos de alta eficiencia. Los cartuchos Sep-Pak™ han mostrado ser eficientes para la extracción de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular a partir de disoluciones acuosas (Puyear et al., 1981). Una de las primeras pruebas consistió en estudiar la eficiencia de extracción y preconcentración de n-heptano en agua. La metodología establecida para estos estudios fue la siguiente: Los cartuchos Sep-Pak™ se activaron inicialmente de acuerdo a la metodología empleada por Puyear et al. (1981) pasando a través de éstos, de manera sucesiva, 20 cm³ de 2-propanol y 40 cm³ de agua grado HPLC. Una vez activados, se hizo circular a través de ellos una disolución acuosa de n-heptano perfectamente saturada (a una temperatura de 25 °C), proveniente de una columna generadora. Después de cargar cada cartucho con el volumen de muestra deseado, éste se lavó con 0.5 cm³ de agua y 2 cm³ de aire a fin de desalojar el exceso de disolución acuosa de n-heptano remanente en el volumen muerto del cartucho. Una vez concluida esta etapa, el heptano adsorbido sobre la fase C18 se desorbió empleando 2 cm³ de 2-propanol. En estas pruebas se empleó 2-propanol para desorber el n-heptano extraído por la fase C18 debido a que a 298 K (25 °C) este alcohol es miscible tanto en n-heptano como en agua (Francis, 1978), eliminándose de esta manera el inconveniente de que el extracto para el análisis final pudiera estar constituido por dos fases líquidas parcialmente inmiscibles. La concentración

de n-heptano en el extracto final se analizó por cromatografía de gases. El detector empleado en la cuantificación fue un detector de ionización de llama (FID).

Un parámetro importante a establecer durante los experimentos de EFS antes descritos fue el volumen máximo de disolución que podía pasarse a través del cartucho antes de que el soporte sólido se saturara con el n-heptano y el hidrocarburo dejara de ser extraído, es decir, comenzara a fugarse del cartucho. En la figura 3.3 se presentan los resultados obtenidos al graficar el volumen de la disolución acuosa saturada de n-heptano, circulado a través del cartucho C18, como función de la intensidad de la señal cromatográfica generada durante el análisis del hidrocarburo.

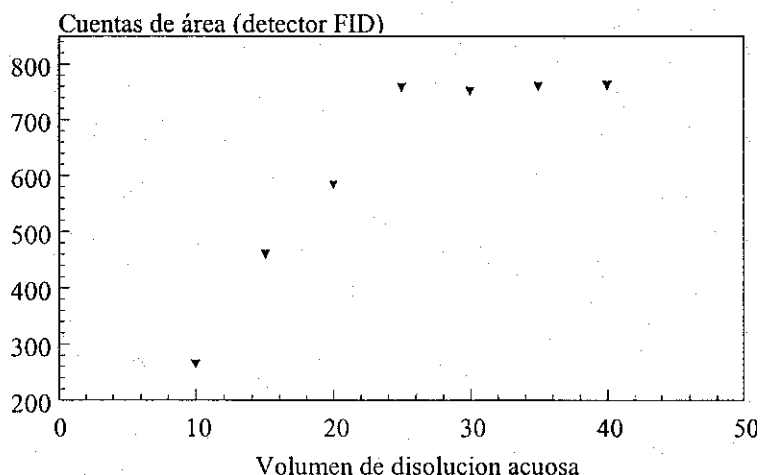


Figura 3.3 Variación de la intensidad de la señal cromatográfica del n-heptano, como función del volumen de la disolución acuosa del hidrocarburo extraído en el cartucho Sep-Pak™.

Se observa en la figura 3.3 que, entre los 10 y 25 cm³, a medida que aumenta el volumen de disolución cargada en el cartucho aumenta la intensidad de la señal; sin embargo, por arriba de los 25 cm³ parece alcanzarse una meseta en el diagrama. El comportamiento antes descrito indica que a partir de los 25 cm³ el n-heptano comienza a fugarse del cartucho, por lo que para efectuar la extracción cuantitativa (100 %) de este hidrocarburo es necesario trabajar con volúmenes menores. Por esta razón se estableció que 20 cm³ era un volumen apropiado de disolución acuosa a concentrar a fin de obtener resultados cuantitativos.

Para efectuar la extracción del n-heptano presente en la disolución acuosa, empleando el procedimiento experimental antes descrito, fue necesario introducir la disolución en el cartucho Sep-Pak™ mediante una jeringa de vidrio. Esta operación experimental dificultó el poder mantener un control preciso de la temperatura de la fase acuosa durante su extracción y por tanto se consideró conveniente evaluar una técnica alterna de extracción.

3.1.1.4b. Extracción de los solutos hidrofóbicos empleando extracción líquido-líquido.

La técnica alterna de extracción elegida fue la extracción en fase líquida. La selección del disolvente de extracción más apropiado, así como del volumen óptimo del mismo para la extracción del soluto presente en la disolución acuosa saturada, se efectuó tomando en consideración tanto el valor del coeficiente de distribución de los hidrocarburos de interés, entre el agua y el disolvente seleccionado, como el volumen de la fase acuosa empleado, de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Freiser, 1978):

$$p = \frac{K_d V_{org}}{K_d V_{org} + V_{ac}} \quad (3.1)$$

$$q = \frac{V_{ac}}{K_d V_{org} + V_{ac}} \quad (3.2)$$

donde p y q son las fracciones porcentuales del soluto extraído en la fase orgánica y, remanente en la fase acuosa, respectivamente; K_d es el coeficiente de distribución o reparto del soluto entre las dos fases y, V_{org} y V_{ac} son los volúmenes de las fases orgánica y acuosa, respectivamente.

Para los alcanos estudiados en este trabajo se eligió al 1-octanol como disolvente de extracción, debido a que el valor de sus coeficientes de distribución (reparto), entre 1-octanol y agua, varía en un intervalo comprendido entre $10^{2.5}$ y $10^{5.0}$ (Sangster, 1989). Lo anterior, complementado con una elección apropiada de los volúmenes V_{org} y V_{ac} permite asegurar una extracción altamente eficiente (> 99 %) de los hidrocarburos en disolución acuosa. En el apéndice A2 se presenta un ejemplo, en donde se demuestra la eficiencia del 1-octanol para extraer a los hidrocarburos alifáticos disueltos en las disoluciones acuosas generadas.

El procedimiento operacional de extracción se efectuó empleando un recipiente de 62.8 cm³ de forma cilíndrica [(2 x 20) cm], adaptado con un tapón hermético de material polimérico, en el cual se colocaron inicialmente alrededor de 8.5 gramos de 1-octanol. Como se indicará posteriormente, la cuantificación de los hidrocarburos presentes en la disolución acuosa se efectuó empleando la técnica del estándar interno, por lo que la masa de 1-octanol antes mencionado correspondió en realidad a 8.5 gramos de una disolución en 1-octanol del estándar interno seleccionado para cada análisis. La salida de la columna generadora se colocó de tal manera que la fase acuosa que emanó de la columna estuvo siempre en contacto con el disolvente de extracción.

Tanto el peso del disolvente de extracción como el peso de la disolución acuosa recolectada se establecieron en función del valor del coeficiente de reparto octanol-agua del compuesto estudiado y, evidentemente, de la eficiencia de extracción deseada en cada caso (ecuaciones 3.1 y 3.2). La recolección de la disolución acuosa se efectuó generalmente a una velocidad de flujo de 0.1 cm³·min⁻¹ con el fin de alcanzar un equilibrio apropiado en el proceso de reparto efectuado en el interior de la columna generadora. Después de recolectar una cantidad apropiada de fase acuosa, comúnmente alrededor de 50 cm³, el recipiente de extracción se agitó suavemente rotándolo a una tasa de tres revoluciones por minuto durante treinta minutos. Esta muestra se dejó reposar durante dos horas y posteriormente se tomaron muestras de la fase orgánica y se inyectaron directamente en un cromatógrafo de gases (Tremetrics, modelo 541) para su análisis.

El análisis de las áreas y alturas de pico, de las señales cromatográficas generadas durante el análisis de los diversos hidrocarburos alifáticos estudiados, se efectuó empleando el software de manejo de información cromatográfica de Tremetrics, LabQuest chromatography data systemTM, en sus versiones 5.2 y 6.7.

La cuantificación de los hidrocarburos estudiados se efectuó empleando la técnica del estándar interno. Excepto para 2,4-dimetilpentano, todos los hidrocarburos fueron cuantificados empleando n-hexano como estándar interno (*EI*). La cuantificación de 2,4-dimetilpentano se efectuó empleando n-octano como *EI*. El n-hexano fue cuantificado empleando n-heptano como *EI*.

El análisis cromatográfico se efectuó empleando un detector de ionización de llama, así como una columna de acero inoxidable de (50 × 0.32) cm, empacada con Chromosorb G-HP 100/120 mallas, recubierto de una fase apolar de metilsilicón (5%, OV-101). La separación y análisis de los hidrocarburos disueltos en 1-octanol se efectuó empleando el siguiente programa de temperatura: 40°C durante 7.0 minutos, seguido de calentamiento a 15°C/min. hasta 110°C, y entonces se mantuvo la temperatura a 110°C durante 10 minutos. Esta última etapa de calentamiento se realizó con el propósito de remover el 1-octanol presente en cada muestra analizada. La temperatura del puerto de inyección y del detector se fijó en 220 °C y 260 °C, respectivamente. Bajo las condiciones cromatográficas de análisis empleadas, el 1-octanol no interfirió con la cuantificación de los hidrocarburos de interés

3.1.1.5. Precisión de las determinaciones experimentales de S_w .

Un resumen del análisis de errores desarrollado para establecer la incertidumbre asociada a las determinaciones experimentales de S_w , a través de la técnica y el método experimentales descritos en la sección 3.1.1. se presenta en el apéndice A2.

El intervalo de incertidumbre en las determinaciones experimentales de S_w de los hidrocarburos alifáticos fue, en promedio, de ± 2.6 %. Por otra parte, la incertidumbre derivada de la evaluación de la reproducibilidad de los datos obtenidos en experimentos dentro de cada corrida (entre tres y cuatro muestras tomadas durante un solo experimento, a una temperatura determinada), así como entre corridas (experimentos realizados en diferentes días), fue siempre menor de ± 2.6 %. Este valor se estimó a partir de la expresión: $\pm t_{\alpha/2(n-1)}(s/\sqrt{n})$, donde $t_{\alpha/2(n-1)}$ es la t de Student con $(n-1)$ grados de libertad y un nivel de significancia (α) del 95 %; n es el número de determinaciones experimentales de solubilidad (3 a 4), y s es la desviación estándar de dicha determinaciones.

3.1.1.6. Atributos de la metodología instrumentada.

El empleo de la metodología instrumentada y descrita en esta sección tiene la ventaja de generar disoluciones acuosas saturadas de los compuestos de interés sin dar origen a la formación de emulsiones. Esto representa una ventaja importante ya como ya se ha mencionado, la generación de emulsiones en las disoluciones acuosas dificulta notablemente la determinación de la concentración real del soluto (Coates et al., 1985), afectando de manera significativa la exactitud y precisión de las determinaciones experimentales de S_w .

Empleando las condiciones cromatográficas descritas, fue posible analizar los hidrocarburos en disolución acuosa, con una muy buena resolución de todos los componentes involucrados. Es importante que en la obtención de la curva de calibración, para la cuantificación de la concentración de los solutos de interés, se trabaje con el número apropiado de muestras, con el número adecuado de repeticiones en el análisis de cada muestra, así como en el intervalo de concentración óptimo para cada compuesto de interés. La optimización adecuada de estos parámetros es de suma importancia ya que como permite reducir apreciablemente la incertidumbre experimental sobre el valor final de S_w .

3.1.2. Estudio experimental de la solubilidad en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs).

Además de la metodología descrita en la sección anterior, se instrumentó una segunda metodología experimental para la determinación de datos de solubilidad en agua de sustancias altamente hidrofóbicas. El procedimiento experimental empleado para la determinación de datos de S_w , al igual que el descrito en la sección 3.1.1, hace uso del método de la columna generadora e incorpora un procedimiento de preconcentración. El compuesto hidrofóbico es extraído de la disolución acuosa por un proceso de extracción en fase sólida, durante el cual el soluto se concentra en un adsorbente apolar contenido en una columna pequeña de acero inoxidable de dimensiones reducidas. Mediante un sistema de válvulas de conmutación, el compuesto es posteriormente desorbido y transferido, *en línea* hacia un cromatógrafo de líquidos, equipado

con un detector UV-visible con arreglo de diodos y un detector de fluorescencia, para su análisis y cuantificación. Esta metodología además de presentar las ventajas propias de la columna generadora, permite eliminar la manipulación externa de las muestras (la extracción y desorción del soluto hidrofóbico se efectúan a través de un proceso *en línea*) por lo que los problemas asociados con pérdidas por adsorción o evaporación del compuesto, así como su posible contaminación durante la manipulación experimental se eliminan. Por otra parte, la detección dual, acoplada al sistema cromatográfico de separación permite incrementar la selectividad y sensibilidad de la técnica instrumentada.

El procedimiento experimental se describe a continuación.

3.1.2.1. Materiales y reactivos.

Todos los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) considerados en este estudio fueron suministrados por Chem Service (West Chester, PA), con las purezas indicadas en la tabla 3.2.

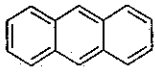
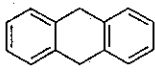
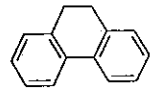
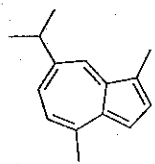
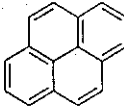
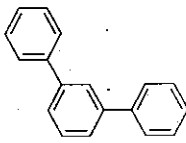
En razón de la toxicidad elevada que exhiben la mayoría de los hidrocarburos aromáticos polinucleares, no se efectuó ningún proceso adicional de purificación de los diversos HAPs estudiados. Sin embargo, como se indicará posteriormente, debido a la alta sensibilidad y selectividad del método instrumentado, la presencia de impurezas en la disolución acuosa de cada uno de los hidrocarburos estudiados no tuvo ningún efecto negativo sobre la precisión ni sobre la exactitud de los datos experimentales de S_w determinados.

El acetonitrilo grado HPLC empleado en el proceso de extracción y análisis fue suministrado por EM Science Co. (Gibbs Town, NJ) con una pureza de 99.95 %. El agua usada en los experimentos de elución fue agua Tipo-I (ASTM) obtenida a partir de un sistema desionizador Nanopure (Barnstead Thermolyne). El ciclopentano empleado en el proceso de calibración del rizo de la válvula de inyección del sistema cromatográfico fue obtenido de Aldrich Chemical Co., con una pureza establecida del 99.6 %.

La columna para la generación de la disolución acuosa de la sustancia hidrofóbica bajo estudio fue un tubo de acero inoxidable de (250 x 4.2) mm, empacado con Chromosorb W-HP,

100/120 mallas (Chromatography Research Supplies Inc.), el cual fue previamente lavado por extracción Soxhlet con acetonitrilo y metanol (J. T. Baker, grado reactivo), secado en una estufa a 120 °C durante cinco horas y almacenado en un desecador antes de su uso. Previo a ser empacado en la columna, el Chromosorb W-HP limpio y seco se impregnó con la sustancia hidrofóbica de interés (disuelta en cloruro de metileno; 99.9%, Fisher Scientific Co.). El exceso de cloruro de metileno presente en el soporte fue evaporado mediante la ayuda de un rotavapor. El empacado de la columna se efectuó de forma manual.

Tabla 3.2. Pureza de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados en este trabajo.

HAP	Estructura química	Pureza / %
Antraceno		99.0
9,10-Dihidroantraceno		98.0
9,10-Dihidrofenantreno		96.8
Guaiazuleno		99.0
Pireno		98.0
m-Terfenilo		98.0

La extracción en fase sólida de los HAPs a partir de la disolución acuosa fue efectuada en columnas de acero inoxidable de (20 x 2.0) mm empacadas con una fase reversa C18 (Spherisorb S5 ODS-2; Waters Associates, Milford, MA) de 5 µm de diámetro de partícula.

El estudio cromatográfico de los HAPs considerados se efectuó empleando un sistema no metálico de cromatografía de líquidos Waters constituido por una bomba con capacidad de gradiente cuaternario modelo 626 y un sistema controlador modelo 600S, acoplados a un detector UV-visible con arreglo de diodos (Waters, modelo 996) conectado en serie con un detector de fluorescencia de longitud de onda variable de doble monocromador (Waters, modelo 474). La degasificación de los disolventes se realizó mediante un sistema de desgasado por membranas Degassit, modelo 6324 (MetaChem Technologies, Torrance, CA). El análisis de las áreas y alturas de pico de las señales cromatográficas producidas por los dos detectores se efectuó empleando el software de manejo de información cromatográfica de Waters, Millennium 2010™, versión 2.15.10, y Millennium 32™, versión 3.05.01. La separación cromatográfica de los hidrocarburos poliaromáticos se realizó en una columna analítica de (250 x 4.6) mm empacada con una fase reversa C18 (Spherisorb S5 ODS-2; Waters Associates, Milford, MA) de 5 µm de diámetro de partícula.

3.1.2.2. Dispositivo experimental.

Como se ha discutido en la sección 3.1.1.3, para la determinación precisa y exacta del comportamiento de la solubilidad en agua de sustancias altamente hidrofóbicas es sumamente importante tener en consideración dos aspectos: 1). Asegurar la generación de una disolución acuosa perfectamente saturada, a una temperatura dada, del compuesto hidrofóbico bajo estudio, y 2). Disponer de un método analítico que permita efectuar una cuantificación adecuada de la concentración del soluto hidrofóbico en la disolución acuosa generada.

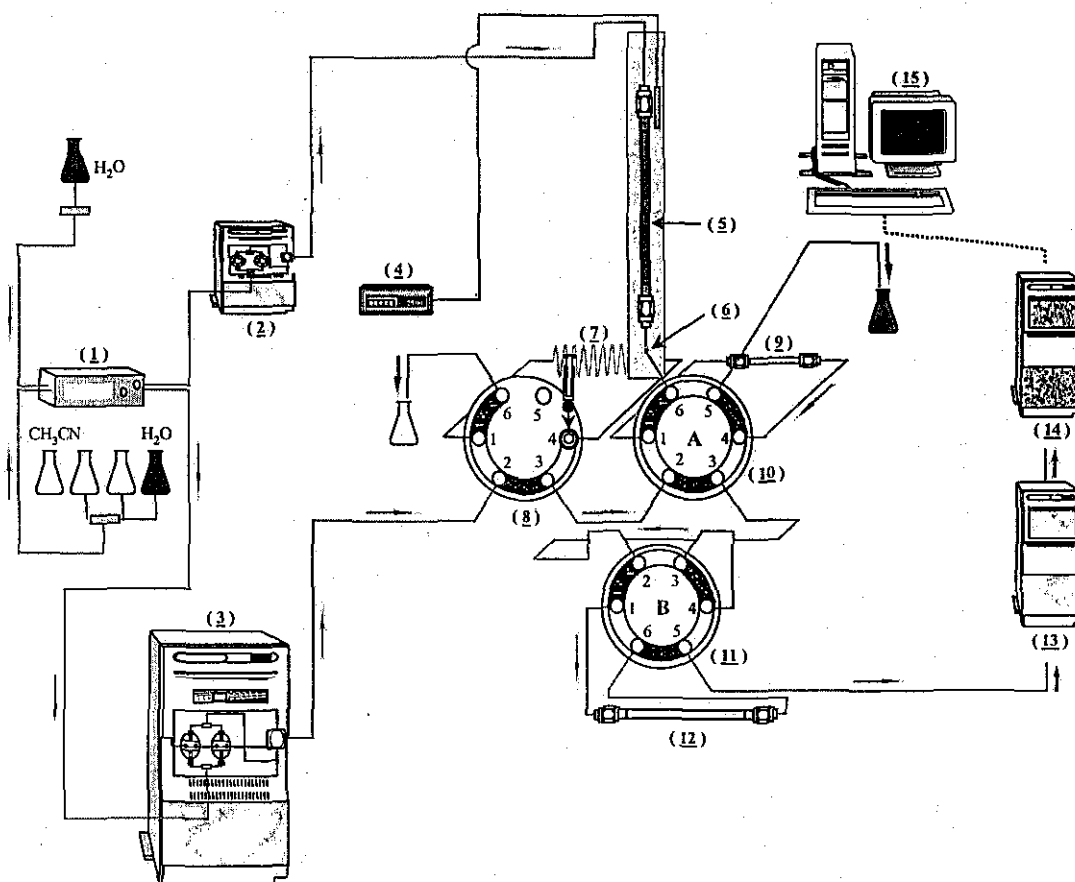
Como se ha mencionado previamente, el método de la columna generadora es el método más apropiado para la generación de las disoluciones acuosas saturadas de los solutos de interés. Por esta razón también se seleccionó a este método para la generación de las disoluciones acuosas de los hidrocarburos aromáticos polinucleares.

En el caso de estos hidrocarburos se ha demostrado que la interferencia analítica más importante asociada con las determinaciones experimentales de solubilidad es la originada por las pérdidas de soluto debido a fenómenos de adsorción del compuesto en las superficies de los recipientes empleados (May et al. 1978a,b). Por ejemplo, en el caso del benzo[a]pireno se ha

demostrado que cuando una disolución acuosa de este hidrocarburo, con una concentración de $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, se pone en contacto con una superficie de vidrio, al cabo de una hora de contacto la concentración del hidrocarburo ha disminuido en un 53 %. Al cabo de 13 horas de contacto la concentración ha disminuido en un 82% (May, 1978a). Por otra parte algunos hidrocarburos poliarómicos también exhiben presiones de vapor relativamente altas a temperatura ambiente, lo cual los hace relativamente volátiles bajo estas condiciones (Shiu y Ma, 2000). En función de estas razones se consideró que una técnica de extracción líquido-líquido similar a la empleada para la extracción y concentración de los hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular (sección 3.1.1.4b) podría ser no muy apropiada para el estudio del comportamiento de solubilidad de los HAPs. De esta manera se procedió a desarrollar un nuevo sistema de extracción, desorción y análisis de los hidrocarburos poliaromáticos que permitiera evitar todos los problemas antes descritos.

La primera parte en el desarrollo de la nueva técnica consistió en diseñar un dispositivo experimental, *en línea*, que permitiera efectuar tanto la generación de las disoluciones acuosas perfectamente saturadas (libres de emulsiones) de los solutos de interés, como la extracción y análisis cuantitativo de éstos, evitando realizar etapas de manipulación externa de las disoluciones acuosas generadas. El diseño del dispositivo se efectuó tomando como base trabajos previamente publicados en la literatura (May et al., 1978a; Tewari et al., 1982; Hong y Qiao, 1995; Reza, 1995; Reza et al., 1996b; van Haelst et al., 1996; Coyle et al., 1997). El manejo de la disolución acuosa a través de un sistema de tuberías de acero inoxidable de (1.59 x 0.178) mm se realizó mediante un sistema de válvulas de conmutación, eliminándose de esta forma la necesidad de efectuar manipulaciones externas de las muestras. El sistema incluyó asimismo una sección para efectuar la extracción en fase sólida del soluto presente en la disolución acuosa generada. El dispositivo experimental instrumentado para la determinación de datos de la solubilidad en agua se presenta en la figura 3.4 (Reza et al., 2002). Este dispositivo consta de dos secciones principales: (1) una columna generadora para la producción de disoluciones acuosas saturadas de los compuestos de interés y (2) un sistema de conmutación de válvulas que permite efectuar, a través de un proceso *en-línea*, la extracción en fase sólida así como la elución y análisis subsecuente del soluto hidrofóbico presente en la disolución acuosa.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. Desgasador de disolventes | 8. Inyector |
| 2. Bomba isocrática ⁽¹⁾ | 9. Columna de extracción ⁽⁴⁾ |
| 3. Bomba HPLC ⁽²⁾ | 10, 11. Válvulas de conmutación ⁽⁵⁾ |
| 4. Termómetro | 12. Columna analítica ⁽⁶⁾ |
| 5. Columna generadora ⁽³⁾ | 13. Detector UV-arreglo de diodos ⁽⁷⁾ |
| 6. Filtro de metal poroso (0.5 μm) | 14. Detector Fluorescencia ⁽⁸⁾ |
| 7. Rizo de volumen constante | 15. Análisis de datos ⁽⁹⁾ |

Figura 3.4 Dispositivo experimental empleado en la determinación de la solubilidad en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares (Reza et al., 2002).

Para efectuar el proceso de extracción en fase sólida se seleccionó una fase reversa C18, ya que este tipo de fases han demostrado ser notablemente apropiadas para la extracción de solutos hidrofóbicos (Goewie et al., 1984; Subra et al., 1988; Reza et al., 1996b), y en particular de hidrocarburos aromáticos polinucleares (Vera-Avila y Covarrubias, 1994), presentes en disoluciones acuosas.

3.1.2.2a. Columna generadora y columna de extracción

El diseño de la columna de extracción, de la columna generadora, así como del dispositivo empleado para controlar la temperatura de ésta última durante las determinaciones experimentales se presenta en la figura 3.5.

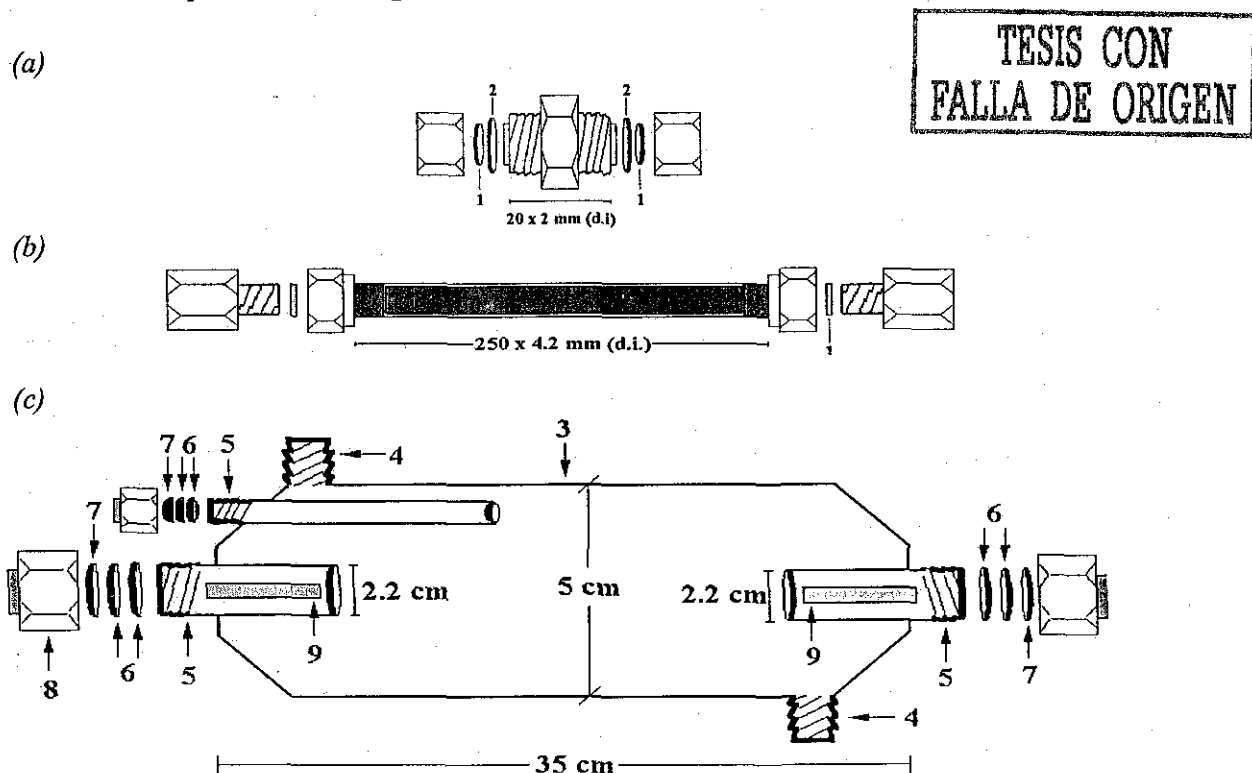


Figura 3.5. Diseño de las columnas (a) de extracción, (b) generadora, y del dispositivo para el control de temperatura de ésta última durante las determinaciones experimentales. (1) Filtro de metal poroso (d.p. = 2 μ m), (2) Sello metálico, (3) Cuerpo de vidrio Pyrex, (4) Conexiones para la entrada y salida del fluido térmico, (5) Unión roscada de vidrio, (6) Sello de polímero flexible, (7) Sello de polímero rígido, (8) Caperuza de material polimérico, (9) Soporte de vidrio.

Como se ha mencionado anteriormente, previo a ser empacado en la columna generadora, el soporte sólido (Chromosorb W-HP) limpio y seco se impregnó con el compuesto hidrofóbico a estudiar. Este proceso de impregnación se efectuó en un rotavapor, poniendo en contacto una cantidad dada del soporte con una disolución de concentración conocida del hidrocarburo bajo estudio, disuelto en cloruro de metileno (Fisher Scientific Co., 99.9 %), durante un periodo de 2 horas. Transcurrido este tiempo, se conectó el sistema de vacío del rotavapor y la temperatura

se fijó en 30 °C, con el fin de eliminar el cloruro de metileno presente. Después de que el soporte impregnado estuvo seco totalmente se procedió a empacar la columna generadora.

El proceso de empacado se efectuó de forma manual introduciendo gradualmente el soporte dentro de la columna metálica a través de un embudo de vidrio de 30 cm. de longitud por 4 mm. de diámetro interno. Este embudo permitió introducir sin ninguna dificultad el soporte impregnado dentro de la columna metálica y evitar cualquier desperdicio posible de dicho soporte. Este aspecto es importante, ya que así se evitó también dispersar, dentro del ambiente del laboratorio, partículas de soporte impregnadas con HAPs potencialmente tóxicos. El empacado se hizo más eficiente aplicando una vibración moderada y continua a la columna durante dicho proceso. Una vez completada la etapa de empacado, el soporte se mantuvo dentro de la columna mediante dos filtros de metal poroso de 2 μm de diámetro de poro. La columna generadora se conectó al sistema experimental a través de conectores de volumen muerto cero, empleando tubería de acero inoxidable de (1.59 x 0.178) mm.

Es importante resaltar que, durante el proceso de generación de las disoluciones acuosas de los solutos hidrofóbicos, parte del compuesto impregnado originalmente en el soporte sólido es desorbido gradualmente. Por esta razón, es necesario que, teniendo en cuenta la solubilidad probable del compuesto bajo estudio, el soporte se impregne inicialmente con una concentración de soluto suficientemente alta, a fin de evitar su eventual agotamiento durante las determinaciones experimentales. Sin embargo, esta concentración no debe ser demasiado alta ya que de lo contrario podrían requerirse volúmenes muy grandes de agua (purga) para alcanzar la concentración de saturación.

La cantidad de soluto apropiada para recubrir el soporte sólido se estimó de la siguiente manera. Considérese por ejemplo el caso del antraceno. Los reportes de literatura indican (Billington et al., 1988) que su solubilidad en agua, a 25 °C, es de 0.0446 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($4.46 \times 10^{-5} \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$). Por otra parte, en función de las dimensiones de la columna generadora empleada, se estableció que ésta requería de aproximadamente 1.25 gramos de soporte sólido para ser empacada. Así, si el soporte se recubría con una concentración de, por ejemplo, 0.1% (masa/masa) del HAP, en la columna empacada se depositaban 0.00125 g de antraceno,

los cuales en función de su valor de S_w , requerirían de aproximadamente 28,027.00 cm³ de agua para diluirse totalmente.

Es importante remarcar que en el caso de los HAPs se efectuaron determinaciones de la solubilidad como función de la temperatura. Evidentemente este estudio requería del análisis de un mayor número de muestras y por consiguiente de la elución de la columna generadora con mayores volúmenes de agua que sí sólo se efectuaban estudios a una temperatura. Por esta razón, para el caso del antraceno se consideró apropiado impregnar el soporte con una concentración de 0.3 % en peso del HAP, a fin de reforzar la certidumbre de que al efectuar las determinaciones de S_w , no se enfrentarían dificultades experimentales ocasionadas por el agotamiento del hidrocarburo en la superficie del soporte sólido. Las mismas consideraciones se emplearon para estimar la concentración necesaria para recubrir el soporte sólido con los otros HAPs estudiados.

3.1.2.2b Sistema de válvulas de conmutación y columna de extracción.

El sistema de válvulas de conmutación del dispositivo experimental está constituido por un inyector Rheodyne modelo 9725i (Rheodyne, Rohnert Park, CA), adaptado con un rizo de volumen constante, el cual se emplea para efectuar la inyección de disoluciones estándar de concentración conocida durante el proceso de calibración. Asimismo, cuenta con dos válvulas de conmutación Rheodyne modelo 7000. La primera válvula de conmutación (A), en la cual se encuentra soportada la columna de extracción, esta colocada inmediatamente después del inyector. Esta válvula es la más importante en el arreglo ya que permite efectuar tanto la extracción *en-línea* del soluto hidrofóbico presente en la disolución acuosa como su elución *en-línea* desde la columna de extracción hacia la columna analítica. La segunda válvula de conmutación (B) fue incorporada dentro del sistema a fin de prevenir el desequilibrio innecesario tanto de la columna analítica como de la columna de extracción durante las determinaciones experimentales. De esta manera, la válvula B permite reducir el tiempo de análisis y el consumo de disolventes (fases móviles) durante el proceso. Durante el período en el que el dispositivo experimental fue instrumentado únicamente se contaba con válvulas de conmutación de seis puertos en nuestro laboratorio. Como se ha mencionado anteriormente,

todas las tuberías en el dispositivo mostrado en la figura 3.4 fueron construidas con tubo de acero inoxidable capilar (1/16" x 0.007" d.i.).

La columna de extracción con la fase reversa C18 se empacó a una presión de 2000 lb·pulg⁻², empleando un dispositivo diseñado ex profeso para dicho fin (Reza, 1995). Se utilizaron estas condiciones de presión debido a que se esperaba que durante las determinaciones experimentales se llegaran a alcanzar presiones relativamente altas dentro del sistema (de hecho en algunas determinaciones llegaron a alcanzarse presiones de alrededor de 1400 lb·pulg⁻²). En caso de no haberse empacado la columna bajo las condiciones de presión antes indicadas, el soporte podría haberse comprimido gradualmente durante el transcurso de las determinaciones, generando espacios vacíos dentro de la columna, los cuales podrían haber afectado de manera negativa la eficiencia global del método experimental.

La metodología de empacado empleando el dispositivo de presión consistió en preparar inicialmente una suspensión de la fase reversa, en una mezcla tetracloruro de carbono-etanol 50:50 (v/v), a una concentración de aproximadamente 30% en peso del soporte sólido. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonido durante aproximadamente 5 minutos con el fin de remover los gases ocluidos dentro de la estructura del empaque, así como para dispersar los aglomerados de soporte formados en la suspensión. Simultáneamente, se desgasificaron alrededor de otros 20 cm³ de la mezcla de disolventes para llenar con ella la columna de extracción hasta el borde. Posteriormente, esta última se conectó al dispositivo de empacado. Este dispositivo cuenta con un compartimiento para la suspensión del soporte sólido, el cual se conecta por un extremo a la columna que se desea empacar y por el otro a una bomba operada con aire comprimido que permite elevar la presión del sistema. Una vez efectuadas las conexiones apropiadas, el sistema se presuriza y al abrir una válvula de paso la suspensión del soporte es proyectada hacia la columna metálica, a la presión deseada. Esta operación permite al soporte sólido empacarse de una manera homogénea y compacta en el interior de la columna. Posteriormente, la columna empacada se lavó con 40 cm³ de una mezcla acetonitrilo-agua 80:20 (v/v), seguido de un lavado con 50 cm³ de agua grado HPLC. Al concluir esta operación la columna estuvo lista para ser empleada en los procesos de extracción de HAPs presentes en las disoluciones acuosas.

El proceso de empacado fue tan eficiente que todas las determinaciones reportadas en este trabajo se efectuaron empleando una sola columna de extracción, sin que se observara nunca alguna interferencia experimental.

3.1.2.3 Procedimiento experimental para la determinación de datos de solubilidad.

Para efectuar las determinaciones de solubilidad, el dispositivo fue colocado inicialmente como se muestra en la figura 3.6.

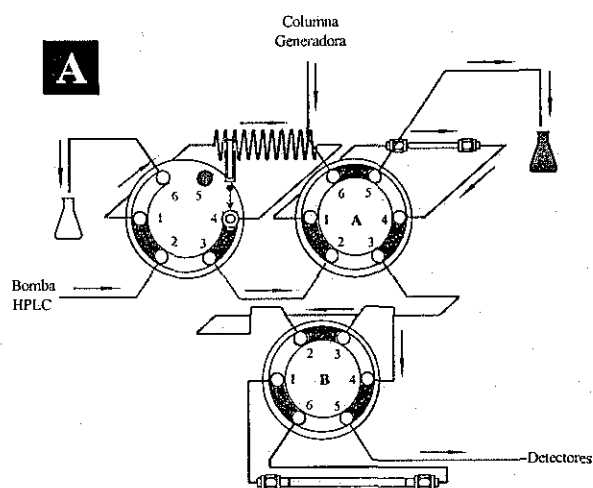


Figura 3.6. Arreglo del sistema de conmutación de válvulas durante la etapa de purga de la columna generadora.

En esta etapa la disolución acuosa saturada de los hidrocarburos bajo estudio fue generada haciendo circular agua a través de la columna generadora a flujos que variaron entre 0.1 y $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, mediante una bomba isocrática Altex modelo 110A (Altex Scientific, Berkeley, CA). La columna generadora fue mantenida a temperatura constante empleando una mezcla de etilenglicol (al 10% en masa) en agua como fluido de control. Este fluido se mantuvo en contacto con la columna generadora mediante una chaqueta de vidrio Pyrex (figura 3.5 c), así como de un baño recirculador Julabo, Modelo F70 (Peterborough, UK). Con este sistema fue

posible controlar la temperatura de la columna dentro de ± 0.03 °C, a lo largo de todo el intervalo de temperatura estudiado en este trabajo (5 – 50) °C.

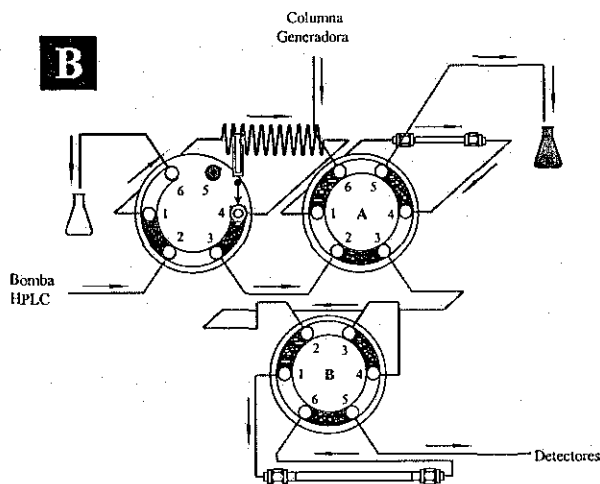
La temperatura dentro del sistema se registró mediante un termómetro digital Systemtechnik modelo S1223 (Lidingö, Sweden) adaptado con un sensor de resistencia de platino calibrado.

Al igual que en el caso de los hidrocarburos alifáticos, en el caso de los HAPs también fue necesario determinar el volumen de saturación de cada uno de los compuestos estudiados. Como ya se ha explicado previamente, esto se hizo con el fin de asegurar que las disoluciones acuosas generadas en la columna generadora estuvieran perfectamente saturadas con el compuesto hidrofóbico y fueran apropiadas para efectuar las determinaciones de solubilidad.

En contraste con los hidrocarburos alifáticos (tabla 3.1), los hidrocarburos aromáticos polinucleares considerados en este estudio (tabla 3.2) exhibieron volúmenes de saturación comparativamente menores, los cuales variaron entre 600 y 800 cm³. Probablemente esta diferencia fue ocasionada por la forma en la cual el soluto hidrofóbico se impregnó en el soporte sólido, ya que mientras que las parafinas se impregnaron empleando un exceso de compuesto, los HAPs se impregnaron empleando una cantidad más reducida y bien definida, de cada compuesto. Por tanto, la operación de eliminar el exceso de soluto y alcanzar el volumen de saturación fue un proceso mucho más rápido para el caso de los HAPs.

Durante la etapa de purga el agua proveniente de la columna generadora fue enviada a desecho tal y como se muestra en la figura 3.6. De manera simultánea y haciendo uso del arreglo de válvulas mostrado así como de la bomba del sistema HPLC, se bombeó agua a través de la columna de extracción para equilibrarla previo al proceso de extracción. Manteniendo la válvula **B** como se muestra en la figura 3.6 se evitó que el agua proveniente de la bomba HPLC pasara a través de la columna analítica y la desequilibrara.

El proceso de purga finalizó cuando se estableció que la concentración del soluto en la disolución acuosa se mantenía constante (a una temperatura dada) independientemente del volumen de agua eluido a través de la columna generadora. Una vez finalizado este proceso, la extracción del soluto hidrofóbico presente en la disolución acuosa se efectuó conmutando las válvulas **A** y **B** como se indica en la figura 3.7.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 3.7. Arreglo del sistema de conmutación de válvulas durante la etapa de extracción del soluto hidrofóbico disuelto en la disolución acuosa.

En esta etapa, un volumen cuidadosamente seleccionado de la disolución acuosa fue enviado hacia la columna de extracción. En esta columna el soluto disuelto fue extraído completamente y la muestra de agua que abandonó la columna fue pesada cuidadosamente.

Después de la extracción, el flujo de agua de la columna generadora se detuvo. La masa de las muestras de disolución acuosa recolectada varió entre 0.8 y 2.5 g. Esta masa se estableció tomando en consideración la sensibilidad de los dos detectores hacia cada HAP estudiado. Debido a que la solubilidad de los hidrocarburos polinucleares es una función de la temperatura, la cantidad de la disolución acuosa recolectada se ajustó en tal forma que el tamaño de la señal cromatográfica obtenida a las diferentes temperaturas estudiadas fue aproximadamente el mismo. Esto se hizo, como se explica en el apéndice A3, con el propósito de reducir el error en las determinaciones experimentales.

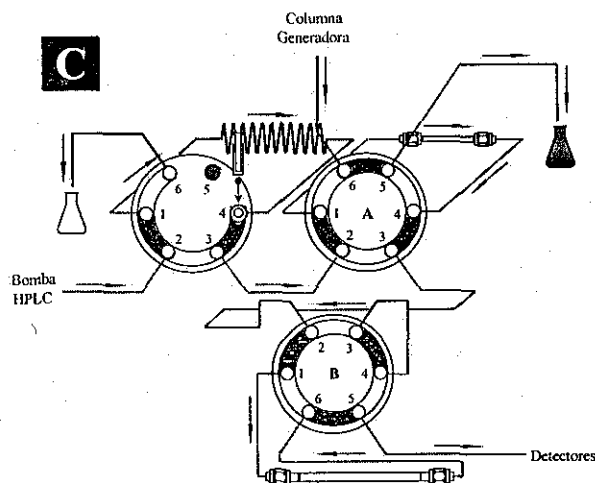
Como se ha mencionado, las columnas de extracción empacadas con fases reversas C18 han mostrado una alta eficiencia para extraer hidrocarburos aromáticos polinucleares de matrices acuosas. Por ejemplo, se ha establecido (Vera-Avila y Covarrubias, 1994) que el volumen de fuga de naftaleno y antraceno (disueltos separadamente en una mezcla acetonitrilo-agua 5:95 v/v) en columnas del mismo tamaño y empacadas con el mismo soporte que la columna de extracción utilizada en este trabajo es de 32.4 y 57.0 cm³, respectivamente. Este volumen de

fuga se incrementa a medida que el tamaño molecular del soluto se incrementa también. Por tanto, teniendo en consideración el tamaño de las muestras acuosas colectadas en este trabajo durante las determinaciones experimentales de S_w (entre 0.8 y 2.5 g) se aseguró que todo el HAP disuelto en cada disolución acuosa estudiada fue extraído de ésta completamente. Por otra parte, la elución de cada hidrocarburo aromático polinuclear extraído se efectuó empleando una fase móvil acetonitrilo-agua con una composición tal que se aseguró la transferencia total del soluto desde la columna de extracción hacia la columna analítica. Por tanto, el pico cromatográfico obtenido durante cada proceso extracción-elución representó todo el soluto disuelto en la disolución acuosa analizada.

Es importante remarcar que gracias a los volúmenes de fuga relativamente altos de compuestos como el antraceno es posible, en caso de ser necesario, concentrar (extraer) muestras acuosas de mayor tamaño que las analizadas en este trabajo, asegurando todavía una extracción completa del soluto hidrofóbico disuelto. Esto podría permitir incrementar la cantidad de soluto analizado durante cada determinación de solubilidad, ampliando así los límites de detección del método y por tanto haciéndolo apropiado para el estudio de sustancias altamente insolubles.

De manera simultánea al desarrollo de la etapa de extracción antes descrita, la fase móvil proveniente de la bomba HPLC se cambió a una mezcla acetonitrilo-agua, con una concentración tal que permitió más tarde efectuar la elución y análisis de cada HAP extraído. Manteniendo la válvula B como se indica en la figura 3.7, la mezcla acetonitrilo-agua fue enviada hacia la columna analítica a fin de equilibrarla previo al proceso de elución y análisis antes mencionado.

Cuando el volumen de disolución acuosa necesario fue extraído, la válvula A se conmutó a la posición mostrada en la figura 3.8. Entonces, la fase móvil proveniente de la bomba HPLC fue dirigida hacia la columna de extracción en donde el HAP extraído en la etapa anterior fue eluido hacia la columna analítica y posteriormente hacia los detectores. De manera simultánea se inició con la generación de una nueva disolución acuosa saturada bombeando agua, mediante la bomba isocrática, a través de la columna generadora.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.8. Arreglo del sistema de conmutación de válvulas durante la etapa de elución y análisis del soluto hidrofóbico extraído.

Cuando se terminó con el análisis de cada hidrocarburo poliaromático, el sistema de válvulas fue conmutado a la posición indicada en la figura 3.6. Entonces mediante la bomba HPLC se pasó agua a través de la columna de extracción con el fin de desplazar la mezcla acetónitrilo-agua remanente y equilibrar dicha columna para emplearla en una nueva determinación. Generalmente, solo se requirieron 12 cm^3 de agua para efectuar este proceso de acondicionamiento. Puesto que la columna analítica estuvo aislada durante esta etapa, no requirió de un acondicionamiento adicional previo a una nueva determinación. Esto permitió reducir los tiempos de análisis, así como disminuir el consumo de disolventes (fases móviles) durante las determinaciones experimentales de S_w .

Para determinar un valor de solubilidad a una temperatura diferente, únicamente se cambió la temperatura en la chaqueta que rodeaba a la columna generadora. El equilibrio de la disolución acuosa a una nueva temperatura se alcanzó haciendo circular 15 cm^3 de agua a través de la columna generadora (a un flujo de $0.2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), y manteniendo el sistema en la nueva temperatura seleccionada por al menos 75 minutos.

Al igual que para la metodología experimental descrita en la sección 3.1.1, en el caso de la metodología descrita en esta sección no hubo influencia del flujo empleado para eluir la

columna generadora (0.1 a $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) sobre los valores de solubilidad en agua determinados experimentalmente. Sin embargo, con el fin de asegurar una buena estabilización térmica del agua que circulaba a través de la columna generadora, durante las determinaciones experimentales se emplearon únicamente flujos comprendidos entre 0.1 y $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Los flujos más altos (1.0 a $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) se emplearon durante la etapa de purga.

Como se puede apreciar en la descripción de la metodología, las disoluciones acuosas saturadas de los solutos hidrofóbicos son extraídas y eluidas por un proceso *en-línea* que minimiza el contacto de los HAPs con las superficies. Para el caso del dispositivo experimental presentado en la figura 3.4, el volumen entre la salida de la columna generadora y la entrada de la columna de extracción fue de aproximadamente $5.5 \mu\text{l}$; puesto que durante las determinaciones experimentales de S_w se emplearon flujos de $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, el tiempo requerido para transferir la disolución acuosa saturada desde la columna generadora hasta la columna de extracción fue de aproximadamente 1 segundo. Por otra parte, las paredes de las líneas de transferencia (tuberías) así como los filtros de metal poroso (adaptados en las columnas generadora y de extracción) se saturaron con el compuesto bajo estudio durante el proceso de acondicionamiento, por lo que se transformaron en parte integral del sistema dinámico generador de la disolución acuosa. De esta manera, el sistema de conmutación de válvulas instrumentado en este trabajo reduce la posibilidad de pérdidas de los solutos estudiados debido a procesos de adsorción durante el breve intervalo de tiempo en que la disolución saturada permanece dentro de las líneas de transferencia.

El sistema *en-línea* de extracción, elución y análisis HPLC también evita la manipulación externa de las muestras, disminuyendo así la posibilidad de pérdidas de soluto (por ejemplo a través de procesos de evaporación) e inclusive la contaminación de las muestras por impurezas externas. Por otra parte se reduce el tiempo de análisis durante las determinaciones experimentales de S_w , se minimiza el contacto del operador con sustancias potencialmente tóxicas y se pueden alcanzar ahorros importantes en el consumo de fases móviles.

En sus determinaciones de datos de solubilidad en agua de compuestos orgánicos, algunos autores han intentado emplear dispositivos similares al descrito en esta sección. En dichos dispositivos se han empleado (May et al., 1978a; DeVoe et al., 1981; Sonnefeld et al., 1983;

Billington et al., 1988) columnas de extracción apreciablemente más grandes (de entre (60 x 6.0) mm y ((100 x 4.6) mm) empacadas con soportes sólidos de diámetro de partícula grande ((37-50) μm). Este tipo de columnas provoca un mayor ensanchamiento de pico extracolumna, el cual puede afectar la precisión del análisis de las muestras estudiadas. Por tanto una ventaja adicional del método instrumentado en este trabajo radica en el hecho de que al emplear una columna de extracción de tamaño reducido ((20 x 2.0) mm) empacada con un soporte de diámetro de partícula pequeño (5 μm) los procesos extracolumna de ensanchamiento de pico son mínimos.

Como ya se ha mencionado, el análisis de los HAPs considerados en este estudio se efectuó por cromatografía de líquidos de fase reversa con detección dual (fluorescencia y detección UV con arreglo de diodos). La eficiencia de la columna analítica empleada se evaluó determinando su número de platos teóricos (N), así como la altura de un plato teórico (H). Los valores de estos parámetros se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de prueba y eficiencia de la columna analítica empleada en este trabajo para el análisis de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados.

CONDICIONES DE PRUEBA	
Muestra:	<i>Disolución de fluoreno (1 mg·L⁻¹) en acetonitrilo</i>
Detector:	<i>UV-Arreglo de diodos a 254 nm</i>
Volumen de la muestra:	<i>26 μl</i>
Fase móvil:	<i>Acetonitrilo-agua, 70:20 (v/v)</i>
RETENCION DE LA MUESTRA	
Tiempo de retención:	<i>11.38 minutos</i>
EFICIENCIA DE LA COLUMNA	
Factor de capacidad, k':	<i>4.55</i>
Número de platos / columna :	<i>23,471</i>
Número de platos / metro :	<i>93,885</i>
H / μm :	<i>10.7</i>

Mediante una selección apropiada de la composición de la fase móvil utilizada en cada análisis, las señales producidas por las impurezas presentes en las muestras comerciales de HAPs fueron fácilmente separadas. Todos los análisis se efectuaron bajo condiciones isocráticas. La composición de la fase móvil empleada en la desorción y análisis de cada HAP se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones de operación del detector de fluorescencia (longitud de onda de excitación, λ_{ex} , y de emisión, λ_{em}) y composición de la fase móvil empleada en el análisis de HAPs durante la determinación de datos de solubilidad en agua

Compuesto	Longitud de onda		Fase móvil de análisis
	λ_{ex} / nm	λ_{em} / nm	
Antraceno	260	380	acetonitrilo-agua, 90:10 (v/v)
Pireno	270	400	acetonitrilo-agua, 85:15 (v/v)
9,10-Dihidroantraceno	250	280	acetonitrilo-agua, 85:15 (v/v)
9,10-Dihidrofenantreno	250	280	acetonitrilo-agua, 80:20 (v/v)
m-Terfenilo	290	342	acetonitrilo-agua, 90:10 (v/v)
Guaiazuleno	270	400	acetonitrilo-agua, 90:10 (v/v)

El detector UV con arreglo de diodos proporcionó información espectral UV tanto de los solutos de interés como de sus impurezas asociadas. A partir de la información espectral reportada en la literatura (Perkampus, 1971; Beach, 1982) para cada uno de los HAPs estudiados se seleccionó la longitud de onda óptima para su análisis selectivo. El intervalo de longitud de onda en el cual se efectuaron los análisis con el detector UV-arreglo de diodos abarcó de 190 a 420 nm. Este detector también fue empleado para confirmar la pureza de pico de cada uno de los hidrocarburos poliaromáticos analizados (ver apéndice A3). Esto contribuyó a incrementar la precisión y la exactitud de las determinaciones experimentales de S_w .

Por otra parte, a partir de la información espectral reportada en la literatura (Sadler, 1976; Wheatley y Sahdra, 1998) se seleccionaron los valores óptimos de las longitudes de onda de excitación (λ_{ex}) y de emisión (λ_{em}) para el análisis de los HAPs mediante el detector de fluorescencia. Éstos valores se presenta en la tabla 3.4. De esta manera, el detector de

fluorescencia proporcionó un sistema adicional de detección altamente selectivo y sensible para los hidrocarburos poliaromáticos estudiados.

El uso del sistema dual de detección permitió relajar los requerimientos de pureza de los HAPs empleados en el estudio y constituyó además una potente herramienta que permitió incrementar la sensibilidad y selectividad del método instrumentado para la determinación de datos de S_w .

Todas las actividades experimentales que involucraron la manipulación de hidrocarburos aromáticos polinucleares se efectuaron dentro de una campana de extracción, portando el equipo de seguridad y protección apropiado. Todos los residuos de HAPs generados durante este estudio fueron confinados apropiadamente y enviados periódicamente al Área de Prevención de Accidentes e Higiene Industrial del Instituto Mexicano del Petróleo para su destrucción.

3.1.2.4. Cuantificación de los HAPs en las disoluciones acuosas.

La cuantificación de los hidrocarburos aromáticos polinucleares en las disoluciones acuosas se efectuó a través de un proceso de calibración absoluto, empleando de 7 a 8 disoluciones de concentración conocida del hidrocarburo bajo estudio disuelto en acetonitrilo. Estas disoluciones se prepararon por dilución de una disolución estándar más concentrada del HAP, disuelto también en acetonitrilo. En todos los experimentos de calibración se emplearon únicamente disoluciones recién preparadas a fin de evitar posibles errores debidos a pérdidas por adsorción del hidrocarburo en los recipientes.

Las disoluciones de calibración fueron inyectadas en el sistema cromatográfico a través de un rizo de volumen constante, calibrado, el cual permitió la introducción de cantidades reproducibles de muestra. El proceso de calibración se efectuó manteniendo el sistema de válvulas de conmutación como se muestra en la figura 3.8. Es decir, antes de alcanzar la columna analítica, cada disolución de calibración fue eluida a través de la columna de extracción a fin de tomar en consideración los posibles efectos de ensanchamiento de pico que podrían ocurrir durante la transferencia del soluto desde la columna de extracción hasta la columna analítica. La temperatura a la cual las disoluciones estándar y de calibración fueron preparadas e inyectadas en el cromatógrafo se registraron. Esto se hizo con el propósito de determinar, a

partir de la variación de la densidad del acetonitrilo como función de la temperatura (Timmermans, 1950; Riddick y Bunger, 1970) la cantidad exacta de HAP inyectado durante cada proceso de calibración.

3.1.2.5. Precisión de las determinaciones experimentales de S_w .

Tomando en cuenta las consideraciones discutidas en el apéndice A2, los límites de confianza de las curvas de calibración para los HAPs estudiados se optimizaron construyéndolas en intervalos de concentración reducidos. Generalmente estos intervalos se establecieron en aproximadamente $\pm 60\%$ alrededor de la concentración correspondiente a la solubilidad en agua, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, de cada HAP considerado. En el caso de los hidrocarburos para los que no existían reportados datos de S_w el valor de la concentración se estimó, de manera aproximada, a partir de los valores de solubilidad reportados para algunos de sus isómeros. Se buscó adicionalmente que la magnitud de señal correspondiente a la solubilidad en agua de los HAPs, a todas las otras temperaturas estudiadas, se encontrara tan cercana como fuera posible al punto medio del intervalo de concentración de la curva de calibración. Como se ha mencionado previamente esto se logró variando la cantidad de disolución acuosa extraída, de tal manera que el tamaño de la señal cromatográfica obtenida a las diferentes temperaturas estudiadas fue siempre aproximadamente el mismo. Por otra parte, los valores de m y n en la ecuación A2.1 (apéndice A2) variaron entre 3 y 4 y entre 7 y 8, respectivamente.

Los errores asociados con las otras etapas operacionales del procedimiento experimental también fueron determinados a través de un análisis de propagación de errores y se encontró que variaron entre 0.5 y 1.1 %. La consideración global de los errores operacionales y cromatográficos condujo a una incertidumbre de entre 0.7 y 4.6 %, en los datos experimentales de S_w de los HAPs considerados en este proyecto de investigación.

La precisión del método dentro de una corrida (tres a cuatro disoluciones acuosas en equilibrio analizadas durante cada determinación, a una temperatura dada) y entre corridas (experimentos realizados en diferentes días y en diferentes periodos, (inclusive efectuados con un mes de diferencia), fue siempre mejor de $\pm 4.6\%$. Este valor se estimó a partir de la

expresión: $\pm t_{\alpha/2(n-1)}(s/\sqrt{n})$, donde $t_{\alpha/2(n-1)}$ es la t de Student con $(n-1)$ grados de libertad y un nivel de significancia (α) del 95 %; n es el número de determinaciones experimentales de solubilidad (3 a 4), y s es la desviación estándar de tales determinaciones.

En el apéndice A3 se muestra un ejemplo detallado del análisis de errores efectuado durante las determinaciones experimentales de datos de solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas, mediante la metodología descrita en esta sección.

3.1.2.6. Atributos de la metodología instrumentada.

El empleo de la metodología instrumentada y descrita en esta sección, al igual que la descrita en la sección 3.1.1. tiene la ventaja de generar disoluciones acuosas saturadas de los compuestos de interés sin dar origen a la formación de emulsiones. Adicionalmente, debido a la incorporación de un proceso de extracción en fase sólida, desorción y análisis *en línea* de los solutos de interés, en la metodología descrita en la sección 3.2.1 se reducen diversos problemas experimentales tales como la pérdida de soluto a través de procesos de adsorción o evaporación; la contaminación de la muestra con impurezas externas; así como la exposición del operador a compuestos potencialmente tóxicos. Asimismo, se optimiza el empleo de fases móviles y se reduce el tiempo involucrado en las determinaciones experimentales.

La metodología experimental discutida en esta sección, al igual que la metodología descrita en la sección 3.1.1 es apropiada para el estudio del comportamiento de la solubilidad en agua de sustancias altamente hidrofóbicas. Es importante recalcar que ambas metodologías son complementarias. Por ejemplo la metodología descrita en esta sección toma ventaja de la alta sensibilidad y selectividad que exhiben ciertos detectores como el detector UV con arreglo de diodos y el detector de fluorescencia, para la detección de compuestos como los hidrocarburos aromáticos polinucleares. Sin embargo este tipo de detectores son poco eficientes para el análisis de sustancias como los hidrocarburos alifáticos. Afortunadamente una metodología como la descrita en la sección 3.1.1, la cual toma ventaja de la alta sensibilidad del detector de ionización de llama para el análisis de hidrocarburos alifáticos (HAs), ayuda a subsanar fácilmente el inconveniente de detección antes mencionado.

3.2. Métodos experimentales para el estudio de los coeficientes de reparto octanol-agua de sustancias hidrofóbicas

En esta sección se presenta el desarrollo y evaluación preliminar de una metodología experimental para la determinación de coeficientes de reparto octanol-agua. El fundamento operacional de esta metodología está basado en un principio similar al de las determinaciones de solubilidad en agua ya descritas ampliamente. Se presenta la aplicación de la metodología instrumentada al estudio del coeficiente de reparto octanol-agua de n-hexano.

3.2.1. Determinación del coeficiente de reparto octanol-agua, K_{ow} , de n-hexano.

3.2.1.1. Materiales y reactivos.

El n-hexano empleado en este estudio fue obtenido de Aldrich Chemical Co., con una pureza del 99.9 %, establecida a partir de un análisis por cromatografía de gases. El 1-octanol utilizado en los equilibrios de reparto también se obtuvo de Aldrich Chemical Co., con una pureza establecida del 99 %, y fue sometido a una purificación adicional por destilación fraccionada. Se utilizó agua Tipo-I (ASTM) obtenida a partir de un desionizador Nanopure (Barnstead Thermolyne). Las columnas para la generación de las disoluciones acuosas saturadas de los hidrocarburos fueron empacadas con Chromosorb W-HP (Chromatography Research Supplies Inc.) de 100-200 mallas, lavado previamente por extracción Soxhlet con acetonitrilo y metanol (ambos compuestos fueron obtenidos de J. T. Baker con una pureza mínima de 99%). Después de lavado, el soporte sólido fue secado durante 5 horas a 120 °C y guardado en un desecador antes de su uso.

3.2.1.2. Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental desarrollado para la determinación de coeficientes de reparto octanol-agua de sustancias hidrofóbicas fue similar al empleado para la determinación de datos de solubilidad en agua, mostrado en la figura 3.1. En este dispositivo, la parte más importante la constituye una columna de vidrio dentro de la cual se produce el proceso de reparto del

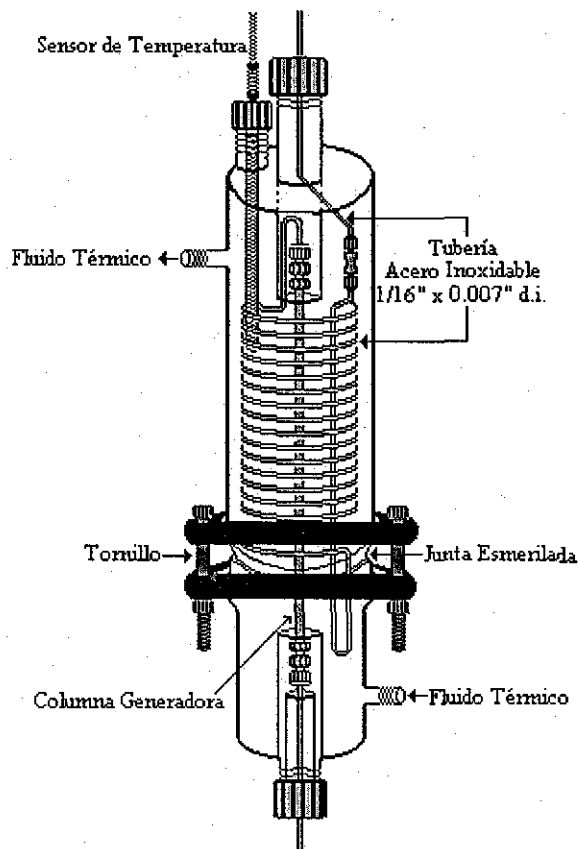
compuesto a estudiar entre una fase octanol y una fase acuosa. Como ya se ha indicado previamente, dicha columna está formada por un tubo de vidrio Pyrex de 30 cm de longitud por 6 mm de diámetro interno el cual se empaca con un soporte sólido (Chromosorb W-HP, 100/120 mallas). El diseño de la columna es idéntico al de la columna generadora utilizada en la determinación de datos de solubilidad en agua de hidrocarburos alifáticos (ver figura 3.2). El dispositivo también puede hacer uso, eventualmente, de una columna metálica, tal como la mostrada en la figura 3.5. Evidentemente, las determinaciones de $K_{ow,i}$ también pueden efectuarse como función de la temperatura.

Para la determinación del coeficiente de reparto del hexano la temperatura dentro del sistema se mantuvo constante dentro de ± 0.03 K por medio de un baño circulador (Julabo, modelo F70) y una chaqueta de temperatura constante que rodeaba a la columna generadora. La temperatura dentro del sistema se registró mediante la ayuda de un termómetro digital (Systemtechnik, modelo S1223), adaptado a un sensor de resistencia de platino calibrado.

A diferencia de los estudios anteriores, en las determinaciones de constantes de reparto la columna generadora no fue eluida con agua pura, sino con una fracción acuosa saturada con 1-octanol. Puesto que la miscibilidad de 1-octanol en agua varía como función de la temperatura (Stephenson et al., 1984), se consideró apropiado introducir algunas modificaciones en el sistema de elución de la columna generadora, con el propósito de evitar la falta de homogeneidad en la fase de elución durante las determinaciones experimentales de $K_{ow,i}$. Estas modificaciones consistieron fundamentalmente en colocar antes de la entrada de la columna generadora una sección, de un metro, de tubería capilar de acero inoxidable de 1.59 mm de diámetro externo (d.e.) x 0.179 mm de diámetro interno (1/16" d.e. x 0.007" d. i); esto con el propósito de permitir que la fase acuosa alcanzará un equilibrio térmico apropiado antes de entrar a la columna. La adaptación de la tubería capilar de acero inoxidable a la columna generadora, así como el diseño de la chaqueta para el control de la temperatura, se presenta en la figura 3.9.

Es importante aclarar que en el caso de las determinaciones experimentales de solubilidad en agua la fracción acuosa empleada en la elución de la columna generadora alcanzó un equilibrio apropiado durante dicho proceso (aun sin la adaptación de la sección adicional de

tubería capilar), tal y como lo demuestran los resultados obtenidos en la evaluación de la exactitud de los métodos instrumentados presentados en el capítulo siguiente.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.9. Arreglo de la columna generadora y diseño de la chaqueta para el control de la temperatura, empleados durante la determinación experimental de constantes de reparto octanol-agua de compuestos orgánicos.

3.2.1.3 Metodología experimental.

Para efectuar las determinaciones del coeficiente de reparto del n-hexano el soporte sólido limpio y seco contenido en la columna se impregnó con 2 cm³ de una disolución de concentración conocida de dicho compuesto en 1-octanol. El 1-octanol fue saturado previamente con agua, con el fin de evitar la desorción gradual del 1-octanol adsorbido sobre el soporte sólido, a lo largo de las determinaciones experimentales.

Una vez impregnado, el soporte con el soluto de interés, la columna se mantuvo en posición vertical y se hizo circular, a través de ella, agua saturada con 1-octanol por medio de una bomba isocrática (Altex modelo 110A; Altex Scientific, Berkeley, CA). Inicialmente, a fin de facilitar la eliminación del exceso de fase orgánica presente en el soporte, se hizo circular el agua a través de la columna, en posición invertida. Posteriormente, la columna se regresó a su posición original manteniéndose el flujo de agua. Cuando el agua circula a través del soporte se establece un equilibrio de reparto de la sustancia estudiada entre el 1-octanol depositado en el soporte sólido y el agua que fluye, tal y como se muestra en la figura 3.10 (Danielsson y Zhang, 1996). De esta manera se genera una disolución acuosa del compuesto de interés, saturada con 1-octanol, a la temperatura del sistema

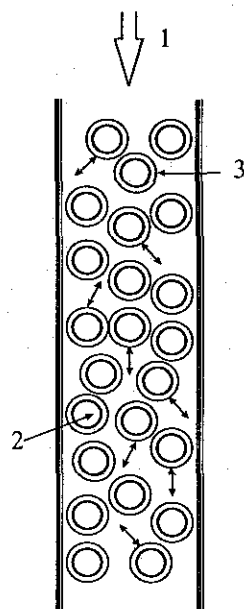


Figura 3.10. Proceso de reparto en una columna generadora durante la determinación experimental del coeficiente de reparto octanol agua de solutos hidrofóbicos. 1. Flujo de agua a través de la columna, 2. Partículas de soporte sólido, 3. 1-octanol (conteniendo el soluto hidrofóbico de interés) adsorbido sobre la superficie del soporte sólido (Danielsson y Zhang, 1996).

Al igual que en las determinaciones de datos de solubilidad, en las determinaciones de $K_{ow,i}$ fue importante evaluar el volumen de agua con el que era necesario eluir la columna a fin de alcanzar una concentración constante de la sustancia estudiada, en la disolución acuosa

generada. Lo anterior se logró monitoreando la intensidad de la señal cromatográfica de la sustancia bajo estudio presente en el efluente acuoso, en función del volumen de agua que se hizo circular a través de la columna. Cuando se observó que el tamaño de la señal cromatográfica no varió más, se consideró que se ha alcanzado la concentración de saturación.

La determinación de la concentración del soluto en la fase acuosa que emanó de la columna se efectuó a través de una etapa de extracción con disolvente seguida de un análisis por cromatografía de gases (detector de ionización de llama), con cuantificación por estándar interno.

Para el caso de los hidrocarburos alifáticos, su extracción a partir de la fase acuosa puede realizarse eficientemente con 1-octanol, tal y como se ha mostrado en los estudios previos de solubilidad en agua. Para el proceso de extracción se empleó un recipiente cilíndrico (como el descrito en la sección 3.1.1.4) en el cual se colocó inicialmente una cantidad conocida de 1-octanol, con una cantidad conocida de un estándar interno (n-heptano) Después de recolectar una cantidad apropiada de fase acuosa, el recipiente de extracción se agitó suavemente y se dejó reposar durante 30 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de reposo se tomaron muestras de la fase orgánica y se inyectaron directamente en el cromatógrafo de gases para su análisis. El análisis cromatográfico de los hidrocarburos alifáticos se llevó a cabo utilizando las mismas condiciones que las descritas en la sección 3.1.1.4b.

En la figura 3.11 se presenta de manera esquemática el procedimiento experimental antes descrito.

El valor del coeficiente de reparto octanol-agua de la sustancia i se determina entonces a partir de la ecuación:

$$K_{ow,i} = \frac{C_i^{octanol}}{C_i^{agua}} \quad (3.5)$$

donde $C_i^{octanol}$ es la concentración molar de la sustancia i en la disolución de 1-octanol con la que se recubre el soporte sólido y C_i^{agua} es la concentración molar de la sustancia i en la fase acuosa que emana de la columna.

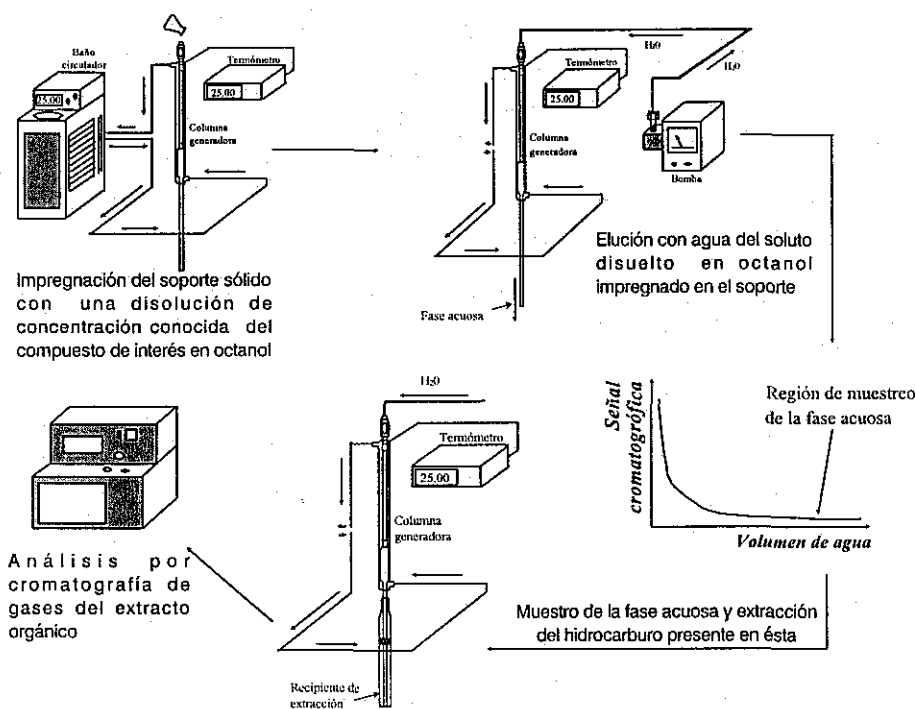


Figura 3.11. Procedimiento experimental para la determinación del coeficiente de reparto octanol-agua de sustancias hidrofóbicas.

Evidentemente, si el valor de $C_i^{octanol}$ es muy grande el coeficiente de reparto estimado a partir de esta concentración no corresponderá al valor verdadero de $K_{ow,i}$. Para estimar el coeficiente de reparto en este caso es necesario determinar varios valores de $K_{ow,i}$ variando la concentración de la disolución del soluto en octanol empleada para cargar la columna generadora. Entonces, como se indicará en el capítulo siguiente, el coeficiente de reparto octanol-agua del soluto se estima por extrapolación a dilución infinita de los valores de $K_{ow,i}$ obtenidos a los diferentes valores de $C_i^{octanol}$.

El empleo de la metodología experimental antes descrita tiene la ventaja de que el proceso de reparto de la sustancia de interés entre el octanol y el agua se efectúa bajo condiciones tales que se evita la generación de emulsiones, lo cual repercute directamente en la certidumbre y repetibilidad del valor experimental determinado.

1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025

Capítulo 4. Resultados Experimentales y Discusión

4.1. Solubilidad en agua, a 298.15 K, de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular.

Como se ha mencionado previamente, a fin de determinar valores experimentales precisos y exactos de S_w es sumamente importante generar disoluciones acuosas perfectamente saturadas de los compuestos bajo estudio. Cuando se emplea el método de la columna generadora, el volumen de agua que es necesario pasar a través de dicha columna para lograr la saturación de la disolución acuosa con el compuesto hidrofóbico (volumen de purga) es uno de los parámetros más importantes a establecer, y es función de la naturaleza de cada compuesto estudiado. Por ejemplo, para la determinación de la solubilidad en agua de algunas cetonas, ésteres, alcoholes y alquilbencenos, Wasik et al. (1981) han empleado volúmenes de agua que varían entre 10 y 24 cm³. Por otra parte, las determinaciones de solubilidad de algunos bifenilos policlorados pueden requerir el paso de hasta con 20,000 cm³ de agua a través de la columna (Doucette, 1985).

Para la evaluación del volumen de agua requerido, en el caso de los hidrocarburos estudiados en este trabajo la columna generadora se impregnó con cada hidrocarburo de interés y se hicieron circular a través de ella volúmenes variables de agua. La concentración del hidrocarburo presente en el efluente acuoso se determinó y graficó como función del volumen

de agua alimentado a la columna. Al inicio del proceso la concentración del soluto en la disolución acuosa disminuyó gradualmente al aumentar el volumen de agua percolado. Después de un volumen V_s , la concentración del soluto en el efluente permaneció constante aún y cuando se pasaron volúmenes de agua relativamente grandes. En este punto se consideró que se había alcanzado la concentración de saturación de equilibrio y que la disolución acuosa generada era adecuada para la determinación de valores experimentales de solubilidad. El comportamiento observado durante el proceso de purga y equilibrio de la columna generadora se muestra en la figura 4.1.

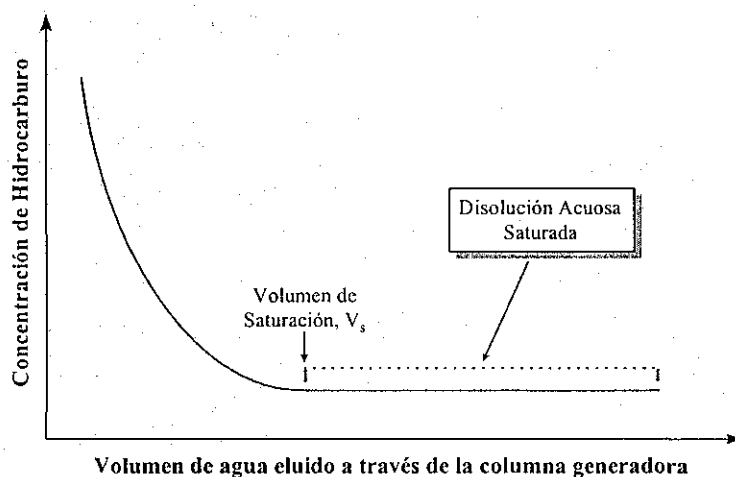


Figura 4.1. Determinación experimental del volumen de agua necesario para alcanzar la saturación de las disoluciones acuosas de hidrocarburo, mediante la técnica de la columna generadora.

La construcción de estas curvas de saturación, para cada uno de los hidrocarburos estudiados, se efectuó a partir del análisis de entre 8 y 10 muestras diferentes, recolectadas después de pasar por la columna generadora diferentes volúmenes de agua.

Los volúmenes (V_s) a los cuales se alcanzó la saturación de las disoluciones acuosas de los diferentes hidrocarburos alifáticos estudiados en este trabajo se presentan en la tabla 4.1.

En la tabla 4.2 se presentan los valores de solubilidad en agua para algunos de los alcanos estudiados en este trabajo, determinados después de coleccionar diferentes volúmenes de muestra, una vez alcanzado el volumen de saturación.

Tabla 4.1 Volumen de agua necesario para alcanzar la concentración de saturación de las disoluciones acuosas de hidrocarburos, obtenidas por medio de la técnica de la columna generadora.

Hidrocarburo	Volumen / cm ³
n-Hexano	1,500
n-Heptano	2,100
2,4-Dimetilpentano	3,600
n-Octano	3,750
3-Metilhexano	5,150
4-Metilheptano	5,600
1,3-Dimetilciclohexano	6,050
2,3,4-Trimetilpentano	6,400

Tabla 4.2 Solubilidad en agua, S_w , de hidrocarburos alifáticos a 298.15 K, determinada después de pasar por la columna generadora diversos volúmenes de agua.

$S_w / g \cdot m^{-3}$		
2,4-Dimetilpentano	2,3,4-Trimetilpentano	4-Metilheptano
2.43 ± 0.02 (3,600 cm ³)	1.32 ± 0.02 (6,400 cm ³)	0.836 ± 0.016 (5,600 cm ³)
2.45 ± 0.02 (4,700 cm ³)	1.31 ± 0.02 (7,050 cm ³)	0.829 ± 0.015 (8,300 cm ³)

Los valores entre paréntesis indican el volumen de agua circulado por la columna, previo a la determinación experimental. El valor de S_w para cada alcano se determinó empleando una misma columna generadora.

Los valores de solubilidad de los hidrocarburos mostrados en la tabla 4.2 corresponden al promedio de tres determinaciones experimentales efectuadas a cada uno de los valores de volumen indicados. Como se observa en esta tabla, independientemente del volumen de agua circulado por la columna generadora (una vez alcanzado el volumen de saturación), los valores

determinados de solubilidad son estadísticamente idénticos entre sí. Además de indicar el volumen de agua mínimo que debe pasar por la columna generadora para alcanzar el equilibrio entre la fase móvil y la fase estacionaria (soluto impregnado), el conocimiento del volumen de saturación (V_s) también permite evitar el uso de un exceso de agua, ya que esto podría provocar la elución del soluto depositado sobre el soporte sólido.

Es importante mencionar que una vez caracterizado el volumen óptimo para alcanzar la saturación en las disoluciones de los hidrocarburos estudiados, se encontró también que aún variando la rapidez del flujo de agua a través de la columna generadora, entre 0.2 y $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, la concentración del hidrocarburo en la disolución acuosa, y por tanto los valores de S_w , se mantuvieron constantes.

Se ha establecido que la solubilidad en agua de los hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular aumenta a medida que aumenta la temperatura (Price, 1976). En función de esto, se consideró también la posibilidad de incrementar la temperatura en la columna generadora durante el proceso de purga con la finalidad de eliminar de una manera más rápida el exceso de hidrocarburo presente. Sin embargo, los resultados obtenidos indicaron que al incrementar la temperatura a 313 K ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) no hubo un efecto significativo en lo relativo a alcanzar de una manera más rápida el equilibrio del sistema, por esta razón todas las etapas de purga se efectuaron a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos en la determinación experimental de la solubilidad en agua de los hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular estudiados en este trabajo se presentan en las tablas 4.3 y 4.4. Estos resultados se obtuvieron empleando dos o tres columnas independientes para cada hidrocarburo y determinando dos o tres valores independientes en cada columna. Las determinaciones en cada columna se efectuaron pasando a través de ésta diversos volúmenes de agua (evidentemente, mayores que el volumen de saturación de cada hidrocarburo estudiado, ver figura y tabla 4.1). De esta manera los valores experimentales determinados en este trabajo representan el promedio de entre cuatro y nueve mediciones independientes.

Una vez generada la disolución acuosa saturada del hidrocarburo, la concentración de éste se mantuvo constante, aún después de hacer circular a través de la columna generadora grandes volúmenes de agua (entre 500 y $2,700 \text{ cm}^3$ por arriba del volumen de saturación). Esto indicó

que el riesgo de desprender el hidrocarburo de la superficie del soporte sólido, por efecto del flujo de agua, fue mínimo.

En la tabla 4.3 se incluyen también otros datos de solubilidad, a 298.15 K, previamente repostados en la literatura para algunos de los hidrocarburos alifáticos estudiados en este trabajo. Se indica adicionalmente el método experimental empleado en la determinación de cada uno de los valores de S_w , así como el control de temperatura mantenido durante la determinación.

Tabla 4.3. Solubilidad en agua S_w , a 298.15 K, de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular,

$S_w / (\text{g m}^{-3})$				
n-Hexano	n-Heptano	n-Octano	Método Experimental / Control de Temperatura	Referencia
9.5 ± 1.3	2.93 ± 0.20	0.66 ± 0.06	MA [†] / $\pm 1.5^\circ\text{C}$	McAuliffe (1963, 1966)
12.4 ± 0.2	3.37 ± 0.13	0.85 ± 0.03	MA [†] / $\pm 0.01^\circ\text{C}$.	Polack y Lu (1973)
9.47 ± 0.20	2.24 ± 0.04	0.431 ± 0.012	EFSA [†] / $\pm 1^\circ\text{C}$	Price (1976)
12.3 ± 0.4	—	—	MA [†] / —	Aqua-Yuen et al. (1979)
12.30 ± 0.12	3.57 ± 0.04	1.10 ± 0.01	CG [§] / $\pm 0.1^\circ\text{C}$,	Tewari et al. (1982)
9.40 ± 0.97	2.23 ± 0.09	0.465 ± 0.004	CG[§] / $\pm 0.01^\circ\text{C}$,	Este trabajo

$S_w / (\text{g m}^{-3})$				
3-Metil hexano	2,4-Dimetil pentano	2,3,4-Trimetil pentano	Método Experimental / Control de Temperatura	Referencia
—	3.62 ± 0.10	—	MA [†] / $\pm 1.5^\circ\text{C}$	McAuliffe (1963)
—	4.06 ± 0.29	—	MA [†] / $\pm 1.5^\circ\text{C}$	McAuliffe (1966)
4.95 ± 0.20	5.50 ± 0.09	2.30 ± 0.09	MA [†] / $\pm 0.01^\circ\text{C}$.	Polack y Lu (1973)
2.64 ± 0.08	4.41 ± 0.05	1.36 ± 0.03	EFSA [†] / $\pm 1^\circ\text{C}$	Price (1976)
2.66 ± 0.05	2.45 ± 0.02	1.32 ± 0.04	CG[§] / $\pm 0.01^\circ\text{C}$,	Este trabajo

[†] Matraz agitado; [‡] Equilibrio de fases sin agitación; [§] Columna generadora.

La tabla 4.4 presenta valores de solubilidad determinados en este proyecto de investigación para el 4-metilheptano y el trans-1,3-dimetilciclohexano. No han sido reportados previamente valores experimentales de S_w para estos hidrocarburos (Reza et al., 1999).

Tabla 4.4. Solubilidad en agua S_w , a 298.15 K, de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular.

Hidrocarburo	$S_w / (\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
4-Metilheptano	0.836 ± 0.016
Trans-1,3-Dimetilciclohexano	3.20 ± 0.04

Como se observa en la tabla 4.3, a pesar del número relativamente grande de estudios relativos a la solubilidad en agua de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular, muchos de los resultados experimentales publicados sólo muestran una concordancia parcial entre sí. Esta falta de concordancia es ocasionada principalmente por la diferencia en las metodologías experimentales empleadas en la determinación de cada conjunto de datos.

De los diversos hidrocarburos alifáticos estudiados en este trabajo, McAuliffe (1963,1966) ha reportado valores experimentales de S_w para n-hexano, n-heptano, 2,4-dimetilpentano y n-octano. En tanto que Aqua-Yuen et al. (1979) han determinado datos de solubilidad para n-hexano. Tanto McAuliffe como Aqua-Yuen y colaboradores emplearon la técnica del matraz agitado en sus determinaciones. Por otra parte, los datos reportados por Price (1976) incluyen valores de S_w para n-hexano, n-heptano, 3-metilhexano, 2,4-dimetilpentano, n-octano y 2,3,4-trimetilpentano. Estos valores se determinaron determinados empleando un método en el cual las disoluciones acuosas saturadas de los hidrocarburos fueron generadas poniendo en contacto el agua y el hidrocarburo, pero evitando la agitación del sistema a fin de evitar la formación de emulsiones (equilibrio de fases sin agitación, EFSA). Así, las disoluciones acuosas saturadas de los hidrocarburos se generaron únicamente por procesos de difusión, después de periodos largos de equilibrio en su sistema experimental. Polack y Lu (1973) han determinado datos de solubilidad en agua para n-hexano, n-heptano, 3-metilhexano, 2,4-dimetilpentano, n-octano y 2,3,4-trimetilpentano empleando un método tanto de matraz agitado como de EFSA.

Estos autores han establecido que existe una excelente concordancia entre los resultados obtenidos por los dos métodos. No obstante sus resultados experimentales son más grandes que los resultados reportados por Price (1976). Los resultados reportados por Tewari et al. (1982) para n-hexano, n-heptano y n-octano fueron obtenidos por un método de columna generadora. Sin embargo, como se observa en la tabla 4.3, los resultados reportados por estos autores son también más grandes que los reportados por Price (1976), y que los obtenidos en este trabajo. En todos los estudios antes mencionados el análisis de los hidrocarburos en disolución acuosa se efectuó empleando cromatografía de gases.

Los resultados de la tabla 4.3 ponen de manifiesto que, dentro de su incertidumbre experimental asociada, la mayoría de los valores experimentales de S_w para n-hexano, n-heptano, 3-metilhexano, 2,4-dimetilpentano, n-octano y 2,3,4,-trimetilpentano, reportados por diversos autores, no comparan satisfactoriamente entre sí.

Con respecto a los datos de solubilidad determinados en este trabajo es evidente que los valores determinados para n-hexano, n-heptano y n-octano comparan satisfactoriamente con los reportados por Price (1976), pero son menores que los determinados por Polack y Lu (1973), por Tewari et al. (1982) y, con excepción del n-hexano, por McAuliffe (1963,1966). El valor de S_w para n-hexano determinado en este trabajo también es menor que el valor reportado por Aqua-Yuen et al (1979). Esta comparación de resultados sugiere que el empleo del método de la columna generadora así como del equilibrio de fases sin agitación, para generar disoluciones acuosas de los hidrocarburos, conduce a valores de S_w más bajos que aquellos determinados a partir de disoluciones acuosas generadas por un método de matraz agitado.

Ha sido bien establecido (Peake y Hogdson, 1966; Coates, et al.,1985) que en las disoluciones acuosas de sustancias hidrofóbicas generadas a través de un proceso de agitación, se producen agregados micelares de diferentes tamaños y en diferentes concentraciones, los cuales dependen de la intensidad de la agitación. Una vez generados, la concentración de dichos agregados en la disolución varía como función del tiempo. Esta variación provoca que la concentración de la sustancia hidrofóbica en la disolución acuosa cambie frecuentemente de una manera arbitraria afectando de una manera negativa la precisión y exactitud de los valores experimentales de S_w (Coates et al., 1985). Los resultados obtenidos en las determinaciones de solubilidad en agua para los hidrocarburos de baja masa molecular estudiados en este trabajo

sugieren que las disoluciones acuosas generadas por el método de la columna generadora están libres de emulsiones y que por tanto las determinaciones de solubilidad en agua son más exactas que las previamente reportadas. En sus determinaciones experimentales de datos de S_w para hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) Billington et al. (1988) han encontrado que independientemente del método cromatográfico (cromatografía de gases o cromatografía de líquidos) empleado en el análisis de las disoluciones acuosas, el método de la columna generadora conduce a valores de solubilidad más bajos que aquellos obtenidos por un método de matraz agitado. Billington y colaboradores han encontrado que los valores de solubilidad de diversos HAPs, determinados por el método de la columna generadora, pueden ser hasta 96 % menores que aquellos obtenidos por el otro método mencionado.

Coates et al. (1985) han establecido que el problema de la presencia de agregados micelares de hidrocarburos en las disoluciones acuosas puede ser superado mediante la aplicación de técnicas experimentales que involucren etapas de equilibrio por largos periodos, en las cuales una pequeña cantidad del compuesto hidrofóbico es depositado en forma de una película muy delgada sobre la superficie del agua, evitando a toda costa la agitación del sistema. Aparentemente la eliminación de la agitación evita la formación de los agregados micelares, y a través del empleo de periodos largos de equilibrio se generan disoluciones perfectamente saturadas debido al proceso de difusión del hidrocarburo hacia el seno de la disolución acuosa. De esta manera la concordancia entre los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los valores de S_w reportados por Price (1976) parece ser razonable, si se toma en consideración que en ambos métodos la disolución acuosa saturada de los hidrocarburos estudiados se genera evitando la agitación de dicha disolución y por tanto minimizando los inconvenientes producidos por la presencia de las emulsiones antes mencionadas.

En la tabla 4.3 se observa adicionalmente que los datos de solubilidad para n-hexano, n-heptano y n-octano reportados por Tewari et al. (1982) son mayores que los determinados en este trabajo, aun y cuando dichos valores también fueron determinados por un método de columna generadora. Sin embargo, se considera que el origen de esta discrepancia puede radicar en el volumen de agua circulado a través de la columna previo a las determinaciones experimentales. Como se ha indicado previamente, todos los datos de S_w determinados en este trabajo fueron obtenidos analizando únicamente disoluciones acuosas perfectamente saturadas

de los hidrocarburos bajo estudio. Tewari et al. (1982) no dan ninguna indicación respecto al acondicionamiento de la columna generadora empleada en sus determinaciones experimentales.

Billington et al. (1988) también han encontrado diferencias de hasta 76 % entre sus valores de S_w y los valores reportados por May et al. (1978a) para algunos HAPs, aun y cuando ambos conjuntos de datos se determinaron por el método de la columna generadora.

En el caso de los hidrocarburos ramificados, la tabla 4.3 muestra que los datos de S_w reportados previamente en la literatura para 3-metilhexano, 2,3,4-trimetilpentano y 2,4-dimetilpentano tampoco comparan satisfactoriamente, dentro de su incertidumbre experimental. En el caso de 2,3,4-trimetilpentano se ha establecido (IUPAC,1989a) que en ausencia de otros estudios independientes no es posible preferir ninguno de los valores presentados.

Los datos de S_w determinados en este trabajo para 3-metilhexano y 2,3,4-trimetilpentano comparan satisfactoriamente con los valores reportados por Price (1976) y son menores que los reportados por Polack y Lu (1973). Como se ha mencionado, los datos experimentales reportados por Price, a diferencia de los de Polack y Lu, se determinaron empleando un método que minimiza el inconveniente experimental provocado por la presencia de emulsiones, por lo que la concordancia entre los valores de S_w determinados por Price (1976) para 3-metilhexano y 2,3,4-trimetilpentano, y los obtenidos en este proyecto de investigación es razonable. Finalmente, el valor experimental de solubilidad determinado en este trabajo para 2,4-dimetilpentano es menor que todos los valores previamente reportados. Es importante recalcar que el dato de solubilidad para este hidrocarburo se obtuvo empleando tres columnas independientes y determinando 2 o 3 valores separados en cada columna. El error de cada una de las determinaciones individuales se encuentra dentro del error promedio del método global, lo cual asegura la precisión del valor determinado.

La solubilidad en agua de los hidrocarburos alifáticos generalmente disminuye a medida que aumenta su tamaño molecular. Sin embargo, existen algunas excepciones, por ejemplo el etano es ligeramente más soluble que el metano (Graziano, 1998). Otros estudios han señalado también que para otras series homólogas de hidrocarburos, el logaritmo de su solubilidad en agua es una función lineal de su volumen molar (McAuliffe, 1966; Shiu y Ma, 2000). En el caso de las parafinas, se ha establecido adicionalmente que la ramificación de éstas incrementa su

solubilidad en agua. Por otra parte, para un número dado de átomos de carbono la formación de sistemas anulares incrementa también la solubilidad de la molécula. De manera general, los resultados experimentales de solubilidad determinados en este trabajo para los hidrocarburos alifáticos estudiados siguen los patrones de comportamiento antes descritos, aun y cuando existen casos como el del 2,4-dimetilpentano, cuya solubilidad en agua es menor que la correspondiente para su isómero con menos ramificaciones; 3-metilhexano. No obstante, es necesario establecer que el tamaño o el arreglo geométrico de las moléculas no son los únicos parámetros que determinan su solubilidad, ya que otros aspectos tales como las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente también tienen una gran influencia sobre este fenómeno (Zhang and Gobas, 1995; Graziano, 1998).

4.2. Solubilidad en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs).

A fin de verificar el funcionamiento del dispositivo y procedimiento experimentales descritos en la sección 3.1.2, del capítulo 3, se efectuó una comparación de datos experimentales de S_w (como función de la temperatura) determinados a partir de dicho dispositivo y procedimiento, con valores de solubilidad previamente reportados en la literatura, para dos compuestos de referencia. Para esta comparación, fueron seleccionados como compuestos de referencia dos hidrocarburos aromáticos polinucleares: el antraceno y el pireno. Esta selección se efectuó debido a que para dichos compuestos existe una cantidad importante de estudios de solubilidad en agua, como función de la temperatura, reportados en la literatura (Wauchope y Getzen, 1972; Schwarz, 1977; May et al., 1978ab; May et al., 1983; Shiu y Ma, 2000), inclusive a altas presiones y temperaturas (Rößling y Frank, 1983; Miller et al., 1998, Sawamura, 2000).

Los datos experimentales de solubilidad en agua para antraceno y pireno determinados en este trabajo se presentan en la tabla 4.5. Los valores de S_w reportados a cada temperatura son el promedio obtenido de entre tres y cuatro determinaciones independientes. La incertidumbre asociada a las determinaciones experimentales de solubilidad de antraceno y pireno, así como del resto de los HAPs estudiados en este proyecto de investigación, se estimó con base en el procedimiento descrito en el apéndice A3.

Tabla 4.5. Datos experimentales de solubilidad en agua, S_w , de antraceno y pireno como función de la temperatura, determinados en este trabajo.

Antraceno		Pireno	
T^w / K	$S_w \times 10^{-3} / (g\ m^{-3})$	T^w / K	$S_w \times 10^{-3} / (g\ m^{-3})$
282.09	15.4 ± 0.2	281.69	47.4 ± 1.7
284.72	18.3 ± 0.3	283.54	56.6 ± 0.5
286.54	19.7 ± 0.2	286.65	63.4 ± 1.8
289.03	24.5 ± 0.9	287.61	69.3 ± 0.5
291.74	28.7 ± 0.3	289.85	80.3 ± 2.5
295.69	37.5 ± 0.7	291.20	87.0 ± 1.9
297.76	43.3 ± 1.0	294.68	108.4 ± 0.7
300.25	50.4 ± 1.4	298.70	132.6 ± 1.6
301.35	53.8 ± 0.5	300.51	150.0 ± 0.7
302.27	56.3 ± 0.5	302.81	167.9 ± 1.4
303.68	63.1 ± 1.1	305.43	192.1 ± 3.3
308.02	88.5 ± 1.9		
313.06	114.8 ± 2.7		
318.05	155.3 ± 4.5		
323.07	209.6 ± 6.7		

^w Control de temperatura = ± 0.03 K

Por otra parte, en las tablas 4.6 y 4.7 se presentan algunos datos de solubilidad en agua, reportados en la literatura para antraceno y pireno, respectivamente. Es importante establecer que estos conjuntos de datos se determinaron empleando diferentes procedimientos experimentales. Por ejemplo, los valores reportados por Wauchope y Getzen (1972) fueron determinados por un método de matraz agitado, seguido por extracción con disolventes de los solutos hidrofóbicos y análisis espectrofotométrico. Los datos de Schwarz (1977) también se determinaron a partir de una técnica que involucró agitación de fases. En dicha técnica las disoluciones acuosas fueron generadas poniendo en contacto 5 cm³ de agua y un exceso del HAP. Estas mezclas se mantuvieron en rotación a 20 revoluciones por minuto, dentro de un baño de agua, durante al menos 72 horas. Concluido el periodo de rotación la concentración de las disoluciones acuosas se analizó empleando un método fluorimétrico. Por otra parte, los datos

de solubilidad en agua reportados por May et al (1978a,b; 1983) fueron obtenidos empleando una técnica de columna generadora, complementada por un proceso de extracción en fase sólida basado en un principio similar al del método empleado en este trabajo.

Tabla 4.6. Datos experimentales de solubilidad en agua, S_w , de antraceno como función de la temperatura.

T^{ψ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^{ψ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^{ψ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$
Schwarz (1977) [†]		Wauchope y Getzen (1972) [†]		May et al. 0(1983) [*]	
281.8	23.3 ± 0.7	308.6	121 ± 3	278.35	12.7 ± 0.3
284.3	24.4 ± 0.5	312.5	149 ± 2	282.85	16.2 ± 0.3
285.4	25.7 ± 0.5	317.9	206 ± 2	283.15	17.5 ± 0.4
287.2	27.4 ± 0.7	320.7	276 ± 3	287.25	22.2 ± 0.4
288.7	29.6 ± 0.5	323.3	296 ± 3	289.25	25.1 ± 0.5
291.4	32.3 ± 0.5	327.9	388 ± 7	291.45	29.1 ± 0.6
293.5	39.6 ± 0.5	332.4	489 ± 24	295.55	37.1 ± 0.7
296.2	41.7 ± 0.5	337.7	646 ± 52	296.35	37.7 ± 0.8
296.5	41.0 ± 0.9	338.3	645 ± 17	297.75	43.3 ± 0.9
298.2	41.0 ± 0.9	343.9	918 ± 37	301.85	55.5 ± 1.1
299.4	47.6 ± 0.5	347.9	1158 ± 63	302.45	57.0 ± 1.1
301.7	57.9 ± 1.1	^ψ Control de temperatura = ± 0.5 K		^ψ Control de temperatura = ± 0.05 K	
304.5	69.5 ± 0.4				

^ψControl de temperatura = ± 0.1 K

T^{ψ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^{ψ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$
May et al. (1978a) [*]		Miller et al. (1998) ^ψ	
278.35	12.7 ± 0.4	298	80 ± 5 (101.325 kPa) [*]
283.15	17.5 ± 0.3	298	88 ± 8 (4965 kPa)
287.25	22.2 ± 0.1	323	166 ± 4 (5066 kPa)
291.45	29.1 ± 0.6	373	2996 ± 468 (4560 kPa)
295.55	37.1 ± 1.1	[*] Mackay y Shiu (1977).	
297.75	43.3 ± 0.1	^ψ Control de temperatura = ± 0.1 K	
301.85	55.5 ± 0.7		

^ψControl de temperatura = ± 0.05 K

[†]Datos determinados con el método del matraz agitado. ^{*}Datos determinados con el método de la columna generadora. ^ψDatos determinados con un método basado en un principio similar al de la columna generadora, se indican entre paréntesis los valores de presión a los que se determinaron los datos de solubilidad.

Finalmente, los datos de solubilidad reportados por Miller et al. (1998) fueron obtenidos con un método dinámico, el cual permitió que las determinaciones se realizaran como función de la temperatura y de la presión. El análisis de las disoluciones acuosas se efectuó por una técnica de extracción con disolventes seguida por un análisis por cromatografía de gases.

Tabla 4.7. Datos experimentales de solubilidad en agua, S_w , de pireno como función de la temperatura.

T^w / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^w / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^w / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$
Schwarz (1977) [†]		Wauchope y Getzen (1972) [†]		May et al. (1978b) [*]	
285.4	54.6 ± 0.6	295.4	127 ± 3	281.69	55.2 ± 1.1
288.7	68.5 ± 0.6	307.7	231 ± 5	283.54	59.7 ± 1.2
290.6	79.1 ± 1.0	317.9	395 ± 5	286.65	69.8 ± 1.4
293.5	92.4 ± 0.8	323.3	556 ± 12	287.61	73.6 ± 1.5
296.2	116.9 ± 1.2	328.8	740 ± 12	289.85	83.4 ± 1.7
296.5	117.7 ± 0.6	329.2	728.0	291.2	90.0 ± 1.8
298.2	129.4 ± 1.0	333.9	919 ± 31	294.68	109.4 ± 2.2
299.4	144.2 ± 1.4	338.4	1252 ± 14	298.15	131.8 ± 2.6
299.9	145.2 ± 0.8	345.1	1809 ± 29	298.70	135.6 ± 2.7
301.7	163.7 ± 1.6	347.9	2145 ± 35	300.51	148.6 ± 3.0
304.5	188.1 ± 2.0	Control de temperatura = ± 0.5 K		302.81	166.2 ± 3.3
Control de temperatura = ± 0.1 K				305.43	187.4 ± 3.7
				Control de temperatura = ± 0.05 K	
T^w / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^w / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$		
May et al. (1983) [*]		Miller et al. (1998) [‡]			
277.85	49.2 ± 1.0	298	135 ± 4 (101.325 kPa) [*]		
282.65	58.5 ± 1.2	298	120 ± 6 (4154 kPa)		
287.45	71.9 ± 1.4	323	421 ± 11 (4256 kPa)		
291.85	93.2 ± 1.9	373	9562 ± 531 (4053 kPa)		
294.35	108.8 ± 2.2	373	8287 ± 382 (20265 kPa)		
298.65	135.5 ± 2.7	373	1062 ± 64 (40530 kPa)		
303.05	169.2 ± 3.4	Mackay y Shiu (1977).			
Control de temperatura = ± 0.05 K		Control de temperatura = ± 0.1 K.			

[†]Datos determinados con el método del matraz agitado. ^{*}Datos determinados con el método de la columna generadora. [‡]Datos determinados con un método basado en un principio similar al de la columna generadora, se indican entre paréntesis los valores de presión a los que se determinaron los datos de solubilidad.

Una comparación de los datos de S_w obtenidos en este trabajo, para antraceno y pireno, con valores previamente reportados se presenta en las figuras 4.2 y 4.3, respectivamente.

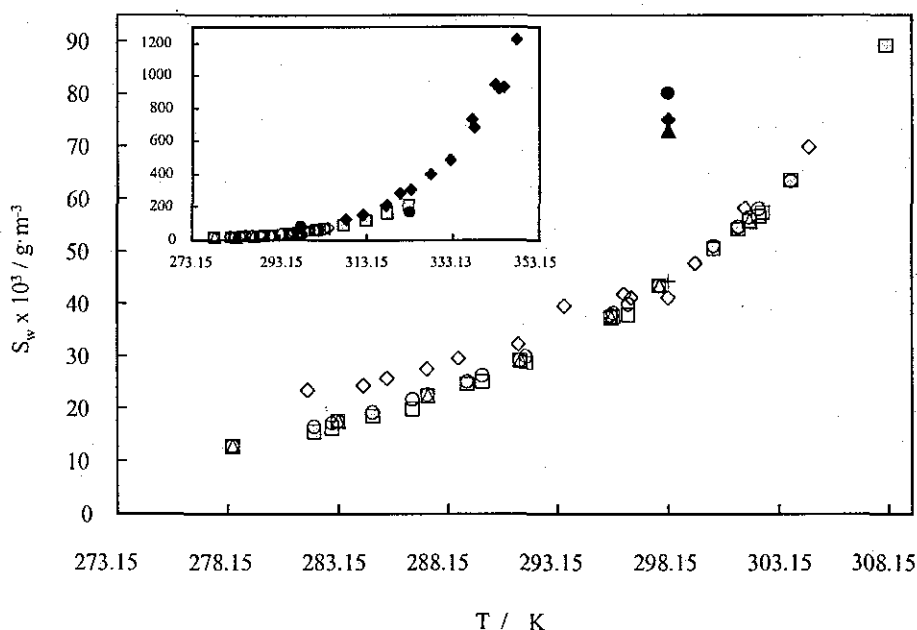


Figure 4.2 Solubilidad en agua de antraceno como función de la temperatura. (◆) Wauchope y Getzen (1972), (▲) Mackay y Shiu (1977), (◇) Schwarz (1977), (△) May et al. (1978a), (○) May et al. (1978b), (□) May et al. (1983), (+) Billington et al. (1988), (●) Miller y Howthorne (1998) [datos determinados como función de la presión; (298.15 K, 4965 kPa), (323.15 K, 5066 kPa)], (◻) Este trabajo.

Como se observa en estas figuras, a pesar del número relativamente grande de estudios reportados, muchos de los resultados experimentales publicados sólo muestran una concordancia parcial entre sí. Esta falta de concordancia es ocasionada principalmente por la diferencia en las metodologías experimentales empleadas en la determinación de cada conjunto de datos.

Por ejemplo, es fácil apreciar que los datos de S_w reportados por Schwarz (1977) para antraceno (tabla 4.6, figura 4.2), son sistemáticamente mayores y presentan una mayor dispersión, que los reportados por May et al. (1978a; 1983), sobre todo a temperaturas inferiores a 298.15 K. A temperaturas más altas (> 308.15 K), los resultados reportados por Wauchope y

Getzen (1972), también son más grandes que los datos determinados mediante un método de columna generadora.

Por otra parte, la dispersión de los datos de solubilidad determinados por Schwarz (1977) para pireno parece ser menor que la observada en el caso del antraceno (tabla 4.7, figura 4.3). Sin embargo, dichos valores tampoco comparan satisfactoriamente, dentro de su incertidumbre experimental, con los datos determinados a partir de un método de columna generadora (este trabajo, May et al., (1978b, 1983). Al igual que en el caso de antraceno, los datos de solubilidad reportados por Wauchope y Getzen (1972) también son más grandes que los determinados en este trabajo, y que los reportados por May et al., (1978b; 1983).

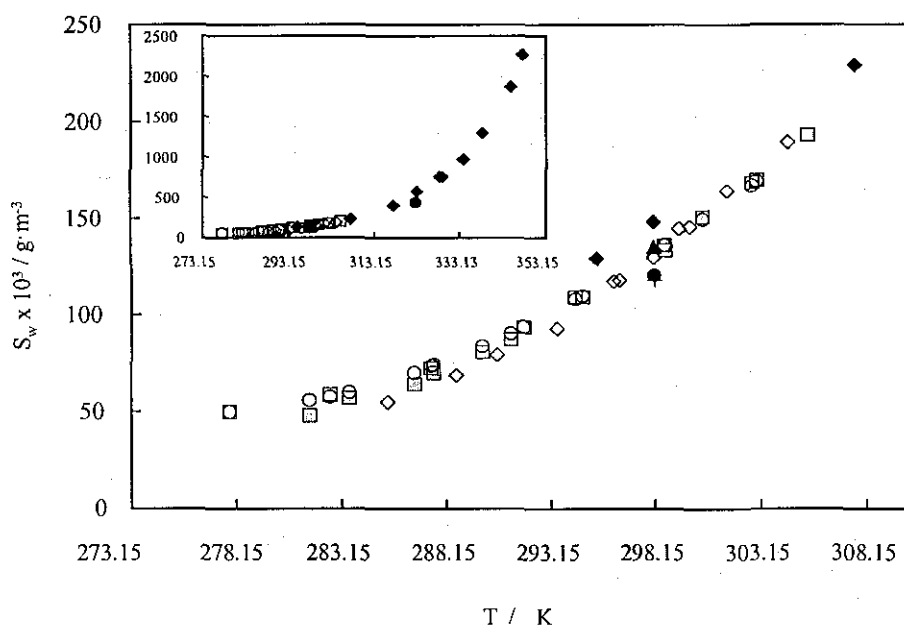


Figure 4.3 Solubilidad en agua de antraceno como función de la temperatura. (◆) Wauchope y Getzen (1972), (▲) Mackay y Shiu (1977), (◆) Schwarz (1977), (○) May et al. (1978b), (□) May et al. (1983), (+) Billington et al. (1988), (●) Miller y Hawthorne (1998) [datos determinados como función de la presión; (298.15 K, 4154 kPa), (323.15 K, 4256 kPa)], (◻) Este trabajo.

Con respecto a los datos de Miller et al. (1998), presentados en las tablas 4.6 y 4.7, éstos fueron determinados también como función de la presión. Se ha establecido que el hecho de

incrementar la presión del agua, a temperatura constante, provoca un incremento en su constante dieléctrica, ϵ (Miller et al., 1998), por lo que se puede esperar que las determinaciones experimentales de S_w efectuadas a presiones elevadas, a una temperatura dada, conduzcan a valores de solubilidad más bajos. Por ejemplo, Rößling y Frank (1983) han determinado, que en el caso del antraceno su solubilidad en agua a 423 K y 6080 kPa es de 5660×10^{-9} en fracción molar ($\epsilon = 44$). Cuando la presión del sistema se incrementa a 288,776 kPa, manteniendo la temperatura constante, el valor de la solubilidad en agua disminuye a 608×10^{-9} ($\epsilon = 51$); es decir, hay una disminución de aproximadamente 1 orden de magnitud en la solubilidad molar de este HAP en agua

Si se analizan los datos de solubilidad para antraceno reportados por Miller et al. (1998) (tabla 4.6) se observa que a 298.15 K, no existe diferencia significativa entre el valor de S_w determinado a la presión ambiental (101.325 kPa), y el valor de solubilidad determinado a una presión 40 veces mayor (4,965 kPa). El dato de S_w a presión ambiental empleado por Miller et al. (1998) en su comparación fue un valor determinado por Mackay y Shiu (1977), a partir de un método de matraz agitado. Sin embargo, como se observa en la tabla 4.6. este valor es aproximadamente dos veces más grande que los datos determinados por otros autores a 298 K y presión atmosférica.

Con respecto al valor a 323 K, se observa que el dato de solubilidad determinado por Miller et al. (1998) a 5,066 kPa es aproximadamente 20 % menor que el valor determinado en este trabajo a 323.07 K y presión ambiental (tabla 4.5). Es decir, en este segundo caso sí se aprecia una disminución en la solubilidad del soluto como resultado del incremento de la presión a temperatura constante.

Los datos reportados por Miller et al. (1998) presentados en la tabla 4.7, muestran el efecto de la presión sobre la solubilidad en agua del pireno. A 298 K la solubilidad, determinada a presión ambiental, es apenas ligeramente superior que la solubilidad obtenida al incrementar la presión del sistema en aproximadamente 40 veces. A 373 K y 4053 kPa, la solubilidad del pireno en agua es de $9.562 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Cuando la presión se incrementa en un factor de 5, hasta 20,265 kPa, el proceso resulta en una reducción en la solubilidad de aproximadamente 13 %

($S_w = 8,287 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$). Un incremento adicional en la presión hasta alcanzar 40,530 kPa provoca una disminución sustancial adicional en la solubilidad del pireno en agua.

Aún y cuando los datos de solubilidad reportados por Miller et al. (1998) fueron determinados como función de la presión, se incluyeron en la comparación presentada en las tablas 4.6 y 4.7, así como en las figuras 4.2 y 4.3, debido a que estos autores establecen que, en general, el intervalo reducido de presiones utilizadas en su trabajo tuvo poco efecto sobre la solubilidad de los HAPs. Sin embargo, como se evidencia de la discusión anterior, aun a estas presiones, este parámetro sí tiene un efecto importante sobre la solubilidad en agua de los solutos hidrofóbicos estudiados.

Como se observa en las figuras 4.2 y 4.3, los resultados experimentales de S_w obtenidos en este trabajo para antraceno y pireno comparan satisfactoriamente con los resultados experimentales reportados por May et al. (1978a,b; 1983), e inclusive por Schwarz (1977), aún y cuando los datos reportados por este último autor parecen estar sobrestimados para el caso de antraceno, particularmente a temperaturas inferiores a 298.15 K.

Los datos de solubilidad en agua como función de la temperatura reportados por May et al. (1978a), May et al. (1983) y por Schwarz (1977) se ajustaron, por separado, a una ecuación polinomial con la finalidad de generar expresiones útiles para estimar datos de solubilidad como función de la temperatura y compararlos con los valores experimentales obtenidos en este trabajo. Los parámetros de las ecuaciones antes mencionadas se muestran en las tablas 4.8 y 4.9 para los casos de antraceno y pireno, respectivamente.

Para el caso de los datos reportados por May et al. (1978a) y por May et al. (1983), una ecuación de segundo grado es suficiente para ajustar el comportamiento de los datos experimentales de solubilidad, tanto para antraceno como para pireno. La desviación entre los valores experimentales y los calculados para los dos HAPs, empleando ecuaciones de segundo y tercer grado, es esencialmente idéntica. Por otra parte, los datos reportados por Schwarz (1977) para antraceno presentan un comportamiento menos regular, por lo que fue necesario ajustar estos datos a una ecuación de tercer grado a fin de obtener un mejor ajuste de los datos experimentales. Sin embargo, sus datos experimentales de S_w para pireno pueden ser ajustados apropiadamente con un ecuación de segundo grado.

Tabla 4.8. Coeficientes de las ecuaciones de ajuste de datos experimentales reportados en la literatura de la solubilidad en agua, S_w ($10^3 / \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), como función de la temperatura, T (K), para antraceno.

$$\text{Parámetros de la ecuación: } S_w = a + b(T-273.15) + c(T-273.15)^2 + d(T-273.15)^3$$

Referencia	Intervalo de temperatura / K	a	b	c	d	n	S_{ajus}
May et al.(1978a)	278.35 - 301.85	12.05	-0.0685	0.0546	0	7	1.6
May et al. (1983)	278.35 - 302.45	12.61	-0.1593	0.0569	0	11	0.8
Schwarz (1977)	281.75 - 304.25	1.27	3.8005	-0.2001	0.0047	13	2.2

S_{ajus} es la desviación estándar obtenida en el ajuste de los datos. Para las tres ecuaciones S_w y S_{ajus} están expresada en $10^3 / (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ y T en K; n representa el número de puntos empleados en el ajuste.

Tabla 4.9. Coeficientes de las ecuaciones de ajuste de datos experimentales reportados en la literatura de la solubilidad en agua, S_w ($10^3 / \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), como función de la temperatura, T (K), para pireno.

$$\text{Parámetros de la ecuación } S_w = a + b(t-273.15) + c(t-273.15)^2$$

Referencia	Intervalo de temperatura / K	a	b	c	n	S_{ajus}
May et al. (1978b)	278.15 - 308.15	44.43	-0.0495	0.1372	12	2.2
May et al. (1983)	277.85 - 303.05	46.89	-0.2077	0.1442	7	1.1
Schwarz (1977)	285.35 - 304.15	33.79	-0.4587	0.1740	11	2.4

S_{ajus} es la desviación estándar obtenida en el ajuste de los datos. Para las tres ecuaciones S_w y S_{ajus} están expresada en $10^3 / (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ y T en K; n representa el número de puntos empleados en el ajuste.

Empleando las ecuaciones derivadas del ajuste (tablas 4.8 y 4.9), se estimaron datos de S_w para antraceno y pireno a las temperaturas estudiadas en este trabajo. Los valores estimados, así como los datos experimentales determinados en este proyecto de investigación, se comparan en las tablas 4.10 y 4.11, respectivamente.

Tabla 4.10. Datos experimentales de S_w para antraceno determinados en este trabajo y su comparación con datos estimados a partir de las ecuaciones derivadas de los datos de May et al. (1978a) y May et al. (1983).

T / K	$S_w \times 10^3 / \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Datos experimentales Este trabajo	$S_w \times 10^3 / \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Datos estimados May et al. (1978a)	$S_w \times 10^3 / \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Datos estimados May et al. (1983)
282.09	15.4 ± 0.2	15.8 ± 0.3	15.7 ± 0.3
284.72	18.3 ± 0.3	18.6 ± 0.4	18.4 ± 0.4
286.54	19.7 ± 0.2	20.9 ± 0.4	20.7 ± 0.4
289.03	24.5 ± 0.9	24.7 ± 0.5	24.4 ± 0.5
291.74	28.7 ± 0.3	29.6 ± 0.6	29.3 ± 0.6
295.69	37.5 ± 0.7	38.2 ± 0.8	37.9 ± 0.8
297.76	43.3 ± 1.0	43.4 ± 0.9	43.2 ± 0.9
300.25	50.4 ± 1.4	50.3 ± 1.0	50.1 ± 1.0
301.35	53.8 ± 0.5	53.5 ± 1.1	53.4 ± 1.1
302.27	56.3 ± 0.5	—	56.2 ± 1.1
303.68	63.1 ± 1.1	—	—

El error en la estimación de datos de solubilidad a partir de la correlación obtenida después de ajustar los valores experimentales de S_w como función de la temperatura reportados por May et al. (1978a) y May et al. (1983) fue de 2.1 % y de 2.0 %, respectivamente. Este error, E_{ajus} , se estimó a partir de la expresión: $E_{ajus} = \pm t_{\alpha/2(n-1)} (s_{ajus} / \sqrt{n})$, donde t es el valor de la t de Student con $n-1$ grados de libertad ($n =$ número de valores experimentales de S_w) y un nivel de significancia del 95% (Miller y Miller, 1988). s_{ajus} representa la desviación estándar obtenida en el ajuste de los datos experimentales de S_w como función de la temperatura. El error en la estimación de datos de solubilidad a partir de la correlación obtenida del ajuste de los valores experimentales de S_w como función de la temperatura reportados por Schwarz (1977) para pireno fue de 2.5 %. Para el caso de antraceno no se estimaron datos a partir de la ecuación obtenida en el ajuste de los valores experimentales de Schwarz (1977) ya que como se aprecia en la figura 4.2 evidentemente estos valores están sobrestimados.

Tabla 4.11. Datos experimentales de S_w para pireno determinados en este trabajo, y su comparación con datos estimados a partir de las ecuaciones derivadas de los datos de May et al. (1978b; 1983) y Schwarz (1977).

T / K	$S_w \times 10^3 / g \cdot m^{-3}$	$S_w \times 10^3 / g \cdot m^{-3}$	$S_w \times 10^3 / g \cdot m^{-3}$	$S_w \times 10^3 / g \cdot m^{-3}$
	Datos experimentales Este trabajo	Datos estimados May et al. (1978)	Datos estimados May et al. (1983)	Datos estimados Schwarz (1977)
281.69	47.4 ± 1.7	55.2 ± 1.1	55.6 ± 1.1	42.6 ± 1.1
283.54	56.6 ± 0.5	59.7 ± 1.2	60.3 ± 1.2	47.8 ± 1.2
286.65	63.4 ± 1.8	69.8 ± 1.4	70.4 ± 1.4	59.3 ± 1.5
287.61	69.3 ± 0.5	73.6 ± 1.5	74.0 ± 1.5	63.5 ± 1.6
289.85	80.3 ± 2.5	83.4 ± 1.7	83.6 ± 1.7	74.6 ± 1.9
291.20	87.0 ± 1.9	90.0 ± 1.8	90.1 ± 1.8	82.2 ± 2.1
294.68	108.4 ± 0.7	109.4 ± 2.2	109.3 ± 2.2	104.6 ± 2.6
298.70	132.6 ± 1.6	135.6 ± 2.7	135.7 ± 2.7	135.6 ± 3.4
300.51	150.0 ± 0.7	148.6 ± 3.0	149.2 ± 3.0	151.5 ± 3.8
302.81	167.9 ± 1.4	166.2 ± 3.3	167.6 ± 3.4	173.3 ± 4.3
305.43	192.1 ± 3.3	—	—	—

La comparación de 20 datos experimentales de S_w determinados en este trabajo para antraceno y pireno, con valores estimados a partir de las ecuaciones de ajuste derivadas de los datos reportados por May y colaboradores (tablas 4.10 y 4.11) mostró una concordancia promedio de ± 1.1 % (en el intervalo de temperatura comprendido entre 278.15 y 303.15 K). Esta congruencia radica en gran parte, en el hecho de que los dos conjuntos de datos de S_w se determinaron empleando el método de la columna generadora.

Los datos de solubilidad en agua de pireno determinados en este trabajo también comparan satisfactoriamente con los valores estimados a partir de la ecuación de ajuste de los datos experimentales de Schwarz (1977). Una comparación de 10 valores de solubilidad obtenidos experimentalmente en este trabajo con datos estimados a partir de la ecuación de ajuste antes mencionada mostró una concordancia promedio de ± 3.4 %.

Después de comprobar el funcionamiento apropiado del dispositivo y de la metodología

instrumentados, para determinar datos precisos y exactos de solubilidad en agua de sustancias altamente hidrofóbicas, éstos se emplearon para determinar valores de S_w , como función de la temperatura, de compuestos orgánicos que por sus propiedades fisicoquímicas y de toxicidad presentan un gran interés de carácter ambiental, pero cuyos valores de solubilidad en agua no han sido determinados hasta ahora. Las sustancias estudiadas, fueron el 9,10-dihidroantraceno (910DHAn), el 9,10-dihidrofenantreno (9,10DHFe), el m-terfenilo (m-Ter) y el guaiazuleno (Guai). Los valores de S_w determinados en este trabajo para estas sustancias se presentan en la tabla 4.12.

Akiyoshi et al. (1987) han determinado la solubilidad en agua, a 298.15, de m-terfenilo, empleando un método experimental en el cual las disoluciones acuosas del HAP se generaron haciendo burbujear aire dentro del soluto en estado líquido y transfiriendo la corriente gaseosa resultante hacia un recipiente con agua, cuya temperatura estaba regulada dentro de ± 0.1 K. El análisis de las disoluciones acuosas generadas se realizó a través de un proceso de extracción en fase líquida, empleando cloroformo como disolvente de extracción. Después de eliminar trazas de humedad en las muestras extraídas, mediante sulfato de sodio anhidro, el soluto se cuantificó por un método espectrofotométrico (Sanemasa et al., 1982).

El valor de S_w para m-terfenilo a 298.15, reportado por Akiyoshi y colaboradores es de $(1510.8 \pm 4.6) \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Este valor es apreciablemente mayor que el valor de $(29.86 \pm 0.92) \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ determinado a 298.14 K en este trabajo (tabla 4.12). Es importante mencionar que estos autores indican que para otros HAPs estudiados por ellos, su método también da valores de S_w apreciablemente más altos que aquellos determinados por el método de la columna generadora. Por otra parte, sus valores experimentales de solubilidad muestran buena concordancia con otros valores reportados en la literatura determinados a partir de la técnica del matraz agitado. En función de esto se puede concluir que aparentemente el método de Akiyoshi et al. (1987) carece, al igual que el método del matraz agitado, de la capacidad para generar disoluciones acuosas perfectamente saturadas de los solutos hidrofóbicos. Esto, aunado al hecho de que su metodología analítica de extracción y análisis no parece ser la más apropiada para el estudio de hidrocarburos aromáticos polinucleares, permite concluir que el dato de S_w determinado en este trabajo para m-terfenilo es más exacto que el reportado previamente por Akiyoshi y colaboradores.

Tabla 4.12. Datos experimentales de solubilidad en agua S_w , como función de la temperatura, para 9,10-dihidroantraceno, m-terfenilo, 9,10-dihidrofenantreno y guaiazuleno.

9,10-Dihidroantraceno		m-Terfenilo	
T^{ξ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^{ξ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$
278.12	463.2 ± 8.3	278.00	8.94 ± 0.32
279.01	471.3 ± 14.6	280.79	11.65 ± 0.38
281.41	523.9 ± 10.5	284.95	11.91 ± 0.27
284.11	595.8 ± 12.5	288.13	18.20 ± 0.46
285.21	637.5 ± 16.6	293.10	21.77 ± 0.50
288.11	765.6 ± 14.5	298.14	29.86 ± 0.92
291.16	890.1 ± 16.9	303.15	40.73 ± 0.93
294.12	1043.3 ± 8.3	308.15	53.32 ± 1.19
297.75	1326.8 ± 18.6	313.22	73.81 ± 2.39
299.41	1438.3 ± 15.8	318.22	94.58 ± 0.81
302.21	1686.4 ± 50.6	323.13	113.60 ± 2.78
305.82	2003.4 ± 32.1		
309.44	2314.1 ± 11.6		
313.17	2693.4 ± 48.5		
9,10-Dihidrofenantreno		Guaiazuleno	
T^{ξ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$	T^{ξ} / K	$S_w \times 10^3 / (g \cdot m^{-3})$
277.96	2486 ± 71	277.62	489.1 ± 14.1
279.15	2577 ± 68	279.28	494.5 ± 14.1
283.82	2899 ± 109	281.82	503.6 ± 17.2
288.05	3320 ± 62	283.84	518.7 ± 15.3
293.14	3984 ± 186	288.14	555.7 ± 1.4
298.16	4167 ± 103	293.14	598.9 ± 19.1
308.02	5229 ± 238	298.12	660.9 ± 19.2
311.05	5612 ± 146	298.15	662.0 ± 16.3
		303.13	691.2 ± 5.3

^ξ Control de temperatura = ± 0.02 K

Una investigación bibliográfica exhaustiva indicó, que hasta ahora no han sido reportados otros datos de solubilidad para el m-terfenilo ni para el resto de los hidrocarburos aromáticos polinucleares presentados en la tabla 4.12.

El comportamiento de la solubilidad como función de la temperatura para todos los hidrocarburos aromáticos polinucleares considerados en este estudio se presenta en la figura 4.4. Se incluyen los datos para antraceno y pireno, presentados en las figuras 4.2 y 4.3, únicamente con fines de comparación

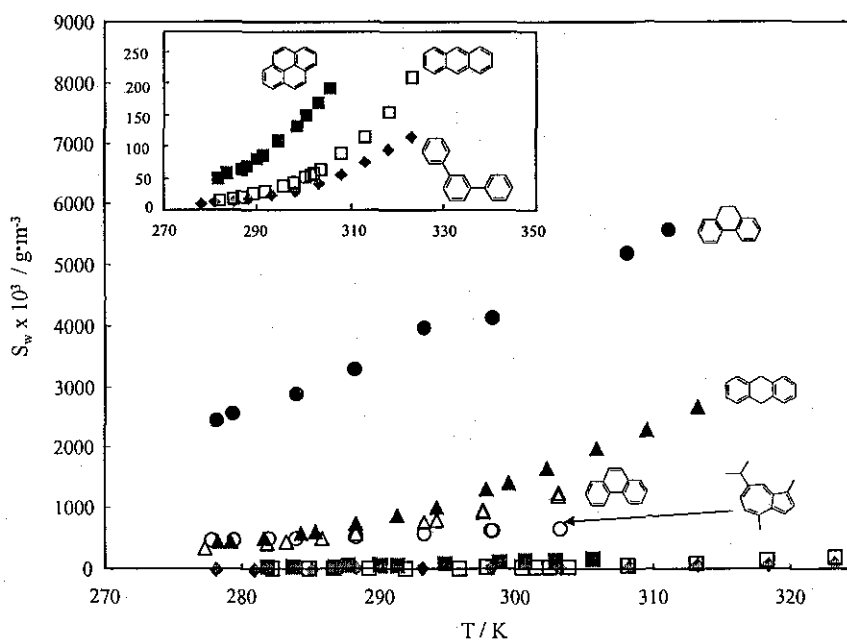


Figura 4.4 Solubilidad en agua como función de la temperatura de los HAPs considerados en este estudio. ▲ 9,10-Dihidroantraceno; ◆ m-Terfenilo; ● 9,10-Dihidrofenantreno; ○ Guaiazuleno; □ Antraceno; ■ Pireno; △ Fenantreno (May et al., 1978a; May et al., 1983).

Debido a la diferencia en la magnitud de los valores de solubilidad de los HAPs presentados en la figura 4.4 es más fácil efectuar un análisis comparativo de su comportamiento si se grafica el logaritmo natural de la solubilidad, expresada en fracción molar, $[\ln (S_w / x)]$, como función del recíproco de la temperatura ($1/T$), expresada en K^{-1} . El comportamiento del $\ln (S_w / x)$ como función de $1/T$ para los HAPs considerados en este estudio se presenta en la figura 4.5.

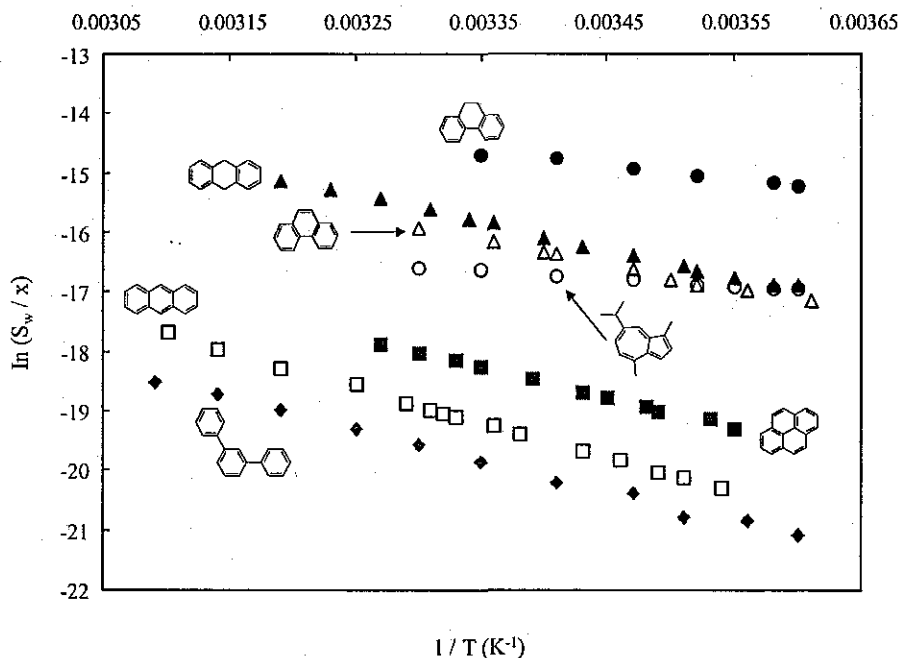


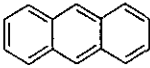
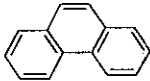
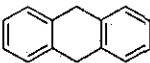
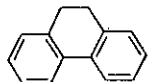
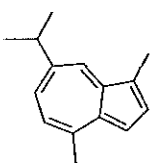
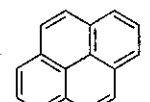
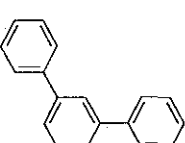
Figura 4.5 Variación del logaritmo natural de la solubilidad (expresado en fracción molar) como función del recíproco de la temperatura para diversos HAPs considerados en este estudio. ▲ 9,10-dihidroantraceno; ◆ m-terfenilo; ● 9,10-dihydrofenantreno; ○ guaiazuleno; □ antraceno; ■ pireno; △ fenantreno (May et al., 1978a; May et al., 1983).

Este tipo de representación de los datos de solubilidad es muy útil, ya que como se indicará posteriormente, los resultados de la correlación de los datos de $\ln(S_w/x)$ vs $1/T$ se pueden emplear para derivar parámetros termodinámicos tales como la entalpía y la entropía de disolución de los compuestos considerados

4.3. Comportamiento de la solubilidad en agua de los HAPs, como función de la temperatura.

La estructura química, fórmula, masa y volumen molar de los hidrocarburos aromáticos polinucleares presentados en las figuras 4.4 y 4.5 se muestran en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Estructura química, fórmula, masa y volumen molar de hidrocarburos aromáticos polinucleares

HAP	Estructura química	Fórmula molecular	Masa molar	Volumen molar* / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Antraceno		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.23	197
Fenantreno		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.23	199
9,10-Dihidroantraceno		$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	180.25	204
9,10-Dihidrofenantreno		$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	180.25	207
Guaiazuleno		$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$	198.31	259
Pireno		$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202.26	214
m-Terfenilo		$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$	230.31	273

* Volumen molar en el punto normal de ebullición, determinado por el método de LeBas (Reid et al., 1987).

Como se observa en las figuras 4.4 y 4.5 la solubilidad de los HAPs en agua esta fuertemente influenciada por la temperatura, así como por la estructura molecular del compuesto considerado. Con respecto a la temperatura es evidente que, para todos los HAPs considerados, un incremento en ésta provoca un aumento en la solubilidad. En algunos casos, el aumento de la solubilidad es muy pronunciado, mientras que en otros es sólo ligeramente perceptible. Por ejemplo, en el caso del antraceno (tabla 4.5) el valor de su solubilidad en agua a 282 K se incrementa en más de 13 veces con un incremento de apenas 1.17 veces en la temperatura. Un comportamiento similar se observa en el caso de m-terfenilo (tabla 4.12). Su solubilidad en agua

a 278 K se incrementa en aproximadamente 13 veces con un incremento de apenas 1.16 veces en la temperatura. Sin embargo, en otros casos como el del guaiazoleno su S_w a 277 K se incrementa únicamente en 1.4 veces cuando su temperatura se incrementa en aproximadamente 1.09 veces.

En el caso del 9,10-dihidroantraceno y del 9,10-dihidrofenantreno el incremento de la solubilidad con la temperatura también es menos pronunciado que el observado en los casos del m-terfenilo y del antraceno. La solubilidad en agua del 9,10-dihidroantraceno se incrementa en apenas 5.8 veces cuando la temperatura se incrementa en 1.12 veces (desde 278 hasta 313 K). Para el caso del 9,10-dihidrofenantreno el valor de S_w crece únicamente en 2.3 veces cuando la temperatura se incrementa en 1.12 veces, desde 278 hasta 311 K.

Aparte del efecto de la temperatura sobre la solubilidad, existe otro comportamiento muy interesante de remarcar, relacionado con la estructura química de la molécula. Por ejemplo, cuando los datos de solubilidad en agua de 9,10-dihidroantraceno se comparan con los valores correspondientes de su compuesto homólogo insaturado, antraceno, se observa que los primeros son notablemente más altos que los segundos, aún y cuando el volumen molar del antraceno es ligeramente menor que el del 9,10-dihidroantraceno (tabla 4.13). Efectuando un análisis comparativo entre los valores de S_w de antraceno y 9,10-dihidroantraceno se observa que a las temperaturas de aproximadamente 284, 291, 302 y 313 K el 9,10-dihidroantraceno es aproximadamente 32.6, 31, 30 y 23.5 veces más soluble que el antraceno, respectivamente.

Un comportamiento análogo al antes descrito se presenta entre la variación de la solubilidad en agua como función de la temperatura del 9,10-dihidrofenantreno y del fenantreno (May et al., 1978a; 1983). En este caso la diferencia entre las solubilidades en agua del compuesto dihidro y del compuesto insaturado es menos grande que en el caso de los antracenos. Por ejemplo, a 278 y 298 K (tabla 4.12; May et al., 1978a; 1983) la solubilidad en agua del 9,10-dihidrofenantreno es 6.8 y 4.1 veces mayor, respectivamente, que los valores correspondientes de S_w para fenantreno; a pesar de que el volumen molar del compuesto dihidro es ligeramente mayor que el del compuesto homólogo más insaturado (tabla 4.13).

Lo anterior pone de manifiesto que en el caso de los pares de compuestos antracénicos y fenantrénicos considerados, la saturación parcial de la molécula del HAP hace más favorable el

proceso de disolución.

Otro comportamiento interesante de remarcar es el hecho de que aun y cuando el antraceno y el fenantreno son compuestos isoméricos, con volúmenes molares aproximadamente iguales (tabla 4.13), su solubilidad en agua es apreciablemente diferente. El mismo comportamiento se observa en el caso del 9,10-dihidroantraceno y el 9,10- dihidrofenantreno. En los dos casos mencionados, los isómeros fenantrénicos son más solubles que los isómeros antracénicos.

Algunas teorías para explicar la solubilización de hidrocarburos aromáticos en agua (Bohon y Clausen, 1951; Shinoda, 1977; Futoma et al., 1981) consideran dos mecanismos responsables del proceso de solubilización. Por una parte se considera que existe una etapa (asociada con un calor de solución positivo) que involucra un proceso de rearme en la estructura del agua a fin de crear una cavidad que permita al hidrocarburo entrar en disolución. Existe otra etapa (asociada con un calor de solución negativo) en la que se considera que la estructura del agua se acomoda para crear más orden, a través de la formación de una red de enlaces por puentes de hidrógeno alrededor de la molécula del hidrocarburo. Este rearme se complementa con la interacción, probablemente débil, entre los electrones π de los anillos aromáticos y los átomos de hidrógeno del agua.

Como se desprende del análisis comparativo antes efectuado entre el comportamiento de la solubilidad en agua de antraceno y fenantreno, de antraceno y pireno así como entre 9,10-dihidroantraceno y 9,10-dihidrofenantreno, el incremento en el tamaño de la molécula no necesariamente implica una reducción en la solubilidad del soluto a una temperatura dada. Este fenómeno se evidencia de una manera más clara cuando se efectúa un análisis comparativo entre la solubilidad del pireno y del antraceno. Como se aprecia en la tabla 4.13, el pireno posee 2 átomos de carbono más que el antraceno, así como una masa y un volumen molar mayores que los de este HAP; adicionalmente, el coeficiente de reparto octanol-agua de pireno ($K_{ow,i} = 10^{5.18}$) es más grande que el de antraceno ($K_{ow,i} = 10^{4.54}$) (Mackay et al., 1992b). En función de esto podría esperarse una mayor hidrofobicidad y por tanto una menor solubilidad en agua, a una temperatura dada, del HAP pireno. Sin embargo, como se aprecia en la tabla 4.5 así como en las figuras 4.4 y 4.5, dentro de todo el intervalo de temperatura estudiado en este trabajo, el antraceno exhibe siempre una solubilidad menor que la pireno. A 286, 289, 291 y 300 K el

pireno es aproximadamente 3.2, 3.3, 3.0 y 3.0 veces más soluble que el antraceno, respectivamente.

Lo anteriormente discutido pone de manifiesto que además de las interacciones entre el soluto hidrofóbico y el agua existen otros factores que gobiernan el comportamiento de la solubilidad de los HAP. Con el propósito de buscar una mejor comprensión de este fenómeno se efectuó un estudio de las propiedades termodinámicas: entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para los procesos de vaporización, solvatación y disolución en agua de los hidrocarburos aromáticos polinucleares considerados en este trabajo, a fin de analizar su variación con el tamaño molecular y establecer conclusiones respecto a los factores que rigen su comportamiento de disolución. Los resultados del estudio mencionado se presentan en el capítulo 5.

4.4. Correlación de la solubilidad en agua de HAPs.

Miller et al. (1998) han propuesto una ecuación para predecir la solubilidad en agua de solutos hidrofóbicos a diferentes temperaturas a partir del conocimiento de un valor de solubilidad a una temperatura dada. Esta ecuación se expresa como:

$$\ln x_{i(T)} = \left(\frac{T_0}{T} \right) \ln x_{i(T_0)} \quad (4.1)$$

donde $x_{i(T)}$ es la solubilidad expresada en fracción molar a una temperatura dada T , y $x_{i(T_0)}$ es un valor conocido de solubilidad a una temperatura T_0 , comúnmente la temperatura ambiente.

Los valores de solubilidad predichos por la ecuación 4.1 para los HAPs considerados en este estudio se presentan en la tabla 4.14. En todos los casos el valor de $x_{i(T_0)}$ empleado fue el correspondiente a la temperatura más cercana a 298.15 K.

Tabla 4.14. Comparación de los resultados experimentales de solubilidad obtenidos en este trabajo para los HAPs considerados en este estudio con valores estimados a partir de la ecuación 4.1

Antraceno			9,10-Dihidroantraceno		
T / K	$S_w^{exp} \times 10^9 / x$	$S_w^{cal} \times 10^9 / x$	T / K	$S_w^{exp} \times 10^8 / x$	$S_w^{cal} \times 10^8 / x$
282.09	1.57	1.51	278.12	4.64	4.35
284.72	1.85	1.82	279.01	4.72	4.59
286.54	2.00	2.07	281.41	5.25	5.30
289.03	2.49	2.46	284.11	5.97	6.21
291.74	2.90	2.95	285.21	6.39	6.63
295.69	3.80	3.84	288.11	7.67	7.83
297.76 ⁵	4.39 ⁵	4.39	291.16	8.92	9.29
300.25	5.10	5.15	294.12	10.46	10.94
301.35	5.46	5.52	297.75 ⁵	13.30 ⁵	13.30
302.27	5.71	5.85	299.41	14.41	14.52
303.68	6.41	6.39	302.21	16.91	16.80
308.02	9.00	8.33	305.82	20.06	20.19
313.06	11.70	11.24	309.44	23.18	24.18
318.05	15.86	14.99	313.17	26.97	28.99
323.07	21.46	19.83			

Pireno			m-terfenilo		
T / K	$S_w^{exp} \times 10^9 / x$	$S_w^{cal} \times 10^9 / x$	T / K	$S_w^{exp} \times 10^9 / x$	$S_w^{cal} \times 10^9 / x$
281.69	4.22	3.94	278.00	0.703	0.567
283.54	5.04	4.47	280.79	0.900	0.700
286.65	5.65	5.51	284.95	0.936	0.953
287.61	6.18	5.87	288.13	1.43	1.20
289.85	7.16	6.79	293.10	1.71	1.70
291.20	7.76	7.41	298.14 ⁵	2.39 ⁵	2.39
294.68	9.68	9.25	303.15	3.20	3.32
298.70 ⁵	11.85 ⁵	11.85	308.15	4.18	4.55
300.51	13.41	13.24	313.22	5.79	6.21
302.81	15.02	15.19	318.22	7.43	8.35
305.43	17.20	17.73	323.13	9.07	11.09

Tabla 4.14 (continuación). Comparación de los resultados experimentales de solubilidad para los HAPs considerados en este estudio con valores estimados a partir de la ecuación 4.1

Guaiazuleno			9,10-Dihidrofenantreno		
T / K	$S_w^{exp} \times 10^8 / x$	$S_w^{cal} \times 10^8 / x$	T / K	$S_w^{exp} \times 10^7 / x$	$S_w^{cal} \times 10^7 / x$
277.62	4.44	1.76	277.96	2.49	1.44
279.28	4.49	1.96	279.15	2.58	1.54
281.82	4.58	2.30	283.82	2.91	1.99
283.84	4.71	2.61	288.05	3.33	2.49
288.14	5.05	3.39	293.14	3.99	3.25
293.14	5.45	4.54	298.16 [§]	4.17 [§]	4.17
298.12 [§]	6.02 [§]	6.02			
298.15	6.03	6.03			
303.13	6.31	7.93			

[§]Valores de T_0 y $x_{i(T_0)}$ empleados en la estimación de los valores de solubilidad $x_{i(T)}$ a las diferentes temperaturas T .

Tomando en cuenta la forma simple de la ecuación 4.1 se puede considerar que las estimaciones de solubilidad efectuadas a partir de ésta son aceptables. Se observa para los casos de antraceno, 9,10-dihidroantraceno y pireno que el error porcentual (estimado como $((S_w^{exp} - S_w^{cal}) / S_w^{exp}) * 100$) de las estimaciones de S_w es, en la mayoría de los casos, menor al 7.5 % en todo el intervalo de temperatura considerado. Este valor es inclusive menor que los errores experimentales reportados en algunos trabajos (Mackay y Shiu, 1993).

En el caso del m-terfenilo el error en las estimaciones es ligeramente mayor. Sin embargo, exceptuando a los datos estimados en los extremos del intervalo de temperatura la mayoría de las estimaciones parecen ser de una exactitud aceptable. Para el caso de las estimaciones de solubilidad de guaiazuleno y 9,10-dihidrofenantreno, la diferencia entre los valores experimentales y los estimados se incrementa más. Por ejemplo, para el caso de guaiazuleno la estimación de S_w a 277 K muestra un error, con respecto al valor experimental, del 60 %. Sin embargo, en el resto de las estimaciones tanto para guaiazuleno como para 9,10-dihidrofenantreno los errores de éstas están por debajo del 60 %, variando en promedio alrededor del 31.45 %.

A pesar de los errores grandes encontrados, sobre todo en el caso de las estimaciones de S_w de guaiazuleno y 9,10-dihidrofenantreno, es importante remarcar que para todos los HAPs presentados en la tabla 4.14 las estimaciones efectuadas siempre fueron del mismo orden de magnitud que los valores experimentales. En sus estimaciones de datos de solubilidad de diversos HAPs, carbazoles, y propazinas empleando la ecuación 4.1, Miller et al. (1998) han reportado errores que varían entre 2 y 70%. Evidentemente errores de este orden de magnitud son poco satisfactorios para las predicciones de solubilidad. Sin embargo es importante mencionar que en la literatura es posible encontrar aún diferencias hasta del orden de 96 % entre valores experimentales de S_w reportados por diferentes autores (Billington et al., 1988; Shiu y Ma, 2000). Por tanto, tomando en cuenta la forma simple de la ecuación 4.1, ésta puede utilizarse como una primera opción cuando se necesite estimar datos de S_w en donde la exactitud pueda relajarse ligeramente. Miller et al. (1998) han establecido que es posible refinar más las ecuaciones, como la 4.1, a fin de tener mayor exactitud en las estimaciones de S_w ; sin embargo, se requiere disponer de más datos experimentales de solubilidad. Se espera así, que además de servir para derivar parámetros termodinámicos que permitan tener una mejor comprensión del comportamiento de disolución en agua de sustancias hidrofóbicas, los datos experimentales de solubilidad determinados en este trabajo servirán en un futuro cercano para derivar nuevas ecuaciones que permitan efectuar una estimación más exacta de la solubilidad en agua de sustancias altamente hidrofóbicas hasta ahora no estudiadas.

4.5. Coeficiente de reparto octanol-agua de n-hexano.

Empleando la metodología experimental descrita en la sección 3.2, se comenzó un estudio para determinar coeficientes de reparto octanol-agua de sustancias hidrofóbicas. La primera sustancia elegida fue el n-hexano. La selección de esta sustancia se hizo con la finalidad de evaluar la técnica instrumentada en este trabajo, ya que el proceso de reparto de este hidrocarburo entre 1-octanol y agua ha sido estudiado por diversos autores (Sangster, 1989). En una primera etapa se procedió a optimizar diversos parámetros experimentales. Uno de los primeros fue la saturación mutua de las fases orgánica (1-octanol) y acuosa empleadas en cada determinación experimental, a fin de alcanzar el equilibrio en el sistema de una manera más

rápida. Dado que el agua tiene una solubilidad en 1-octanol de $30.63 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, en tanto que el 1-octanol tiene una solubilidad en agua de $0.59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Doucette, 1985) es necesario tener en cuenta que, cuando se emplea la técnica de la columna generadora para la determinación de datos de $K_{ow,i}$, el 1-octanol adsorbido sobre el soporte sólido puede agotarse eventualmente y dificultar o impedir la determinación de dichos datos. Por lo tanto se recomienda (Doucette, 1985; Danielsson y Zhang, 1996) saturar previo a cada determinación, tanto la disolución en 1-octanol del compuesto a estudiar (saturación con agua) con la que se impregna inicialmente la columna generadora, como el agua (saturación con 1-octanol) que se hace circular a través del soporte sólido. Sin embargo, otros autores (Schantz, 1986) han reportado que a pesar de los valores de solubilidad antes mencionados no es necesario efectuar una presaturación previa de las fases. La no presaturación de las fases orgánica y acuosa antes de cada determinación de $K_{ow,i}$ se traduce en la disminución de una etapa del procedimiento experimental,

En función de la discusión anterior, se consideró necesario efectuar una evaluación preliminar que permitiera establecer la conveniencia o necesidad de realizar la etapa de saturación mencionada. Así, empleando el procedimiento experimental antes descrito, y usando una fase orgánica (con una $C_i^{octanol} = 0.095 \text{ M}$) y una fase acuosa no saturadas, se procedió a determinar el coeficiente de reparto de n-hexano. Después de efectuar la etapa de extracción al final del procedimiento experimental no se detectó la presencia de n-hexano en el extracto analizado.

El mismo experimento se repitió, pero empleando ahora una disolución de n-hexano en 1-octanol (nuevamente con una $C_i^{octanol} = 0.095 \text{ M}$) previamente saturada con agua. La saturación de la disolución se llevó a cabo poniendo a ésta en contacto con 2 cm^3 de agua grado HPLC por cada 10 cm^3 de disolución y agitando muy suavemente la mezcla durante 5 minutos. Asimismo, el agua empleada para realizar la elución a través de la columna generadora también se saturó previamente con 1-octanol. Esta saturación se efectuó poniendo en contacto 80 partes de agua grado HPLC con 20 partes de 1-octanol (en una relación volumen/volumen), y agitando suavemente la mezcla en un embudo de separación durante 20 minutos; posteriormente, la mezcla se dejó en reposo durante dos días antes de ser empleada. Una vez cargada la columna, se hizo circular agua saturada con 1-octanol a través del soporte impregnado y se comenzó a

monitorear la concentración del hidrocarburo en la disolución acuosa eluida de la columna. A diferencia del experimento en el cual no se saturaron las fases 1-octanol y agua, en esta segunda prueba sí se detectó la presencia de n-hexano en la disolución acuosa. En función de lo anterior se estableció que era indispensable efectuar una etapa de saturación previa de las fases antes de cada determinación experimental.

Se observó asimismo que la concentración del hidrocarburo en la disolución se mantuvo constante en un intervalo de volumen comprendido entre 1,300 y 1,700 cm³, tal y como lo muestran los resultados presentados en la tabla 4.15.

Tabla 4.15. Coeficiente de reparto octanol-agua de hexano, a 298.15 K, determinado a partir de una $C_i^{octanol} = 0.095 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, y diferentes volúmenes de elución de la columna generadora.

V^* / cm^3	$C_i^{octanol} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_i^{agua} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{ow,i}$	$\log K_{ow,i}$
1,300	0.095	$(6.71 \pm 0.20) \times 10^{-6}$	14158	4.151
1,700	0.095	$(6.99 \pm 0.19) \times 10^{-6}$	13583	4.133

*Volumen de agua empleado para eluir la columna generadora

Además de determinar el volumen de agua necesario para eluir la columna generadora antes de cada determinación experimental, también se optimizó el flujo, las condiciones de extracción y las condiciones cromatográficas de análisis y cuantificación del soluto hidrofóbico estudiado.

Se ha reportado que el coeficiente de reparto de una sustancia entre dos fases inmiscibles es función de la concentración total de dicha sustancia en el sistema (DeVoe et al., 1981; Schantz, 1986; Novak et al., 1987). Para el caso del coeficiente de reparto octanol-agua, se ha observado que los valores de $\log K_{ow,i}$ muestran una disminución cuando disminuye la concentración del soluto en el sistema, hasta que a condiciones de dilución infinita el valor de $\log K_{ow,i}$ alcanza un mínimo y se mantiene constante. Por esta razón se recomienda (DeVoe et al., 1981; Schantz, 1986) que en la determinación de valores de $K_{ow,i}$ empleando el método de la columna generadora se utilicen concentraciones pequeñas del soluto disuelto en 1-octanol, $C_i^{octanol}$.

Para efectuar la determinación del coeficiente de reparto octanol-agua del n-hexano en este trabajo, se emplearon tres columnas generadoras diferentes. El soporte sólido contenido en cada una de éstas se impregnó con una disolución, en 1-octanol, de n-hexano a diferente concentración $C_i^{octanol}$. El valor de $C_i^{octanol}$ empleado para cargar cada columna se disminuyó gradualmente, de tal manera que a partir del valor de C_i^w determinado en cada columna, a 298 K, se obtuvo un valor de $K_{ow,i}$. El coeficiente de reparto octanol-agua para el soluto estudiado se obtuvo entonces por extrapolación, a dilución infinita, de los valores experimentales de $K_{ow,i}$ obtenidos a los diferentes valores de $C_i^{octanol}$ en las tres columnas empleadas, tal como se muestra en la figura 4.6

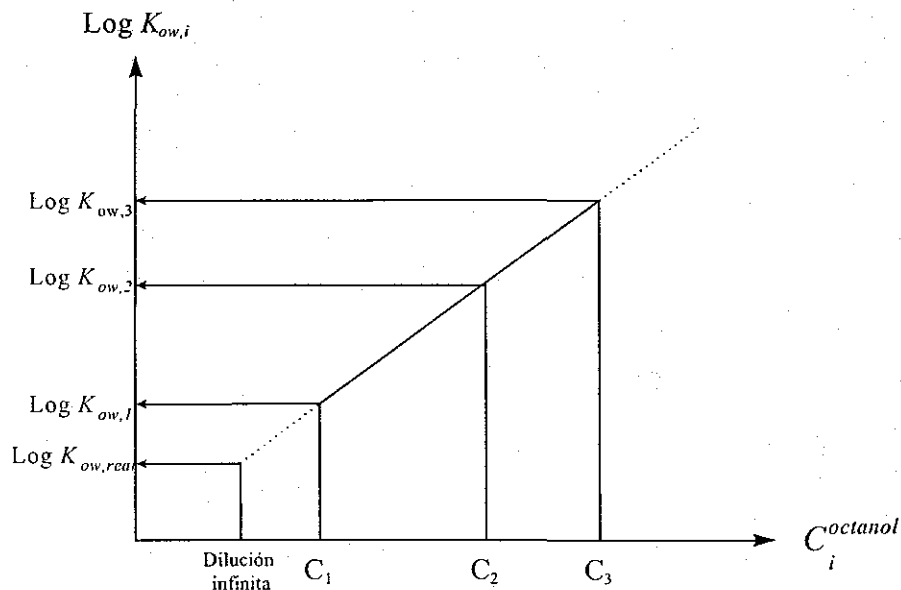


Figura 4.6. Determinación del coeficiente de reparto octanol-agua por extrapolación a dilución infinita de datos experimentales de $\log K_{ow,i}$ determinados a diferentes concentraciones de $C_i^{octanol}$

En la mayoría de los trabajos reportados en los que se determinan datos experimentales de $K_{ow,i}$ empleando el método de la columna generadora, se asume que a valores de $C_i^{octanol}$ inferiores a $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ el valor de $K_{ow,i}$ deja de ser función de la concentración, por lo que las extrapolaciones a dilución infinita suelen efectuarse a este valor de concentración (DeVoe et al., 1981; Schantz, 1986; Novak et al., 1987). Desafortunadamente, a medida que

disminuye el valor de $C_i^{octanol}$, la concentración del soluto en la fase acuosa que emana de la columna, C_i^{agua} , disminuye también, lo cual dificulta la cuantificación del soluto disuelto en la disolución acuosa mencionada.

Los distintos valores de $K_{ow,i}$ determinados en este trabajo para el n-hexano, a partir de diferentes valores de $C_i^{octanol}$, así como el coeficiente de reparto octanol-agua obtenido por extrapolación a dilución infinita de dichos valores se muestran en la tabla 4.16.

Tabla 4.16. Coeficiente de reparto octanol-agua, a 298.15 K, de n-hexano, determinado en este trabajo y comparación con otros valores previamente reportados en la literatura.

$C_i^{octanol} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_i^{agua} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\log K_{ow,i}$
0.095	$(6.851 \pm 0.206) \times 10^{-6}$	4.14 ± 0.20
0.036	$(2.718 \pm 0.046) \times 10^{-6}$	4.12 ± 0.15
0.016	$(1.242 \pm 0.048) \times 10^{-6}$	4.11 ± 0.13
0.001		$4.10^{\theta} \pm 0.20$

^θValor obtenido en este trabajo por extrapolación a dilución infinita tal y como se indica en la figura 4.6.

$\log K_{ow,i}$	Método experimental	Referencia
4.11	CG [♣]	Tewari et al. (1982)
4.11	CG [♣]	Wasik et al. (1981)
4.11	CG [♣]	Schantz y Martire (1987)
4.16	DCA [♣]	Schantz y Martire (1987)
4.20	DCA [♣]	Wasik et al. (1981)
4.25	DCA [♣]	Berti et al. (1986).
$4.00 \pm 0.25^{\delta}$		Sangster (1989)

♣Columna generadora complementada por análisis por cromatografía de gases. ♣ Valores estimados a partir de determinaciones de coeficientes de actividad. ^δValor recomendado en la compilación de Sangster (1989).

En esta tabla se incluyen también, con fines comparativos, otros valores del coeficiente de reparto octanol-agua, previamente reportados en la literatura. Como se observa, el valor de $K_{ow,i}$ determinado en este trabajo compara satisfactoriamente, dentro de su incertidumbre experimental, con otros valores previamente reportados en la literatura. A pesar de que únicamente se determinó un valor de coeficiente de reparto, se puede apreciar que la metodología instrumentada parece ser apropiada para la determinación de este parámetro fisicoquímico, por lo que puede ser empleada para la determinación de datos de $K_{ow,i}$ de sustancias altamente hidrofóbicas, inclusive como función de la temperatura. Esto puede permitir a la vez derivar parámetros fisicoquímicos como entalpías de transferencia de los solutos entre agua y 1-octanol, los cuales tienen una gran importancia desde el punto de vista industrial, ambiental y científico (Dewulf et al., 1999).

Capítulo 5.

Análisis termodinámico del proceso de disolución en agua de compuestos hidrofóbicos.

La baja solubilidad de compuestos orgánicos en agua es un fenómeno natural bien conocido; sin embargo, una comprensión completa de su origen físico, a un nivel molecular, es aún cuestión de debate (Graziano, 1999). Este fenómeno, referido en ocasiones como la hidrofobicidad del compuesto (Madan y Lee, 1994; Lee, 1994; Graziano, 2000) es uno de los fenómenos más importantes que gobiernan diversos procesos relacionados con el comportamiento de las moléculas orgánicas en los sistemas biológicos.

Las interacciones hidrofóbicas también juegan un papel muy importante en el comportamiento ambiental de los compuestos orgánicos. Procesos tales como la disolución de dichos compuestos en agua, su reparto y destino final en otros compartimentos ambientales (suelo, aire, sedimentos, etc.), así como su toxicidad en ecosistemas acuáticos han sido descritos y tratado de ser explicados en términos de las interacciones desfavorables de estas sustancias con las moléculas de agua (Madan y Lee, 1994; Graziano, 1999).

El estudio termodinámico de disoluciones acuosas de solutos no polares ha demostrado ser importante para la generación de parámetros útiles para interpretar las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente. Por ejemplo, los valores negativos, aparentemente anómalos, de los cambios de entropía durante la disolución de gases no polares en agua (comparados con los

valores positivos encontrados en otros disolventes), condujeron a Frank y Evans (1945) a desarrollar el concepto de formación de "icebergs" de moléculas de agua en contacto con solutos no polares.

Es importante remarcar, sin embargo, que la comprensión del comportamiento termodinámico de los sistemas acuosos antes mencionados no puede proporcionar por sí sola una descripción exacta de la naturaleza de las interacciones moleculares involucradas durante el proceso de solvatación hidrofóbica. No obstante, la información generada a partir de esta comprensión puede ser útil de diversas formas. Por ejemplo, el estudio de las propiedades termodinámicas de sistemas relativamente simples ha servido para generar la información necesaria para el desarrollo de reglas aditivas (basadas, por ejemplo, en el número de átomos de hidrógeno o de grupos metileno en una molécula hidrocarbonada) útiles para la predicción del comportamiento termodinámico de otros sistemas acuosos constituidos por moléculas más complejas. El conocimiento del comportamiento termodinámico de las disoluciones acuosas también es útil para la comparación y validación de resultados obtenidos a partir de simulaciones computacionales o cálculos teóricos. Cuando se dispone de información adicional, tal como el área superficial de cavidad de los solutos, el conocimiento exacto del comportamiento termodinámico de disoluciones acuosas se puede emplear para desarrollar teorías que permitan alcanzar gradualmente una comprensión apropiada del fenómeno y la naturaleza del proceso de solvatación (Dec y Gill, 1985).

La medición directa de los parámetros termodinámicos (por ejemplo, a partir de determinaciones calorimétricas) del proceso de disolución de solutos no polares en agua es difícil, debido principalmente a la baja solubilidad de muchos de estos solutos. Por esta razón, para tales casos los parámetros termodinámicos suelen derivarse a partir de otros parámetros experimentales relativamente más fáciles de ser medidos, tales como la variación de la solubilidad del soluto como función de la temperatura. Sin embargo, es importante tener en consideración que al derivarse por métodos indirectos, la exactitud y precisión de estos datos pueden ser menores que la de los parámetros termodinámicos obtenidos a partir de determinaciones experimentales directas.

En función de los argumentos antes indicados y haciendo uso de los datos experimentales de solubilidad en agua como función de la temperatura presentados en el capítulo anterior; complementados con valores para otras propiedades termodinámicas reportadas en la literatura (o bien calculadas), se estimaron diversos parámetros termodinámicos involucrados en el proceso de disolución en agua, a 298 K, de moléculas hidrocarbonadas. Entre los parámetros termodinámicos estimados se encuentran la entalpía, la entropía y la energía de Gibbs para los procesos de vaporización, solvatación y solución de los hidrocarburos aromáticos polinucleares considerados en este proyecto de investigación. Por otra parte, se derivaron datos del coeficiente de actividad a dilución infinita, de la constante de la ley de Henry y del coeficiente de reparto aire-agua (todos como función de temperatura), para algunos de estos compuestos. Se analiza el comportamiento de los parámetros termodinámicos antes mencionados como función del volumen molar de los solutos. Los resultados obtenidos de este análisis se comparan con resultados previamente reportados (Zhang y Gobas, 1995) para otro conjunto de compuestos orgánicos de naturaleza altamente hidrofóbica. Finalmente, con base en el análisis previamente descrito, se establecen conclusiones generales que, complementadas con resultados de simulaciones computacionales o cálculos teóricos pueden ayudar a comprender gradualmente, sin ambigüedad, el proceso global de disolución en agua de solutos orgánicos altamente hidrofóbicos.

5.1. Propiedades termodinámicas y proceso de disolución en agua de compuestos hidrofóbicos.

Los datos analizados por Frank y Evans en su análisis clásico del comportamiento termodinámicos del proceso de disolución de solutos no polares en agua (Frank y Evans, 1945), consideraron únicamente la transferencia del soluto, en estado gas, a la disolución (proceso de solvatación). Sin embargo, para el caso de un soluto líquido o sólido que se disuelve en una fase líquida, el proceso de solvatación es únicamente una etapa dentro del proceso global de disolución. Como se ilustra en la figura 5.1, la disolución de un soluto líquido o sólido puede ser considerada como la suma del proceso de vaporización (es decir, la transferencia del soluto

sólido o líquido hacia la fase gas) y de solvatación (es decir, el proceso de transferencia de las moléculas de soluto desde una posición dada en la fase gas hasta otra posición dentro de la fase líquida, a temperatura y presión constante) (Privalov y Gill, 1988; Zhang y Gobas, 1995; Ogawa et al., 1997).

A partir de este esquema conceptual se puede establecer que, dentro del proceso global de disolución, además de las interacciones soluto-disolvente y disolvente-disolvente, las interacciones soluto-soluto, manifestadas en la relación entre la energía libre de vaporización y el tamaño del soluto, también tienen una influencia significativa en la relación existente entre el tamaño del soluto y su solubilidad en agua. En otras palabras, el hecho de que la baja solubilidad en agua de un soluto hidrofóbico se asocie tradicionalmente con una “interacción hidrofóbica” desfavorable entre el soluto y el agua, no implica necesariamente que, por ejemplo dentro de una serie homóloga, la disminución progresiva de la solubilidad de los solutos, con el incremento de su tamaño, sea únicamente debida a la mayor “hidrofobicidad” de los solutos más grandes (Zhang y Gobas, 1995).

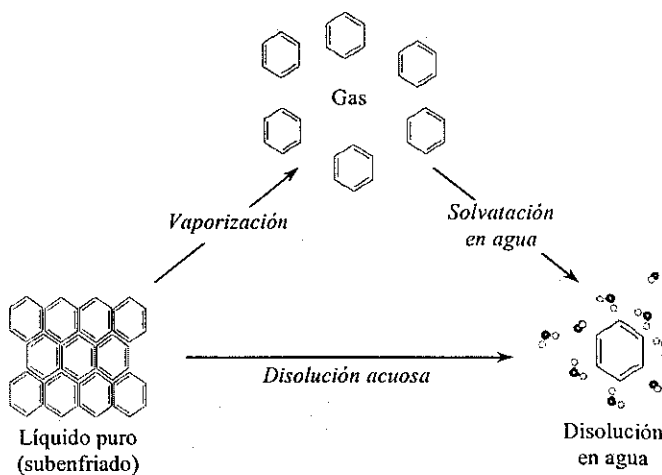


Figura 5.1. Diagrama esquemático de las interacciones moleculares involucradas en el proceso de disolución acuosa (Zhang y Gobas, 1995).

Como funciones de estado, las tres propiedades termodinámicas básicas para el proceso de disolución en agua ($\Delta G_{s,l}$, $\Delta H_{s,l}$, $\Delta S_{s,l}$) de un compuesto líquido o líquido subenfriado (para el caso de sólidos) se pueden subdividir en las propiedades correspondientes para el proceso de

vaporización ($\Delta G_{v,i}$, $\Delta H_{v,i}$, $\Delta S_{v,i}$), en donde el compuesto químico abandona la fase líquida pura (subenfriada) para entrar en la fase gas y las propiedades correspondientes para el proceso de solvatación ($\Delta G_{sv,i}$, $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$), en donde el soluto gaseoso es incorporado dentro de la matriz de agua, tal y como se ilustra por el ciclo de la figura 5.2 (Privalov y Gill, 1988; Zhang y Gobas, 1995; Ogawa et al., 1997).

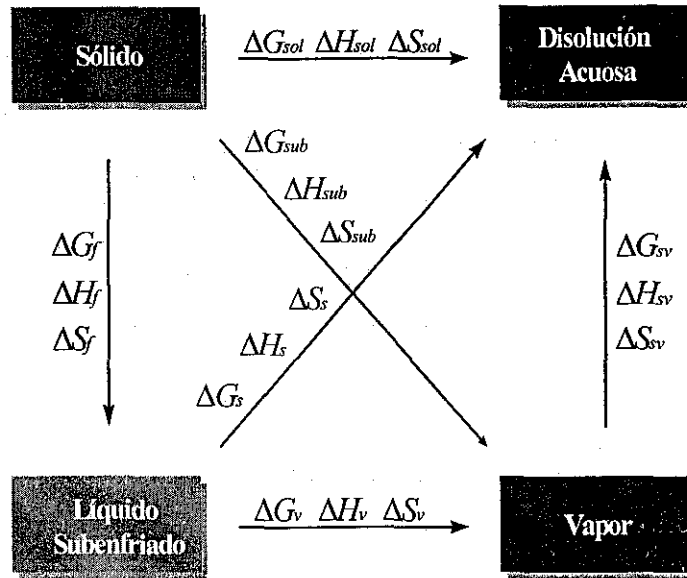


Figura 5.2. Ciclo termodinámico para el proceso de disolución en agua de una sustancia sólida. Se ilustran las contribuciones termodinámicas de la vaporización ($\Delta G_{v,i}$, $\Delta H_{v,i}$, $\Delta S_{v,i}$), la solvatación ($\Delta G_{sv,i}$, $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$), la disolución del soluto líquido (subenfriado) ($\Delta G_{s,i}$, $\Delta H_{s,i}$, $\Delta S_{s,i}$), la sublimación ($\Delta G_{sub,i}$, $\Delta H_{sub,i}$, $\Delta S_{sub,i}$) y la disolución del soluto sólido ($\Delta G_{sol,i}$, $\Delta H_{sol,i}$, $\Delta S_{sol,i}$). Los estados estándar son dilución infinita para la disolución acuosa, la fase gas ideal a 1 atmósfera para la fase vapor y el sólido o líquido (subenfriado) puro a 1 atmósfera y 298 K.

Es decir: $\Delta G_{s,i} = \Delta G_{v,i} + \Delta G_{sv,i}$, donde $\Delta G_{s,i}$, $\Delta G_{v,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$ representan, a la energía libre de solución, de vaporización y de solvatación, respectivamente. De manera similar, la entalpía ($\Delta H_{s,i}$) y la entropía ($\Delta S_{s,i}$) de solución están relacionadas, respectivamente, a la entalpía ($\Delta H_{v,i}$) y a la entropía ($\Delta S_{v,i}$) de vaporización, así como a la entalpía ($\Delta H_{sv,i}$) y entropía ($\Delta S_{sv,i}$) de solvatación. Es decir $\Delta H_{s,i} = \Delta H_{v,i} + \Delta H_{sv,i}$ y $\Delta S_{s,i} = \Delta S_{v,i} + \Delta S_{sv,i}$.

La interpretación y los valores numéricos de las propiedades termodinámicas dependen de la elección de los estados estándar. Seleccionando los estados estándar del soluto en cada fase como se indica en la figura 5.2, es posible interpretar las propiedades termodinámicas de vaporización ($\Delta G_{v,i}$, $\Delta H_{v,i}$ y $\Delta S_{v,i}$) y de solvatación ($\Delta G_{sv,i}$, $\Delta H_{sv,i}$ y $\Delta S_{sv,i}$) en términos, respectivamente, de las interacciones soluto-soluto en la fase líquido (subenfriado) puro y las interacciones soluto-agua en disolución acuosa a dilución infinita (figura 5.1)

5.1.1. Determinación de las propiedades termodinámicas de vaporización, solvatación y solución en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs).

5.1.1.1. Estimación de los parámetros de fusión y solución en agua de HAPs, a 298.15 K.

La mayoría de los hidrocarburos aromáticos polinucleares son compuestos sólidos cristalinos a temperatura ambiente y su comportamiento en disolución acuosa, a temperatura ambiente, está determinado por sus propiedades termodinámicas en el estado hipotético de líquido subenfriado (Allen et al., 1999). Estas propiedades, las cuales sólo pueden ser estimadas, tienen una gran importancia en diversas áreas de interés. Por ejemplo, Yamasaki et al. (1982) han encontrado que la distribución de HAPs entre las fases gas y partícula en la atmósfera es directamente proporcional a su presión de vapor para el líquido subenfriado, $P_i(l)$. Con respecto a la remediación de sitios contaminados con desechos peligrosos, se ha demostrado que la concentración de equilibrio de HAPs en alquitrán de hulla también es proporcional a $P_i(l)$ (Peters et al., 1996). En una escala más grande, Mackay et al. (1992) han empleado valores estimados de $P_i(l)$ para calcular la distribución de HAPs entre diversos medios.

Como se ha indicado previamente, aun y cuando las propiedades termodinámicas de los HAPs en el estado líquido subenfriado son de gran interés, éstas no pueden ser medidas directamente. Sin embargo, pueden estimarse a partir de datos calorimétricos y/o mediciones de la solubilidad en agua y la presión de vapor (sublimación) como función de la temperatura. La entalpía ($\Delta H_{s,i}$), entropía ($\Delta S_{s,i}$) y energía libre de Gibbs ($\Delta G_{s,i}$) para el proceso de disolución de compuestos en estado líquido se pueden estimar a partir de las ecuaciones 2.55 y 2.56 presentadas en el capítulo 2. Como se ha indicado previamente, las propiedades termodinámicas

estimadas a partir de dichas ecuaciones representan la diferencia entre la propiedad del soluto i en la disolución y la propiedad del soluto en estado puro. Por tanto, las propiedades termodinámicas del proceso de solución son fundamentalmente similares a las propiedades termodinámicas molares parciales de exceso del compuesto i (Tsonopoulos, 2001); por ejemplo, en el caso de la entalpía se tiene que $\Delta H_{s,i} = \overline{H}_i^{ex}$. Por razones de simplicidad, en este capítulo se hace uso de la notación; ΔH , ΔS y ΔG para expresar las diversas propiedades termodinámicas consideradas.

Para el caso de compuestos orgánicos en estado sólido es importante tener en consideración que la solubilidad del estado hipotético del líquido subenfriado difiere de la solubilidad del compuesto puro por una cantidad proporcional a la energía requerida para efectuar su transición del estado sólido al estado líquido (Vadas et al., 1991). Por tanto, para este tipo de compuestos se recomienda efectuar la estimación de los parámetros termodinámicos del proceso de disolución en un disolvente ($\Delta H_{s,i}$, $\Delta S_{s,i}$ y $\Delta G_{s,i}$) tomando en consideración el efecto de los parámetros correspondientes al proceso de fusión, tal como se indica en las ecuaciones 5.1 a 5.3, de la tabla 5.1 (Schwarzenbach et al., 1993; Zhang y Gobas, 1995).

Tabla 5.1. Ecuaciones empleadas en la estimación de los parámetros termodinámicos; $\Delta H_{s,i}$, $\Delta S_{s,i}$ y $\Delta G_{s,i}$ del proceso de disolución en agua de compuestos orgánicos

Proceso de Solución de compuestos orgánicos en estado sólido

$$\Delta G_{s,i} = -RT \ln x_i - \Delta G_{f,i} \quad (5.1)$$

$$\Delta H_{s,i} = -R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)} \right)_P - \Delta H_{f,i} \quad (5.2)$$

$$\Delta S_{s,i} = \frac{\Delta H_{s,i} - \Delta G_{s,i}}{T} \quad (5.3)$$

En las ecuaciones presentadas en la tabla 5.1, x_i representa la solubilidad en agua de i , expresada en fracción molar, T es la temperatura, R es la constante universal de los gases, en tanto que $\Delta G_{f,i}$, $\Delta H_{f,i}$, $\Delta S_{f,i}$ representan, respectivamente, la energía libre, la entalpía y la entropía para el proceso de fusión. El valor de estos últimos tres parámetros, a una temperatura T dada, se puede estimar mediante las ecuaciones presentadas en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Ecuaciones empleadas en la estimación de los parámetros termodinámicos; $\Delta H_{f,i}$, $\Delta S_{f,i}$ y $\Delta G_{f,i}$ del proceso de fusión compuestos orgánicos.

Proceso de Fusión de compuestos orgánicos
--

$$\Delta G_{f,i} = \Delta H_{f,i} - T\Delta S_{f,i} \quad (5.4)$$

$$\Delta H_{f,i} = \Delta H_{f,i}(T_m) + \int_T^{T_m} \Delta C_p \, dT \quad (5.5)$$

$$\Delta S_{f,i} = \frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{T_m} + \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \quad (5.6)$$

En las ecuaciones presentadas en la tabla 5.2, $\Delta H_{f,i}(T_m)$ es la entalpía de fusión de i a la temperatura de fusión T_m y ΔC_p es la diferencia en la capacidad calorífica del soluto i en el estado sólido y líquido.

En el cálculo de las propiedades termodinámicas del líquido subenfriado algunos investigadores omiten tomar en consideración la corrección por la diferencia en las capacidades caloríficas, ΔC_p , (Schwarzenbach et al., 1993; Granberg y Rasmuson, 1999), así como la influencia de la temperatura de fusión sobre la solubilidad. Este enfoque puede producir aproximaciones razonables de las propiedades del estado líquido subenfriado únicamente para los casos en los que las capacidades caloríficas del líquido y del sólido son aproximadamente iguales, o bien cuando la temperatura de fusión del compuesto considerado es muy cercana a la temperatura ambiente. Desafortunadamente, en el caso de los HAPs, generalmente las

capacidades caloríficas del líquido y del sólido son substancialmente diferentes. De la misma manera, las temperaturas de fusión de los compuestos de esta serie homóloga están generalmente muy por arriba de la temperatura ambiente. Por tanto, se espera que para esta familia de compuestos químicos la consideración de la diferencia en las capacidades caloríficas antes mencionada conduzca a una estimación más exacta de las propiedades del líquido subenfriado (Allen et al.,1999).

En función de las consideraciones anteriores, el cálculo de las propiedades termodinámicas de fusión de los hidrocarburos poliaromáticos estudiados en este trabajo se efectuó tomando en cuenta la corrección correspondiente a la diferencia en capacidades caloríficas. A fin de incluir las correcciones por capacidad calorífica en la estimación de las propiedades del líquido subenfriado a temperatura ambiente (298 K), se consideraron valores de C_p , que abarcaron desde temperaturas muy por debajo de 298 K ($\approx 5-10$ K) hasta la temperatura de fusión.

Los datos de capacidad calorífica así como de entalpía y temperatura de fusión necesarios para calcular el valor de la integral en las ecuaciones 5.5 y 5.6 fueron obtenidos de la literatura. Los datos para antraceno se obtuvieron de Goursot et al. (1970); de Wong y Westrum (1971) para pireno; de Lee-Bechtold et al. (1979) para 9,10-dihidrofenantreno y de Chirico et al. (1987) para 9,10-dihidroantraceno.

Para el caso de m-terfenilo y guaiazuleno no existen valores experimentales de C_p (para la fase líquida o sólida) o de entalpía de fusión reportados en la literatura; debido a esto no fue posible estimar ninguno de los parámetros definidos en las ecuaciones 5.4 a 5.6 para dichos hidrocarburos. Sin embargo, con el fin de contar con al menos un valor aproximado de los parámetros de solución de estos compuestos (ecuaciones 5.1 a 5.3) se efectuó una estimación de sus entalpías de fusión utilizando el método propuesto por Chickos et al., (1990,1991). Este método emplea una técnica de contribución de grupos que permite estimar la entalpía de fusión de hidrocarburos a partir de su estructura molecular, así como de su temperatura de fusión. Sin embargo, este método generalmente sobreestima los valores de $\Delta H_{f,i}(T_m)$. De acuerdo con los autores, el error relativo promedio de esta técnica de estimación de valores de $\Delta H_{f,i}(T_m)$ es de 15.4 %. A pesar de lo anterior, este método se empleó en este trabajo debido a que es uno de los más exactos hasta ahora disponibles.

5.1.1.1a Precisión en las estimaciones de $\Delta H_{f,i}$, $\Delta S_{f,i}$ y $\Delta G_{f,i}$

Es importante remarcar que a pesar de contar con valores precisos de C_p , la incertidumbre en los valores derivados de $\Delta H_{f,i}$ y $\Delta S_{f,i}$ (empleando las ecuaciones 5.5 y 5.6) puede ser del orden de entre $\pm (60 - 75) \%$. Por otra parte, si se cuenta con valores experimentales de $\Delta H_{f,i}(T_m)$, los cuales se pueden determinar con muy buena precisión (del orden de $\pm 0.02 \%$, Wong y Westrum (1971)), la incertidumbre anterior no aumentará significativamente. Sin embargo, cuando es necesario calcular dichos valores, la incertidumbre implícita en dicha estimación (por ejemplo del 15.4 %, si se emplea el método de Chickos et al. (1990,1991)) puede reducir aún más la precisión de la propiedad estimada. Puesto que $\Delta G_{f,i}$ se estima a partir de $\Delta H_{f,i}$ y $\Delta S_{f,i}$ (ecuación 5.4) su incertidumbre puede crecer aun más.

El valor de los parámetros termodinámicos estimados para el proceso de fusión de los hidrocarburos considerados en este trabajo se presenta en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Entalpía, entropía y energía de Gibbs de fusión de hidrocarburos aromáticos polinucleares, corregida al estado líquido subenfriado.

Compuesto	$T_m /$ K	$\Delta H_{f,i}(T_m) /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{f,i} /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta G_{f,i} /$ kJ mol ⁻¹	$T\Delta S_{f,i} /$ kJ mol ⁻¹
Antraceno	488.941 ⁽¹⁾	29.37 ± 0.05 ⁽¹⁾	22.92	10.40	12.52
Pireno	423.81 ⁽²⁾	17.364 ± 0.004 ⁽²⁾	14.42	4.82	9.59
9,10-Dihidro- fenantreno	306.520 ⁽³⁾	12.790 ⁽³⁾	11.41	0.32	11.09
9,10-Dihidro- antraceno	382.18 ⁽⁴⁾	23.840 ⁽⁴⁾	19.50	4.75	14.75
m-Terfenilo	359.15 ⁽⁵⁾	26.3 ± 4.1 ⁽⁷⁾	_____	_____	_____
Guaiazuleno	304.15 ⁽⁶⁾	15.1 ± 2.3 ⁽⁷⁾	_____	_____	_____

⁽¹⁾Goursot et al. (1970). ⁽²⁾Wong y Westrum (1971). ⁽³⁾Lee-Bechtold et al. (1979). ⁽⁴⁾Chirico et al. (1987). ⁽⁵⁾Aldrich (2000a). ⁽⁶⁾Aldrich (2000b). ⁽⁷⁾Estimados con el método de Chickos et al. (1990,1991). $T = 298.15$ K.

Para la estimación de los valores de $\Delta H_{f,i}$ de los distintos HAPs considerados en este estudio a partir de la ecuación 5.2, se emplearon los datos de solubilidad como función de la

temperatura reportados en las tablas 4.11 - 4.17. La incertidumbre en las estimaciones de la cantidad $-R(\partial \ln x_i / \partial (1/T))_p$, se determinó a través de un análisis de errores el cual involucró la determinación del error de la pendiente, E_{pend} , de la curva $\ln S_w$ vs $1/T$. El valor de E_{pend} se estimó a partir de la expresión: $E_{pend} = \pm t S_b$; donde t es el valor de la t de Student con $n-2$ grados de libertad (n = número de puntos en la recta) y un nivel de significancia del 95% (Miller y Miller, 1988). S_b se estimó a partir de la ecuación 5.7

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5.7)$$

donde \bar{x} representa el valor promedio de los valores individuales de x_i (el recíproco de la temperatura). El parámetro $S_{y/x}$ se estimó a partir de la ecuación 5.8.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (5.8)$$

en esta ecuación y_i representa los valores individuales de $\ln S_w$, en tanto que \hat{y}_i representa a los valores de $\ln S_w$ calculados sobre la recta de regresión, correspondientes a los valores individuales de $1/T$, es decir, los valores de $\ln S_w$ "ajustados". n es el número de puntos empleados para construir dicha recta.

La incertidumbre en las estimaciones de la cantidad $-R(\partial \ln x_i / \partial (1/T))_p$, para los HAPs considerados en este estudio varió entre 2.2 y 18.1 % (Reza et al., 2000), tal como se muestra en la tabla 5.4.

En esta tabla se muestra adicionalmente una comparación, para los casos de antraceno y pireno, con otros valores previamente reportados en la literatura, determinados a partir de datos de solubilidad. Se observa que el valor de la cantidad $-R(\partial \ln x_i / \partial (1/T))_p$, determinado en este trabajo para los dos HAPs antes mencionados es ligeramente mayor que los previamente reportados en la literatura; sin embargo, ambos conjuntos de datos son del mismo orden de magnitud.

De esta manera, tomando en consideración el error en la estimación tanto de la cantidad $-R(\partial \ln x_i / \partial (1/T))_p$, como de los valores de $\Delta H_{f,p}$, la incertidumbre en las estimaciones de la entalpía de solución, $\Delta H_{s,p}$, de los hidrocarburos aromáticos considerados en este estudio varió entre aproximadamente $\pm (35 - 60) \%$.

Tabla 5.4. Valor de la cantidad $-R(\partial \ln x_i / \partial (1/T))_p$, determinado en este trabajo para los diversos HAPs estudiados. El valor de esta cantidad se empleó en la estimación de la entalpía de solución de HAPs por medio de la ecuación 5.2 (Reza et al., 2000).

Compuesto	$-R\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)}\right)_p$ ⁽¹⁾ / kJ mol ⁻¹	Intervalo de Temperatura ⁽²⁾ / K
Antraceno	48.9 ± 1.1	282.09 - 323.07
	34.8 ± 1.6 ⁽³⁾	281.65 - 304.15
	43.8 ± 0.4 ⁽⁴⁾	278.15 - 303.15
	44.1 ± 1.7 ⁽⁵⁾	278.15 - 303.15
Pireno	42.1 ± 1.4	281.69 - 305.43
	47.7 ± 0.8 ⁽³⁾	285.15 - 304.15
	35.4 ± 1.5 ⁽⁴⁾	278.15 - 303.15
	35.4 ± 1.5 ⁽⁵⁾	278.15 - 303.15
9,10-Dihidro-antraceno	38.1 ± 1.2	278.12 - 313.17
9,10-Dihidro-fenantreno	18.7 ± 3.4	277.96 - 298.16
m-Terfenilo	43.0 ± 2.3	278.00 - 323.13
Guaiazuleno	10.4 ± 1.1	277.62 - 303.13

⁽¹⁾ Estimado a partir de valores experimentales de S_w determinados en este trabajo (Reza et al., 2000). ⁽²⁾ Intervalo en el que se determinaron los datos de S_w como función de T . ⁽³⁾ Schwarz (1977). ⁽⁴⁾ May et al. (1978b). ⁽⁵⁾ May et al. (1983).

La incertidumbre en la estimación de los valores de $\ln x_i$, a 298.15 K, a partir de los valores experimentales de S_w determinados en los intervalos de temperatura indicados en la tabla 5.4 es de aproximadamente $\pm 1.5 \%$. Sin embargo, a pesar de esto es evidente que la incertidumbre en las estimaciones de $\Delta G_{s,i}$ y $\Delta S_{s,i}$ de los HAPs considerados es mayor que la indicada para el caso de $\Delta H_{s,p}$. Un reporte más detallado del análisis de errores efectuado para establecer la

incertidumbre de los parámetros termodinámicos relativos al proceso de solución de HAPs se presenta en el apéndice A3.

Una vez caracterizada la incertidumbre en la estimación de los parámetros termodinámicos para los procesos de fusión y solución antes discutidos, y haciendo uso de los datos presentados en las tablas 5.3 y 5.4, así como de las ecuaciones 5.1 a 5.3 se procedió a estimar los parámetros termodinámicos para el proceso de disolución en agua de los HAPs considerados (a 298.15 K). Estos datos, junto con los parámetros para otros HAPs, previamente reportados en la literatura, se presentan en la tabla 5.5.

Los parámetros termodinámicos para el proceso de disolución en agua de los hidrocarburos poliaromáticos también se estimaron a partir de los valores de la solubilidad del líquido subenfriado, $S_{w,LS}$, de dichos hidrocarburos. El valor de dicha solubilidad se determinó efectuando una corrección sobre la solubilidad del sólido cristalino por efecto de su temperatura de fusión empleando la ecuación sugerida por Yalkowski (Yalkowski, 1979; Yalkowski et al., 1979):

$$\frac{S_w}{S_{w,LS}} = \exp \left[\left(\frac{\Delta S_{f,i}(T_m)}{R} \right) \left(1 - \frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (5.9)$$

donde S_w es la solubilidad en agua del compuesto sólido ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $S_{w,LS}$ es la solubilidad del líquido subenfriado ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), T_m es la temperatura del punto de fusión (K), $\Delta S_{f,i}(T_m)$ es la entropía de fusión a T_m ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), R es la constante de los gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), y T es la temperatura a la cual se determina S_w . Los valores de $\Delta S_{f,i}(T_m)$ para los HAPs considerados en este estudio se obtuvieron de la literatura (Goursot et al., 1970; Wong y Westrum, 1971; Lee-Bechtold et al., 1979; Chirico et al., 1987), o bien se estimaron con el método propuesto por Chickos et al. (1990, 1991).

Los valores de la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para el proceso de disolución en agua ($\Delta H_{s,i}$, $-T\Delta S_{s,i}$, $\Delta G_{s,i}$), de hidrocarburos aromáticos polinucleares, a 298.15, estimados a partir de datos de la solubilidad en agua de los HAPs en el estado líquido subenfriado también se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Volumen molar (V_m), entalpia, término entrópico y energía de Gibbs para el proceso de disolución en agua ($\Delta H_{s,i}$, $-T\Delta S_{s,i}$, $\Delta G_{s,i}$), de hidrocarburos aromáticos polinucleares (líquido subenfriado), a 298.15 K.

Compuesto	$V_m /$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{s,i} /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-T\Delta S_{s,i} /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{s,i} /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Naftaleno	148	11.72 ^a	15.65 ^a	27.36 ^a
		11.38 ^a	15.98 ^a	27.36 ^a
		9.9 ^b	17.7 ^b	27.6 ^b
Acenafteno	173	13.4 ^b	15.4 ^b	28.8 ^b
Fluoreno	188	15.5 ^b	18.5 ^b	34.0 ^b
		13.10 ^c	20.27 ^c	33.37 ^c
Antraceno	197	15.06 ^a	19.83 ^a	34.89 ^a
		20.04 ^a	14.85 ^a	34.89 ^a
		18.4 ^b	18.0 ^b	36.4 ^b
		19.60 ^c	17.29 ^c	36.89 ^c
		25.9 ^d	11.4 ^d	37.3 ^d
		19.5 ^e	16.7 ^e	36.2 ^e
Fenantreno	199	17.61 ^a	17.99 ^a	35.61 ^a
		27.28 ^a	8.33 ^a	35.61 ^a
		18.1 ^b	18.2 ^b	36.3 ^b
		15.60 ^c	20.08 ^c	35.68 ^c
Pireno	214	31.13 ^a	8.83 ^a	39.96 ^a
		26.4 ^b	14.2 ^b	40.6 ^b
		17.4 ^c	20.49 ^c	37.89 ^c
		27.7 ^d	12.8 ^d	40.5 ^d
		24.7 ^e	15.4 ^e	40.1 ^e
9,10-Dihidroantraceno	204	18.6 ^d	15.9 ^d	34.5 ^d
		14.2 ^e	19.8 ^e	34.0 ^e
9,10-Dihidrofenantreno	207	7.3 ^d	28.8 ^d	36.1 ^d
		8.0 ^e	27.9 ^e	35.9 ^e
m-Terfenilo	273.2	16.6 ^e	28.0 ^e	44.6 ^e
		16.7 ^f	28.1 ^f	44.8 ^f
Guaiazuleno	259.35	-4.7 ^e	45.7 ^e	41.0 ^e
		-4.7 ^f	35.2 ^f	30.5 ^f

Tabla 5.5. (continuación). Volumen molar (V_m), entalpía, término entropico y energía libre de Gibbs para el proceso de disolución en agua ($\Delta H_{s,i}$, $-T\Delta S_{s,i}$, $\Delta G_{s,i}$), de hidrocarburos aromáticos polinucleares (líquido subenfriado), a 298.15 K.

^a Anik (1978).

^b Estimados por Schwarzenbach et al. (1993) a partir de los datos de solubilidad reportados por Miller et al. (1983), y valores de entalpía de fusión reportados por Wuauchope y Getzen (1972). Aparentemente las propiedades del líquido subenfriado fueron estimadas sin tomar en consideración la diferencia entre la capacidad calorífica de las fases líquida y sólida del soluto.

^c Estimados por Zhang y Gobas (1995) como ($\Delta H_{s,i} - \Delta H_{f,i}$) y como ($\Delta G_{s,i} - \Delta G_{f,i}$) a partir de los datos reportados por Miller et al. (1983); aparentemente estos valores fueron estimados sin tomar en consideración la diferencia entre la capacidad calorífica de las fases líquida y sólida. $-T\Delta S_{s,i} = \Delta G_{s,i} - \Delta H_{s,i}$.

^d Estimados a partir de los datos de S_w obtenidos en este trabajo y las ecuaciones 5.1 a 5.3.

^e Estimados a partir de datos de la solubilidad del líquido subenfriado, $S_{w,LS}$. (ecuación 5.9)

^f Estimados a partir de los datos de S_w obtenidos en este trabajo y las ecuaciones 5.1 a 5.3, pero sin tomar en consideración la diferencia entre la capacidad calorífica de las fases líquida y sólida del soluto

Como se aprecia en la tabla 5.5, teniendo en consideración la incertidumbre implícita en las estimaciones de $\Delta H_{s,i}$, $-T\Delta S_{s,i}$ y $\Delta G_{s,i}$ antes discutida, es evidente que existe una buena concordancia entre los valores determinados para la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs para el proceso de disolución en agua de pireno y antraceno, determinados en este trabajo, con otros valores previamente reportados en la literatura.

5.1.1.2. Estimación de los parámetros de vaporización de hidrocarburos aromáticos polinucleares a 298.15 K.

Los parámetros termodinámicos para el proceso de vaporización se estimaron a partir de las ecuaciones 5.10 a 5.12 presentadas en la tabla 5.6 (Zhang y Gobas, 1995):

Para la estimación de los parámetros $\Delta H_{v,i}$, $-T\Delta S_{v,i}$, $\Delta G_{v,i}$ de los HAPs considerados en este estudio, los valores de $P_i(s)$ se obtuvieron de la literatura (Malaspina et al., 1977; Smith et al., 1980; Sonnefeld et al., 1983; Oja y Suuberg, 1998). Los valores de los parámetros $\Delta G_{f,i}$, $\Delta H_{f,i}$ y $-T\Delta S_{f,i}$ fueron los estimados a partir de las ecuaciones 5.4 a 5.6, como ya se ha

descrito previamente. Los parámetros termodinámicos para el proceso de vaporización también se estimaron a partir de datos de presión de vapor del líquido puro subenfriado, $P_i(ls)$.

Tabla 5.6. Ecuaciones empleadas en la estimación de los parámetros termodinámicos; $\Delta H_{v,i}$, $\Delta S_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$ del proceso de disolución en agua de compuestos orgánicos

Proceso de Vaporización

$$\Delta G_{v,i} = -RT \ln P_i(s) - \Delta G_{f,i} \quad (5.10)$$

$$\Delta H_{v,i} = -R \left(\frac{\partial \ln P_i(s)}{\partial (1/T)} \right)_P - \Delta H_{f,i} \quad (5.11)$$

$$\Delta S_{v,i} = \frac{\Delta H_{v,i} - \Delta G_{v,i}}{T} \quad (5.12)$$

donde $P_i(s)$ representa la presión de sublimación del soluto puro i .

En algunos trabajos de la literatura (Mackay et al., 1992; Schwarzenbach et al., 1983) se reporta la determinación de datos de presión de vapor del líquido puro subenfriado, de diversos hidrocarburos aromáticos polinucleares, estimados a partir de la ecuación 5.13:

$$\ln \frac{P_i(ls)}{P_i(s)} = \frac{\Delta S_{f,i}(T_m)(T_m - T)}{RT} \quad (5.13)$$

Sin embargo se ha demostrado (Allen et al., 1999) que esta expresión sobreestima de manera importante los valores de $P_i(ls)$, debido a que no toma en consideración la diferencia entre la capacidad calorífica de las fases líquida y sólida de dichos HAPs.

Allen et al. (1999) han demostrado que la relación entre $P_i(s)$ y $P_i(ls)$, a una temperatura T dada, puede ser estimada de una manera más exacta a partir de la ecuación 5.14:

$$\ln \frac{P_i(l_s)}{P_i(s)} = \frac{1}{RT} \left\{ \Delta S_{f,i}(T_m)(T_m - T) - (a_s - a_l) \left[T \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) - (T_m - T) \right] + \frac{(b_s - b_l)}{2} (T_m - T)^2 \right\} \quad (5.14)$$

donde a_s y b_s , y a_l y b_l son parámetros que se pueden estimar a partir de datos de la capacidad calorífica del compuesto en su fase sólida y líquida, respectivamente.

Esta expresión fue empleada en este trabajo para la estimación de valores de $P_i(l_s)$ de los HAPs bajo estudio cuando los parámetros termodinámicos para el proceso de vaporización ($\Delta H_{v,i}$, $-T\Delta S_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$) se estimaron a partir de datos de presión de vapor del líquido puro subenfriado. Evidentemente en este caso la corrección por el proceso de fusión indicado en las ecuaciones 5.10 a 5.12 no fue tomada en consideración.

Para el caso de 9,10-dihidrofenantreno y 9,10-dihidroantraceno únicamente existen valores reportados de presión de vapor para la fase líquida (Chirico et al., 1987; Lee-Bechtold et al., 1979; respectivamente). Por tanto, en este caso la estimación de los parámetros termodinámicos para el proceso de vaporización se efectuó extrapolando el valor de la presión de vapor de la fase líquida a 298 K y considerando a este valor como la presión de vapor de la fase líquida subenfriada. Esta consideración puede disminuir la exactitud de las estimaciones de $\Delta H_{v,i}$, $-T\Delta S_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$; sin embargo, se supuso que esta disminución podía ser sólo moderada. Esta aseveración se estableció tomando en cuenta el comportamiento de la presión de vapor de la fase sólida, líquida, y líquida subenfriada de pireno, reportada por Smith et al. (1980). Cuando la presión de vapor de la fase líquida se extrapola a temperaturas muy por debajo del punto de fusión del compuesto (423.81 K), las diferencias entre las presiones de vapor de la fase líquida, extrapoladas, y las presiones de vapor de la fase líquida subenfriada, en un intervalo de temperatura comprendido entre 243 y 323 K, son en promedio del 2.1%.

5.1.1.2a. Precisión en las estimaciones de $\Delta H_{v,i}$, $\Delta S_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$

Para la estimación de los valores de $\Delta H_{v,i}$, a partir de la ecuación 5.11, la incertidumbre en las estimaciones de la cantidad $-R(\partial \ln P_i(s)/\partial(1/T))_P$, a partir de los datos de presión de vapor

(del sólido, del líquido o del líquido subenfriado) como función de la temperatura varía (Sonnefeld et al., 1983; Malaspina et al., 1974; Oja y Suubert, 1998) entre 0.5 y 1.0 %. Asimismo, para la estimación de los valores de $\Delta G_{v,i}$ a partir de la ecuación 5.10, la incertidumbre en los valores de $\ln P_i$ a 298.15 K, es por lo general menor a ± 2.0 %.

Sin embargo, como se observa en las ecuaciones 5.10 a 5.12, la estimación de los parámetros de vaporización también involucra la determinación de los parámetros correspondientes al proceso de fusión. Después de efectuar un análisis de propagación de errores se encontró que la incertidumbre en las estimaciones de $\Delta H_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$ fue de aproximadamente ± 15 % y ± 38 %, respectivamente (apéndice A4). Como se observa en la ecuación 5.12, la entropía para el proceso de vaporización, $\Delta S_{v,i}$, se estima a partir de los valores de $\Delta H_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$, por lo que la incertidumbre en su estimación depende de la incertidumbre asociada a las estimaciones de entalpía y energía de Gibbs (de vaporización). Para HAPs como el pireno la incertidumbre en la estimación del parámetro $-T\Delta S_{v,i}$ es de $\sim \pm 80$ %.

Cuando los parámetros para el proceso de vaporización se estiman a partir de la presión de vapor del líquido subenfriado derivada de la ecuación 5.14, la precisión de los parámetros obtenidos es esencialmente la misma que la señalada en el párrafo anterior, debido a que como se indica en esta ecuación, también es necesario tomar en consideración las correcciones correspondientes a la diferencia en capacidad calorífica de las fases líquida y sólida del soluto considerado. El valor de los parámetros termodinámicos para el proceso de vaporización de los HAPs considerados en este estudio, determinados a partir de las ecuaciones 5.10 a 5.12, así como los valores respectivos determinados a partir de los datos de la presión de vapor (sublimación) del sólido cristalino, de la presión de vapor del líquido o de la presión de vapor del líquido subenfriado se presentan en la tabla 5.7. En esta tabla se incluyen adicionalmente, con fines de comparación, otros parámetros previamente reportados en la literatura para diversos HAPs de interés ambiental.

Tabla 5.7. Volumen molar (V_m), entalpía, término entrópico y energía libre de Gibbs para el proceso de vaporización ($\Delta H_{v,i}$, $-T\Delta S_{v,i}$, $\Delta G_{v,i}$), de hidrocarburos aromáticos polinucleares (líquido subenfriado), a 298.15 K.

Compuesto	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{v,i} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-T\Delta S_{v,i} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{v,i} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Naftaleno	148	53.93 ^a	-34.35 ^b	19.58 ^a
				19.54 ^c
Fluoreno	188	66.24 ^d	-36.24 ^e	29.77 ^c
Antraceno	197	72.80 ^a	-36.69 ^b	36.11 ^a
		78.18 ^d	-31.70 ^a	46.47 ^c
		77.1 ^f	-41.4 ^f	35.7 ^f
		68.8 ^g	-32.9 ^g	35.9 ^g
		70.2 ⁱ	-34.3 ⁱ	35.9 ⁱ
Fenantreno	199	72.13 ^a	-38.03 ^b	34.10 ^a
		69.99 ^d	-35.94 ^e	34.05 ^c
Pireno	214	78.83 ^a	-37.49 ^b	41.34 ^a
		81.00 ^d	-39.71 ^e	41.29 ^c
		76.7 ^g	-34.8 ^g	41.9 ^g
		83.1 ^h	-41.0 ^h	42.1 ^h
		77.9 ⁱ	-35.7 ⁱ	42.2 ⁱ
9,10-Dihidroantraceno	204	61.8 ^j	-31.6 ^j	30.2 ^j
9,10-Dihidrofenantreno	207	68.5 ^k	-36.4 ^k	32.1 ^k

^a Anik (1978).

^b Estimado por Zhang y Gobas (1995) como $(\Delta G_{v,i} - \Delta H_{v,i})$

^c Estimado por Zhang y Gobas (1995) como $(\Delta G_{s,i} - \Delta G_{sv,i})$

^d Estimado por Zhang y Gobas (1995) como $(\Delta H_{s,i} - \Delta H_{sv,i})$

^e Estimado por Zhang y Gobas (1995) como $(-T\Delta S_{s,i} - (-T\Delta S_{sv,i}))$

^f Estimados en este trabajo a partir de las ecuaciones 5.10 a 5.12 y datos de presión de sublimación (301-348 K) reportados por Oja y Suubert (1998).

^g Estimados en este trabajo a partir de las ecuaciones 5.10 a 5.12 y datos de presión de sublimación (283 - 323 K) reportados por Sonnefeld et al, (1983).

^h Estimados en este trabajo a partir de las ecuaciones 5.10 a 5.12 y datos de presión de sublimación (283 - 323 K) reportados por Malaspina et al, (1974).

ⁱ Estimados en este trabajo a partir de los datos de presión de vapor del líquido puro subenfriado derivados (ecuación 5.14) a partir de los datos de presión de sublimación reportados por Sonnefeld et al. (1983).

^k Los valores de presión de vapor a 298 K, así como de la cantidad $-R \left(\partial \ln P_i / \partial (1/T) \right)_P$ se determinaron a partir de los datos de presión de vapor reportados por Lee-Bechtold et al. (1979), determinados para la fase líquida. En la estimación de los parámetros termodinámicos de vaporización (ecuaciones 5.10 a 5.12) no se tomaron en consideración las correcciones correspondientes a la etapa de fusión.

^j Los valores de presión de vapor a 298 K, así como de la cantidad $-R \left(\partial \ln P_i / \partial (1/T) \right)_P$ se determinaron a partir de los datos de presión de vapor de Chirico et al. (1987), determinados para la fase líquida. En la estimación de los parámetros termodinámicos de vaporización (ecuaciones 5.10 a 5.12) no se tomaron en consideración las correcciones correspondientes a la etapa de fusión.

Como se aprecia en la tabla 5.7, existe una buena concordancia entre los valores $\Delta H_{v,i}$, $-T\Delta S_{v,i}$ y $\Delta G_{v,i}$ de pireno y antraceno, determinados en este trabajo, con otros valores previamente reportados en la literatura. De la misma manera se evidencia que existe una buena concordancia entre los valores determinados a partir de datos de presión de vapor (sublimación) del sólido cristalino y aquellos determinados a partir de presiones de vapor corregidas para el líquido subenfriado.

5.1.1.3. Estimación de los parámetros termodinámicos de solvatación en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares a 298.15 K.

Una vez estimados los parámetros para los procesos de disolución y vaporización, la entalpía, entropía y energía de Gibbs para el proceso de solvatación en agua, a 298.15 K, de los HAPs considerados en este trabajo se estimaron empleando las ecuaciones 5.15 a 5.17 mostradas en la tabla 5.8 (Zhang y Gobas, 1995):

Tabla 5.8. Ecuaciones empleadas en la estimación de los parámetros termodinámicos; $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$ del proceso de disolución en agua de compuestos orgánicos

Proceso de Solvatación

$$\Delta G_{sv,i} = \Delta G_{s,i} - \Delta G_{v,i} \quad (5.15)$$

$$\Delta S_{sv,i} = \Delta S_{s,i} - \Delta S_{v,i} \quad (5.16)$$

$$\Delta H_{sv,i} = \Delta H_{s,i} - \Delta H_{v,i} \quad (5.17)$$

5.1.1.3a. Precisión en las estimaciones de $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$

Como se deduce de las ecuaciones 5.15 a 5.17, la incertidumbre en las estimaciones de $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$ es igual a la suma de las incertidumbres obtenidas en la estimación de las

propiedades termodinámicas correspondientes para los procesos de solución y vaporización. Así, la incertidumbre en las estimaciones de $\Delta H_{sv,i}$ puede ser del orden de $\pm 45\%$ (para el caso de pireno, ver apéndice A3). Por otra parte, la incertidumbre en la estimación de parámetros tales como $\Delta G_{sv,i}$ y $T\Delta S_{sv,i}$ puede ser mayor (apéndice A3).

Los valores de $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$ estimados en este trabajo se presentan en la tabla 5.9 junto con otros valores previamente reportados en la literatura para otros hidrocarburos poliaromáticos de interés ambiental.

Tabla 5.9. Volumen molar (V_m), entalpía, término entrópico y energía de Gibbs para el proceso de solvatación en agua ($\Delta H_{sv,i}$, $-T\Delta S_{sv,i}$, $\Delta G_{sv,i}$) de hidrocarburos aromáticos polinucleares (líquido subenfriado), a 298.15 K.

Compuesto	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{sv,i} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-T\Delta S_{sv,i} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{sv,i} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Naftaleno	148	-46.86 ^a	54.75 ^b	7.89 ^a
				7.82 ^c
Acenafteno	173	-49.62 ^a	53.44 ^b	3.82 ^a
				4.71 ^g
Fluoreno	188	-53.14 ^a	56.74 ^b	3.60 ^a
				3.47 ^g
Antraceno	197	-58.58 ^a -57.74 ^d	48.99 ^b 56.53 ^e	-9.58 ^a
				0.18 ^g
				1.6 ^k
				1.4 ^l
				1.4 ^m
				0.2 ⁿ
				0.2 ⁿ
Fenantreno	199	-54.39 ^a -54.52 ^h	56.02 ^b 56.02 ⁱ	1.63 ^a
				1.35 ^g
				1.51 ^j
Pireno	214	-63.60 ^a -47.40 ^c	60.20 ^b 46.32 ^o	-3.40 ^a
				-1.38 ^c
				-0.80 ^g
				-1.5 ^l
				-1.7 ^m
				0.8 ^p
0.8 ^p				
		-53.2 ⁿ	51.1 ⁿ	-2.1 ⁿ

Tabla 5.9 (continuación). Volumen molar (V_m), entalpía, término entrópico y energía de Gibb para el proceso de solvatación en agua ($\Delta H_{sv,i}$, $-T\Delta S_{sv,i}$, $\Delta G_{sv,i}$) de hidrocarburos aromáticos polinucleares (líquido subenfriado), a 298.15 K.

Compuesto	$V_m /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{sv,i} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-T\Delta S_{sv,i} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{sv,i} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9,10-Dihidroantraceno	204	-43.2 ^g	47.5 ^g	4.3 ^g
		-47.5 ^r	51.4 ^r	3.9 ^r
9,10-Dihidrofenantreno	207	-61.2 ^s	65.1 ^s	3.9 ^s
		-60.6 ^t	64.3 ^t	3.7 ^t

^a Stull et al. (1969).

^b Estimado por Zhang y Gobas (1995) como $(\Delta G_{sv,i} - \Delta H_{sv,i})$

^c Anik (1978).

^(d, e, f) Estimado por Zhang y Gobas (1995) como: ^d $(\Delta H_{s,i} - \Delta H_{v,i})$, ^e $(-T\Delta S_{s,i} - (-T\Delta S_{v,i}))$, ^f $(\Delta G_{s,i} - \Delta G_{v,i})$.

^g Zhang y Gobas (1995).

^h Alexander y Hill (1969); ⁱ Krishnan y Friedman (1969); ^j Aveyard y Mitchel (1968).

^{k, l, m} Estimados en este trabajo a partir de las ecuaciones 5.15 a 5.17. Los parámetros de vaporización se derivaron a partir de los datos de presión de vapor (sublimación) de; ^kOja y Suubert (1998), ^lSonnefeld et al. (1983) y ^mpresiones de vapor del líquido subenfriado derivadas a partir de los datos de Sonnefeld et al. (1983). Los parámetros para el proceso de solución se estimaron a partir de los datos de S_w del sólido obtenidos en este trabajo y las ecuaciones 5.1 a 5.3.

ⁿ Estimados en es trabajo a partir de las ecuaciones 5.15 a 5.17. Los parámetros de vaporización se derivaron a partir de datos de la presión de vapor del líquido subenfriado, derivados a partir de los datos de presión de vapor (sublimación) reportados por Sonnefeld et al. (1983). Los parámetros para el proceso de solución se estimaron a partir de los datos de S_w del líquido subenfriado derivados (ecuación 5.9) a partir de los datos de S_w del sólido obtenidos en este trabajo.

^o Estimado por Zhang y Gobas (1995) como $(\Delta G_{v,i} - \Delta H_{v,i})$

^p Estimados en es trabajo a partir de las ecuaciones 5.15 a 5.17. Los parámetros de vaporización derivados a partir de los datos de presión de vapor (sublimación) de Malaspina et al. (1974) y los parámetros para el proceso de solución estimados a partir de los datos de S_w del sólido obtenidos en este trabajo y las ecuaciones 5.1 a 5.3.

^{q, r} Estimados en es trabajo a partir de las ecuaciones 5.15 a 5.17. Los parámetros de vaporización se derivaron a partir de los datos de presión de vapor de la fase líquida reportados por Chirico et al. (1987) y los parámetros para el proceso de solución se estimaron os a partir de; ^q los datos de S_w del sólido obtenidos en este trabajo, ^r los datos de S_w del líquido subenfriado estimados (ecuación 5.9) a partir de los datos de S_w del sólido obtenidos en este trabajo.

^{s, t} Estimados en es trabajo a partir de las ecuaciones 5.15 a 5.17. Los parámetros de vaporización se derivaron a partir de los datos de presión de vapor de la fase líquida reportados por Lee-Bechtold et al. (1987) y los parámetros para el proceso de solución se estimaron os a partir de; ^s los datos de S_w del sólido obtenidos en este trabajo, ^t los datos de S_w del líquido subenfriado estimados (ecuación 5.9) a partir de los datos de S_w del sólido obtenidos en este trabajo.

Como se observa en la tabla 5.9, es evidente que, dentro del intervalo de incertidumbre de las estimaciones, para el caso de compuestos como el antraceno y el pireno existe una buena concordancia entre los valores calculados en este trabajo de los parámetros termodinámicos del proceso de solvatación en agua y valores previamente reportados en la literatura.

5.1.2. Comportamiento de las propiedades termodinámicas involucradas en el proceso de disolución en agua de HAPs.

En años recientes ha existido un interés creciente en tratar de encontrar relaciones entre la estructura de los compuestos químicos y sus propiedades fisicoquímicas o toxicológicas, con el propósito de contar con medios que permitan predecir, dentro de una cierta exactitud, dichas propiedades para familias completas de compuestos químicos. Este concepto de relación *estructura-propiedad* generalmente toma la forma de una gráfica de regresión de la propiedad de interés como una función de un descriptor molecular apropiado el cual puede obtenerse a partir de un conocimiento de la estructura molecular de los compuestos considerados. Un gran número de descriptores moleculares han sido propuestos y probados para la generación de las relaciones antes mencionadas. Entre los descriptores moleculares más comúnmente usados se encuentran la masa molecular, el volumen molar, el número de átomos de un tipo en particular (por ejemplo carbono, cloro, etc.), el área superficial (la cual se puede definir y estimar de muy diferentes maneras), diversos parámetros estéricos, así como otros parámetros topológicos.

En este trabajo se consideró apropiado tratar de encontrar una correlación entre alguno de los descriptores moleculares antes mencionados y los diversos parámetros termodinámicos involucrados en el proceso de disolución en agua de los HAPs, ya calculados y presentados en la sección precedente. El hecho de buscar la correlación mencionada fue con la finalidad de analizar de una manera más detallada la relación existente entre la topología de las moléculas bajo estudio y su comportamiento de disolución en agua.

En este trabajo se eligió como descriptor del tamaño molecular de los HAPs a su volumen molar en el punto de ebullición (V_m), estimado por el método de LeBas (Reid et al., 1987; Mackay et al., 1993), debido a que para este tipo de compuestos dicho parámetro es directamente proporcional a su área superficial molecular, además de ser muy simple de estimar (Mackay et al., 1993; Zhang y Gobas, 1995). En las estimaciones de V_m por el método de LeBas se hace un recuento de los volúmenes atómicos, efectuando simultáneamente un ajuste que toma en consideración la disminución del volumen originado por la formación del sistema anular. Para el caso de los hidrocarburos aromáticos polinucleares no se recomienda emplear otros métodos para determinar los volúmenes molares (p. ej. densidades) debido a la falta de un conjunto consistente de datos así como a la necesidad de efectuar suposiciones adicionales para

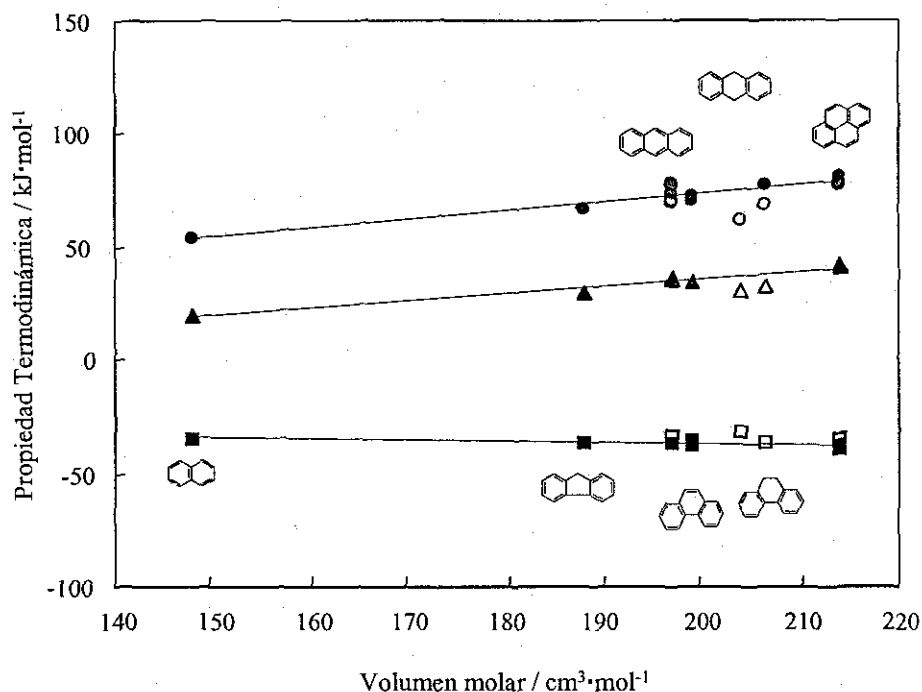


Figura 5.3. Entalpía de vaporización, $\Delta H_{v,i}$ (● Literatura, ○ Este trabajo), término entrópico de vaporización, $-T\Delta S_{v,i}$ (■ Literatura, □ Este trabajo) y energía de Gibbs de vaporización, $\Delta G_{v,i}$ (▲ Literatura, △ Este trabajo) de hidrocarburos aromáticos polinucleares.

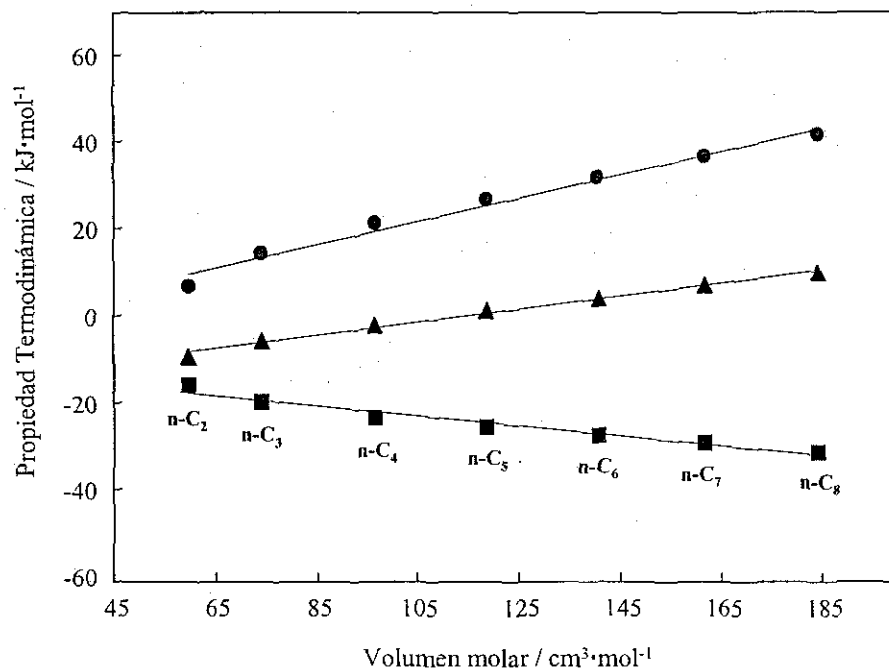


Figura 5.4. Entalpía de vaporización, $\Delta H_{v,i}$ (●); término entrópico de vaporización, $-T\Delta S_{v,i}$ (■) y energía de Gibbs de vaporización, $\Delta G_{v,i}$ (▲) de hidrocarburos alifáticos lineales (Zhang and Gobas, 1995).

La entropía de vaporización, $\Delta S_{v,i}$, a 298.15 K es positiva para las dos familias de hidrocarburos considerados, lo cual implica que existe un aumento de entropía cuando las moléculas entran en la fase gas (a 1 atmósfera) desde la fase líquida (subenfriada). Como se observa en las figuras 5.3 y 5.4, el término entrópico de vaporización, $-T\Delta S_{v,i}$, es también una función aproximadamente lineal del volumen molar del soluto. Sin embargo, tanto para los HAPs como para los n-alcanos el cambio del término entrópico ($-T\Delta S_{v,i}$) con el volumen molar es menos pronunciado que el incremento correspondiente en entalpía (tabla 5.8).

La energía libre de vaporización está constituida por la contribución de la entalpía y la entropía de vaporización. Puesto que como se ha indicado, para el caso de los HAPs y de los n-alcanos, la entalpía de vaporización muestra una mayor dependencia con el volumen molar que la entropía de vaporización; entonces, el incremento lineal observado (figuras 5.3 y 5.4) de la energía de Gibbs de vaporización con el incremento en el volumen molar a una tasa de 0.32 kJ/mol por cm^3 y 0.15 kJ/mol por cm^3 para los HAPs y las parafinas, respectivamente, refleja principalmente el incremento de la entalpía de vaporización con el incremento del volumen molar. Esto indica que la relación entre la energía libre de vaporización y el volumen molar es debido predominantemente a la ruptura de las interacciones soluto-soluto, lo cual requiere más energía cuando el volumen molar del compuesto bajo consideración se incrementa.

5.1.2.2. Variación de $\Delta H_{sv,i}$, $-T\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$ como función de V_m durante el proceso de solvatación en agua.

En las figuras 5.5 y 5.6 se presenta de manera esquemática la variación de la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs para el proceso de solvatación en agua, como función del volumen molar, para un conjunto de HAPs y de n-alcanos, respectivamente.

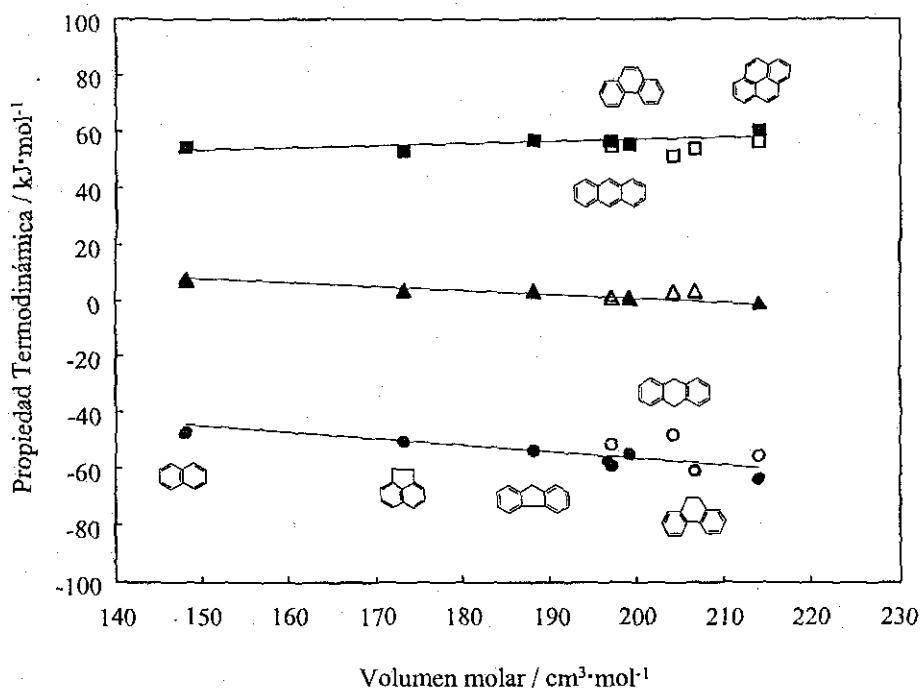


Figura 5.5. Entalpía de solvatación, $\Delta H_{sv,i}$ (● Literatura, ○ Este trabajo), término entrópico de solvatación, $-T\Delta S_{sv,i}$ (■ Literatura, □ Este trabajo) y energía de Gibbs de solvatación, $\Delta G_{sv,i}$ (▲ Literatura, △ Este trabajo) de hidrocarburos aromáticos polinucleares.

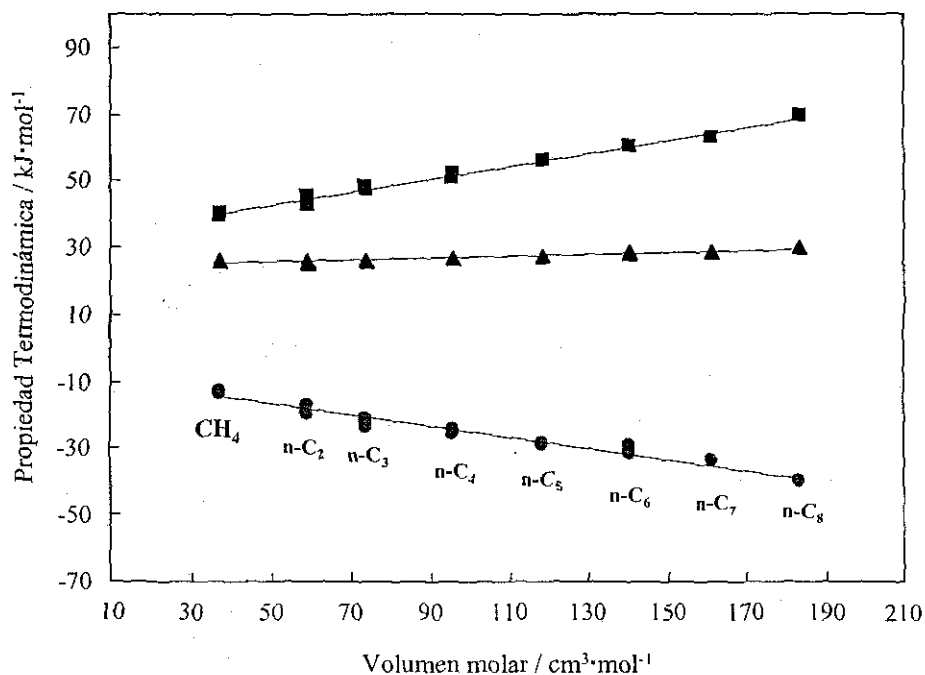


Figura 5.6. Entalpía de solvatación, $\Delta H_{sv,i}$ (●); término entrópico de solvatación, $-T\Delta S_{sv,i}$ (■) y energía de Gibbs de solvatación, $\Delta G_{sv,i}$ (▲) de hidrocarburos alifáticos lineales (Zhang y Gobas, 1995).

Tabla 5.10. Relaciones lineales encontradas entre las propiedades termodinámicas y el volumen molar, $V_m^{(*)}$.

Proceso de Vaporización		
Correlación lineal con el volumen molar	r	n
Hidrocarburos aromáticos polinucleares		
$\Delta H_{v,i} = 0.40 (\pm 0.03) V_m - 5.48$	0.9481	12
$-T\Delta S_{v,i} = -0.06 (\pm 0.03) V_m - 24.83$	0.8660	10
$\Delta G_{v,i} = 0.32 (\pm 0.06) V_m - 28.85$	0.9852	11
n-Alcanos		
$\Delta H_{v,i} = 0.27 (\pm 0.03) V_m - 6.19$	0.9900	12
$-T\Delta S_{v,i} = -0.12 (\pm 0.02) V_m - 10.79$	0.9791	7
$\Delta G_{v,i} = 0.15 (\pm 0.02) V_m - 17.32$	0.9957	7
Proceso de Solvatación		
Correlación lineal con el volumen molar	r	n
Hidrocarburos aromáticos polinucleares		
$\Delta H_{sv,i} = -0.23 (\pm 0.07) V_m - 10.50$	0.9051	12
$-T\Delta S_{sv,i} = -0.07 (\pm 0.09) V_m + 42.74$	0.7445	10
$\Delta G_{sv,i} = -0.13 (\pm 0.07) V_m + 27.52$	0.9938	12
n-Alcanos		
$\Delta H_{sv,i} = -0.17 (\pm 0.02) V_m - 7.54$	0.9839	23
$-T\Delta S_{sv,i} = 0.20 (\pm 0.03) V_m + 31.80$	0.9947	8
$\Delta G_{sv,i} = 0.03 (\pm 0.01) V_m + 24.42$	0.9527	8
Proceso de Solución		
Correlación lineal con el volumen molar	r	n
Hidrocarburos aromáticos polinucleares		
$\Delta G_{s,i} = 0.15 (\pm 0.04) V_m + 2.70$	0.9790	14
n-Alcanos		
$\Delta G_{s,i} = 0.18 (\pm 0.01) V_m + 6.34$	0.9939	7

*Los intervalos de confianza con un nivel de significancia del 95 % se indican entre paréntesis. r es el coeficiente de correlación del ajuste lineal y n es el número de datos considerados en dicho ajuste

Como se aprecia en las figuras 5.5 y 5.6, el proceso de transferencia del soluto desde la fase gas ideal hasta la disolución acuosa a dilución infinita (es decir la solvatación) es acompañado por una entalpía y una entropía negativas, las cuales disminuyen cuando se incrementa el volumen molar del soluto. En el caso de los n-alcenos es importante notar que la disminución de ambas propiedades ocurre a una tasa aproximadamente similar (tabla 5.1).

Se observa adicionalmente (tabla 5.9, figuras 5.5 y 5.6) que durante el proceso de solvatación de cada soluto (HAPs y n-alcenos) el cambio de entalpía asociado a dicho proceso está asociado a un cambio de entropía de magnitud similar, pero de signo contrario, lo cual conduce a un cambio neto pequeño en la energía de Gibbs asociada al proceso de solvatación. Este fenómeno, conocido como *compensación entalpía-entropía* (Butler, 1937; Gallichio et al., 1998; Liu y Guo, 2001), provoca que durante la solvatación de los HAPs, así como de los n-alcenos, la energía de Gibbs de dicho proceso prácticamente se mantenga constante (dentro de cada familia de compuestos homólogos), independientemente del volumen molar del soluto considerado. Un comportamiento de compensación entalpía-entropía similar al antes descrito ha sido observado durante el proceso de solvatación en agua de otras familias de compuestos homólogos tales como los bifenilos policlorados, las clorodibenzo-*p*-dioxinas, los alquilbencenos y los alcoholes (Zhang y Gobas, 1995).

El fenómeno de compensación entalpía-entropía provoca que a pesar de las diferencias en el tamaño molecular de los compuestos de cada serie homóloga, la energía libre de solvatación sea casi idéntica para cada uno de dichos compuestos. Así, aparentemente la fuerte dependencia y correlación observada (figuras 5.5 y 5.6) entre la entalpía de solvatación y el volumen molar de los congéneres de las dos series homólogas consideradas se refleja difícilmente en la relación entre la energía libre de solvatación y el tamaño molecular.

5.1.2.3. Variación de $\Delta H_{s,i}$, $-T\Delta S_{s,i}$ y $\Delta G_{s,i}$ como función de V_m durante el proceso de solución en agua.

En las figuras 5.7 y 5.8 se muestra la variación de la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs, como función del volumen molar, durante el proceso de solución en agua, de un conjunto de HAPs y de n-alcenos, respectivamente.

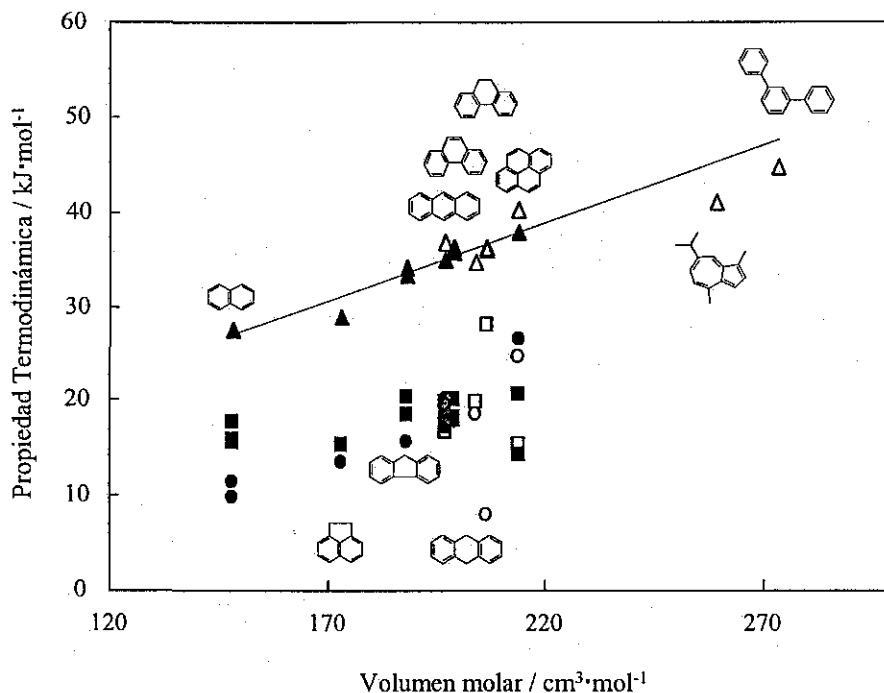


Figura 5.7. Entalpía de solución, $\Delta H_{s,i}$ (● Literatura, ○ Este trabajo), término entrópico de solución, $-T\Delta S_{s,i}$ (■ Literatura, □ Este trabajo) y energía libre de solución, $\Delta G_{s,i}$ (▲ Literatura, △ Este trabajo) de hidrocarburos aromáticos polinucleares.

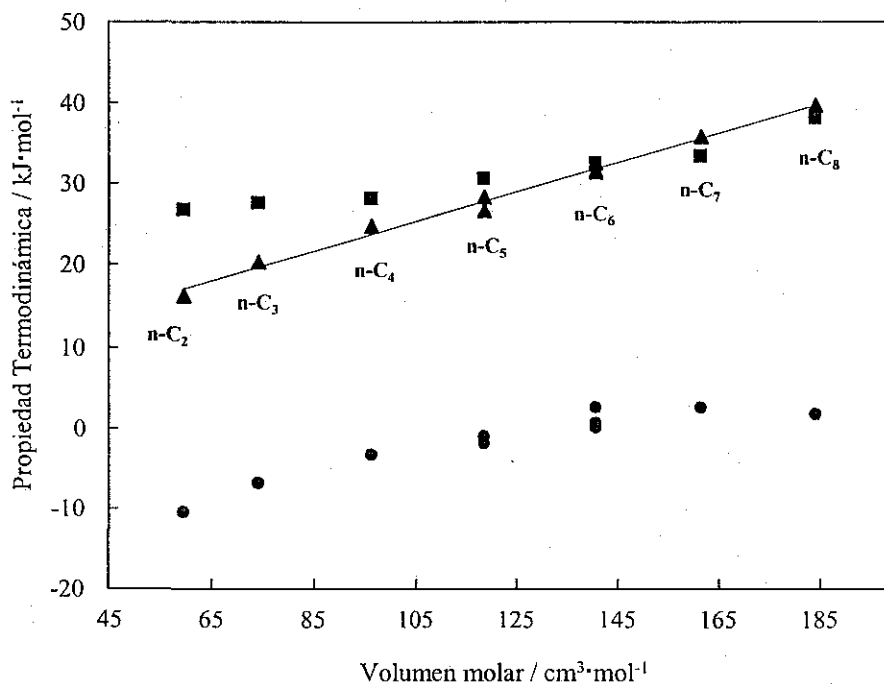


Figura 5.8. Entalpía de solución, $\Delta H_{s,i}$ (●), término entrópico de solución, $-T\Delta S_{s,i}$ (■) y energía libre de solución, $\Delta G_{s,i}$ (▲) de hidrocarburos alifáticos lineales (Zhang y Gobas, 1995).

Como se observa en la figura 5.7 es difícil identificar una tendencia definida en la relación entre el volumen molar y la entalpía o la entropía de disolución de los HAPs. Para el caso de los hidrocarburos alifáticos (Figura 5.8) la variación de $\Delta H_{s,i}$ como función del volumen molar exhibe un comportamiento no lineal en el que la entalpía de solución aumenta de manera gradual con el volumen molar del homólogo, hasta que se alcanza un máximo entre n-hexano y n-heptano y entonces, aparentemente, la tendencia antes mencionada se invierte. Por otra parte, el parámetro entrópico $-T\Delta S_{s,i}$ solo exhibe una variación moderada con V_m .

Con respecto a la energía libre de solución, para el caso de las dos familias de hidrocarburos analizadas, ésta se incrementa de una manera lineal con el volumen molar a una tasa de aproximadamente 0.16 kJ/mol por cm^3 para el caso de los HAPs, y de 0.18 kJ/mol por cm^3 para el caso de los alcanos lineales. Puesto que la contribución de la energía libre de solvatación a la energía libre de solución es casi independiente del volumen molar, entonces se puede considerar que el incremento de esta última cuando se incrementa el volumen molar del compuesto homólogo es una manifestación, principalmente, del incremento de la energía libre de vaporización con el volumen molar, lo cual refleja subsecuentemente la relación entre la entalpía de vaporización y el volumen molar.

Lo anterior indica que la disminución de la solubilidad en agua de los hidrocarburos aromáticos polinucleares y alifáticos con el incremento en el tamaño molecular refleja, en gran medida, el hecho de que las moléculas de mayor tamaño requieren de mayor energía para abandonar la fase líquida (subenfriada) pura. Por tanto, la relación entre la solubilidad acuosa (líquido subenfriado) y los descriptores de tamaño molecular son en gran parte un reflejo de las interacciones soluto-soluto en la fase líquida pura.

5.1.2.4. El fenómeno de compensación entalpía-entropía y su relación con el proceso de solvatación en agua de compuestos hidrofóbicos.

La compensación entalpía-entropía es un fenómeno que ha sido observado en una gran variedad de procesos. Entre éstos se incluyen algunas operaciones relacionadas con la catálisis heterogénea, con los mecanismos de difusión en metales, en cristales iónicos y en polímeros

amorfos así como en el equilibrio de fases entre especies hidrofóbicas y fases líquidas de naturaleza hidrofílica (Boots y de Bokx, 1989).

El fenómeno de compensación entalpía-entropía se refiere al hecho de que en un proceso dado, el cambio de entalpía, intrínseco al proceso, está asociado a un cambio de entropía de magnitud similar, pero de signo contrario, lo cual conduce a un cambio neto pequeño de la energía de Gibbs asociada al proceso global (Gallicchio et al., 1998). La manifestación más común de este efecto compensatorio es una relación lineal entre la entalpía y la entropía asociadas al proceso. Aunque la compensación entalpía-entropía ha sido considerada en el pasado como una propiedad omnipresente del agua (Lumry y Rajender, 1970), parece ser una propiedad asociada con otros sistemas en los cuales son susceptibles de generarse interacciones intermoleculares débiles (Dunitz, 1995).

El fenómeno de compensación entalpía-entropía tiene una gran importancia para la comprensión de los diversos procesos asociados con la disolución de compuestos orgánicos en agua. Esto es comprensible si se considera que cuando se introduce un soluto de naturaleza apolar en disolución acuosa, las interacciones microscópicas generadas entre las moléculas se manifestarán en forma de cambios mensurables de las propiedades termodinámicas del sistema. Los cambios de entalpía son una medida del cambio en la fuerza de las interacciones entre las moléculas, en tanto que los cambios de entropía evalúan los cambios en el orden del sistema (Gallicchio et al., 1998). Por otra parte, el análisis de los cambios de energía libre debe considerar la importancia relativa de los cambios correspondientes tanto en la entalpía como en la entropía del proceso.

Recientemente ha sido sugerido un modelo que intenta explicar el fenómeno de compensación entalpía-entropía, observada durante el proceso de solvatación en agua de solutos orgánicos altamente insolubles (Grunwald y Steel, 1995; Liu y Guo, 2001). De acuerdo con este modelo, la compensación entalpía-entropía es originada por un proceso de *reorganización del disolvente* durante la etapa de solvatación.

Considérese, por razones de simplicidad, que en solución diluida las moléculas de soluto y de disolvente existen en forma de tres especies “enjauladas”, tal como se muestra en la figura 5.9. En los ejemplos mostrados en esta figura A\ a denota a una molécula de disolvente, A,

rodeada únicamente de otras moléculas de disolvente; por otra parte, la notación $A\backslash x$ se emplea para indicar que uno de los vecinos de A es una molécula de soluto, X, mientras que el resto de los vecinos en la jaula de disolvente son moléculas de A. Finalmente $X\backslash a$ denota a una molécula de X la cual tiene como vecinos únicamente moléculas de disolvente, A. De esta manera, la etiqueta (a , x) después del símbolo de la especie (A, X), sirve para identificar el medio ambiente que rodea a cada molécula enjaulada.

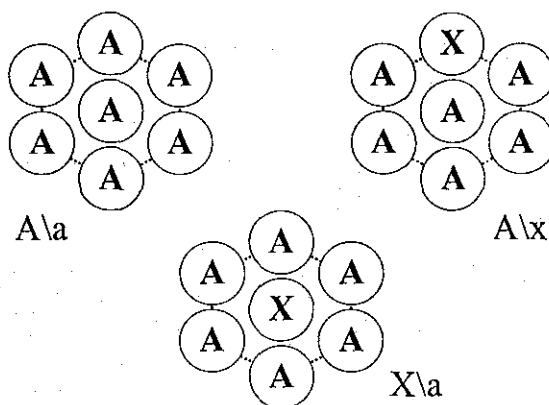
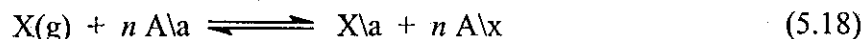


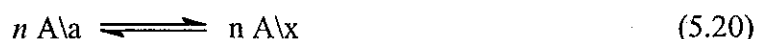
Figura 5.9. Moléculas de disolvente (A) y de soluto (X) en sus jaulas de disolvente. En las figuras $A\backslash a$ y $X\backslash a$ las jaulas están constituidas únicamente por moléculas de disolvente. En la figura $A\backslash x$ la jaula de A tiene una molécula de soluto (Grunwald y Steel, 1995).

Para el caso de disolventes como el agua, algunos resultados de estudios teóricos sugieren que el isómero más estable es $H_2O\backslash 4w$, es decir una molécula de agua dentro de una jaula de cuatro moléculas de agua. Aparentemente, la introducción de una molécula de agua adicional distorsiona la geometría de la jaula y por tanto debilita las interacciones por enlace de hidrógeno generadas (Grunwald y Steel, 1993; 1999).

La descripción de la reorganización del disolvente está basada en la idea de subespecies distinguibles del mismo compuesto en una disolución. Se ha establecido (Grunwald y Steel, 1995) que en la mayoría de las disoluciones líquidas, las moléculas de disolvente que son adyacentes a una molécula de soluto ($A\backslash x$) son distinguibles de aquellas que residen en el “bulto” del disolvente ($A\backslash a$). Así, por ejemplo para el caso de la solvatación de una especie gaseosa X en un líquido A, el proceso se puede representar por la ecuación:



donde n representa el número de moles de A transferidos desde A\backslash a hasta A\backslash x por cada mol de $X(g) \rightarrow X\backslash a$ (n también denota el número promedio de moléculas de A en la jaula de disolvente de una molécula X). El proceso representado en la ecuación 5.18 se puede dividir en dos partes:



La ecuación 5.19 se conoce como el *proceso nominal* y la ecuación 5.20 como el *proceso ambiental* (Grunwald y Steel, 1995). Se puede demostrar (Grunwald y Steel, 1995; Liu y Guo, 2001) que cuando se añade una cantidad infinitesimal de moles dn_x del soluto X en la disolución (manteniendo el equilibrio a temperatura y presión constante) no sólo se producen dn_x moles de X\backslash a sino que también se cambian ndn_x moles de A, desde A\backslash a hasta A\backslash x. Si la disolución es altamente diluida el cambio en la energía libre $\partial G/\partial n_x$ (i.e. G_x) asociado al proceso antes mencionado está dado por:

$$G_x = (G_{A\backslash a} - G_{A\backslash x})dn_{A\backslash a} + G_{X\backslash a} dn_{X\backslash a} = (\mu_{A\backslash a} - \mu_{A\backslash x})dn_{A\backslash a} + \mu_{X\backslash a} dn_{X\backslash a} \quad (5.21)$$

Cuando las especies A\backslash a han terminado de reorganizarse en especies A\backslash x, es decir en el equilibrio;

$$G_{A\backslash a} - G_{A\backslash x} = 0 \quad (5.22)$$

y por tanto,

$$G_x = G_{X\backslash a} dn_{X\backslash a} = \mu_{X\backslash a} dn_{X\backslash a} \quad (5.23)$$

Por otra parte, el cambio infinitesimal en la entalpía ($H_x = \partial H/\partial n_x$) y en la entropía ($S_x = \partial S/\partial n_x$), asociado al proceso antes mencionado, también puede expresarse como (Grunwald y Steel, 1995):

$$H_X = (H_{A|a} - H_{A|x})dn_{A|a} + H_{X|a} dn_{X|a} \quad (5.24)$$

$$S_X = (S_{A|a} - S_{A|x})dn_{A|a} + S_{X|a} dn_{X|a} \quad (5.25)$$

Se debe notar que bajo condiciones de dilución infinita $dn_{A|a}$, el número de moléculas de disolvente adyacentes a una molécula de disolvente, es siempre más grande que $dn_{X|a}$, el número de moléculas de soluto adyacentes a una molécula de disolvente. Para la mayoría de los solutos hidrofóbicos en disolución acuosa, la diferencia entre $dn_{A|a}$ y $dn_{X|a}$, puede ser aún más grande debido a que las moléculas de agua son comparativamente más pequeñas que la mayoría de las moléculas de dichos solutos.

Por otra parte, $(H_{A|a} - H_{A|x})$ y $(S_{A|a} - S_{A|x})$ son propiedades que dependen del rearrreglo del disolvente, y bajo condiciones de dilución infinita son virtualmente independientes de la cantidad de moles de X. La magnitud de la diferencia en los parámetros entálpico y entrópico asociados con la reorganización del disolvente depende de la naturaleza de los cambios involucrados en dicha reorganización. Por ejemplo, se ha demostrado (Grunwald y Steel, 1995) que en el caso de las disoluciones acuosas, en donde la reorganización del disolvente involucra un rearrreglo en los enlaces por puente de hidrógeno, la magnitud de la diferencia $(H_{A|a} - H_{A|x})$ puede ser del orden de varios $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esto puede provocar que $(H_{A|a} - H_{A|x})$ sea de magnitud comparable, o inclusive mayor, que $H_{X|a}$, especialmente cuando la interacción entre el disolvente y las moléculas de soluto es relativamente débil (Liu y Guo, 2001). En consecuencia, es posible que para este tipo de sistemas soluto-disolvente, $(H_{A|a} - H_{A|x})dn_{A|a} \gg H_{X|a} dn_{X|a}$. De manera análoga también es posible que $(S_{A|a} - S_{A|x})dn_{A|a} \gg S_{X|a} dn_{X|a}$. Cuando esto ocurre, el efecto neto del proceso será una compensación entre la entalpía y la entropía (Grunwald y Steel, 1995; Liu y Guo, 2001).

Los planteamientos anteriores son válidos independientemente de la naturaleza microscópica del medio ambiente que rodea a las moléculas del disolvente, cuyos cambios dan origen a las diferencias entre $H_{A|a}$ y $H_{A|x}$, y entre $S_{A|a}$ y $S_{A|x}$; tampoco requieren que el disolvente considerado sea agua, aunque en disolución acuosa el efecto de compensación entalpía-entropía se manifiesta más fácilmente (Grunwald y Steel, 1995; Liu y Guo, 2001).

La explicación del fenómeno de compensación entalpía-entropía observado en disoluciones acuosas y sistemas bioquímicos, mediante el modelo antes presentado ha sido exitosa, por lo que más y más científicos han comenzado a emplear esta teoría para interpretar sus observaciones (Liu y Guo, 2001).

Tomando en consideración los argumentos antes expuestos, así como los resultados discutidos en la sección 5.1.2.2, se puede establecer que para el caso de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos polinucleares analizados en este capítulo, el proceso ambiental (ecuación 5.20), el cual describe la reorganización del disolvente durante la etapa de solvatación de dichos compuestos, es el proceso relacionado de manera directa con el fenómeno de compensación entalpía-entropía observado en los resultados presentados en la tabla 5.9 y en las figuras 5.5 y 5.6. Es decir, para estos casos $(H_{A_{la}} - H_{A_{lx}}) \cong T(S_{A_{la}} - S_{A_{lx}})$; con $(G_{A_{lx}} - G_{A_{la}}) \cong 0$. Es evidente entonces que las contribuciones entálpica y entrópica del proceso *ambiental*, involucrado en la solvatación en agua de los n-alcenos y de los HAPs considerados, tienen una gran importancia dentro de dicho proceso.

Como se ha establecido anteriormente, el proceso de solvatación se puede considerar como la transferencia de una molécula de soluto, desde una posición fija en la fase gas, hasta una posición fija dentro del disolvente líquido, a temperatura y presión constante (Ben-Naim, 1987; Graziano, 1999; 2000). El cambio de la energía de Gibbs durante este proceso está determinado por el balance entre dos procesos fundamentales (Lee, 1991, 1994): (a) la creación de una cavidad apropiada dentro del disolvente líquido para acomodar la molécula del soluto y, (b) el establecimiento o la activación de las interacciones atractivo-dispersivas, entre la molécula de soluto insertada dentro de la cavidad y todas las moléculas de disolvente que la rodean.

El primer proceso es un fenómeno consecuencia del volumen finito ocupado por cada molécula, así como del hecho de que los líquidos son una fase condensada de la materia. *La creación de la cavidad* da origen a un *efecto por el volumen excluido* debido a que la creación de la cavidad excluye moléculas del disolvente a partir de una cierta región espacial, reduciendo el número de configuraciones moleculares accesibles. Este proceso se opone a la solvatación. Por otra parte, como se ha indicado previamente, la reorganización puramente estructural de las moléculas de disolvente durante la inserción del soluto produce un fenómeno de compensación

entalpía-entropía por lo que este proceso no afecta el cambio en la energía de Gibbs antes mencionado. El fenómeno de creación de la cavidad se opone al proceso de solvatación.

El segundo proceso, la activación de las interacciones atractivo-dispersivas, contrariamente al proceso de creación de la cavidad favorece el proceso de solvatación (Graziano, 1999). A este respecto, algunos estudios teóricos indican (Nicholls et al., 1991; Graziano, 2000) que la energía de las interacciones de van der Waals entre moléculas de alcanos y agua, es aproximadamente igual a la energía de interacción observada entre moléculas de alcano y alcano. Por lo que se plantea que la activación de las energías de interacción soluto-disolvente (interacciones de van der Waals) no tienen una contribución importante sobre la baja solubilidad en agua de los alcanos (Nicholls et al., 1991; Graziano, 2000). Con base en este planteamiento, algunos investigadores consideran que el proceso de creación de la cavidad en el disolvente es capaz de distinguir al agua de otros disolventes, tales como los disolventes orgánicos comunes, y debe ser la causa de la hidrofobicidad (Madan y Lee, 1993; Graziano, 2000). En otras palabras, el efecto del volumen excluido tiene una influencia dominante sobre la baja solubilidad en agua de muchos compuestos no polares (Graziano, 1998).

De manera general, dentro de un conjunto de solutos de tamaño similar, aunque de diferente naturaleza química, la energía relacionada con el trabajo de creación de cavidad, en un disolvente dado, es idéntica (Graziano, 1998). Por otra parte, el trabajo de formación de la cavidad depende del tamaño de las moléculas de disolvente (Madan y Lee, 1994). Se ha demostrado, por ejemplo, que el trabajo requerido para la creación de una cavidad de un tamaño dado, en agua, es mayor que el requerido para la creación de la misma cavidad en disolventes orgánicos (Graziano, 2000). Esto parece indicar que el tamaño de las moléculas de agua es otra de las características importantes que determina el efecto hidrofóbico (Madan y Lee, 1994).

El tamaño del soluto, así como el de las moléculas de disolvente, no son los únicos factores que determina la solubilidad. La naturaleza química de las moléculas del compuesto que se disuelve también juega un papel preponderante. Por ejemplo, a diferencia de los alcanos, otros solutos como los gases nobles (Graziano, 1998) y los hidrocarburos aromáticos (Suzuki, 1992; Graziano, 1999) son capaces de experimentar interacciones más fuertes con el agua. Para el caso de los hidrocarburos aromáticos estas interacciones comprenden principalmente interacciones

por puente de hidrógeno entre las moléculas de agua y los electrones π los sistemas anulares, así como interacciones electrostáticas y de van der Waals (Levitt y Perutz, 1988; Atwood et al., 1991, Ruelle et al., 1992).

En un estudio comparativo entre la solubilidad en agua, a temperatura ambiente, de gases nobles e hidrocarburos alifáticos gaseosos, se encontró que la solubilidad de los gases nobles aumenta a medida que se incrementa el tamaño de la molécula del gas; mientras que los hidrocarburos alifáticos muestran un comportamiento inverso, es decir, su solubilidad disminuye a medida que se incrementa el tamaño de la molécula del soluto. Se considera que este comportamiento es ocasionado por el hecho de que las interacciones energéticas de los gases nobles con el agua son más fuertes, que las interacciones generadas entre el agua y los hidrocarburos alifáticos (Graziano, 1998). Esta diferencia en la magnitud de las interacciones se genera por el hecho de que la polarizabilidad, la cual es uno de los parámetros clave para determinar la fuerza de las interacciones de van der Waals, es proporcional, tanto al número de electrones en la molécula como al tamaño de ésta. Por ejemplo, el xenón y el radón poseen 54 y 86 electrones, respectivamente; mientras que el etano y el propano poseen únicamente 30 y 44 electrones respectivamente (Graziano, 1998). De esta manera, a medida que se incrementa el tamaño y el número de electrones de las moléculas de los gases nobles, los valores de la energía de interacción soluto-agua crecen (en valor absoluto) mucho más rápidamente que los valores de la energía involucrada en el trabajo de creación de cavidad en el disolvente. Por otra parte, en el caso de los hidrocarburos alifáticos gaseosos (a temperatura ambiente), al incrementarse su tamaño, los valores de la energía de interacción hidrocarburo-disolvente se incrementan (en valor absoluto), pero de una manera más lenta que los valores de energía de creación de cavidad, por lo que su solubilidad en agua disminuye (Graziano, 1998).

Otro ejemplo de la diferencia en la magnitud de las interacciones soluto-disolvente se encuentra al analizar las interacciones de los hidrocarburos propano ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), propeno ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$) y propino ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$), con el agua. A pesar de que el tamaño molecular de estos hidrocarburos es muy similar, se ha demostrado que la fuerza de sus interacciones de van der Waals con el agua (a 25 °C), son muy diferentes, siendo más fuertes las establecidas con el propino y más débiles las generadas con el propano (Ben-Naim, 1987; Graziano, 1998). Esta tendencia es originada por la presencia de electrones π polarizables en los hidrocarburos

insaturados. La solubilidad agua (a 25°C) también es mayor para el caso del alquino y del alqueno que del alcano (Graziano, 1998).

Sin embargo, a pesar de la diferencia en la magnitud de las interacciones soluto-disolvente que se pueden generar, se ha establecido que el mecanismo físico que determina la hidrofobicidad de moléculas como el benceno es idéntico al que opera en el caso de los hidrocarburos alifáticos (Graziano, 1999). Es decir, el efecto del volumen excluido debido a la creación de la cavidad es el factor fundamental que determina la baja solubilidad de compuestos hidrofóbicos, aun y cuando las interacciones soluto-disolvente también tienen un papel importante.

De esta manera, se puede plantear que el comportamiento de solubilidad de algunos de los HAPs presentado en el capítulo 4 (figura 4.4), puede interpretarse tomando en consideración algunos de los planteamientos antes discutidos. Por ejemplo, la mayor solubilidad del pireno con respecto a la del antraceno, puede explicarse asumiendo una energía de interacción más grande entre el pireno y el disolvente, debido al mayor número de electrones π polarizables en la molécula de este HAP. Con respecto a la diferencia de solubilidades encontrada entre el antraceno y el 9,10-dihidroantraceno, y entre el fenantreno y el 9,10-dihidrofenantreno, se puede plantear que, puesto que los volúmenes molares de cada par de compuestos considerado son aproximadamente similares (tabla 5.5), entonces la diferencia en solubilidades también debe estar ocasionada, en gran parte, por la diferencia en la magnitud de las interacciones generadas entre cada soluto con el disolvente. Aunque en estos casos es menos fácil explicar de una manera directa la razón de la interacción más fuerte entre los compuestos 9,10-dihidro (antraceno o fenantreno) y el agua, con respecto a la interacción con los HAPs antraceno y fenantreno, es necesario tener en consideración que los hidrógenos en las posiciones 9 y 10 (en los compuestos dihidro) también pueden experimentar polarización (Privalov y Gill, 1998; Graziano, 1999). Por otra parte, algunos autores han propuesto que en las interacciones entre moléculas susceptibles de generar enlaces por puentes de hidrógeno y anillos aromáticos, no es necesario considerar a los electrones deslocalizados de las nubes electrónicas, pero es muy importante tener en cuenta a todos los átomos de hidrógeno de la molécula (Levitt y Perutz, 1988).

Adicionalmente es necesario considerar que, además de los procesos de creación de la cavidad en el disolvente, la incorporación del soluto en el seno de éste, el rearrreglo subsecuente del disolvente y la activación de las energías de interacción soluto-disolvente, otros procesos tales como las interacciones soluto-soluto (involucradas en la etapa de vaporización del soluto desde la fase líquida (subenfriada)), así como la energía necesaria para la ruptura de dichas interacciones también tienen un efecto importante en el proceso global de disolución en agua de los compuestos hidrofóbicos.

5.1.3. Determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita y constantes de la ley de Henry de HAPs en disolución acuosa.

5.1.3.1. Determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita.

Como ya se ha establecido previamente, el conocimiento de los coeficientes de actividad, γ_i , de solutos hidrofóbicos en agua tiene una gran importancia para el desarrollo y operación de diversos procesos de separación dentro de industrias como la farmacéutica y la petrolera, así como para el desarrollo de procesos enfocados a la prevención de la contaminación ambiental, o bien para la implementación de estrategias de remediación de medios ambientes ya contaminados (Haines y Sandler, 1995; Sandler, 1996; Mitchell y Jurs, 1998);. El coeficiente de actividad se puede expresar a través de la ecuación C2.3 (capítulo2).

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^L(T, P) \quad (C2.3)$$

En el caso de compuestos altamente hidrofóbicos su solubilidad en agua es notablemente baja, por lo que bajo condiciones de alta dilución, el coeficiente de actividad puede expresarse de una manera más apropiada como un coeficiente de actividad a dilución infinita, γ_i^∞ , el cual está definido por (Tse y Sandler, 1994; Bhatia y Sandler, 1995):

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \quad (5.26)$$

Como se indica en la ecuación 2.48 (capítulo 2), el coeficiente de actividad de un soluto sólido en un líquido, a una temperatura T , se puede estimar a partir del conocimiento de su solubilidad (x_1), de su temperatura de fusión (T_m), de su entalpía de fusión a T_m , ($\Delta H_{f,i}(T_m)$), así como de la diferencia de la capacidad calorífica entre sus fases líquida y sólida (ΔC_p).

Los coeficientes de actividad en agua de solutos volátiles han sido reportados ampliamente en la literatura (Tsonopoulos y Prausnitz, 1971; Tse y Sandler, 1994; Bhatia y Sandler, 1995; Hovorka y Dohnal, 1997; Mitchell y Jurs, 1998; Brendel y Sandler, 1999; Hovorka et al., 2000); sin embargo, para el caso de solutos sólidos como los HAPs, estos datos están menos disponibles. En función de estos planteamientos y haciendo uso de la ecuación 2.48 así como de los datos experimentales de solubilidad en agua determinados en este trabajo; complementados con valores reportados en la literatura para los parámetros T_m , $\Delta H_{f,i}(T_m)$ y ΔC_p , se estimaron los coeficientes de actividad a dilución infinita de algunos de los HAPs considerados en este trabajo. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5.11 y 5.13, así como en las figuras 5.10 y 5.11.

Se ha establecido (Walas, 1985; Haines y Sandler, 1995; Sandler, 1999) que debido a la falta de datos experimentales para estimar la diferencia ΔC_p , y a que a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión del soluto esta diferencia puede ser mínima, las dos integrales que involucran la diferencia de capacidades caloríficas en la ecuación 2.48 pueden, en ocasiones, ser despreciadas sin introducir errores importantes durante las estimaciones de γ_i^∞ . Con el propósito de verificar este planteamiento se procedió a estimar los coeficientes de actividad a dilución infinita de antraceno en agua (como función de la temperatura), tanto considerando el efecto de ΔC_p en las estimaciones, como sin considerarlo. Se eligió al antraceno para efectuar esta verificación debido a que los datos de capacidad calorífica tanto de la fase líquida como de la fase sólida ya han sido determinados (Goursot et al., 1970), además de que existen reportados en la literatura algunos valores de γ_i^∞ para este hidrocarburo (Tsonopoulos y Prausnitz, 1971; Haines y Sandler, 1995). Los valores obtenidos en estas estimaciones se presentan en la tabla 5.11, así como en la figura 5.10.

Tabla 5.11. Coeficientes de actividad a dilución infinita, γ_i^∞ , de antraceno en agua.

T/K	$\gamma_i^{\infty(a)}$	$\gamma_i^{\infty(b)}$
282.09	$(3.14 \pm 0.12) \times 10^6$	$(5.74 \pm 1.16) \times 10^6$
284.72	$(2.99 \pm 0.12) \times 10^6$	$(5.30 \pm 1.08) \times 10^6$
286.54	$(2.98 \pm 0.11) \times 10^6$	$(5.20 \pm 1.03) \times 10^6$
289.03	$(2.67 \pm 0.15) \times 10^6$	$(4.54 \pm 0.99) \times 10^6$
291.74	$(2.56 \pm 0.09) \times 10^6$	$(4.24 \pm 0.83) \times 10^6$
295.69	$(2.30 \pm 0.10) \times 10^6$	$(3.67 \pm 0.74) \times 10^6$
297.76	$(2.17 \pm 0.10) \times 10^6$	$(3.39 \pm 0.69) \times 10^6$
298.15 ^(c)	$(2.35 \pm 0.10) \times 10^6$	—
298.15 ^(d)	1.81×10^6	—
300.25	$(2.05 \pm 0.10) \times 10^6$	$(3.14 \pm 0.22) \times 10^6$
301.35	$(2.00 \pm 0.07) \times 10^6$	$(3.04 \pm 0.17) \times 10^6$
302.27	$(1.99 \pm 0.07) \times 10^6$	$(2.99 \pm 0.17) \times 10^6$
303.68	$(1.87 \pm 0.08) \times 10^6$	$(2.79 \pm 0.17) \times 10^6$
308.02	$(1.57 \pm 0.07) \times 10^6$	$(2.26 \pm 0.14) \times 10^6$
313.06	$(1.45 \pm 0.07) \times 10^6$	$(2.02 \pm 0.13) \times 10^6$
318.05	$(1.28 \pm 0.06) \times 10^6$	$(1.72 \pm 0.12) \times 10^6$
323.07	$(1.12 \pm 0.06) \times 10^6$	$(1.46 \pm 0.11) \times 10^6$

Datos estimados a partir de la ecuación 2.48. ^(a)Sin tomar en consideración el efecto de las integrales de ΔC_p en la ecuación, ^(b)Considerando el efecto de las integrales de ΔC_p en la ecuación, ^(c)Haines y Sandler (1995), ^(d)Tsonopoulos y Prausnitz (1971).

Como se observa en este conjunto de datos, para el caso del antraceno el planteamiento de que la diferencia de capacidades caloríficas, ΔC_p , tiene poca influencia en la estimación de valores de γ_i^∞ a través de la ecuación 2.48, sólo parece ser valido a medida que la temperatura se incrementa ($T_m = 488.941$ K para antraceno). A temperaturas del orden de los 280 K, el hecho de tomar en consideración el efecto de ΔC_p en las estimaciones de γ_i^∞ provoca que la magnitud de los valores calculados de este parámetro casi se duplique, con respecto a la magnitud de las estimaciones en las que no se toma en consideración el efecto de dicha diferencia

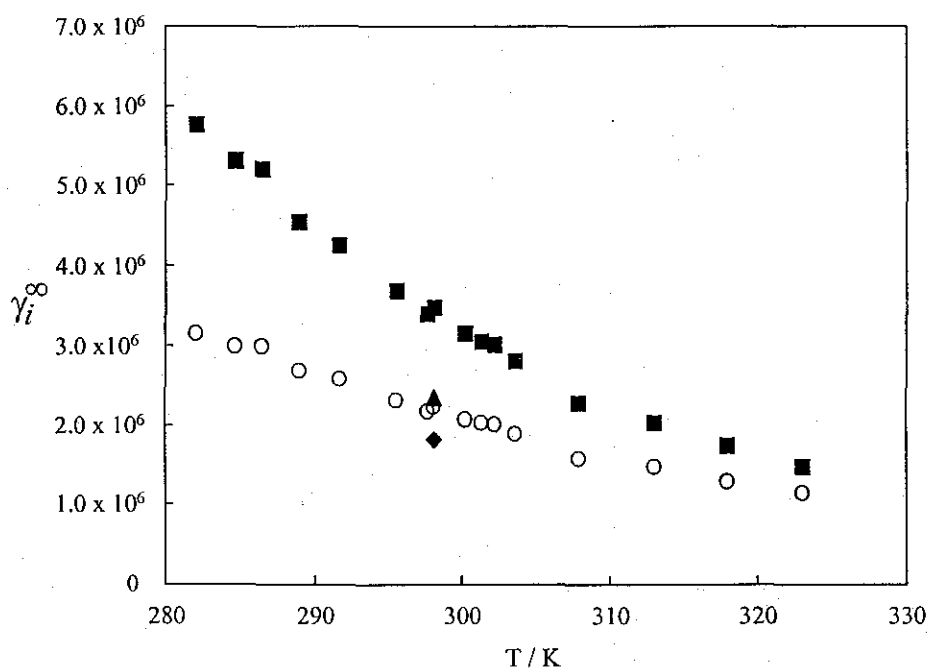


Figura 5.10. Coeficiente de actividad a dilución infinita, como función de la temperatura, de antraceno en agua. Datos estimados en este trabajo a través de la ecuación 2.48, (■) tomando en consideración el efecto de ΔC_p ; (○) sin tomar en consideración el efecto de ΔC_p . (▲) Haines y Sandler (1995), (◆) Tsonopoulos y Prausnitz (1971).

5.1.3.1a. Precisión de las estimaciones de γ_i^∞ .

Al depender de diversos parámetros para su cálculo, es evidente que la precisión en la estimación de coeficientes de actividad, a través de la ecuación 2.48, es una función de la precisión asociada a cada uno de estos parámetros. En la tabla 5.12 se presentan los intervalos de incertidumbre de los parámetros experimentales empleados para estimar el γ_i^∞ de cuatro de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados en este proyecto de investigación.

Como se observa en esta tabla, de los parámetros requeridos para la estimación del γ_i^∞ , los datos de $\Delta H_{f,i}(T_m)$, así como las temperaturas T y T_m , pueden obtenerse con buenas precisiones, lo cual provoca que la incertidumbre asociada a estos parámetros tenga un efecto mínimo sobre la incertidumbre global del parámetro γ_i^∞ estimado. En el caso de los datos de

solubilidad la incertidumbre de éstos se incrementa con respecto a la de los parámetros antes mencionados.

Tabla 5.12. Incertidumbre de los parámetros empleados para estimar el coeficiente de actividad a dilución infinita, mediante la ecuación 2.48, de cuatro hidrocarburos aromáticos polinucleares.

Parámetro	Antraceno	Pireno	9,10-Dihidrofenantreno	9,10-Dihidroantraceno
$x_i^{(1)}$	$\approx \pm 2.0 \%$	$\approx \pm 2.0 \%$	$\approx \pm 2.0 \%$	$\approx \pm 2.0 \%$
T	$\pm 0.01 \%$	$\pm 0.01 \%$	$\pm 0.01 \%$	$\pm 0.01 \%$
T_m	$\pm 0.006 \%$	$\pm 0.005 \%$	$\pm 0.005 \%$	$\pm 0.005 \%$
$\Delta H_{f,i}(T_m)$	$\pm 0.17 \%$	$\pm 0.02 \%$	$\pm 0.018 \%$	0.1 %
C_p	$\pm 1.0 \%$ a $T \leq 298$ K $\pm 0.1 \%$ > 298 K	$\pm 1.0 \%$ a $T \leq 288$ K $\pm 0.1 \%$ > 288 K	$\pm 0.2 \%$	$\pm 2.0 \%$ a $T = 10$ K $\pm 0.2 \%$ a $T = 30$ K $\pm 0.1 \%$ a $T > 100$ K
Referencia	Goursot et al. (1970)	Wong y Westrum (1971).	Lee-Bechtold et al. (1979).	Chirico et al. (1987).

⁽¹⁾La incertidumbre de los valores experimentales de x_i , determinados en este trabajo, se indica en las tablas 4.5 (antraceno y pireno) y 4.12 (9,10-dihidrofenantreno y 9,10-dihidroantraceno).

Sin embargo, puesto que la ecuación 2.48 involucra un término logarítmico, al evaluar el error asociado al término $\ln \gamma_i^\infty$, (el error que en realidad debe considerarse durante el análisis de propagación de errores para establecer la precisión de los valores estimados de γ_i^∞) se encontró que dicho error fue, en promedio, de 0.13 % para los cuatro HAPs presentados en la tabla 5.12. Este error es de una magnitud comparable a la de los tres parámetros antes mencionados. En el caso de los datos de capacidad calorífica, la precisión de estos puede depender del intervalo de temperatura en el cual se determinan. Como se observa para el caso del antraceno y del pireno, a temperaturas por arriba de los 298 y de los 288 K, respectivamente, la precisión de las determinaciones experimentales puede ser bastante buena. Sin embargo, por debajo de las temperaturas mencionadas el intervalo de variación de los datos de C_p puede alcanzar hasta $\pm 1 \%$. Debido a que este valor es entre 1 y 3 ordenes de magnitud más grande que el intervalo de variación de los otros parámetros involucrados en las estimaciones de γ_i^∞ (tabla 5.12), es evidente que tiene un efecto significativo en la reducción de la precisión de los valores

estimados de los coeficientes de actividad. En el caso del antraceno (tabla 5.11) a $T < 298$ K la variación promedio estimada para los coeficientes de actividad calculados es de ± 20.30 %. Cuando se dispone de datos de C_p más precisos (es decir a $T > 298$ K) la variación antes mencionada se reduce a ± 6.41 %. Para el caso del pireno se observa un efecto similar (tabla 5.13). A temperatura menores o iguales a 288 K, la variación promedio de las estimaciones de γ_i^∞ es de ± 20.01 %. Cuando $T > 288$ K (datos más precisos de C_p , tabla 5.12) la variación promedio se reduce a ± 6.41 %. Como se observa en la tabla 5.12, para el caso de 9,10-dihidrofenantreno y 9,10-dihidroantraceno, el intervalo de variación de los datos de C_p , a las temperaturas bajo consideración, es pequeño (0.2 y 0.1 %, respectivamente). Por tanto el intervalo de variación de los valores estimados del γ_i^∞ para 9,10-dihidrofenantreno (± 9.26 %) y 9,10-dihidroantraceno (± 4.86 %), también es aceptable.

5.1.3.2. Análisis del comportamiento de los coeficientes de actividad a dilución infinita de HAPs en agua, como función de la temperatura.

En la tabla 5.13 se presentan datos estimados del coeficientes de actividad a dilución infinita, como función de la temperatura, para algunos de los HAPs considerados en este estudio. Todos los datos presentados en esta tabla se estimaron tomando en consideración el efecto de ΔC_p . Los datos experimentales necesarios de capacidad calorífica se obtuvieron de las fuentes indicadas en la tabla 5.12.

Es importante aclarar que de los HAPs considerados en este estudio no se reportan los datos relativos a m-terfenilo y guaiazuleno, en virtud de que para estos hidrocarburos no se encontraron disponibles en la literatura datos de la capacidad calorífica de sus fases sólida y líquida; así como de su entalpía de fusión a T_m , parámetros indispensables para la estimación de los coeficientes de actividad a través de la ecuación 2.48. Como ya se ha establecido previamente, el parámetro $\Delta H_{f,i}(T_m)$ puede ser estimado; sin embargo, aún los mejores métodos de estimación reportados, conducen a imprecisiones relativamente grandes ($\sim \pm 15.5$ %). Cuando éstas se asocian con la imprecisión de los otros parámetros involucrados en el cálculo de γ_i^∞ , pueden conducir a incertidumbres mayores del 100 % en los coeficientes de actividad estimados.

Tabla 5.13. Coeficientes de actividad a dilución infinita, γ_i^∞ , de hidrocarburos aromáticos polinucleares en agua.

9,10-Dihidroantraceno		Pireno	
T/K	γ_i^∞	T/K	γ_i^∞
278.12	$(1.833 \pm 0.090) \times 10^6$	281.69	$(2.440 \pm 0.520) \times 10^7$
279.01	$(1.846 \pm 0.110) \times 10^6$	283.54	$(2.120 \pm 0.400) \times 10^7$
281.41	$(1.778 \pm 0.090) \times 10^6$	286.65	$(2.020 \pm 0.420) \times 10^7$
284.11	$(1.685 \pm 0.087) \times 10^6$	287.61	$(1.880 \pm 0.350) \times 10^7$
285.21	$(1.621 \pm 0.090) \times 10^6$	289.85	$(1.697 \pm 0.096) \times 10^7$
288.11	$(1.464 \pm 0.072) \times 10^6$	291.2	$(1.610 \pm 0.078) \times 10^7$
291.16	$(1.367 \pm 0.068) \times 10^6$	294.68	$(1.382 \pm 0.048) \times 10^7$
294.12	$(1.264 \pm 0.050) \times 10^6$	298.7	$(1.222 \pm 0.048) \times 10^7$
297.75	$(1.095 \pm 0.049) \times 10^6$	300.51	$(1.118 \pm 0.036) \times 10^7$
299.41	$(1.055 \pm 0.044) \times 10^6$	302.81	$(1.044 \pm 0.037) \times 10^7$
302.21	$(0.967 \pm 0.057) \times 10^6$	305.43	$(0.958 \pm 0.042) \times 10^7$
305.82	$(0.895 \pm 0.041) \times 10^6$		
309.44	$(0.850 \pm 0.031) \times 10^6$		
313.17	$(0.802 \pm 0.038) \times 10^6$		

9,10-Dihidrofenantreno	
T/K	γ_i^∞
277.96	$(2.64 \pm 0.24) \times 10^6$
279.15	$(2.59 \pm 0.23) \times 10^6$
283.82	$(2.45 \pm 0.25) \times 10^6$
288.05	$(2.26 \pm 0.19) \times 10^6$
293.14	$(2.03 \pm 0.22) \times 10^6$
298.16	$(2.10 \pm 0.18) \times 10^6$

Con excepción de los datos reportados, a 25°C, para antraceno por Haines y Sandler (1995) y por Tsonopoulos y Prausnitz, (1971), los coeficientes de actividad a dilución infinita, como función de la temperatura, para los hidrocarburos aromáticos polinucleares presentados en las tablas 5.11 y 5.13 parecen ser los primeros datos de γ_i^∞ en agua reportados hasta ahora para dichos HAPs.

En la figura 5.11 se presenta la variación del logaritmo natural de γ_i^∞ , como función del recíproco de la temperatura, para los cuatro hidrocarburos aromáticos polinucleares presentados en las tablas 5.11 y 5.13.

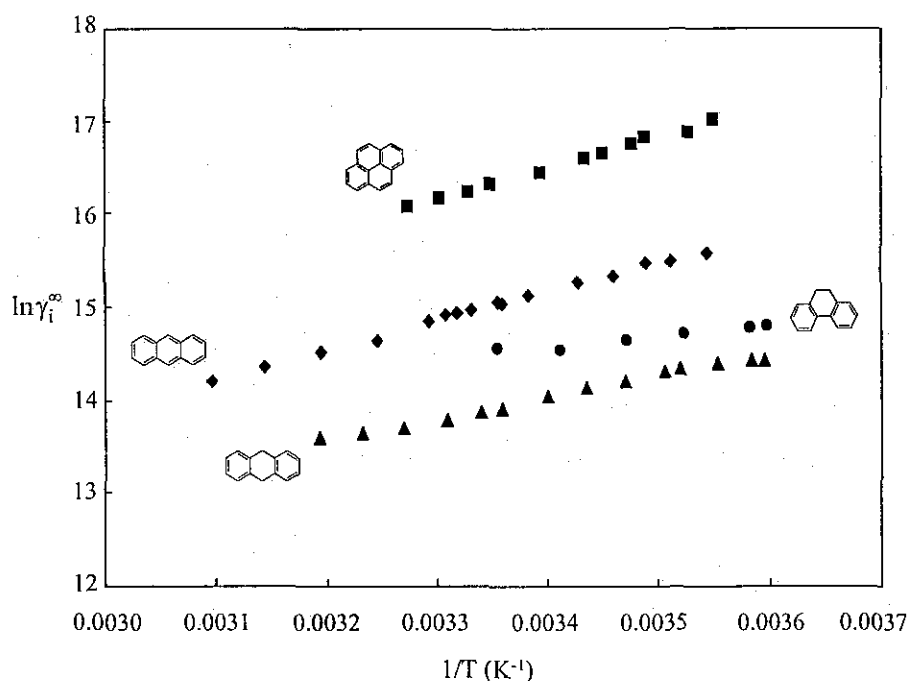


Figura 5.11. Variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita, como función de la temperatura, para diversos hidrocarburos aromáticos polinucleares disueltos en agua. (■) pireno, (◆) Antraceno, (●) 9,10-dihidrofenantreno, (▲) 9,10-dihidroantraceno.

En la ecuación 2.16 (capítulo 2) se establece que a partir de conocimiento de la variación del coeficiente de actividad, como función de la temperatura, es posible derivar los parámetros termodinámicos relativos a la transferencia del soluto desde su estado puro hacia su estado de disolución. A partir de los resultados presentados en las tablas 5.11 y 5.13, aplicados a las ecuaciones 2.16a y 2.16b se estimaron los parámetros termodinámicos antes mencionados para

la disolución en agua de algunos de los HAPs considerados en este proyecto de investigación. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.14.

Tabla 5.14. Parámetros termodinámicos para el proceso de disolución en agua de hidrocarburos aromáticos polinucleares estimados a partir de datos de coeficientes de actividad a dilución infinita

Compuesto	$\Delta H_{s,i} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-T\Delta S_{s,i} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{s,i} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Antraceno	25.8	11.4	37.2
Pireno	28.0	12.5	40.5
9,10-Dihidroantraceno	18.8	15.7	34.5
9,10-Dihidrofenantreno	11.5	24.3	35.8

Los valores presentados en la tabla 5.14 comparan satisfactoriamente con los parámetros termodinámicos para el proceso de solución de HAPs presentados en la tabla 5.5. De esta manera, se puede establecer que el estudio de coeficientes de actividad a dilución infinita de solutos hidrofóbicos en agua, proporciona otra alternativa para evaluar algunos de los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía y energía de Gibbs) involucrados en el proceso de disolución de dichos solutos.

La dependencia de los valores de γ_i^{∞} como función de la temperatura varía dependiendo de la naturaleza del sistema considerado. En algunos sistemas los valores se incrementan al aumentar la temperatura (diclorometano disuelto en agua [Brendel y Sandler, 1999]; 5-clorovanilina disuelta en agua, [Larachi et al., 2000]), en otros casos disminuyen (n-hexano y n-octano disueltos, por separado, en agua [Liu y Ruckenstein, 1998]; nitrobenzono, 2-nitrotolueno, 3-nitrotolueno, 4-nitrotolueno, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, 1-cloro-2-nitrobenzono y 1-cloro-4-nitrobenzono disueltos, por separado, en agua [Benes y Dohnal, 1999]), y en otros casos aumentan, alcanzan un máximo y posteriormente disminuyen (tricloroetileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano y benzono disueltos, por separado, en agua [Brendel y Sandler, 1999]). La magnitud entre los coeficientes de actividad también es notoriamente diferente, dependiendo del soluto considerado. En la tabla 5.15 se presentan los

valores de γ_i^∞ en agua, a 293.15 K, para un conjunto de compuestos orgánicos de diferente naturaleza química.

Tabla 5.15. Coeficientes de actividad a dilución infinita, en agua a 293.15 K (20 °C), de compuestos orgánicos.

Compuesto	γ_i^∞	Compuesto	γ_i^∞
Diclorometano	267 ⁽¹⁾	1-cloro-4-nitrobenceno	9640 ⁽²⁾
4-nitrofenol	160 ⁽²⁾	1-cloro-2-nitrobenceno	19100 ⁽²⁾
3-nitrofenol	190 ⁽²⁾	n-hexano	4.9 x 10 ⁵ ⁽³⁾
2-nitrofenol	3250 ⁽²⁾	n-octano	9.8 x 10 ⁶ ⁽³⁾
nitrobenceno	3520 ⁽²⁾	1,2-dicloroetano	665 ⁽¹⁾
2-nitrotolueno	12500 ⁽²⁾	cloroformo	870 ⁽¹⁾
3-nitrotolueno	15500 ⁽²⁾	Tricloroetileno	5140 ⁽¹⁾
4-nitrotolueno	16000 ⁽²⁾	Benceno	2540 ⁽¹⁾

⁽¹⁾Brendel y Sandler (1999); ⁽²⁾Benes y Dohnal (1999); ⁽³⁾Shulgin y Ruckenstein (1999).

Puesto que el coeficiente de actividad a dilución infinita es una medida de la no idealidad de la disolución, así como de la hidrofobicidad del soluto (Benes y Dohnal, 1999); entonces, las diferencias previamente indicadas tanto en la magnitud de γ_i^∞ , como función de la naturaleza química del soluto, así como en su variación como función de la temperatura; debe estar directamente relacionada con los dos parámetros de la disolución antes indicados.

Los datos presentados en la tabla 5.15 muestran, por ejemplo, que en moléculas como el cloro-nitro-benceno, el simple cambio de posición del grupo nitro, de la posición 4 a la posición 2, provoca un incremento en el coeficiente de actividad de un orden de magnitud. En moléculas como los nitrofenoles los valores de γ_i^∞ para el 2-nitrofenol son mayores por un orden de magnitud que los valores respectivos de los isómeros con el grupo nitro en las posiciones 3 y 4. Baner y Dohnal (1999), consideran que los valores grandes de γ_i^∞ en la disolución acuosa de 2-nitrofenol se deben a su capacidad para formar enlaces de hidrógeno intramoleculares entre grupos hidroxilo y nitro adyacentes, lo cual limita notoriamente sus posibilidades para formar enlaces de hidrógeno con el agua. De esta manera el 2-nitrofenol es considerablemente más

hidrofóbico que los otros dos isómeros, para los que la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares no es posible por razones estéricas.

En la sección 5.1.2.4. se ha establecido que durante el proceso de solvatación en agua de solutos hidrofóbicos, dependiendo de la naturaleza química de éstos, se pueden generar interacciones soluto-disolvente de diferente magnitud. Shulgin y Ruckenstein (1999) han propuesto que durante el proceso de solvatación, después de la etapa de formación de la cavidad, es posible considerar la existencia de una etapa en la cual se da la formación de una "capa hidrofóbica" de volumen V_{cor}^I , alrededor de dicha cavidad, en la cual las moléculas de agua se reorganizan, distribuyéndose de una manera no aleatoria, tal y como se ilustra en la figura 5.12.

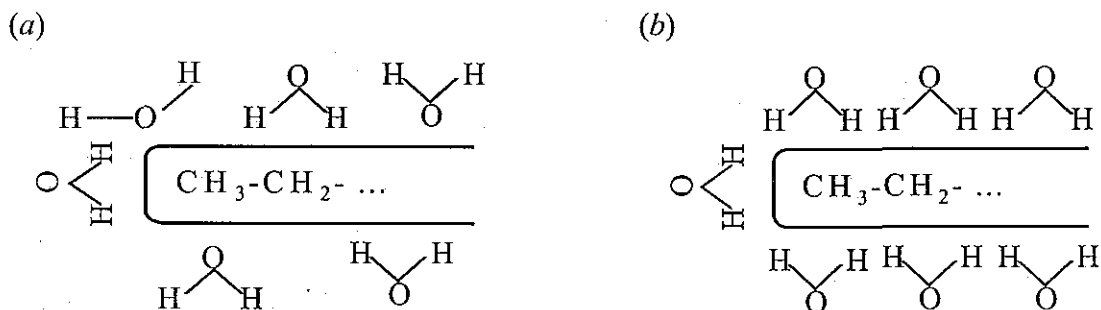


Figura 5.12. Representación esquemática de una molécula de hidrocarburo cubierta por moléculas de agua a condiciones de dilución infinita. (a) distribución aleatoria de las moléculas de agua alrededor de la molécula de hidrocarburo, (b) moléculas de agua con una estructura ordenada (Shulgin y Ruckenstein, 1999).

A partir del conocimiento de datos de γ_i^∞ , así como de otros parámetros fisicoquímicos, aplicados a modelos teóricos para describir las propiedades de disoluciones altamente no ideales, Shulgin y Ruckenstein (1999) han estimado valores para el volumen del disolvente (agua) que es afectado cuando una molécula de soluto orgánico entra en su seno, a condiciones de dilución infinita. Este volumen, representado por $V_{cor}^{1,0}$, es conocido como el volumen de correlación. Los volúmenes de correlación estimados para una serie de alcoholes e hidrocarburos se presentan la tabla 5.16.

Tabla 5.16. Volúmenes de correlación ($V_{cor}^{1,0}$) en sistemas alcohol/agua e hidrocarburo/agua, a condiciones de dilución infinita (Shulgin y Ruckenstein, 1999).

Sistema	T / K	$V_{cor}^{1,0} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Sistema	T / K	$V_{cor}^{1,0} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
<i>Alcohol + agua</i>			<i>Hidrocarburo + agua</i>		
<i>Metanol</i>	298.15	270	<i>Propano</i>	298.15	2900
<i>Etanol</i>	298.15	490	<i>n-Butano</i>	298.15	3760
<i>1-Propanol</i>	303.15	860	<i>i-Butano</i>	298.15	3710
<i>2-Propanol</i>	298.15	570	<i>n-Pentano</i>	298.15	5020
<i>1-Butanol</i>	323.15	1900	<i>n-Hexano</i>	298.15	6350
<i>2-Butanol</i>	323.15	1600	<i>n-Heptano</i>	298.15	8000
<i>i-Butanol</i>	323.15	1800	<i>n-Octano</i>	298.15	9990
<i>t-Butanol</i>	323.15	1500	<i>n-Decano</i>	298.15	13630
<i>t-Pentanol</i>	328.15	1700	<i>n-Dodecano</i>	298.15	18100
			<i>Ciclopentano</i>	298.15	2900
			<i>Ciclohexano</i>	298.15	3500
			<i>Cicloheptano</i>	298.15	3700
			<i>Benceno</i>	298.15	1440
			<i>Tolueno</i>	298.15	2870

Como se observa en la tabla anterior, los volúmenes de correlación, bajo condiciones de dilución infinita, crecen a medida que se incrementa el tamaño del soluto (es decir un volumen mayor del disolvente es afectado), tanto para el caso de los alcoholes normales como para el caso de los n-alcanos. Por otra parte, una comparación entre estas dos familias de compuestos muestra que los valores de $V_{cor}^{1,0}$ son apreciablemente más grandes en el caso de los hidrocarburos que para los alcoholes con igual número de átomos de carbono. Los valores pequeños de $V_{cor}^{1,0}$ para el caso de los alcoholes son ocasionados por la presencia de los grupos hidroxilo, los cuales, debido a su interacción favorable con las moléculas del disolvente no perturban la estructura del agua tanto como lo hacen las moléculas de hidrocarburo. Los volúmenes de correlación para los hidrocarburos cíclicos son más pequeños que para los hidrocarburos alifáticos. Por otra parte los hidrocarburos aromáticos exhiben volúmenes de

correlación todavía menores. Estos resultados han sido atribuidos (Shulgin y Ruckenstein, 1999) a las interacciones favorables de los electrones π de los anillos aromáticos con las moléculas de agua circundantes, ya referidas ampliamente en la sección 5124. Por tanto, aparentemente debido a estas interacciones la estructura del agua es perturbada en una proporción menor por la adición de hidrocarburos aromáticos (como benceno y tolueno) que por la de hidrocarburos alifáticos.

El espesor de la capa de agua afectado por la molécula de soluto ha sido estimado por Shulgin y Ruckenstein (1999) considerando dos geometrías distintas: (1) la cavidad que contiene al soluto y el volumen de correlación tiene la forma de una esfera, (2) tanto la cavidad como el volumen tienen la forma de un cilindro. Los resultados de sus cálculos del espesor de la capa hidrofóbica empleando estas dos geometrías se presentan en la tabla 5.17, para un conjunto de hidrocarburos alifáticos.

Tabla 5.17. Grosor de la capa hidrofóbica (l) que cubre a una molécula de hidrocarburo alifático disuelta en agua, a condiciones de dilución infinita (Shulgin y Ruckenstein, 1999).

n	l_1 (Å)	l_2 (Å)	N
3	7.4	7.9	~ 4
4	8.3	8.7	≥ 4
5	9.3	9.6	~ 5
6	10.1	10.4	≥ 5
7	11.0	11.2	~ 6
8	12.0	12	≥ 6
10	13.0	13.4	~ 7
12	14.9	14.7	≥ 7

n representa el número de átomos de carbono del hidrocarburo; l_1 es el grosor de la capa hidrofóbica cuando la cavidad y el volumen de correlación tienen la forma aproximada de una esfera; l_2 representa el grosor de la capa hidrofóbica cuando se considera una forma aproximada de cilindro. N es el número estimado de capas de agua que rodean al soluto. Esta estimación se efectuó con base en datos de difracción de rayos X de agua fría.

Los resultados reportados por Shulgin y Ruckenstein (1999) muestran como el conocimiento de otro parámetro fisicoquímico relativo al proceso de disolución de compuestos orgánicos en agua; el coeficiente de actividad a dilución infinita, puede ser sumamente valioso para el desarrollo de teorías que permitan tener una comprensión exacta de diversos fenómenos de interés, científico, ambiental o industrial.

5.1.3.3. Determinación de las constantes de la ley de Henry.

A condiciones de dilución infinita, la fugacidad de una especie (un gas o un sólido de solubilidad muy baja) disuelta en un líquido, es linealmente proporcional a su fracción molar, x_i , es decir (Sandler, 1999);

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = x_i H_i(T, P) \quad \text{cuando } x_i \rightarrow 0 \quad (2.11)$$

donde, como ya se ha indicado previamente, $\bar{f}_i^L(T, P, x)$ representa la fugacidad de la especie i en la disolución. La constante de proporcionalidad $H_i(T, P)$ es conocida como constante de la ley de Henry y depende de la naturaleza química del par soluto-disolvente, así como de la temperatura y la presión del sistema.

Bajo condiciones de dilución infinita (Sandler, 1999):

$$H_i(T, P) = \gamma_i^\infty(T, P, x_i \rightarrow 0) f_i^L(T, P) \quad (5.27)$$

donde $f_i^L(T, P)$ representa la fugacidad del componente puro. A condiciones de presión baja (cercana a la atmosférica) es posible simplificar la ecuación 5.27 y expresarla como (Tse y Sandler, 1994):

$$H_i(T) = \gamma_i^\infty(T, P, x_i) P_i^{sat}(T) \quad (5.28)$$

Es decir, a partir del conocimiento, a una temperatura T , del coeficiente de actividad a dilución infinita de un soluto en un disolvente, así como de la presión de vapor del soluto a dicha temperatura, es posible estimar el valor de su constante de la ley de Henry, $H_i(T)$.

A condiciones de dilución infinita, el coeficiente de reparto de un soluto entre aire y agua, K_{aw} , está dado por:

$$K_{aw} = \lim_{C_i^w \rightarrow 0} \frac{C_i^a}{C_i^w} \quad (5.29)$$

donde C_i^a y C_i^w representan la concentración del soluto i en las fases aire y acuosa, respectivamente. La constante de la ley de Henry se puede relacionar con K_{aw} , a través de la ecuación 5.30 (Yurteri et al., 1987; Hovorka y Dohnal, 1997):

$$K_{aw} = \frac{H_i(T) \cdot v_w}{R \cdot T} \quad (5.30)$$

donde v_w representa el volumen molar del agua a la temperatura T .

En aplicaciones de carácter ambiental, la constante de la ley de Henry (aire-agua) suele expresarse en unidades de $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, es decir (Mackay y Shiu, 1984; Bamford et al., 1999):

$$H_i'(T) = \frac{P_i}{C_i^w} \quad (5.31)$$

donde P_i representa la presión parcial de i en la fase gas (Pa) y C_i^w representa la concentración del soluto en la disolución acuosa, expresada en moles por unidad de volumen. Como se deduce de la ecuación 2.11, en la ecuación 5.31 se asume que la concentración C_i^w es igual a la concentración del soluto, expresada en fracción molar, bajo condiciones de dilución infinita. A partir de las ecuaciones 5.29 y 5.31 se puede demostrar que (Alaee, et al., 1996; Bamford et al., 1999a):

$$K_{aw} = \frac{H_i'(T)}{R \cdot T} \quad (5.32)$$

Haciendo uso de las ecuaciones antes descrita, y a partir de los datos de γ_i^α previamente estimados (tablas 5.11 y 5.13), de datos de presión de vapor, así como del volumen molar del

agua como función de T (Riddick y Bunger, 1970), se estimaron las constantes de la ley de Henry ($H_i(T)$, $H'_i(T)$) y los coeficientes de reparto aire-agua (K_{aw}), para antraceno y pireno, dos de los HAPs estudiados en este proyecto de investigación. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5.18 y 5.19. Dentro de estas tablas se incluyen también, con fines comparativos, algunos datos experimentales previamente reportados de dichos parámetros. La variación de $H'_i(T)$ como función de la temperatura para el antraceno y el pireno, se presentan en las figuras 5.13 y 5.14, respectivamente.

Los datos de presión de vapor empleados en la estimación de la constante de la ley de Henry de los HAPs presentados en las tablas 5.18 y 5.19 fueron los correspondientes a la presión de vapor del líquido puro subenfriado. Estos datos de presión de vapor se estimaron empleando el método propuesto por Allen et al., (1999), tomando como base los datos experimentales de presión de sublimación reportados por Sonnefeld et al (1983). La incertidumbre de este método en la estimación de presión de vapor del líquido puro subenfriado para antraceno y pireno, en los intervalos de temperatura considerados, fue del 10 %.

Tabla 5.18. Constantes de la ley de Henry ($H_i'(T)$, $H_i(T)$) y coeficientes de reparto aire-agua (K_{aw}), de antraceno disuelto en agua.

T/K	Este trabajo	Bamford et al, 1999a.	Bamford et al, 1999b.	Alaee et al., 1996.	Fendinger y Glotfelty, 1990.
	$H_i'(T) / \text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$				
277.15		1.24 ± 0.05			
277.25			1.25 ± 0.13		
278.55				2.76 ± 0.39	
282.09	1.07 ± 0.32				
283.25				3.12 ± 0.44	
284.15			2.12 ± 0.14		
284.72	1.31 ± 0.40				
286.54	1.55 ± 0.46				
287.95				3.44 ± 0.48	
289.03	1.74 ± 0.55				
291.15			3.50 ± 0.20		
291.74	2.13 ± 0.63				
293.75				3.91 ± 0.55	
295.69	2.72 ± 0.82				
297.76	3.07 ± 0.93				
298.15		6.5 ± 1.1	5.64 ± 0.42	4.94 ± 0.69	1.96 ± 0.35
300.25	3.60 ± 0.62				
301.35	3.86 ± 0.60				
302.27	4.14 ± 0.64				
303.35				8.05 ± 1.13	
303.68	4.39 ± 0.71				
304.15			8.36 ± 0.82		
308.02	5.27 ± 0.87				
308.45				8.94 ± 1.25	
313.06	7.33 ± 1.21				
318.05	9.55 ± 1.62				
323.07	12.32 ± 2.12				

Tabla 5.18 (continuación). Constantes de la ley de Henry ($H_i(T)$, $H_i(T)$) y coeficientes de reparto aire-agua (K_{av}), de antraceno disuelto en agua.

T/K	$H_i(T)$ / Pa	T/K	K_{av}
282.09	$(0.60 \pm 0.18) \times 10^5$	282.09	$(0.46 \pm 0.14) \times 10^{-3}$
284.72	$(0.72 \pm 0.21) \times 10^5$	284.72	$(0.55 \pm 0.17) \times 10^{-3}$
286.54	$(0.86 \pm 0.25) \times 10^5$	286.54	$(0.65 \pm 0.19) \times 10^{-3}$
289.03	$(0.96 \pm 0.30) \times 10^5$	289.03	$(0.72 \pm 0.23) \times 10^{-3}$
291.74	$(1.18 \pm 0.34) \times 10^5$	291.74	$(0.88 \pm 0.26) \times 10^{-3}$
295.69	$(1.51 \pm 0.45) \times 10^5$	295.69	$(1.11 \pm 0.33) \times 10^{-3}$
297.76	$(1.70 \pm 0.51) \times 10^5$	297.76	$(1.24 \pm 0.38) \times 10^{-3}$
300.25	$(1.99 \pm 0.34) \times 10^5$	298.15	$(7.9 \pm 1.7) \times 10^{-3(*)}$
301.35	$(2.14 \pm 0.33) \times 10^5$	298.15	$2.9 \times 10^{-3(5)}$
302.27	$(2.29 \pm 0.35) \times 10^5$	300.25	$(1.44 \pm 0.25) \times 10^{-3}$
303.68	$(2.42 \pm 0.39) \times 10^5$	301.35	$(1.54 \pm 0.24) \times 10^{-3}$
308.02	$(2.91 \pm 0.48) \times 10^5$	302.27	$(1.65 \pm 0.26) \times 10^{-3}$
313.06	$(4.04 \pm 0.67) \times 10^5$	303.68	$(1.74 \pm 0.28) \times 10^{-3}$
318.05	$(5.25 \pm 0.89) \times 10^5$	308.02	$(2.06 \pm 0.34) \times 10^{-3}$
323.07	$(6.76 \pm 1.16) \times 10^5$	313.06	$(2.81 \pm 0.47) \times 10^{-3}$
		318.05	$(3.61 \pm 0.61) \times 10^{-3}$
		323.07	$(4.59 \pm 0.79) \times 10^{-3}$

(*) Fendinger y Glotfelty, 1990; (5) Mackay y Shiu, 1981.

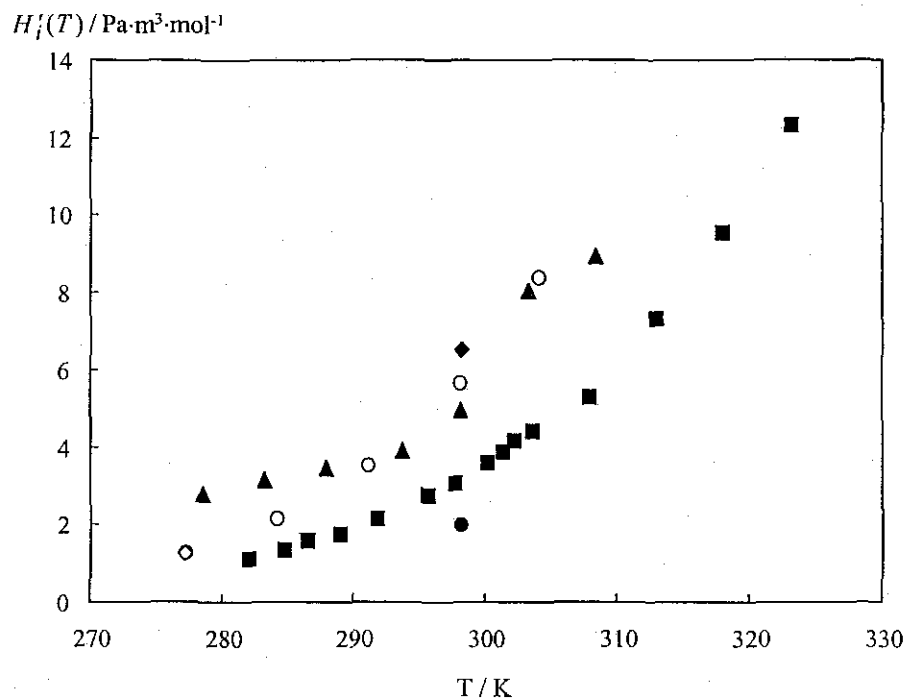


Figura 5.13. Variación de la constante de la ley de Henry, $H_i'(T)$, de antraceno disuelto en agua, como función de la temperatura. (■) Este trabajo; (◆) Bamford et al., 1999a; (O) Bamford et al., 1999b; (▲) Alaei et al., 1996; (●) Fendinger y Glotfelty, 1990.

Tabla 5.19. Constantes de la ley de Henry ($H_i^*(T)$, $H_i(T)$) y coeficientes de reparto aire-agua (K_{aw}), de pireno disuelto en agua.

T/K	Este trabajo.	Bamford et al, 1999b.	de Maagd et al., 1998.	Mackay y Shiu, 1981.	Shiu y Mackay, 1997.
$H_i^*(T) / \text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$					
277.25		0.43 ± 0.06			
281.69	0.29 ± 0.09				
283.54	0.32 ± 0.09				
284.15		0.69 ± 0.07			
286.65	0.43 ± 0.13				
287.61	0.45 ± 0.13				
289.85	0.52 ± 0.08				
291.15		1.10 ± 0.09			
291.20	0.57 ± 0.08				
293.15			2.0 ± 0.6	1.10	1.21
294.68	0.72 ± 0.10				
298.15		1.71 ± 0.18			
298.70	0.97 ± 0.14				
300.51	1.08 ± 0.14				
302.81	1.27 ± 0.17				
304.15		2.45 ± 0.35			
305.43	1.53 ± 0.22				

Tabla 5.19 (continuación). Constantes de la ley de Henry ($H_i'(T)$, $H_i(T)$) y coeficientes de reparto aire-agua (K_{aw}), de pireno disuelto en agua.

T/K	$H_i(T)$ / Pa	T/K	K_{aw}
281.69	$(0.51 \pm 0.16) \times 10^7$	281.69	$(1.25 \pm 0.39) \times 10^{-4}$
283.54	$(0.63 \pm 0.18) \times 10^7$	283.54	$(1.34 \pm 0.39) \times 10^{-4}$
286.65	$(0.73 \pm 0.23) \times 10^7$	286.65	$(1.80 \pm 0.55) \times 10^{-4}$
287.61	$(0.88 \pm 0.25) \times 10^7$	287.61	$(1.87 \pm 0.54) \times 10^{-4}$
289.85	$(1.02 \pm 0.16) \times 10^7$	289.85	$(2.15 \pm 0.34) \times 10^{-4}$
291.2	$(1.34 \pm 0.20) \times 10^7$	291.2	$(2.36 \pm 0.35) \times 10^{-4}$
294.68	$(1.53 \pm 0.21) \times 10^7$	294.68	$(2.93 \pm 0.39) \times 10^{-4}$
298.7	$(1.02 \pm 0.14) \times 10^7$	298.7	$(3.92 \pm 0.55) \times 10^{-4}$
300.51	$(1.00 \pm 0.13) \times 10^7$	300.51	$(4.31 \pm 0.57) \times 10^{-4}$
302.81	$(1.07 \pm 0.15) \times 10^7$	302.81	$(5.06 \pm 0.69) \times 10^{-4}$
305.43	$(1.19 \pm 0.17) \times 10^7$	305.43	$(6.01 \pm 0.86) \times 10^{-4}$

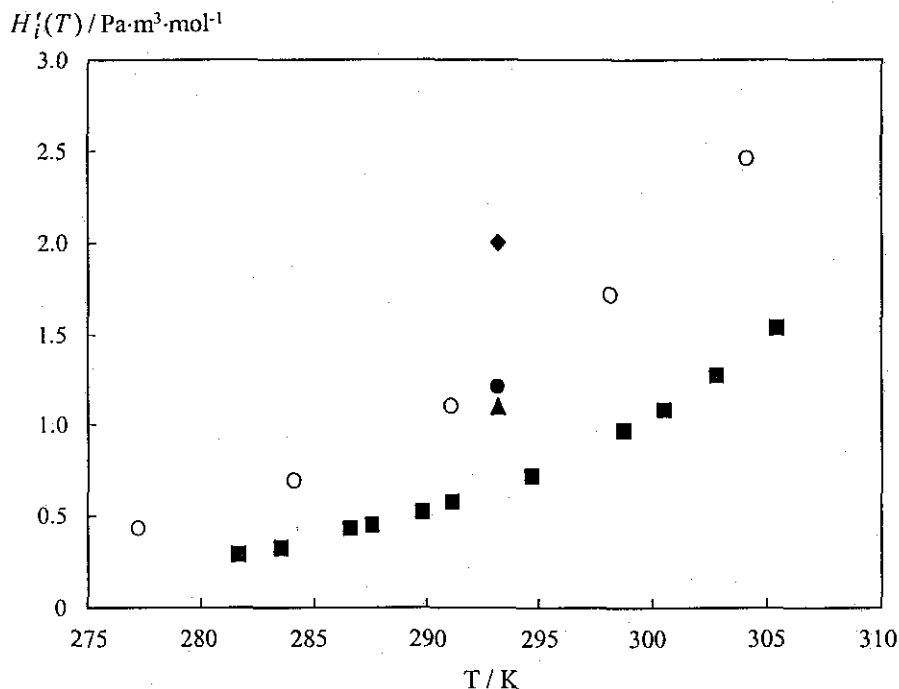


Figura 5.14. Variación de la constante de la ley de Henry, $H_i'(T)$, de pireno disuelto en agua, como función de la temperatura. (■) Este trabajo; (O) Bamford et al., 1999b; (◆) de Maagd et al., 1998; (▲) Mackay y Shiu, 1981; (●) Shiu y Mackay, 1997.

Como se ha indicado, la estimación de la constante de la ley de Henry, como función de la temperatura, depende de diversos parámetros cuya determinación experimental, o estimación, esta asociada a diversos factores de inexactitud e imprecisión. A pesar de esto, como se observa en las tablas 5.18 y 5.19, así como en las figuras 5.13 y 5.14, la comparación entre los valores de $H_i'(T)$ estimados en este trabajo y valores experimentales previamente reportados en la literatura parece ser aceptable. Si bien es evidente que dentro del intervalo de incertidumbre asociado a ambos conjuntos de valores (estimados y experimentales), éstos no concuerdan exactamente entre sí, también es posible observar que las diferencias encontradas entre los dos conjuntos de datos son comparables con las diferencias encontradas, en algunos casos, entre los valores experimentales reportados por diferentes autores (ver diferencias entre los valores experimentales reportados para $H_i'(T)$ de antraceno a 298.15 y de pireno a 293 K).

En función de estas consideraciones, se puede establecer que, en ausencia de resultados experimentales, el método descrito previamente para la estimación de constantes de la ley de Henry y coeficientes de reparto aire-agua es una buena alternativa para la obtención de éstos parámetros. Es evidente que la exactitud y precisión en la estimación de estas constantes dependerá de la disponibilidad de datos exactos y precisos de parámetros tales como solubilidad en agua, entalpía y temperatura de fusión, capacidad calorífica, presión de vapor del líquido (subenfriado), etc., del soluto bajo consideración.

5.1.3.4. Análisis del comportamiento de la constante de la Ley de Henry de hidrocarburos disueltos en agua, como función de la temperatura.

Se ha demostrado (Jönsson et al., 1982; ten Hulscher et al., 1992; Bamford et al., 1999b) que la constante de reparto aire-agua de un soluto se puede relacionar con los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía y energía de Gibbs) asociados con la transferencia del soluto entre las fases agua y aire, a través de las ecuaciones 5.33a y 5.33b.

$$-RT \ln K_{aw} = \Delta H - \Delta TS \quad (5.33a)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{aw} \quad (5.33b)$$

De tal manera que,

$$\ln K_{aw} = -\Delta H/RT - \Delta S/R \quad (5.34)$$

Es decir, asumiendo que ΔH y ΔS son independientes de la temperatura (lo cual es razonable en intervalos pequeños de T , a temperaturas cercanas a la ambiente, Bamford et al., 1999b), es posible estimar los parámetros termodinámicos asociados con la transferencia de un soluto entre la fase acuosa y el aire a través de las ecuaciones 5.33 y 5.34, así como del conocimiento de la variación del coeficiente de reparto aire-agua del soluto como función de la temperatura. Esto es, graficando el logaritmo natural de K_{aw} como función del recíproco de la temperatura, el cambio de entalpía durante la transferencia del soluto, entre agua y aire, se puede determinar a partir de la pendiente de la recta obtenida, en tanto que el cambio de entropía correspondiente se puede estimar a partir de la intersección de la recta con el origen.

Para la estimación de los parámetros antes mencionados es necesario que K_{aw} corresponda a la relación de las concentraciones del soluto expresadas en fracción molar, tanto en aire como en agua.

En las figuras 5.15 y 5.16 se presenta la variación de $\ln K_{aw}$ como función de $1/T$, para un conjunto de hidrocarburos aromáticos polinucleares y de n-alcanos, respectivamente.

En la tabla 5.20 se presentan algunos de los parámetros termodinámicos asociados con la transferencia de diferentes solutos entre las fases agua y aire, estimados a partir de las ecuaciones 5.33 y 5.34.

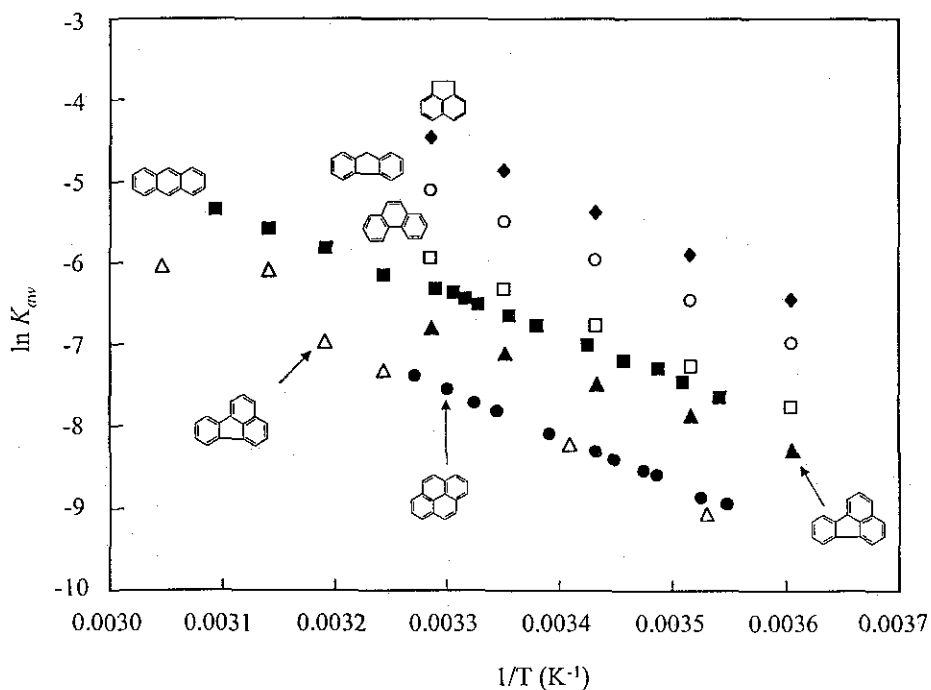


Figura 5.15. variación de $\ln K_{aw}$ como función de $1/T$, para un conjunto de hidrocarburos aromáticos polinucleares. Los datos para (■) antraceno y (●) pireno son los calculados en este trabajo; los datos para (◆) Acenafteno, (O) Fluoreno, (□) Fenantreno y (▲) Fluoranteno son los reportados por Bamford et al. (1999). Los datos para (△) Fluoranteno son los reportados por ten Hulscher et al. (1992).

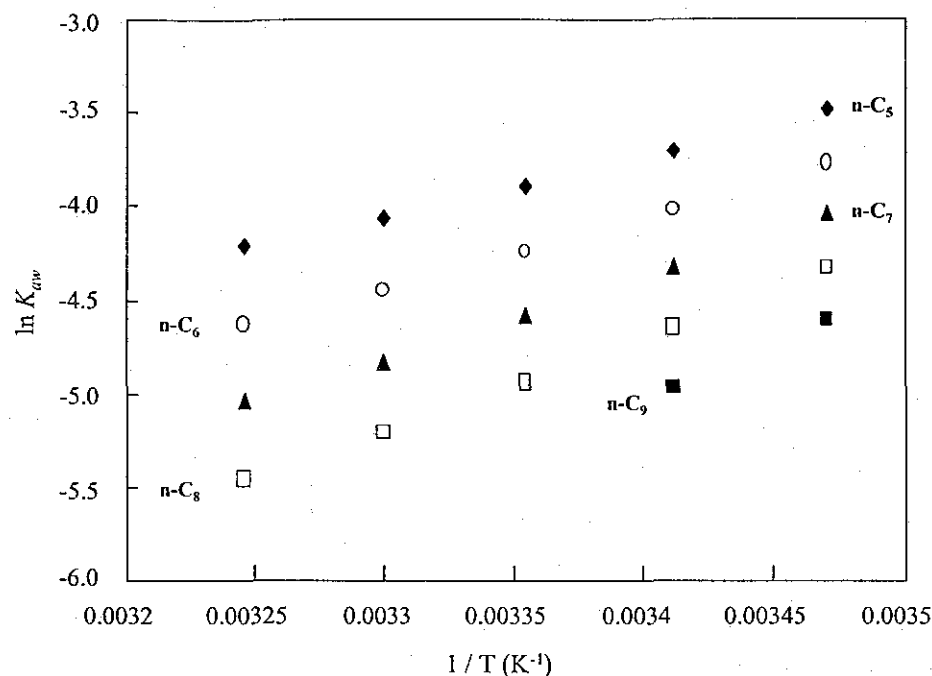


Figura 5.16. variación de $\ln K_{aw}$ como función de $1/T$, para diversos n-alcanos disueltos en agua; (◆) n-pentano, (○) n-hexano, (▲) n-octano, (■) n-nonano (Jönsson et al., 1982).

Tabla 5.20. Propiedades termodinámicas (ΔH , $-T\Delta S$, ΔG), a 298.15 K, del proceso de transferencia entre fases (agua-aire) de diversos hidrocarburos.

Compuesto	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-T\Delta S / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Referencia
Antraceno	44.6 ± 1.6	-45.9 ± 6.25	$-(1.3 \pm 0.2)$	Este trabajo
Pireno	50.1 ± 2.7	-48.4 ± 4.6	1.7 ± 0.2	Este trabajo
Acenafteno	51.9 ± 1.3	-39.7 ± 1.2	12.2 ± 0.3	Bamford et al. (1999b)
Fluoreno	48.8 ± 0.8	-35.2 ± 0.9	13.6 ± 0.4	Bamford et al. (1999b)
Fenantreno	47.3 ± 1.2	-31.6 ± 1.2	15.7 ± 0.7	Bamford et al. (1999b)
Fluoranteno	38.7 ± 2.5	-20.9 ± 2.4	17.8 ± 2.3	Bamford et al. (1999b)
	$57 \pm 5^{\xi}$	$54 \pm 5^{\xi}$	$2.80 \pm 0.19^{\xi}$	ten Hulscher et al. (1992)
n-pentano	-26.9			Jönsson et al. (1982)
n-pentano	-31.7			Jönsson et al. (1982)

^ξParámetros estimados a 293.15 K.

Las entalpías de transferencia del soluto entre la fase líquida y la fase gas presentadas en la tabla 5.19 son equivalentes a la entalpía de volatilización (ten Hulscher et al., 1992; Bamford et al. 1999), por lo que es congruente que dichos parámetros sean aproximadamente de la misma magnitud, pero de diferente signo al de los valores de las entalpías de solvatación presentados en la tabla 5.9. Se observa que en el caso de antraceno y pireno, estudiados en esta trabajo, así como en el caso de fluoranteno (datos reportados por ten Hulscher et al., 1992), la entalpía y la entropía asociados al proceso de transferencia antes mencionados se compensan aproximadamente, de tal manera que el cambio de energía de Gibbs asociada a la transferencia ya mencionada es mínimo. De esta manera, se puede establecer que el estudio de la constante de la ley de Henry de solutos hidrofóbicos en agua, proporciona otra alternativa para evaluar algunos de los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía y energía de Gibbs) involucrados en el proceso de disolución en medio acuoso de dichos solutos.

Los valores de K_{aw} estimados para antraceno y pireno varían entre $(0.46 \text{ a } 4.39) \times 10^{-3}$ y $(1.25 \text{ a } 6.01) \times 10^{-3}$, respectivamente. Esto indica que la volatilización de estos HAPs a partir de una disolución acuosa que los contenga no está particularmente favorecida. Como se observa en las tablas 5.18 y 5.19 a medida que se incrementa la temperatura, el coeficiente de reparto entre aire y agua de los solutos antraceno y pireno se incrementa también. Es interesante observar que en el caso de los n-alcenos se presenta un comportamiento inverso al antes descrito; es decir, el coeficiente de reparto de estos hidrocarburos entre aire y agua disminuye a medida que se incrementa la temperatura. Por otra parte, en comparación con los valores de K_{aw} para HAPs, los coeficientes de reparto aire-agua para n-alcenos de hasta 9 átomos de carbono son apreciablemente más grandes. Esto implica que el proceso de volatilización para este segundo tipo de hidrocarburos ya es un proceso más importante y puede tener una alta relevancia especialmente cuando éstos se encuentran presentes en sistemas acuáticos con grandes tiempos de residencia, tales como los grandes lagos y los océanos. (ten Hulscher et al., 1992).

Capítulo 6. Logros y Aportaciones

En este proyecto de investigación se han desarrollado y aplicado metodologías experimentales, precisas y exactas, para la evaluación del comportamiento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos. La instrumentación de estas metodologías ha permitido sentar las bases de una infraestructura experimental, que ha dado lugar a la creación de una línea de investigación enfocada al estudio integral del comportamiento de la solubilidad de compuestos orgánicos, no ionizables, altamente hidrofóbicos (tanto en estado puro como en mezclas), presentes en sistemas acuosos. Se tiene contemplado que a corto plazo, esta línea de investigación también comprenda el estudio de los procesos de reparto de las sustancias orgánicas antes mencionadas en sistemas constituidos por dos fases líquidas inmiscibles (una de ellas una fase acuosa) o bien entre una fase líquida y una fase vapor.

La instrumentación de la infraestructura experimental se ha efectuado en el Laboratorio de Termodinámica, del Área de Investigación en Termofísica (AIT), del Programa de Ingeniería Molecular (PIM), del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Es importante puntualizar que el desarrollo y aplicación de los métodos experimentales así como la obtención de los resultados presentados en este trabajo se efectuó a partir de un proceso en el cual se concibió de manera detallada cada uno de los objetivos y metas que se deseaban alcanzar. Se buscó siempre que cada etapa de las diversas actividades desarrolladas fuera acompañada de una autocrítica rigurosa de los resultados obtenidos.

La aplicación de estos criterios de trabajo permitió instrumentar dispositivos y desarrollar métodos experimentales altamente precisos, exactos, sensibles y selectivos; los cuales, además de producir datos experimentales confiables, introdujeron mejoras importantes desde el punto de vista operacional, con respecto a la mayoría de los métodos previamente existentes. Estas mejoras se manifiestan a través de:

- 1). Una reducción importante en los tiempos de experimentación para la obtención de los resultados. Esto se traduce a la vez en ahorros económicos sustanciales debido a que se optimiza el empleo de diversos insumos (reactivos, tiempo de vida de los equipos experimentales, horas-hombre, etc.) necesarios para el desarrollo de la investigación experimental.
- 2) Una optimización de diversas etapas operativas de los métodos experimentales, a través del desarrollo y aplicación de operaciones *en línea*. El desarrollo y aplicación de estas operaciones condujo a la eliminación de diversos procesos innecesarios de manipulación de la muestra, lo cual se tradujo en la eliminación de problemas relacionados con la contaminación de las muestras estudiadas, o con la pérdida de los solutos de interés. Otra de las ventajas de las operaciones *en línea* es que se redujo de manera significativa el posible contacto del investigador con sustancias potencialmente tóxicas. Esto permite que los dispositivos y métodos instrumentados sean apropiados no solo para el estudio de sustancias altamente insolubles, sino inclusive también potencialmente peligrosas.

La calidad y originalidad de los dispositivos y métodos experimentales desarrollados y aplicados en este proyecto de investigación, así como de los resultados obtenidos, están avaladas por diversas publicaciones en revistas tanto nacionales como internacionales con arbitraje, por trabajos presentados en varios congresos y seminarios nacionales e internacionales, así como por solicitudes de patente y registros de derecho de autor ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual.

A pesar de que los dispositivos y métodos experimentales instrumentados en este proyecto de investigación se aplicaron únicamente al estudio de hidrocarburos, debido a sus características operacionales y a su versatilidad, son también susceptibles de emplearse, sin

ningún problema, en el estudio de cualquier tipo de compuesto orgánico, no ionizable, altamente insoluble en agua.

Algunos de los resultados experimentales obtenidos se emplearon para efectuar un análisis termodinámico de la relación entre el tamaño molecular (representado por el volumen molar) y la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos considerados en este estudio. El propósito de este análisis fue el de evaluar la contribución de las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente en el proceso global de disolución de estas especies químicas.

Para efectuar el análisis antes mencionado se derivaron diversos parámetros termodinámicos, tales como la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs, asociados a los procesos de evaporación, solvatación y disolución en agua de los solutos hidrofóbicos considerados. La derivación de parámetros se efectuó con base en los datos de solubilidad determinados en este proyecto, complementados con datos adicionales de otras propiedades, tales como entalpía y entropía de fusión, capacidad calorífica de las fases líquida y sólida, así como presión de vapor o de sublimación de los hidrocarburos. Cuando los valores experimentales de estas propiedades no estuvieron disponibles, se calcularon mediante los métodos de estimación más preciso y exactos reportados en la literatura.

Los resultados del análisis termodinámico indicaron que, a diferencia de los procesos de vaporización y de solución en agua, durante el proceso de solvatación los hidrocarburos aromáticos polinucleares, así como y los hidrocarburos alifáticos de cadena lineal, exhiben un fenómeno de *compensación entalpía-entropía*. Éste se caracteriza por el hecho de que el cambio de entalpía, intrínseco al proceso, está asociado a un cambio de su término entrópico de magnitud similar pero de signo contrario, lo cual se traduce en un cambio neto pequeño de la energía de Gibbs asociada al proceso. De esta manera, tanto en el caso de los HAPs como en el de los hidrocarburos alifáticos, su energía libre de solvatación en agua es virtualmente independiente de su volumen molar. Un comportamiento similar ha sido observado previamente por otros investigadores para otros compuestos pertenecientes a series homólogas como la de los alquilbencenos, las dioxinas-*p*-dibenzocloradas y los bifenilos policlorados (Zhang y Gobas., 1995). Con base en este comportamiento se ha establecido que, dentro de cada una de estas series homólogas, sus miembros muestran un “carácter hidrofóbico”

aproximadamente similar. Sin embargo, las interacciones soluto-disolvente también parecen tener un efecto importante en la baja solubilidad en agua de estos compuestos no polares.

A partir de la determinación experimental del comportamiento de la solubilidad en agua de los HAPs estudiados, también se derivaron datos del coeficiente de actividad a dilución infinita, γ_i^∞ , como función de la temperatura, para algunos de estos hidrocarburos. Aparentemente, con excepción de dos valores previamente reportados para antraceno a 25 °C (Haines y Sandler, 1995; Tsonopoulos y Prausnitz, 1971), los coeficientes de actividad a dilución infinita estimados en este trabajo son los primeros datos de γ_i^∞ en agua reportados hasta ahora, para los HAPs considerados. Se discuten ejemplos en los que se muestra (Shulgin y Ruckenstein, 1999) cómo a partir del conocimiento de datos de γ_i^∞ (complementados con otros parámetros fisicoquímicos), aplicados a modelos para la descripción de las propiedades de disoluciones altamente no ideales, es posible estimar el volumen del disolvente que es afectado cuando una molécula de soluto hidrofóbico se encuentra disuelta en su seno, a condiciones de dilución infinita.

Adicionalmente, a partir de los valores obtenidos de γ_i^∞ y de datos de la presión de vapor del líquido puro (subenfriado) se derivaron las constantes de la ley de Henry, $H_i(T)$, como función de la temperatura, para algunos de los hidrocarburos aromáticos polinucleares considerados. Con base en dichos parámetros se estimó el coeficiente de reparto entre aire y agua, $K_{aw,i}$, de estos compuestos. Este coeficiente, al igual que otros parámetros tales como S_w y $K_{ow,i}$ tiene una gran importancia en el estudio del comportamiento ambiental de los contaminantes orgánicos, en términos de persistencia, transporte y destino final, en el medio ambiente. Por otra parte, a partir del conocimiento del comportamiento de $K_{aw,i}$, como función de la temperatura, también se estimaron los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía y energía de Gibbs) asociados con la transferencia de algunos HAPs entre agua y aire (ten Hulscher et al., 1992; Bamford et al., 1999b). Los resultados obtenidos confirman que el proceso de solvatación de estos hidrocarburos en agua exhibe un fenómeno de compensación entalpía-entropía.

Los resultados obtenidos en el análisis termodinámico pueden tener una gran influencia en la comprensión de otros procesos, tales como el reparto entre 1-octanol y agua de compuestos orgánicos (Zhang y Gobas, 1995). La comprensión de este proceso es sumamente importante ya

que puede extrapolarse a procesos de reparto, ambientalmente relevantes, tales como la bioconcentración de contaminantes orgánicos en peces y otros animales, los procesos de reparto suelo-agua y sedimento-agua de dichos contaminantes, etc.

Dentro de las aportaciones más importantes de este proyecto de investigación se pueden mencionar las siguientes:

- Se ha desarrollado una infraestructura experimental, la cual forma parte ya del patrimonio tecnológico del Instituto Mexicano del Petróleo, apropiada para efectuar el estudio de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos. Esta infraestructura está constituida por dispositivos y metodologías experimentales, altamente sensibles, selectivos, eficientes y de operación simple, rápida y económica, apropiados para la obtención de resultados sumamente precisos y exactos. De manera paralela se han sentado las bases para el desarrollo de otros dispositivos y metodologías, con las mismas características de funcionalidad operacional que los antes mencionados, apropiados para efectuar el estudio del proceso de reparto de compuestos orgánicos, entre una fase acuosa y una fase orgánica inmisible.
- Los dispositivos experimentales desarrollados e instrumentados en este proyecto de investigación también son susceptibles, en caso de ser necesario, de ser modificados y adaptados para ser empleados en el estudio de otros sistemas diferentes a los considerados en este trabajo. Esta versatilidad radica en el hecho de que es sumamente sencillo efectuar modificaciones dentro de los dispositivos (por ejemplo, cambiar las dimensiones de las diversas columnas que constituyen los dispositivos, variar la naturaleza química de los soportes sólidos empleados para empacarlas, modificar los intervalos de las temperaturas de estudio, controlar la presión dentro del sistema experimental, introducir diversos protocolos y arreglos experimentales para efectuar los procesos de extracción y análisis de los solutos, ampliar los límites de detección de los métodos, etc.) a fin de adecuarlos para dichos propósitos. Evidentemente este tipo de adecuaciones debe efectuarse tomando en consideración las características específicas de los sistemas a estudiar, así como el tipo de información experimental que se desea generar. Gracias al diseño modular de los

dispositivos instrumentados es posible comprender e identificar fácilmente el funcionamiento de cada uno de sus componentes. Es decir, no se han diseñado “cajas negras” cuyo principio de operación es totalmente ignorado por el investigador, sino que se han desarrollado dispositivos totalmente versátiles, susceptibles de ser aplicados en otra gran variedad de estudios relacionados.

Es esta versatilidad, así como la eficiencia de los dispositivos y métodos instrumentados para generar la información experimental para la cual fueron concebidos desde su origen, lo que permite establecer que en México es posible generar la tecnología necesaria para la resolución de diversos problemas específicos de nuestro entorno sin tener que depender de tecnologías extranjeras, apreciablemente más costosas y en muchas ocasiones mucho menos flexibles y versátiles (debido a que éstas han sido concebidas, en la mayoría de los casos, para otros propósitos de estudio e investigación, dentro de entornos diferentes a los existentes en nuestro país) que las desarrolladas e instrumentadas por los investigadores nacionales.

- Para algunos de los dispositivos y metodologías instrumentados se ha solicitado ya ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual el correspondiente registro de patente o de derecho de autor. Esto soporta la originalidad de los dispositivos y métodos experimentales desarrollados e instrumentados en el presente proyecto de investigación.

Es sumamente importante resaltar el hecho de que los dispositivos y métodos diseñados e instrumentados son capaces de generar información experimental altamente precisa y exacta, aún y cuando están constituidos, en su mayor parte, por componentes poco sofisticados (tubería de acero inoxidable, columnas metálicas, dispositivos de vidrio Pyrex, válvulas manuales para la conmutación de flujos, etc.). Este hecho reviste una gran importancia y ventaja ya que hace a estos dispositivos susceptibles de ser reproducidos con relativa facilidad, a costos económicos relativamente bajos, en los casos en los que se requiera de la construcción y aplicación de nuevos aparatos, por ejemplo, para efectuar estudios en diversos laboratorios, o bien para realizar varios estudios simultáneos en un solo laboratorio.

- Aunque el desarrollo y empleo de los dispositivos y metodologías es incipiente (se inició de manera simultánea con este proyecto de investigación doctoral), los resultados y frutos que se han generado hasta la fecha han dado lugar al nacimiento de una nueva línea de investigación. Esta línea, la cual se encuentra en etapa de consolidación dentro del Laboratorio de Termodinámica, del Área de Investigación en Termofísica, del Programa en Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, se abocará al estudio del comportamiento en disolución acuosa de sustancias orgánicas altamente hidrofóbicas, en estado puro o bien en forma de mezclas. Como se ha mencionado previamente, los resultados obtenidos hasta ahora son satisfactorios; sin embargo, se considera que éstos representan únicamente la base de lo que se pretende será en un futuro inmediato esta nueva línea de investigación, en la que se buscará analizar, entre otras cosas, el efecto de otras variables importantes tales como la presión y la concentración de sales disueltas en los sistemas acuosos, así como el efecto de temperaturas más altas (hasta del orden de 250 °C), etc.

De esta manera, se puede establecer que otra contribución importante derivada de este proyecto es el nacimiento de una nueva línea de investigación que indudablemente contribuirá de manera significativa a la optimización de diversas operaciones relacionadas, en un primer término, con la industria petrolera nacional y, de manera más general, con otras industrias de carácter diverso. El impacto de la contribución se hace más evidente si se considera que, al conocimiento del autor, el tipo de investigación desarrollado en este proyecto, y que se pretende impulsar y fortalecer con la creación de la línea de investigación antes mencionada, no se efectúa en ningún otro laboratorio de investigación en el país.

- Por otra parte los resultados experimentales generados en este proyecto también representan por sí mismos otra contribución importante, ya que, exceptuando aquellos datos empleados para efectuar comparaciones con valores previamente reportados en la literatura y que sirvieron como referencia para establecer la calidad de los dispositivos y métodos instrumentados así como de los resultados obtenidos, el resto de los resultados experimentales reportados, así como de los parámetros termodinámicos derivados a partir

de ellos, son totalmente originales y no han sido reportados hasta ahora por otros autores en la literatura.

- La interpretación desde un punto de vista termodinámico de los resultados experimentales obtenidos y su aplicación para la interpretación del proceso de disolución en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos es otra contribución no menos importante que todas las anteriores. Esto es un ejemplo directo que permite demostrar, de manera general, cómo a partir de la planeación apropiada de un experimento es posible diseñar y desarrollar sistemas experimentales adecuados para la generación de datos experimentales, los cuales interpretados y analizados de una manera apropiada pueden tener una alta incidencia en la interpretación de fenómenos, la optimización de procesos o la resolución de problemas dentro de diversos ámbitos de carácter científico e industrial.

CONCLUSIONES

Se han desarrollado y aplicado metodologías experimentales, precisas y exactas, para el estudio del comportamiento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente insolubles. Las metodologías incorporan diversas ventajas operacionales, con respecto a metodologías previamente desarrolladas, que permiten efectuar los estudios experimentales de una manera más rápida y eficiente, redundando en una mejor calidad de los resultados experimentales que se obtienen. Asimismo, se ha desarrollado una metodología experimental para el estudio de coeficiente de reparto entre 1-octanol y agua de compuestos orgánicos.

A través de la aplicación de las metodologías experimentales desarrolladas se han obtenido datos del comportamiento de la solubilidad en agua, como función de la temperatura, de diversos hidrocarburos alifáticos y aromáticos polinucleares de interés industrial y ambiental para la industria petrolera nacional. Con la excepción de los resultados experimentales empleados para establecer la calidad de los dispositivos y métodos instrumentados, así como de los resultados obtenidos en este trabajo, el resto de los resultados experimentales reportados, así como de los parámetros termodinámicos derivados a partir de ellos, son totalmente originales y no han sido reportados hasta ahora por otros autores en la literatura científica especializada.

La interpretación, desde un punto de vista termodinámico, de los resultados experimentales de solubilidad obtenidos en este trabajo, complementada con un análisis de las teorías más recientes relativas al proceso de disolución en agua de compuestos no polares, permitió establecer que el proceso de solvatación en agua de un soluto no polar, es decir su transferencia desde una posición dada en la fase gas hasta una posición dada en el disolvente líquido puede dividirse en diversas etapas: la creación de una cavidad apropiada en el seno del disolvente para acomodar la molécula del soluto, la reorganización subsecuente, puramente estructural, de las moléculas del disolvente y la activación de las energías de interacción entre las moléculas del soluto y el agua. El cambio en la energía de Gibbs del proceso de solvatación está determinado por el balance de diversos factores contrastantes: (a) el efecto del volumen excluido, originado por la creación de la cavidad en el disolvente, el cual se opone a la solvatación; y (b) el establecimiento de las interacciones soluto-disolvente, el cual favorece la solvatación. La reorganización puramente estructural de las moléculas del disolvente, después de la inserción del soluto, produce un efecto de compensación entalpía-entropía, el cual no afecta el cambio en la energía de Gibbs.

Para el caso de solutos hidrofóbicos como los hidrocarburos, el efecto del volumen excluido es el efecto dominante que da origen a la baja solubilidad de estos solutos en agua. Sin embargo, las interacciones soluto-disolvente también tienen un papel importante en el proceso de solvatación.

Es necesario considerar que, además de las etapas involucradas en el proceso de solvatación ya mencionadas, otros procesos tales como las interacciones soluto-soluto (involucradas en la etapa de vaporización de soluto desde la fase líquida (subenfriada)), así como las energías necesarias para su ruptura, también tienen un efecto importante en el proceso global de disolución en agua de cada soluto hidrofóbico considerado.

El desarrollo, instrumentación y empleo de los dispositivos y metodologías descritos en este proyecto ha dado lugar al nacimiento de una nueva línea de investigación. Esta línea, la cual se encuentra en etapa de consolidación dentro del Laboratorio de Termodinámica, del Área de Investigación en Termofísica, del Programa en Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, se abocará, en una primera etapa, al estudio del comportamiento en disolución acuosa de sustancias orgánicas altamente hidrofóbicas, en estado puro o bien en forma de mezclas y posteriormente, con base en una experiencia más amplia, buscará generar las herramientas apropiadas para dar respuesta y soporte a otras necesidades más demandantes.

Sin embargo, es importante puntualizar que los resultados de los desarrollos experimentales generados en este proyecto de investigación también pueden ser aplicados de manera inmediata al desarrollo de otras metodologías de gran necesidad actual dentro de la industria petrolera nacional. Entre estas metodologías se puede mencionar: 1) La estructuración de protocolos analíticos integrales para el análisis de hidrocarburos y otros contaminantes en muestras de suelo, aire, agua, etc.; 2) La generación de modelos experimentales para el estudio de los procesos de migración, degradación y concentración selectiva, de hidrocarburos (y en general de contaminantes orgánicos) dentro de medios ambientes ya contaminados, 3) A mediano plazo, el desarrollo de modelos predictivos de las tendencias de migración, reparto, concentración selectiva, etc. en los diversos compartimentos ambientales (aire, agua, suelo, etc.).

Apéndice A1.

Hidrocarburos presentes en el petróleo crudo y en algunas de sus principales fracciones derivadas. Composición y factores de riesgo.

El petróleo crudo y sus fracciones derivadas son mezclas complejas de una gran variedad de hidrocarburos, las cuales exhiben un amplio intervalo de propiedades físicas y químicas, así como una diversidad apreciable de estructuras moleculares. Los hidrocarburos que constituyen estas mezclas se clasifican de manera general en tres grupos principales: las parafinas (alcanos), los naftenos (cicloalcanos) y los hidrocarburos aromáticos y abarcan desde sustancias simples, altamente volátiles, hasta compuestos asfálticos de naturaleza cerosa.

En 1927 el Instituto Americano del Petróleo (API) inició una investigación enfocada a caracterizar la composición del petróleo crudo y sus diversas fracciones. Cuando esta investigación fue interrumpida en 1967 se había logrado el aislamiento y la caracterización de por lo menos 266 hidrocarburos a partir de diversas fracciones como la gasolina, la querosina, el gasóleo ligero, el gasóleo pesado, así como de fracciones de lubricantes ligeros obtenidas, principalmente, de diversas muestras de petróleo crudo provenientes de yacimientos en Oklahoma, Estados Unidos (Mair, 1964).

Otros estudios enfocados a efectuar la separación y determinación individual de los hidrocarburos y heterocompuestos presentes en el crudo han dado como resultado la

identificación de aproximadamente 350 hidrocarburos, 200 heterocompuestos, así como de otros compuestos no hidrocarbonados diferentes (Tissot y Welte, 1982).

Uno de los esquemas de análisis del crudo más comúnmente utilizados se presenta en la figura A1.1. En esta figura se muestran también algunos de los principales tipos de hidrocarburos identificados como resultado de este protocolo de análisis.

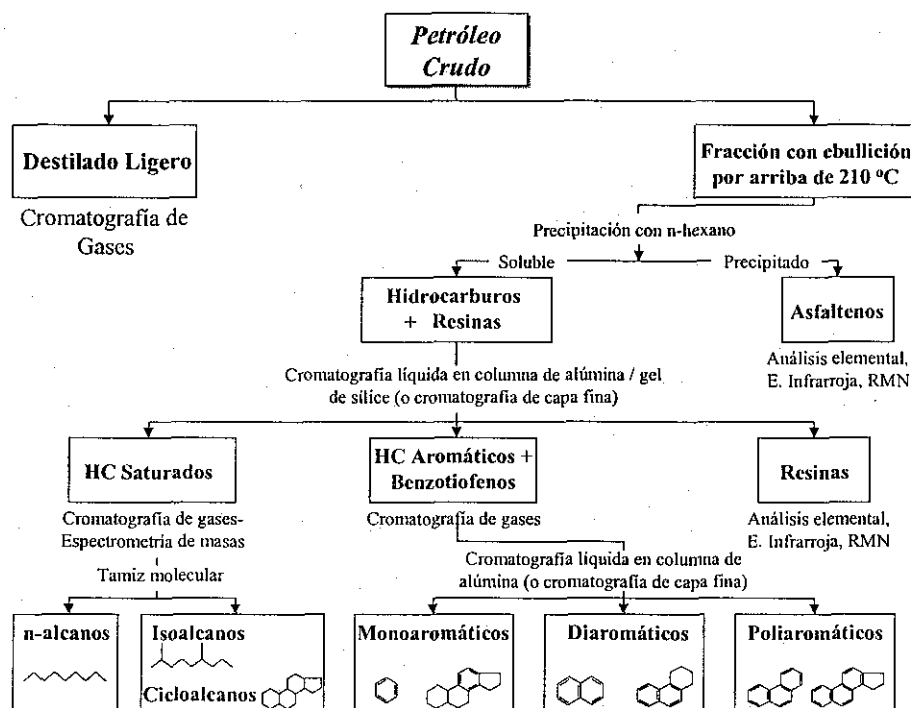


Figura A1.1. Diagrama de flujo que presenta un protocolo experimental para el análisis de crudos. Este protocolo de análisis se emplea tanto para el estudio de petróleo crudo como del betumen presente en las rocas generadoras (Tissot y Welte, 1982).

A medida que el crudo se divide en diversas fracciones, la composición de éstas se hace menos compleja. Sin embargo, dichas fracciones son aún susceptibles de contener un gran número de hidrocarburos, con una amplia variedad de estructuras moleculares y propiedades fisicoquímicas. En la tabla A1.1 se desglosan de manera global algunas de las principales fracciones derivadas del crudo, así como de los principales tipos de hidrocarburos que las constituyen (Sandmeyer, 1981b).

Tabla A1.1. Fracciones derivadas del petróleo y los principales tipos de hidrocarburos que las constituyen (Sandmeyer, 1981b).

Fracción	Tipo de hidrocarburos	Hidrocarburos No. Átomos carbono	Masa molecular	Intervalo ebullición / °C	Uso
Petróleo Crudo		C_1 a $> C_{50}$	—	< 0 a > 1000	Parafinas, nafténicos, aromáticos, hidrocarburos con átomos de azufre, metales diversos.
Gasolinas	n- e isoparafinas, olefinas, aromáticos	$C_4 - C_{12}$	~ 100	32 - 149	Combustible para aviación
				32 - 210	Gasolina motor
Éter de petróleo	Parafinas (pentanos, hexanos, isohexanos)	$C_5 - C_6$	~ 77	30 - 60	Disolvente, combustible, disolvente de extracción de grasas y ceras
Naftas	Parafinas, olefinas, alquilbencenos, naftenos, aromáticos	$C_5 - C_{13}$	~ 140	95 - 206	Disolvente, agente desengrasante, Carga para refinación subsecuente
Querosinas	Alifáticos, mono y dicitloparafinas, alquilbencenos	$C_5 - C_{16}$	~ 180	40 - 300	Combustible Jet
Gasóleo		$C_9 - C_{16}$		204 - 370	Combustible
Aceites lubricantes		C_{17} y mayores		204 - 400	Ceras de sellados
Ceras		C_{20} y mayores		204 - 400	Aditivos de alimentos, productos sintéticos
Residuos		C_{20} y mayores		400 y mayores	Asfaltos

A1.1. Contenido de hidrocarburos en algunas de las fracciones o cortes más importantes derivados del petróleo crudo.

Durante el periodo de 1930 a 1960 se introdujeron dentro de las operaciones de refinación diversos procesos de conversión de los hidrocarburos, que aún a la fecha proporcionan las fracciones de mezclado con las cuales se formula una variedad de fracciones hidrocarbonadas de gran utilidad y demanda. Estos procesos pueden ser agrupados en tres categorías: 1) aquellos que convierten los hidrocarburos normalmente gaseosos en compuestos líquidos (dentro del

intervalo de ebullición de la gasolina), 2) aquellos que cambian la naturaleza de los hidrocarburos sin alterar drásticamente el intervalo de ebullición de la fracción, y 3) aquellos que convierten las fracciones pesadas en corrientes más ligeras.

Entre las operaciones de refinación ya mencionadas se incluyen: la polimerización de propileno o butilenos que produce dímeros, trímeros y tetrámeros olefinicos ramificados; la alquilación, en la cual se hace reaccionar isobutano con butilenos para producir parafinas ramificadas con un número de átomos de carbono comprendido entre siete y nueve; la reformación catalítica, que produce compuestos aromáticos a través de la deshidrogenación de cicloparafinas; la isomerización, la cual transforma a moléculas como el n-pentano o al n-hexano en sus isómeros ramificados; el *cracking* catalítico y el *hidrocracking*, que convierten a las corrientes de alto punto de ebullición en fracciones con puntos de ebullición comprendidos dentro del intervalo de ebullición de la gasolina. El *cracking* catalítico, conduce a la producción de cantidades substanciales de olefinas y compuestos aromáticos, en tanto que el *hidrocracking* produce corrientes con altas cantidades de parafinas ramificadas.

La aplicación de procesos como el *cracking* para producir gasolina conduce a la introducción de una cuarta clase de hidrocarburos: las olefinas. Las corrientes derivadas de los procesos de *cracking* contienen todos los hidrocarburos presentes en una gasolina de destilación directa (aunque en concentraciones distintas), más diversas cantidades de monoolefinas, diolefinas y monoolefinas cíclicas.

De esta manera, se puede establecer que el contenido de hidrocarburos en las fracciones hidrocarbonadas derivadas del petróleo depende en gran medida de los esquemas de procesamiento que las originan, así como de las cargas de alimentación a partir de las cuales se derivan. Esto se ejemplifica en la tabla A1.2, en donde se muestran los principales tipos de hidrocarburos identificados en diversas muestras de gasolina, obtenidas a partir del procesamiento de diferentes cargas de alimentación a través de varios esquemas de procesamiento.

La dependencia de la composición de los hidrocarburos presentes en una fracción hidrocarbonada con el esquema de procesamiento a partir del cual se deriva, así como con la carga de alimentación empleada para su generación, proporciona una explicación de la amplia

variación en composición y concentración que pueden exhibir los diversos cortes o fracciones hidrocarbonadas derivadas del crudo. Por esta razón muchas ocasiones es prácticamente imposible definir una composición exacta para diversos cortes tales como la gasolina, el gasóleo, el diesel o el petróleo crudo mismo. Sin embargo, sí es factible definir composiciones típicas globales de estos productos, a partir de las cuales se pueden plantear conclusiones relativas, por ejemplo, a la calidad de éstos.

Tabla A1.2. Composición típica de gasolinas generadas a partir de la conversión de distintas cargas de hidrocarburos, empleando diversos procesos de transformación (King, 1992).

Proceso	Carga de alimentación	Composición típica	% Volumen
Polimerización	Propilenos, Butilenos	Dímeros, trímeros y tetrameros Olefínicos	—
Alquilación	Butilenos + Isobutano	Dimetilpentanos	9.0
		Dimetilhexanos	12.9
		Trimetilpentanos	69.3
		Trimetilhexanos	4.8
		Otras isoparafinas	4.0
Reformación catalítica	Nafta ligera o pesada	Parafinas	38
		Cicloparafinas	3
		Olefinas	1
		Aromáticos	58
Isomerización Catalítica	Pentanos, Hexanos	2,2-dimetilbutano	36
		2,3-dimetilbutano	9
		2-metilpentano	27
		3-metilpentano	15
		n-Hexano	8
		Otros hidrocarburos	5
Cracking catalítico	Gasóleos	Parafinas y cicloparafinas	26
		Olefinas	51
		Aromáticos	23
Hidrocracking catalítico	Gasóleos	Parafinas	86
		Cicloparafinas	12
		Olefinas	—
		Aromáticos	2

A continuación se presentan algunas composiciones típicas globales reportadas en la literatura para algunas de las fracciones o cortes más importantes del crudo.

A1.1.1. Gasolinas.

Las parafinas son uno de los principales tipos de hidrocarburos presentes en la gasolina. La mayor parte de las parafinas ramificadas presentes son compuestos con una sola ramificación, la cual es por lo general corta. Por otra parte, las monocicloparafinas son principalmente derivados de ciclopentano y ciclohexano. Como regla general, en el caso de los derivados anulares con sustituyentes alquilo, los compuestos con el mayor número de ramificaciones predominan sobre las estructuras de cadena lineal. Asimismo, las bicicloparafinas se encuentran presentes en baja concentración y tiene poca significancia dentro de la composición global.

Otros de los componentes importantes de las gasolinas son los hidrocarburos aromáticos. El principal tipo de esta clase de compuestos en la gasolina es el de los alquilbencenos, aunque también han sido identificadas pequeñas concentraciones de alquil indanos y naftalenos. Al igual que en el caso de las cicloparafinas, en donde existen diversas posibilidades de sustitución, en el caso de los hidrocarburos aromáticos los isómeros predominantes son generalmente aquellos con el menor número de átomos de carbono.

A partir de un estudio por cromatografía de gases y espectrometría de masas de varias muestras de gasolinas sin plomo, producidas a partir de diversas corrientes de refinería, MacFarland et al. (1984) han identificado 151 hidrocarburos diferentes. En función de sus resultados, estos autores han establecido que puede ser posible llegar a identificar hasta alrededor de 542 hidrocarburos diferentes. Los resultados obtenidos por MacFarland y colaboradores se presentan en la tabla A1.3

Estudios adicionales con gasolinas obtenidas a partir de otros crudos han confirmado la presencia de estos mismos hidrocarburos aunque en diferentes concentraciones (Rossini et al., 1953; King, 1992).

Tabla A1.3. Composición detallada de una gasolina sin plomo obtenida en los Estados Unidos (MacFarland et al., 1984).

Tipo de Compuesto	Número átomos De carbono	Número de isómeros Posibles	Número de isómeros Analizados	Concentración / % volumen	No compuestos más importantes*	Porcentaje Parcial	Porcentaje Global
Alcanos	C-3 a C-10	8	8	11.4	3	10.19	90 %
Isoalcanos	C-4	1	1	1.14	1	1.14	
	C-5	2	2	10.26	1	10.26	
	C-6	4	4	8.99	3	8.81	
	C-7	8	8	4.77	4	4.54	
	C-8	17	14	16.73	4	11.75	
	C-9	34	22	2.01	4	1.51	
	C-10 a C-13	> 75	—	2.65	Sin información		
Isoalcanos totales	C-4 a C-13	>141	51	46.55	17	38.01	82 %
Cicloalcanos	C-5	1	1	0.15	1	0.15	
	C-6	2	2	1.05	1	0.97	
	C-7	7	7	1.09	3	0.77	
	C-8	23	16	0.74	—	—	
	C-9	76	23	1.03	—	—	
	C-10 a C-13	>76	—	0.62	Sin información		
Cicloalcanos totales	C-5 a C-13	> 185	49	4.68	5	1.89	40 %
Alquenos	C-2	1	1	0			
	C-3	1	1	0.03	1	0.03	
	C-4	4	4	0.90	2	0.75	
	C-5	6	6	1.29	3	1.22	
	C-6	17	17	1.40	2	1.26	
	C-7 a C-12	>128	—	5.34	Sin información		
Alquenos totales	C-2 a C-12	>157	29	8.96	8	3.26	36 %
Benceno	C-6	1	1	1.69	1	1.69	
Alquilbencenos	C-7	1	1	3.99	1	3.99	
	C-8	4	4	9.83	4	9.83	
	C-9	8	8	7.73	3	5.33	
	C-10	22	—	2.11	Sin información		
	C-11	>22	—	0.52	Sin información		
	C-12	>22	—	0.21	Sin información		
Alquilbencenos totales	C-6 a C-12	>36	14	26.08	9	20.84	80 %
Indanos / Tetralinas	C-9 a C-13	Grande	—	1.54	Sin información		
Naftalenos	C-10 a C-12	15	—	0.74	Sin información		
Aromáticos totales	C-6 a C-13	> 51	14	28.36	9	20.84	73 %

Tabla A1.3 (continuación). Composición detallada de una gasolina sin plomo obtenida en los Estados Unidos (MacFarland et al., 1984).

Resumen

Tipo de Compuesto	Número átomos De carbono	Número de isómeros Posibles	Número de isómeros Analizados	Concentración / % volumen	No compuestos más importantes*	Porcentaje Parcial	Porcentaje Global
Alcanos	C-3 a C-10	8	8	11.4	3	10.2	90 %
Isoalcanos	C-4 a C-13	> 141	51	46.5	17	38.0	82 %
Cicloalcanos	C-5 a C-13	> 185	49	4.7	5	1.9	40 %
Alquenos	C-2 a C-12	>157	29	9.0	8	3.3	36 %
Aromáticos	C-6 a C-13	> 51	14	28.4	9	20.8	73 %
TOTAL		> 542	151	100.0	42	74.2	

*Los compuestos más importantes para cada familia de hidrocarburos presentados en la tabla son:

Alcanos (3)	2,3,3-Trimetilpentano	1-Penteno
n-butano	2,2,3-Trimetilpentano	trans-2-Penteno
n-pentano	2-Metiloctano	cis-2-penteno
n-Hexano	3-Metiloctano	2-Metil-1-penteno
Isoalcanos (17)	4-Metiloctano	2-Metil-2-penteno
Isobutano	2,2,5-Trimetilpentano	Aromáticos (9)
Isopentano	Cicloalcanos (5)	Benceno
2-Metilpentano	Metilciclohexano	Tolueno
3-Metilpentano	1,cis,-3-Dimetilciclopentano	Etilbenceno
2,3-Dimetilbutano	1,trans,-3-Dimetilciclopentano	o-Xileno
2-Metilhexano	Ciclopentano	m-Xileno
3-Metilhexano	Metilciclopentano	p-Xileno
2,3-Dimetilpentano	Alquenos (8)	1-Metil-3-etilbenceno
2,4-Dimetilpentano	Propileno	1-Metil-4-etilbenceno
2,2,4-trimetilpentano	trans-2-Buteno	1,2,4-Trimetilbenceno
2,3,4-trimetilpentano	cis-2-Buteno	

A1.1.2. Naftas.

Manriquez y Moreno (1991) han determinado el contenido de parafinas, nafténicos e hidrocarburos aromáticos presentes en diversas muestras de nafta obtenidas a partir de diferentes crudos mexicanos. Sus resultados se presentan en la tabla A1.4.

Se puede observar que en las fracciones con intervalos de ebullición inferiores a los 68 °C los compuestos parafínicos tienen un alto predominio en la composición global. Sin embargo, cuando el intervalo de ebullición se amplía la cantidad de parafinas disminuye, en tanto que el contenido de nafténicos y aromáticos se incrementa notablemente.

Tabla A1.4. Propiedades de crudos mexicanos y principales tipos de hidrocarburos presentes en muestras de nafta obtenidas a partir de éstos (Manriquez y Moreno, 1991).

CRUDO MAYA	
Gravedad, API	22.2
Azufre, % peso	3.3
Viscosidad a 20 °C, cst	205
Escurrecimiento, °C	-36
Acidez, mg KOH / g	0.28
Níquel/vanadio, ppm	52/314
- C ₅ % vol.	0.1

CRUDO ISTMO	
Gravedad, API	34.8
Azufre, % peso	1.5
Viscosidad a 20 °C, cst	7.4
Escurrecimiento, °C	-45
Acidez, mg KOH / g	0.14
Níquel/vanadio, ppm	7/41
- C ₅ % vol.	0.2

CRUDO OLMECA	
Gravedad, API	39.8
Azufre, % peso	10.8
Viscosidad a 20 °C, cst	4.1
Escurrecimiento, °C	-39
Acidez, mg KOH / g	0.029
Níquel/vanadio, ppm	0.1/0.9
- C ₅ % vol.	0.1

NAFTAS	C ₅ - 68 °C	(68 - 128) °C	C ₅ - 175 °C
Azufre / % peso	0.01	0.03	0.11
Parafinas / % volumen	79.5	—	40.7
Nafténicos / % volumen	15.2	—	32.4
Aromáticos / % volumen	5.3	—	26.9

NAFTAS	C ₅ - 68 °C	(68 - 128) °C	C ₅ - 175 °C
Azufre / % peso	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Parafinas / % volumen	81.9	49.0	56.0
Nafténicos / % volumen	13.9	42.0	21.9
Aromáticos / % volumen	4.2	9.0	22.1

NAFTAS	C ₅ - 68 °C	(68 - 128) °C	C ₅ - 175 °C
Azufre / ppm	75	90	100
Parafinas / % volumen	—	69	—
Nafténicos / % volumen	—	20	—
Aromáticos / % volumen	—	11	—

A1.1.3. Diesel.

Leiva y Aguilar (1991) han reportado un análisis de diesel mexicano (aunque no indican de que tipo de petróleo crudo se obtuvo). Sus resultados se presentan en la tabla A1.5.

Tabla A1.5. Concentración y principales tipos de compuestos presentes en un diesel mexicano (Leiva y Aguilar, 1991).

Tipo de compuesto	% Peso recuperado
Hidrocarburos alifáticos	75.0
Hidrocarburos aromáticos polinucleares + aromáticos sulfurados	20.0
Hidrocarburos aromáticos nitrogenados	1.5
Hidrocarburos aromáticos oxigenados	2.3
<i>% Recuperación del método experimental</i>	98.8

La fracción de hidrocarburos alifáticos en el diesel presentado en la tabla A1.5 está constituida por parafinas e isoparafinas de entre 12 y 23 átomos de carbono. Las n-parafinas representan la mayor parte (53.5 % peso) del 75 % peso de los hidrocarburos alifáticos identificados. En la fracción de hidrocarburos aromáticos polinucleares se identificaron hidrocarburos de entre 1 y 5 anillos aromáticos. Entre los compuestos nitrogenados y oxigenados los autores reportan haber identificado compuestos como indoles, azo-aromáticos, naftilfenoles, quinoleinas e hidroxifluorenos.

A1.1.4. Querosina.

La querosina (pesada o ligera) es una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos, mono y dicitloparafinas, así como alquilbencenos. El contenido de n-parafinas en diversas querosinas mexicanas ha sido estudiado (Altamirano et al., 1979), encontrándose que la fracción de n-parafinas está constituida por hidrocarburos de entre 9 y 17 átomos de carbono (tabla A1.6). El contenido total de estos hidrocarburos en la querosina varía entre el 15 y el 25 por ciento en peso (Altamirano et al., 1979). Sin embargo, se han reportado trabajos en los que la concentración total de n-parafinas en querosinas mexicanas puede llegar a ser hasta del 56 por ciento en peso (Manjarrez et al., 1969).

Tabla A1.6. Concentración de n-parafinas identificadas en muestras de querosina mexicana (Altamirano et al., 1979).

Concentración de n-parafinas / % peso										
Muestra	n-C ₉	n-C ₁₀	n-C ₁₁	n-C ₁₂	n-C ₁₃	n-C ₁₄	n-C ₁₅	n-C ₁₆	n-C ₁₇	Total
A*	0.53	0.84	1.24	1.55	2.21	2.68	2.01	1.89	1.51	14.46
B**	1.33	5.30	6.16	5.21	3.75	2.00	0.55	0.11	—	24.41

*Querosina de Minatitlán. **Querosina de Reynosa

Durante el análisis de parafinas en muestras de querosina pesada (intervalo de ebullición 191 - 326 °C), obtenida a partir de un petróleo crudo de Kuwait, Ljam et al. (1979) encontraron que algunas de las muestras estudiadas contenían hasta alrededor de 90 por ciento en peso de hidrocarburos alifáticos y aproximadamente 10 por ciento en peso de hidrocarburos aromáticos.

A1.1.5. Fracciones pesadas del crudo.

El análisis de las fracciones pesadas del petróleo es sumamente complicado, debido a sus características físicas y al gran número de componentes que constituyen este tipo de fracciones. Dooley et al. (1974a,b,c) han efectuado un análisis detallado de la composición química de diversos destilados de crudo, obtenidos en intervalos de temperaturas de entre 370 y 530 °C. Los compuestos identificados en estos destilados han sido agrupados en siete grupos: ácidos, bases, compuestos neutros de nitrógeno, compuestos saturados, compuestos monoaromáticos, compuestos diaromáticos y compuestos poliaromáticos. Los destilados estudiados se obtuvieron a partir de muestras de crudo provenientes de diversas regiones geográficas: 1) Alaska, Estados Unidos (Prudhoe Bay); 2) Irán (Gach Saran), 3) Canadá (Swan Hills), y 4) California, Estados Unidos (Wilmington). Los destilados estudiados representaron entre el 18.7 y el 24.7 por ciento en peso del petróleo crudo total.

La concentración de cada uno de los siete grupos de compuestos antes mencionados en los cuatro destilados analizados se presenta en la tabla A1.7.

Tabla A1.7. Concentración de compuestos ácidos, básicos, neutros, saturados, monoaromáticos, diaromáticos y poliaromáticos en destilados pesados de petróleo (370 - 535 °C) (Dooley et al., 1974a,b,c).

Por ciento peso del destilado con respecto al crudo total:

Prudhoe Bay	Gach Saran	Swan Hills	Wilmington
21.63	19.67	18.35	24.69

Tipo de compuestos	Prudhoe Bay	Gach Saran	Swan Hills	Wilmington
	Concentración / % peso			
Ácidos	2.84	1.71	1.77	5.57
Básicos	2.46	2.12	2.19	6.77
C. Neutros nitrógeno	0.90	1.17	0.46	4.23
Saturados	48.31	48.49	65.94	36.91
Monoaromáticos	16.98	16.83	12.55	16.81
Diaromáticos	11.91	11.70	6.27	12.36
Poliaromáticos	16.60	17.98	10.82	17.33
<i>Total</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>

Los grupos de compuestos ácidos, básicos y neutros de nitrógeno no fueron estudiados de manera detallada. Por el contrario, la caracterización y análisis de los compuestos saturados, los monoaromáticos, los diaromáticos y los poliaromáticos, se efectuó de una forma más profunda

Los compuestos saturados fueron identificados fundamentalmente como estructuras anulares con un número de átomos de carbono comprendido entre C₂₂ y C₄₂. La concentración de los principales compuestos mono, di y poliaromáticos identificados se presenta en la tabla A1.8.

Tabla A1.8. Principales especies químicas identificadas en las fracciones de compuestos monoaromáticos, diaromáticos y poliaromáticos de los destilados pesados de petróleo (370 - 535 °C) estudiados por Dooley et al. (1974a,b,c).

<i>Monoaromáticos</i>				
	Gach Saran	Swan Hills	Wilmington	Tipo de compuesto
	Concentración / % peso			
12.60	13.36	10.56	4.61	Alquilnaftenobencenos.
16.77	15.55	14.85	12.96	Alquildinaftenobencenos.
16.97	16.11	17.14	16.67	Alquiltrinaftenobencenos.
16.91	13.68	15.63	16.92	Alquiltetranafteobencenos.
14.31	12.30	14.34	13.88	Alquilpentanaftenobencenos.
9.88	9.00	10.95	9.71	Alquilhexanaftenobencenos.
6.71	6.35	7.23	6.02	Alquilheptanaftenobencenos.
5.85	13.65	9.30	19.23	45 compuestos adicionales.
<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>Total*</i>

* El 100 % se refiere al porcentaje de monoaromáticos indicado en la tabla A1.7

<i>Diaromáticos</i>				
	Gach Saran	Swan Hills	Wilmington	Tipo compuesto
	Concentración / % peso			
3.83	2.54	2.90	4.72	Alquilnaftalenos.
13.84	14.86	11.84	13.75	Alquilnaftenonaftalenos, alquil-bifenilos, difenilalcanos.
18.53	15.79	18.87	18.62	Alquildinaftenonaftalenos, alquilnaftenobifenilos, naftenodifenilalcanos.
15.61	13.57	19.25	12.69	Alquiltrinaftenonaftalenos, alquildinaftenobifenilos, dinaftenodifenilalcanos.
8.66	5.84	14.48	7.19	Alquiltetranafteonaftalenos, alquiltrinaftenobifenilos, trinaftenodifenilalcanos.
5.78	3.03	11.04	3.68	Alquilpentanaftenonaftalenos, alquiltetranafteobifenilos, tetranafteodifenilalcanos.
4.45	0.46	7.60	2.57	Alquilhexanaftenonaftalenos, alquilpentanaftenobifenilos, pentanaftenodifenilalcanos.
4.32	9.45	1.95	3.44	Alquilbenzotiofenos.

Tabla A1.8 (continuación). Principales especies químicas identificadas en las fracciones de compuestos monoaromáticos, diaromáticos y poliaromáticos de los destilados pesados de petróleo (370 - 535 °C) estudiados por Dooley et al. (1974a,b,c).

<i>Diaromáticos</i>				Tipo compuesto
Prudhoe Bay	Gach Saran	Swan Hills	Wilmington	
Concentración / % peso				
3.68	6.90	1.18	3.59	Alquilnaftenbenzotiofenos.
2.53	5.75	0.66	2.56	Alquildinaftenbenzotiofenos.
7.19	8.47	0.67	4.39	Alquiltrinaftenbenzotiofenos, alquildibenzotiofenos.
3.48	0.50	0.22	2.70	Alquiltetraftenbenzotiofenos, alquilnaftenodibenzotiofenos.
8.10	12.84	9.34	20.10	57 compuestos adicionales.
100.00	100.00	100.00	100.00	<i>Total**</i>

** El 100 % se refiere al porcentaje de diaromáticos indicado en la tabla A1.7

<i>Poliaromáticos</i>				Tipo compuesto
Prudhoe Bay	Gach Saran	Swan Hills	Wilmington	
Concentración / % peso				
3.11	0.84	2.33	3.90	Alquilbenzoindenos.
7.33	4.40	6.78	8.38	Alquilnaftenbenzoindenos, alquilfenantrenos, antracenos.
11.83	7.08	11.52	8.70	Alquildinaftenbenzoindenos, alquilnaftenofenantrenos, antracenos, alquilfenilnaftalenos, alquildiacenaftalenos.
11.13	4.75	15.34	8.47	Alquiltrinaftenbenzoindenos, alquildinaftenofenantrenos, antracenos, alquilnaftenofenilnaftalenos, alquildibenzoindenos.
8.67	3.93	13.69	6.56	Alquiltetraftenbenzoindenos, alquiltrinaftenofenantrenos, antracenos, alquildinaftenofenilnaftalenos, alquilnaftenodibenzoindenos.
5.60	—	9.93	2.62	Alquilpentanaftenbenzoindenos, alquiltetraftenofenantrenos, antracenos, alquiltrinaftenofenilnaftalenos, alquildinaftenodibenzoindenos

Tabla A1.8 (continuación). Principales especies químicas identificadas en las fracciones de compuestos monoaromáticos, diaromáticos y poliaromáticos de los destilados pesados de petróleo (370 - 535 °C) estudiados por Dooley et al. (1974a,b,c).

<i>Poliaromáticos</i>				Tipo compuesto
Prudhoe Bay	Gach Saran	Swan Hills	Wilmington	
Concentración / % peso				
3.81	—	6.61	1.35	Alquilhexanaftenobenzoidenos, alquilpentanaftenofenantrenos, antracenos, alquiltetranaftefenilnaftalenos, alquiltrinaftenodibenzoidenos.
1.38	—	3.91	0.21	Alquilheptanaftenobenzoidenos, alquilhexanaftenofenantrenos, antracenos, alquilpentanaftenofenilnaftalenos, alquiltetranaftefenodibenzoidenos.
1.42	6.40	0.47	3.54	Sulfuros alquicíclicos.
4.10	7.50	0.99	5.35	Sulfuros alquibicíclicos.
5.16	7.38	1.24	6.00	Sulfuros alquitricíclicos.
4.18	6.92	1.27	4.40	Sulfuros alquitetracíclicos.
3.31	7.00	0.84	4.46	Sulfuros alquipentacíclicos.
2.05	4.35	0.65	4.07	Alquildibenzotiofenos, naftenotiofenos.
2.02	2.80	1.60	3.42	Alquilnaftenodibenzotiofenos, naftenotiofenos.
1.76	2.49	0.69	2.01	Alquildinaftenodibenzotiofenos, naftenotiofenos.
23.14	34.16	22.14	26.56	67 compuestos adicionales.
<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>	<i>Total***</i>

*** El 100 % se refiere al porcentaje de poliaromáticos indicado en la tabla 1.1.

A1.1.6. Residuos de destilación.

Los residuos de destilación del petróleo suelen emplearse ampliamente en el pavimentado de carreteras. Sin embargo se ha encontrado que este tipo de residuos poseen concentraciones elevadas de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs). Entre los principales tipos de HAPs identificados en los materiales asfálticos mexicanos empleados en el recubrimiento de carreteras se encuentran el naftaleno, al antraceno, el benzo[e]pireno y el 7,12-dimetilbenzo[a]antraceno (Dieck et al., 1995). Debido a que para la aplicación de estos productos es necesario efectuar su

fusión previa (a temperaturas de entre 300 y 450 °C), es evidente que durante los procesos de asfaltado de caminos son susceptibles de generarse emisiones apreciablemente elevadas de HAPs hacia la atmósfera. Se considera que este tipo de emisiones pueden estar relacionadas con la alta incidencia de casos de cáncer de pulmón observados en los trabajadores involucrados en el proceso de pavimentado de caminos y carreteras (Dieck et al., 1995).

A1.2. Toxicidad de las fracciones hidrocarbonadas más importantes del petróleo crudo.

Los compuestos hidrocarbonados presentes en el crudo así como en sus fracciones o cortes más importantes son susceptibles de inducir diversos efectos tóxicos en el hombre y los animales, así como en otros organismos vivos presentes en el medio ambiente. Debido a su diferencia en propiedades físicas y químicas, los diversos tipos de hidrocarburos presentes en el crudo, así como en las diferentes fracciones antes mencionadas, pueden provocar reacciones y efectos notablemente contrastantes en un organismo vivo dado

El carácter tóxico de los contaminantes químicos se establece comúnmente empleando algún tipo de prueba específica a la que ciertos organismos vivos son sensibles. Por ejemplo, la prueba LC_{50} (que define la concentración a la que una sustancia dada es letal para el 50 por ciento de un conjunto de organismos de prueba, dentro de un periodo específico de tiempo) es ampliamente usada para definir concentraciones que afectan de manera negativa a una variedad de procesos fisiológicos, de comportamiento, de crecimiento o de reproducción para un organismo vivo dado. Es importante especificar los objetivos de cualquier prueba de toxicidad, a fin de seleccionar un método apropiado que permita alcanzar dichos objetivos. Por ejemplo, una prueba de corta duración puede ser apropiada para efectuar una comparación rápida de la toxicidad de dos corrientes de desecho; sin embargo, algunos compuestos tóxicos pueden no actuar de manera inmediata y requerir de pruebas continuas a largo plazo a fin de efectuar una estimación más exacta de sus umbrales de toxicidad. Es fundamental tener en cuenta que otros factores tales como la concentración de sales, la temperatura, la luz, etc., pueden afectar el nivel

de toxicidad de los compuestos orgánicos hacia los organismos de prueba. Asimismo, es importante resaltar que los resultados de las evaluaciones de toxicidad también pueden depender del tipo de organismo usado en la evaluación.

Cuando la gasolina se ingiere puede provocar quemaduras severas en la faringe y la región gástrica, así como un envenenamiento severo. Sus vapores pueden causar daños en los ojos. Su inhalación frecuente puede producir quemaduras en la garganta y el sistema respiratorio y puede ser también un factor importante para el desarrollo de desórdenes como la bronconeumonía. Los casos de intoxicación por inhalación son acompañados por daños en el sistema nervioso central, convulsiones y coma. El contacto frecuente de la gasolina con la piel puede provocar la deshidratación de ésta, así como otros tipos de lesiones.

Entre los hidrocarburos que constituyen las naftas, las parafinas son las menos tóxicas, seguidas de los naftenos (cicloparafinas), tales como el ciclopentano y el ciclohexano y de los compuestos aromáticos. Estos últimos hidrocarburos son los que exhiben el mayor potencial de toxicidad (Sandmeyer, 1981b). Las naftas más volátiles exhiben una mayor toxicidad que las fracciones de mayor punto de ebullición, su inhalación puede provocar daños irreversibles al sistema nerviosos central, así como afectaciones cardiacas. Estas fracciones hidrocarbonadas tienen también un potencial alergénico importante, su contacto con la piel puede provocar daño celular, dermatitis y lesiones graves. La aspiración de nafta dentro de los pulmones puede generar daño al tejido pulmonar así como hemorragias.

El éter de petróleo está constituido principalmente por n-pentano y n-hexano. La intoxicación con este producto provoca depresión del sistema nervioso central, así como irritación de la piel y del sistema respiratorio. Algunos reportes indican que su inhalación prolongada puede producir daños neurotóxicos (NIOSH, 1977). Algunos síntomas adicionales derivados de su inhalación prolongada incluyen pérdida del apetito, debilidad muscular y afectación de las actividades motoras.

La querosina es producida directamente a partir de la "fracción de destilación media" del petróleo. Su composición puede variar ampliamente, sin embargo como ya se ha mencionado con anterioridad, esta fracción hidrocarbonada está constituida fundamentalmente por hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados, hidrocarburos aromáticos, así como por olefinas

y cicloparafinas en el intervalo de C_{10} a C_{16} . La querosina se utiliza ampliamente como combustible y como desengrasante. Cuando la querosina es ingerida por humanos, se produce una absorción rápida por el tracto gastrointestinal, pudiéndose generar también una aspiración de ésta hacia los pulmones. En casos de intoxicación severos se puede generar una depresión del sistema nervioso central, la cual puede desencadenar en la inducción de coma y muerte (Goodman y Gilman, 1971). Para algunos propósitos específicos es posible producir querosina "desodorizada" a través de la remoción de olefinas, compuestos aromáticos y de azufre. Este tipo de naftas son menos tóxicas que las no desodorizadas.

El combustible Jet (Jet fuel), empleado fundamentalmente como combustible para aviones, está compuesto por hidrocarburos alifáticos en el intervalo de C_5 a C_{16} , monocicloparafinas, aromáticos y olefinas. Sus efectos fisiológicos en humanos son parecidos a los provocados por la querosina. También se han reportado daños neurológicos debido a la presencia de compuestos tipo hexano.

El diesel es un producto obtenido de la destilación media del petróleo. Se puede obtener en diversos grados, dependiendo de los requerimientos de los motores en los cuales se utiliza como combustible. De esta manera, su composición varía en diferentes intervalos; sin embargo, puede mencionarse que está constituido fundamentalmente por hidrocarburos alifáticos, olefinicos, cicloparafinicos y aromáticos. Sus efectos toxicológicos son similares a los de la querosina, aunque se pueden hacer más pronunciados debido a la presencia de aditivos en su formulación, tales como ésteres sulfurados.

Las parafinas (ceras) son obtenidas a partir de las fracciones del petróleo de bajo punto de ebullición. Estas parafinas son una mezcla de hidrocarburos sólidos, principalmente alcanos. Fisiológicamente son inertes; sin embargo, sus vapores pueden ser irritantes para los ojos, la nariz y la garganta.

Los aceites lubricantes están compuestos de hidrocarburos alifáticos, olefinicos, nafténicos (cicloparafinicos) y aromáticos, así como por diversos aditivos, dependiendo de su uso específico. Estos aceites se utilizan en el mantenimiento de turbinas y como fluidos aislantes e hidráulicos en la industria aeroespacial. Presentan una toxicidad relativamente baja; sin embargo, su contacto prolongado con la piel puede producir irritación y dermatitis.

Los residuos de destilación tienen un alto contenido de compuestos aromáticos polinucleares. Debido a esto, poseen una toxicidad elevada.

A1.3. Selección de los hidrocarburos estudiados en este proyecto de investigación.

Como se observa en la información previamente presentada en este apéndice, entre los principales tipos de hidrocarburos presentes en el crudo y en sus diversas fracciones derivadas sobresalen de manera particular los compuestos parafínicos (alcanos) de baja masa molecular, así como los compuestos aromáticos.

Estos dos grupos de hidrocarburos, además de estar presentes en concentraciones elevadas en varias de las fracciones ya mencionadas, tienen el inconveniente de que pueden ser potencialmente tóxicos para el hombre y dañinos para diversos organismos vivos presentes en el medio ambiente. En el caso de los hidrocarburos aromáticos existe un subconjunto de compuestos pertenecientes a esta familia: los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs), los cuales tienen el potencial para inducir una gran variedad de afectaciones fisiológicas drásticas en el hombre (por ejemplo, cáncer, alteraciones genéticas, mutagénicas, etc.), así como diversos efectos negativos en otros organismos vivos.

A1.3.1. Hidrocarburos alifáticos. Ocurrencia y efectos.

Los hidrocarburos parafínicos se emplean ampliamente como combustibles, refrigerantes, propelantes, lubricantes, disolventes para pinturas, desengrasantes, etc. (Sandmeyer, 1981a; Reza et al., 1997). Este tipo de hidrocarburos se encuentra de manera natural en el petróleo crudo y sus fracciones hidrocarbonadas derivadas, así como en el gas natural. Los hidrocarburos parafínicos también son generados en operaciones industriales de combustión, durante el cracking catalítico, así como en otros procesos petroquímicos similares. Algunas de las principales fracciones hidrocarbonadas que contienen concentraciones relativamente altas de hidrocarburos alifáticos se presentan en la tabla A1.9.

Tabla A1.9. Principales hidrocarburos parafínicos presentes en diversas fracciones hidrocarbonadas (Sandmeyer, 1981a).

Átomos de carbono de los alcanos principales	Fracción hidrocarbonada	Intervalo de ebullición / °C
C ₁ , C ₂	Gas natural	Gas a 25 °C
C ₃ , C ₄	Gas licuado del petróleo	Gas a 25 °C
C ₄ - C ₆	Éter del petróleo	20 - 60
C ₅ - C ₇	Bencina de petróleo	40 - 90
C ₆ - C ₈	Nafta de petróleo	65 - 120
C ₅ - C ₁₀	Gasolina	36 - 210
C ₇ - C ₉	Licores minerales	150 - 210
C ₉ - C ₁₆	Querosina	170 - 300
C ₅ - C ₁₆	Combustible Jet	40 - 300
C ₁₇ y mayores	Aceites lubricantes	300 - 700

Los hidrocarburos parafínicos en estado gas y en estado sólido poseen una toxicidad menor que la de las parafinas en estado líquido. Los gases parafínicos de C₁ a C₄, son prácticamente inocuos. Únicamente a concentraciones mayores a 50,000 partes por millón (p.p.m.) comienzan a provocar algunas alteraciones sobre el sistema nervioso central. Sin embargo, estas alteraciones desaparecen una vez que se termina el periodo de exposición. A concentraciones mayores a la antes mencionada estos gases pueden transformarse en asfixiantes debido a que desplazan el oxígeno presente en el aire, disminuyendo su concentración. Los alcanos C₃ a C₅ muestran un incremento en sus propiedades narcóticas. La ramificación de las cadenas hidrocarbonadas parece incrementar este efecto. Sin embargo, se considera que de manera general los hidrocarburos parafínicos de cadena ramificada son menos tóxicos que los compuestos de cadena lineal. Los hidrocarburos C₄ parecen tener un mayor potencial neurotóxico que los hidrocarburos C₃ y C₅. Los hidrocarburos alifáticos de C₅ a C₉ pueden provocar depresión del sistema nervioso central; los hidrocarburos C₆, y en un menor grado los hidrocarburos C₅ y C₇ poseen también actividad neurotóxica (Sandmeyer, 1981a).

Debido a su capacidad para disolver lípidos, las parafinas pueden provocar daños irreversibles sobre la piel por contacto directo con ésta. En el caso de los alcanos de baja masa

molecular se ha observado que su capacidad para irritar la piel y las vías respiratorias se incrementa de C_5 a *iso*- C_8 . La inhalación directa puede provocar neumonitis, edema pulmonar y hemorragias. Se ha observado que cuando los alcanos C_6 a C_8 son introducidos dentro de los pulmones de las ratas, provocan en éstas una muerte inmediata debido a parálisis respiratoria, asfixia y afectación cardíaca. Los alcanos de más átomos de carbono también pueden inducir la muerte de ratas, aunque de una manera más lenta. En estos casos se ha observado la generación de edemas pulmonares. Los alcanos poseen también la capacidad para absorberse en el tejido humano. Se considera que las parafinas de C_1 a C_5 pueden actuar como sensibilizadores cardíacos (Sandmeyer, 1981a).

Con excepción de algunos hidrocarburos comprendidos entre C_{10} y C_{12} , se considera que ninguno de los n-alcanos posee propiedades teratogénicas, mutagénicas o carcinogénicas. Sin embargo, se ha observado que cuando se mezclan con ciertos compuestos carcinogénicos como los HAPs, el efecto carcinogénico de éstos compuestos se puede incrementar (Sandmyer, 1981a).

El hexano es probablemente el miembro más tóxico de la familia de los alcanos. Cuando se ingiere puede provocar irritación bronquial e intestinal, así como daños al sistema nervioso central. Su inhalación por humanos puede provocar irritación de los ojos y del tracto respiratorio. Este hidrocarburo es absorbido por los mamíferos y acumulado en su tejido celular en una concentración directamente proporcional al contenido de lípidos de dicho tejido. El hexano es metabolizado por el organismo a tasas relativamente altas en derivados hidróxi (*proceso promovido por la enzima citocromo oxidaza P-450*), los cuales posteriormente se transforman en formas ceto, tales como la 5-hidroxi-2-hexanona y la 2,5-hexanodiona. Este tipo de intermedios ha sido relacionado con los efectos neurotóxicos provocados por compuestos como la metil butil cetona. Se ha encontrado que el hexano es inactivo como agente promotor de la formación de tumores (Sandmeyer, 1981a).

Como ya se ha establecido, el heptano es otro de los alcanos ampliamente encontrados en las diversas fracciones derivadas de la extracción y refinación del crudo. Se considera que este hidrocarburo tiene propiedades de toxicidad similares a las del hexano, y al igual que éste es susceptible de absorberse fácilmente a través de la piel.

Administrado de forma oral, el octano puede ser más tóxico que sus homólogos inferiores. Si el hidrocarburo es aspirado en los pulmones, puede provocar una muerte rápida debido a paro cardíaco, parálisis respiratoria y asfixia. Posee la misma potencia narcótica del hexano, pero parece no exhibir los efectos sobre el sistema nervioso central ocasionados por sus dos homólogos inferiores.

Los alcanos superiores también poseen capacidad de disolver lípidos, por lo que cuando se aspiran provocan daños pulmonares. Por si solos los alcanos superiores parecen no exhibir características carcinogénicas; sin embargo, se ha observado por ejemplo que cuando el dodecano se mezcla con benzo[*a*]pireno el potencial de este último para provocar tumores de piel se incrementa 10 veces. Al igual que los alcanos C₆ a C₁₀, cuando los alcanos C₁₃ a C₁₆ se inhalan, también pueden provocar daños que pueden conducir a la muerte, aunque de una manera más lenta (Sandmeyer, 1981a).

Los datos reportados en la literatura respecto a la toxicidad de cicloalcanos y cicloalquenos sugieren que estos compuestos son más tóxicos que los alquenos y en algunos casos pueden ser más tóxicos que ciertos hidrocarburos aromáticos (Jenkins et al., 1980).

A1.3.2. Hidrocarburos aromáticos polinucleares. Ocurrencia y efectos.

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) son otro tipo de hidrocarburos distribuidos ampliamente de manera natural, o generados como subproductos durante las operaciones de extracción y procesamiento del petróleo. Los HAPs son producidos durante operaciones tales como la destilación fraccionada, la deshidrogenación de nafténicos y la alquilación de benceno u olefinas. Los HAPs también pueden generarse durante las operaciones de ciclación o aromatización catalítica de parafinas (Gray y McMillen 1993; Dieck et al., 1995).

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares son formados principalmente durante la combustión incompleta de materia orgánica. De esta manera, los procesos industriales que involucran procesos de combustión pueden contribuir en gran medida a su producción, lo mismo que las emisiones vehiculares y los sistemas de calefacción residencial. Los procesos de pirólisis

natural (incendios forestales, erupciones volcánicas, etc.) representan otra fuente importante de emisión y generación de este tipo de compuestos.

Además de las fuentes pirolítica y petrolera, la transformación por microorganismos de estructuras moleculares complejas como las quinonas o los esteroides también pueden dar origen a la generación de hidrocarburos aromáticos polinucleares. Asimismo, este tipo de hidrocarburos también suele encontrarse de manera natural en productos tales como el café y algunos aceites naturales. Los HAPs también han sido identificados en el humo del cigarro así como subproductos generados durante el proceso de cocción de carne. Recientemente este tipo de hidrocarburos han sido identificados como contaminantes en muestras de carne, pescado y aves.

Los HAPs de origen pirolítico se caracterizan por el predominio de compuestos no sustituidos sobre los compuestos con ramificaciones alquílicas. Este hecho está estrechamente relacionado con la temperatura a la cual se forman dichos hidrocarburos. A temperaturas elevadas (1,500 - 2,000 °C) únicamente prevalecen los hidrocarburos no sustituidos, en tanto que a temperaturas relativamente bajas (400 - 800 °C) se puede dar lugar a la formación de ciertos HAPs alquilados.

La formación del petróleo (por catagénesis), se produce a temperaturas relativamente bajas (~ 50 - 150 °C), lo cual permite la conservación de cadenas alquiladas en las moléculas de HAPs. De esta manera el confinamiento de la materia orgánica en los depósitos sedimentarios y su maduración lenta puede conducir a la formación de mezclas complejas de HAPs alquilados y no alquilados. En las tablas A1.10 y A1.11 se presentan algunos de los principales hidrocarburos aromáticos polinucleares identificados en muestras de petróleo crudo provenientes de diversas regiones geográficas.

Tabla A1.10. Concentración de hidrocarburos aromáticos polinucleares, e hidrocarburos conteniendo azufre, en petróleos crudos provenientes de Kuwait y el sur de Louisiana, Estados Unidos (Brown y Weiss, 1997).

Hidrocarburos aromáticos	N.A.*	Crudo de	Crudo sur
		Kuwait	Louisiana
		Concentración / % peso	
Bencenos	1	4.8	3.9
Indanos/ tetralinas	1	2.2	2.4
Dinaftenbencenos	1	2.0	2.9
Naftalenos	2	0.7	1.3
Antracenos	2	0.9	1.4
Acenaftenos	2	1.5	2.8
Fenantrenos	3	0.3	0.9
Pirenos	4	—	—
Crísenos	4	0.2	—
Benzotiofenos	2	5.4	0.5
Dibenzotiofenos	3	3.3	0.4
Indanotiofenos	3	0.6	—
<i>Aromáticos totales</i>		<i>21.9</i>	<i>16.5</i>

* N. A. : Número de anillos aromáticos en la molécula

Hidrocarburo aromáticos (específicos)	N.A.*	Crudo de	Crudo sur
		Kuwait	Louisiana
		Concentración / ppm (peso)	
Fenantreno	3	26.0	70.0
2-Metilfenantreno	3	89.0	144.0
1-Metilfenantreno	3	—	111.0
Fluoranteno	3	2.9	5.0
Pireno	4	4.5	3.5
Benzo[a]antraceno	4	2.3	1.7
Críseno	4	6.9	17.5
Trifenileno	4	2.8	10.0
Benzo[g,h,i]fluoranteno	4	< 1	1.0
Benzo[b]fluoranteno	4	< 1	< 0.5
Benzo[j]fluoranteno	4	< 1	< 0.9
Benzo[k]fluoranteno	4	< 1	< 1.3
Benzo[a]pireno	5	2.8	0.75
Benzo[e]pireno	5	0.5	2.5
Perileno	5	< 0.1	34.8
Benzo[g,h,i]perileno	6	< 1	1.6

Tabla A1.11. Concentración de hidrocarburos aromáticos polinucleares en petróleos crudos provenientes del oeste y sudoeste de los Estados Unidos (Gray y McMillen, 1993).

HAPs	Petróleos Crudos									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Concentración / mg HAP · kg ⁻¹ crudo										
Acenaftileno	0.7	0.3	0.8	0.2	0.7	1.3	0.5	0.5	0.5	1.1
Acenafteno	6.3	2.9	7.4	1.9	5.8	8	8.9	4	3.9	17.0
Fluoreno	16	16.3	83.8	3.9	20	43.5	14.5	22.4	33.5	107.2
Fenantreno	28.4	25.2	152.2	31.8	39.6	151.3	13.6	37.8	56.1	124.2
Antraceno	4.2	2	12.2	2.4	3.4	12.9	nd	1.8	5.9	5.9
Fluoranteno	2	0.4	2.9	0.9	1.9	1.4	0.1	0.5	1.2	6.5
Pireno	3.8	2.8	11.8	1	4.4	8.5	1.4	2.8	5.8	8.8
Benzo[a]antraceno	2.4	1.5	41.2	2.2	2.1	10.8	0.5	nd	2.2	4.4
Criseno	4.1	4.8	5.6	10.6	7.7	21.2	0.7	3	9.2	9.5
Benzo[b]fluoranteno	0.6	0.6	2.3	1.1	1.1	1.4	0.2	0.6	0.9	2.5
Benzo[k]fluoranteno	0.3	0.4	2.3	0.9	0.7	1.4	0.2	0.1	0.5	1.4
Benzo[a]pireno	0.5	0.3	2.8	1	1.5	1.4	0.2	0.2	1.1	1.2
Indeno-1,2,3-[c,d]pireno	0.4	0.5	0.7	0.2	0.5	0.2	0.2	0.1	0.1	0.6
Dibenzo[a,h]antraceno	0.3	0.4	1.7	1.2	0.4	1	0.3	0.3	0.8	0.7
Benzo[g,h,i]perileno	0.4	0.5	2.7	1	0.6	1.6	0.2	0.3	1.9	1.3
<i>Total</i>	<i>70.4</i>	<i>58.9</i>	<i>330.4</i>	<i>60.3</i>	<i>90.4</i>	<i>265.9</i>	<i>41.5</i>	<i>74.4</i>	<i>123.6</i>	<i>292.3</i>

nd: dato no disponible

La distribución de los HAPs en el petróleo puede utilizarse como un indicador para caracterizar la contaminación ocasionada por derrames petroleros en suelos, sedimentos y organismos marinos.

Los anillos aromáticos de las moléculas de los HAPs pueden adoptar diversos arreglos geométricos. Estos arreglos pueden ser lineales (como en el caso del antraceno), angulares (caso del fluoranteno o del fenantreno) o bien agrupados (como en el caso del pireno). La estabilidad química de los HAPs depende en gran medida de su estructura molecular, así como del arreglo de sus anillos aromáticos fusionados. Por ejemplo, los hidrocarburos que presentan una geometría angular son los más estables, en tanto que aquellos que presentan una geometría lineal tienden a presentar una estabilidad menor (Blumer, 1976).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha establecido un conjunto de dieciséis hidrocarburos aromáticos polinucleares como contaminantes prioritarios. Sin embargo, éstos representan únicamente un pequeño porcentaje de los más de 130 HAPs de origen y naturaleza diversas que pueden presentarse en la naturaleza (Keith y Telliard, 1979).

Desde un punto de vista toxicológico, el estudio de los hidrocarburos aromáticos polinucleares tiene una gran trascendencia, ya que se ha establecido que la mayoría de estos compuestos son capaces de provocar alteraciones mutagénicas e inducir diversos tipos de cáncer en diferentes organismos animales, incluido el hombre.

Los primeros antecedentes en el conocimiento de la toxicidad de este tipo de hidrocarburos se remontan a las observaciones de investigadores ingleses, a finales del siglo XVI, quienes documentaron diversos casos de cáncer de piel en obreros limpiadores de chimeneas, provocados aparentemente por efecto del alquitrán. Sin embargo, fue hasta mediados del siglo pasado cuando se iniciaron estudios más formales relativos a la toxicidad de los HAPs.

Se considera que la magnitud del potencial toxicológico de los HAPs depende de diversos factores tales como su estructura química, sus mecanismos de transporte celular dentro del organismo afectado, su capacidad de almacenamiento dentro de éste (bioconcentración), sus mecanismos de transformación y excreción, etc. Es importante remarcar que muchos de los factores antes mencionados dependen en gran medida del sistema biológico involucrado, así como del estado nutricional e inmunológico de dicho sistema.

Estudios de laboratorio efectuados con diversos organismos de prueba han comenzado a proporcionar datos importantes para esclarecer y comprender los efectos toxicológicos de los HAPs y, a pesar de que los mecanismos que dan origen a dichos efectos negativos son complejos y aún no bien comprendidos, actualmente se cuenta con información sumamente valiosa a este respecto.

Se conoce por ejemplo, que muchos hidrocarburos aromáticos polinucleares no son tóxicos por sí mismos, sino que su toxicidad depende de los productos de reacción generados una vez que el hidrocarburo poliaromático a sido absorbido por un organismo vivo. Se sabe que cuando los HAPs son absorbidos por el organismo humano, éstos experimentan una oxidación enzimática por efecto de una enzima monooxigenasa, la citocromo P-450, presente en los tejidos

animales. El papel fisiológico de la citocromo P-450 es el de la detoxificación de los productos xenobióticos ingeridos, los cuales son convertidos en derivados hidrosolubles y posteriormente eliminados. En el caso de los HAPs, la citocromo P-450 induce sobre éstos reacciones de epoxidación. Por ejemplo, en el caso del benzo[*a*]pireno la reacción enzimática conduce a la formación de un benzo[*a*]pireno-diolepóxido, un metabolito altamente mutagénico y carcinogénico (figura A1.2).

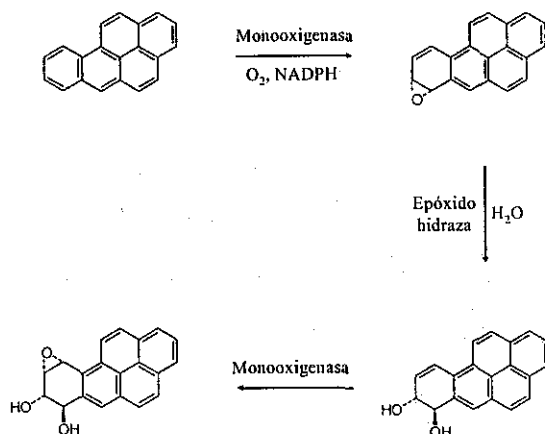


Figura A1.2. Transformación metabólica del benzo[*a*]pireno en un diol epóxido mutagénico, por efecto de la citocromo P-450.

Los diol epóxidos formados a partir de los HAPs son moléculas reactivas que se fijan a través de mecanismos complejos sobre el ácido desoxirribonucleico (ADN), ocasionando modificaciones del material genético (mutaciones) que son la base de los procesos carcinogénicos.

Ciertos HAPs alquilados pueden ser más mutagénicos y carcinogénicos que sus compuestos homólogos no ramificados. Sin embargo, ha sido demostrado que la presencia de sustituyentes alquilo en las posiciones involucradas en la activación de los HAPs a través de la formación del diol epóxido eliminan o disminuyen el poder carcinogénico de los hidrocarburos polinucleares (Harvey y Dunne, 1978). Un aspecto adicional de la toxicidad de los HAPs es su inmunotoxicidad. Se ha observado que los hidrocarburos poliaromáticos también pueden inducir efectos nocivos sobre el sistema inmunológico animal (White, 1986). La disminución de la

respuesta inmunológica (inmunosupresión) provocada por algunos HAPs parece estar correlacionada con su poder carcinogénico.

Además de las afectaciones antes mencionadas, los hidrocarburos polinucleares también son susceptibles de generar otros efectos nocivos adicionales tales como dermatitis, daños hepáticos, pulmonares y gástricos (Sandmeyer, 1981b). Debido a su naturaleza hidrofóbica, los HAPs son susceptibles de bioconcentrarse fácilmente en fases orgánicas de carácter lipofílico tales como los tejidos grasos de organismos vivos y las fracciones de materia orgánica de suelos y sedimentos.

Como se ha mencionado previamente, tomando en consideración la concentración y distribución de HAPs en una muestra dada (por ejemplo de petróleo), es posible establecer su origen. A partir de este conocimiento, Bouchez et al. (1996) han propuesto criterios para establecer el origen de HAPs presentes en muestras contaminadas. Estos criterios se resumen en la tabla A1.12.

Tabla A1.12. Criterios para predecir el origen de HAPs, en muestras contaminadas, a partir del conocimiento de la composición de dichos hidrocarburos (Bouchez et al., 1996).

Origen	Criterio
Pirólítico	$\frac{[HAP \text{ alquilados}]}{[HAP]} < 1; \quad 0.5 < \frac{\sum [Metilfenantrenos]}{[Fenantreno]} < 1;$ $\frac{[Fenantreno]}{[Antraceno]} < 10; \quad \frac{[Benzo[e]pireno]}{[Benzo[a]pireno]} > 10;$ $\frac{[Fluoranteno]}{[Pireno]} < 1 \text{ (suelos urbanos);} \quad \frac{[Fluoranteno]}{[Pireno]} > 1 \text{ (aerosoles)}$
Petrolero	$\frac{[HAP \text{ alquilados}]}{[HAP]} > 1; \quad \frac{[Fenantreno]}{[Antraceno]} < 25; \quad \frac{[Benzo[e]pireno]}{[Benzo[a]pireno]} \approx 2;$ $2 < \frac{\sum [Metilfenantrenos]}{[Fenantreno]} < 6$
Biogénico	$\frac{[Benzo[a]pireno]}{[Perileno]} \lll 1; \quad \text{HAPs de estructura similar a la del perileno}$

Jones et al. (1989) han observado que tan sólo con los HAPs presentes en la atmósfera, generados por la combustión de carburantes fósiles, se pueden llegar a depositar en el suelo concentraciones apreciablemente elevadas de estos hidrocarburos, tal y como se muestra en la tabla A1.13

Tabla A1.13. Concentración de hidrocarburos aromáticos polinucleares (generados como resultado del proceso de combustión de carburantes fósiles) depositados en un suelo urbano (Jones et al., 1989).

Compuesto	Concentración / $\mu\text{g kg}^{-1}$	Compuesto	Concentración / $\mu\text{g kg}^{-1}$
Fenantreno	140	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	220
Antraceno	13	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	250
Fluoranteno	210	Naftaleno	23
Pireno	150	Acenaftileno	5
Benzo[<i>a</i>]antraceno	110	Acenafteno	6
Criseno	120	Fluoreno	9.7
Benzo[<i>e</i>]pireno	130	Dibenzotiofeno	32
Benzo[<i>a</i>]pireno	120	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	66
Perileno	18	Inden[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	100
Antraceno	2.9	Coroneno	22
4H-ciclopenta[<i>d,e,f</i>] fenantreno	22	<i>Total</i>	<i>1769.6</i>

Se considera que la contribución de las operaciones petroleras a la contaminación ambiental por HAPs es apreciablemente menor que la generada por otras fuentes tales como la combustión de coque, gas y otros combustibles. A pesar de esto, las emisiones de HAPs a partir de diversas operaciones relacionadas con la actividad petrolera aún pueden ser grandes. Kingston (1991) ha establecido que durante 1991 se vertieron en el mar del norte alrededor de 390,000 toneladas de hidrocarburos únicamente a partir de operaciones relacionadas con la explotación y transporte del petróleo crudo. Es importante recalcar que una vez emitidos al medio ambiente, los HAPs pueden transportarse entre los compartimientos ambientales por diversas vías. Dos de los modos de transporte más importantes son la vía atmosférica y la vía acuática. En lo que concierne a las

emisiones atmosféricas el transporte de los HAPs se efectúa en fase gaseosa, en gran parte adsorbidos sobre partículas de aerosoles. El tiempo de residencia en la atmósfera es función del tamaño del aerosol, así como de las condiciones meteorológicas. A pesar de que una parte importante de las emisiones puede depositarse de una manera rápida, otra fracción de los HAP emitidos puede transportarse a distancias apreciablemente alejadas de su punto de emisión.

El transporte en medio acuoso se efectúa por un proceso en el cual el agua crea vías de acceso a través del suelo, lo cual facilita el transporte de los HAPs. Mediante este proceso se transportan la mayor parte de los hidrocarburos poliaromáticos procedentes de los derrames petroleros e inclusive aquellos HAPs transportados por vía atmosférica, pero depositados en tierra por efecto de las lluvias. Los procesos de transporte se acompañan también de fenómenos de degradación. Estos fenómenos parecen ser específicos para cada tipo de compuesto, lo cual provoca que los tiempos de vida media para unos HAPs sean largos y para otros cortos. Además de las reacciones de degradación, una vez depositados en la superficie del suelo los HAPs son susceptibles de experimentar otros procesos de transformación tales como el reparto y la adsorción selectiva en partículas de materia orgánica, la adsorción por plantas y la transformación microbiológica.

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares varían ampliamente en su susceptibilidad a la biodegradación microbiana. La resistencia a este tipo de degradación depende de sus propiedades químicas, así como de las características intrínsecas del medio en el cual se encuentran (pH, contenido de materia orgánica, concentración y variedad de microorganismos, etc.). En la tabla A1.14 se presentan los tiempos de vida media de diversos HAPs en suelos agrícolas (Wild et al., 1991). Como se observa en esta tabla, la mayoría de los compuestos presentados tienen tiempos de vida media grandes y, aunque estos tiempos pueden variar ampliamente dependiendo de diversos factores (Gray et al., 1993), es evidente que los HAPs presentados son susceptibles de permanecer en el medio ambiente durante periodos de tiempo prolongados.

Algunos estudios de laboratorio indican que por lo general la resistencia a la degradación microbiana de los hidrocarburos poliaromáticos se incrementa a medida que aumenta el número de anillos en la molécula. En un estudio de degradación efectuado durante un periodo de cuatro meses en un suelo contaminado con petróleo crudo, se encontró que en el transcurso de dicho

periodo más del 90% de los HAPs de dos anillos se degradaron. Los HAPs de tres anillos se degradaron en aproximadamente un 80 %. En tanto que los HAPs de cuatro o más anillos únicamente experimentaron una degradación que varió entre el 0 y el 60%, con respecto a su concentración original (Wild et al., 1991).

Tabla A1.14. Tiempo de vida media, $t_{1/2}$, de hidrocarburos aromáticos polinucleares en suelos agrícolas (Wild et al., 1991).

Compuesto	$t_{1/2}$ / años
Naftaleno	< 2.1
Acenafteno / Fluoreno	< 3.2
Fenantreno	5.7
Antraceno	7.9
Fluoranteno	7.8
Pireno	8.5
Benzo[a]antraceno / Criseno	8.1
Benzo[b]fluoranteno	9.0
Benzo[k]fluoranteno	8.7
Benzo[a]pireno	8.2
Benzo[g,h,i]perileno	9.1
Coroneno	16.5

Además de encontrarse presentes en el crudo y varias de sus fracciones, los hidrocarburos aromáticos polinucleares también pueden originarse en otras fuentes, tales como la combustión de madera y productos sintéticos (Durlak et al., 1998; Schauer et al., 2001, Wang et al., 2001), así como en las emisiones de los escapes de vehículos (Cadle et a., 2001; Matsuzawa et al., 2001).

Los datos presentados en este apéndice, sirvieron como base para seleccionar el conjunto de hidrocarburos a estudiar en este proyecto de investigación doctoral. Adicionalmente, la selección también se realizó buscando elegir compuestos no estudiados con anterioridad, con el propósito de generar información científica original y útil, susceptible de ser empleada en diversas aplicaciones de carácter ambiental e industrial.

Apéndice A2.

Análisis de la incertidumbre asociada a la determinación de la solubilidad en agua de hidrocarburos alifáticos de baja masa molecular.

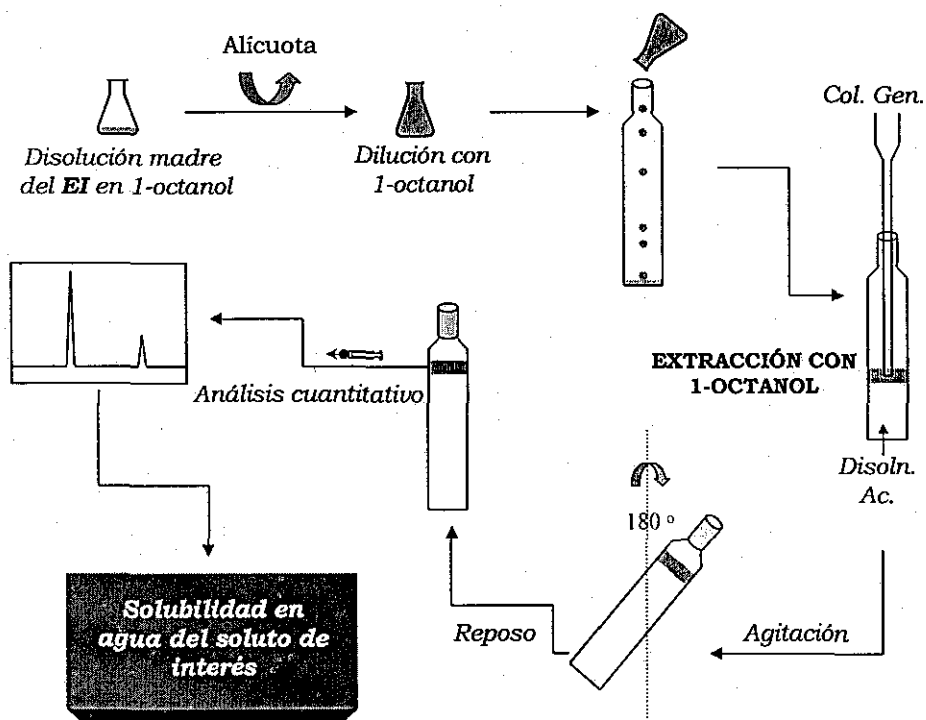
A2.1. Análisis aplicado a la determinación de la solubilidad de n-heptano.

El análisis cuantitativo para efectuar determinaciones de solubilidad por medio del procedimiento experimental descrito en la sección 3.1.1, del capítulo tres, involucra una etapa de extracción con disolvente (del soluto de interés presente en la disolución acuosa) seguida por una cuantificación por cromatografía de gases. Esta última se efectúa mediante una calibración por estándar interno. En el caso del n-heptano, el disolvente de extracción empleado fue el 1-octanol. El estándar interno (*EI*) seleccionado para su cuantificación fue el n-hexano.

En la figura A2.1 se presentan las principales etapas del proceso antes mencionado. Los detalles operacionales más importantes de éstas, así como su incertidumbre asociada se describen a continuación.

Debido a que la cuantificación cromatográfica se efectuó mediante una calibración por estándar interno, éste se añadió inicialmente al 1-octanol empleado en el proceso de extracción del n-heptano. Con el fin de establecer la incertidumbre en la cantidad de estándar interno añadido al disolvente de extracción se efectuó un análisis de propagación de errores en las diversas etapas involucradas en la preparación de la disolución del *EI* en 1-octanol. Como se

observa en la figura A2.1 estas etapas involucraron fundamentalmente operaciones gravimétricas y de dilución



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura A2.1. Procesos de extracción con disolvente y análisis cromatográfico, involucrados en la determinación de datos de solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas.

Después de efectuar un análisis de propagación de errores (Taylor, 1982) se encontró que la incertidumbre en la cantidad de estándar interno añadida a la disolución de 1-octanol varió entre $\pm (0.43 - 0.46) \%$, de manera general, para el resto de los hidrocarburos alifáticos estudiados, esta incertidumbre fue siempre menor de $\pm 0.8 \%$.

Un análisis de propagación de errores adicional indicó que el análisis cromatográfico del hidrocarburo extraído de la disolución acuosa, era la etapa crítica que controlaba el error final de las determinaciones experimentales de S_w . Como es sabido, debido a la forma en la que varían los límites de confianza de una curva de calibración (Miller y Miller, 1988; Danzer y Currie, 1998), los resultados más precisos se obtienen cuando se emplean intervalos de concentración

reducidos para su construcción, así como cuando la señal del compuesto de interés, medida por el instrumento, se localiza en un punto cercano al centro de la recta de regresión.

Cuando se deriva una recta de regresión $y = a + bx$ a partir de un experimento de calibración y ésta se emplea para estimar un valor de x , correspondiente a un valor medido de y , la estimación de la desviación estándar, S_{x_0} , en el valor de x es compleja; sin embargo, se puede calcular a través de la ecuación A2.1 (Miller y Miller, 1988; Danzer y Currie, 1998).

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A2.1})$$

donde,

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (\text{A2.2})$$

por otra parte, y_0 es el valor experimental de y a partir del cual se determina el valor de la concentración x_0 , los valores \hat{y}_i son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondientes a los valores individuales de x ; es decir, los valores de y “ajustados”, \bar{y} y \bar{x} representan los valores promedio de los conjuntos de datos x_i y y_i , respectivamente, b es la pendiente de la recta de regresión, n es el número de puntos empleados para construir dicha recta y m representa es el número de lecturas realizadas para obtener el valor de y_0 .

De acuerdo con la ecuación A2.1 es evidente que si se desean mejorar los límites de confianza de un experimento de calibración, a fin de reducir el error en los valores calculados de x_0 , se pueden considerar al menos dos aproximaciones. Por una parte, se puede incrementar n , el número de puntos empleados para construir la curva de calibración; y por otra, se puede efectuar más de una medición de y_0 , (aumentar m). Asimismo, es posible construir una recta de calibración en un intervalo tal que la señal del analito en la muestra de interés (y_0) corresponda a un punto próximo al centro de la recta de regresión generada.

Con el propósito de ejemplificar la forma en la que tomaron en cuenta las consideraciones antes planteadas relativas al análisis cromatográfico, a continuación se presentan los resultados obtenidos al efectuar la determinación de la solubilidad en agua del n-heptano, empleando dos curvas de calibración independientes. Las disoluciones de n-heptano y del estándar interno empleadas para construir estas curvas se prepararon empleando 1-octanol como disolvente. Sin embargo, cada una de éstas se construyó en intervalos distintos de relación *cantidad n-heptano/cantidad n-hexano*, empleando un número diferente de disoluciones.

Para construir la primera curva de calibración, la cantidad del estándar interno en cada una de las disoluciones empleadas fue de alrededor de 9×10^{-5} g. Esta cantidad fue aproximadamente la misma que la añadida, como estándar interno, al 1-octanol empleado para extraer al n-heptano de la disolución acuosa producida en la columna generadora.

La relación entre las cantidades de n-heptano y n-hexano (variable independiente, x), así como la relación de la respuesta instrumental hacia cada compuesto (variable dependiente, y) generada durante su análisis, se muestran en la tabla A2.1. La representación gráfica de los datos mostrados en esta tabla se presenta en la figura A2.2.

Tabla A2.1. Datos empleados para la construcción de la curva de calibración empleada en la cuantificación de n-heptano disuelto en agua

Muestra	Cantidad n-heptano / Cantidad n-hexano	Respuesta n-heptano / Respuesta n-hexano
	x_i	y_i
C1.1	0.3032	0.1375
C1.2	0.3153	0.1380
C1.3	0.8453	0.4393
C1.4	2.5824	1.4075
C1.5	6.9604	3.5025

La cantidad del EI (n-hexano) en las disoluciones de calibración fue del orden de 9×10^{-5} g, con un error asociado de alrededor de ± 0.42 %.

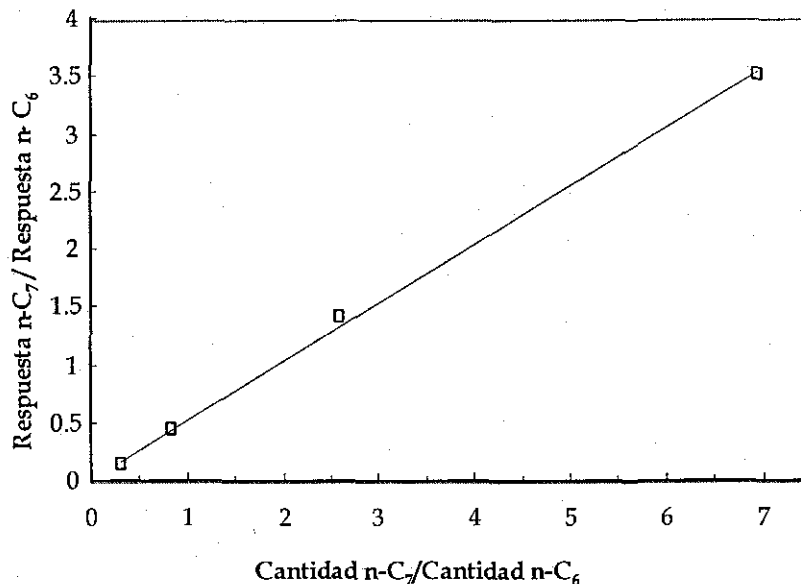


Figura A2.2. Curva de calibración para la cuantificación de n-heptano disuelto en agua (empleando n-hexano como estándar interno).

La ecuación obtenida en el ajuste de los datos experimentales es:

$$y = 0.011 + 0.506 \cdot x \quad (\text{A2.3})$$

Con un coeficiente de correlación, $r = 0.9993$.

La incertidumbre en la pendiente y en la ordenada en el origen, estimada de acuerdo con Miller y Miller (1988), con $(n-2) = 3$ grados de libertad y un nivel de confianza α , del 95 % fue de:

$$a = 0.011 \pm 0.113$$

$$b = 0.506 \pm 0.034 = 0.506 \pm 6.68\%$$

Después de efectuar la extracción de una disolución acuosa de n-heptano, generada a 25 °C, se encontró durante su análisis y cuantificación una relación *Respuesta n-heptano/Respuesta de n-hexano* = 0.5848. A partir de la ecuación A2.3 se estableció que a esta respuesta, le correspondía una relación *Cantidad n-heptano/Cantidad de n-hexano* = 1.134.

Por otra parte, a partir de los datos de la tabla A2.1 se derivaron los parámetros estadísticos presentados en la tabla A2.2.

Tabla A2.2. Parámetros estadísticos derivados de los datos de calibración presentados en la tabla A2.1.

x_i	y_i	x_i^2	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
0.3032	0.1375	0.0919	0.1644	-0.0269	0.0007	-1.8981	3.6028
0.3153	0.1380	0.0994	0.1705	-0.0325	0.0011	-1.8860	3.5570
0.8453	0.4393	0.7145	0.4387	0.0006	3.3×10^{-7}	-1.3560	1.8387
2.5824	1.4075	6.6688	1.3177	0.0898	0.0081	0.3811	0.1452
6.9604	3.5025	48.4472	3.5330	-0.0305	0.0009	4.7591	22.6490

De donde se establece que:

$$n = 5 \quad \bar{x} = 2.2013 \quad \bar{y} = 1.1250$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = 56.0218$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = 0.0108$$

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 31.7928$$

Además, como ya se ha establecido previamente, $y_o = 0.5848$ y $x_o = 1.134$. Puesto que en este experimento únicamente se analizó una muestra del soluto en la disolución de interés, entonces, $m = 1$.

A partir de la ecuación A2.1 y de los parámetros estadísticos antes presentados se establece que $S_{x_o} = 0.132$. Puesto que el valor de t para $(n-2) = 3$ grados de libertad y un nivel de confianza, σ , del 95 % es de 3.18 (Miller y Miller, 1988), se establece entonces que $t \cdot S_{x_o} = 0.420$. Por tanto, la incertidumbre en la relación Cantidad n-heptano/Cantidad de n-hexano es de:

$$\frac{\text{Cantidad de } n-C_7}{\text{Cantidad de } n-C_6} = 1.134 \pm 0.420 = 1.134 \pm 37.04 \%$$

La *Cantidad de n-hexano* empleada como estándar interno (y añadida al 1-octanol empleado en el proceso de extracción) fue de $(9.762 \pm 0.420) \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, de donde se estableció que: *Cantidad de n-heptano* = $(1.107 \pm 0.410) \times 10^{-4} \text{ g}$. Puesto esta cantidad de n-heptano fue la contenida en una alícuota de 50.5415 ($\pm 0.0002 \%$) g de agua, se estimó que el valor de la solubilidad para el n-heptano (a una temperatura de 25 °C) fue de: $(2.19 \pm 0.81) \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} = (2.19 \pm 37.05 \%) \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tomando en consideración la densidad del agua a 25°C ($0.9970474 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; Riddick y Bunger, 1970) este valor de solubilidad también se puede expresar como $S_w = (2.18 \pm 0.81) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Este valor comparó satisfactoriamente con el valor de $(2.24 \pm 0.04) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ reportado por Price (1976). Sin embargo, fue evidente que su incertidumbre asociada era muy alta. Esto puso de manifiesto que si se pretendía emplear la técnica cromatográfica para cuantificar n-heptano disuelto en agua, era necesario reducir la incertidumbre antes mencionada.

Para lograr esta reducción, se construyó una nueva curva de calibración, independiente, en un intervalo de relación *Cantidad de n-heptano/Cantidad de n-hexano* más reducido. Los datos para la construcción de esta segunda curva se presentan en la tabla A2.3.

Tabla A2.3. Construcción de la curva de calibración, optimizada, para la cuantificación de n-heptano disuelto en agua (empleando n-hexano como estándar interno en el análisis cromatográfico).

Muestra	Cantidad n-heptano / Cantidad n-hexano	Respuesta n-heptano / Respuesta n-hexano
	x_i	y_i
C2.1	1.015	0.5724
C2.2	1.033	0.5842
C2.3	1.126	0.6432
C2.4	1.157	0.6691
C2.5	1.244	0.7257
C2.6	1.258	0.7265
C2.7	1.411	0.8408

La cantidad del EI (n-hexano) en las disoluciones de calibración fue del orden de $1.5 \times 10^{-4} \text{ g}$, con un error asociado de alrededor de $\pm 0.42 \%$.

La representación gráfica de los datos mostrados en la tabla A2.3 se presenta en la figura A2.3:

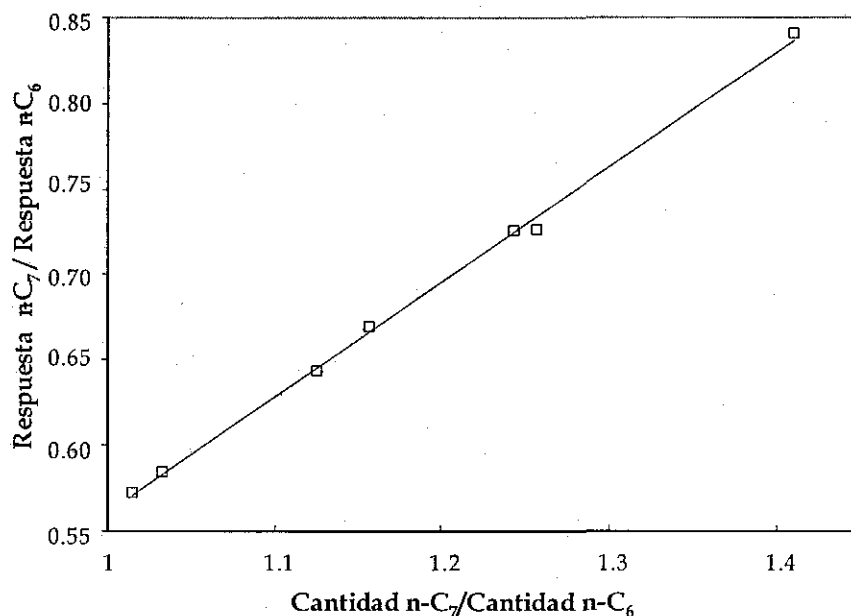


Figura A2.3. Curva de calibración optimizada para la cuantificación de n-heptano disuelto en agua (empleando n-hexano como estándar interno).

La ecuación de la curva obtenida en el ajuste de los datos experimentales es:

$$y = -0.1108 + 0.6717 \cdot x \quad (\text{A2.4})$$

Con un coeficiente de correlación, $r = 0.9992$.

La incertidumbre de la pendiente y de la ordenada en el origen, estimada de acuerdo con Miller y Miller (1988), para $(n-2) = 3$ grados de libertad y un nivel de confianza, α , del 95 % fue de:

$$a = -0.111 \pm 0.038 = -0.1108 \pm 34.57 \%$$

$$b = 0.672 \pm 0.032 = 0.6717 \pm 4.78 \%$$

Después de efectuar la extracción de una nueva disolución acuosa de n-heptano, generada a 25 °C, se encontró durante su análisis y cuantificación una relación *Respuesta n-heptano/Respuesta de n-hexano* = 0.3584. A partir de este dato y aplicando la ecuación A2.4 se determinó que *Cantidad n-heptano/Cantidad de n-hexano* = 0.6985. Adicionalmente, con base en los datos presentados en la tabla A2.3 se calcularon los parámetros estadísticos presentados en la tabla A2.4.

Tabla A2.4. Parámetros estadísticos derivados de los datos de calibración presentados en la tabla A2.1.

x_i	y_i	x_i^2	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1.0150	0.5724	1.0302	0.5710	0.0014	2.05×10^{-6}	-0.1627	0.0265
1.0330	0.5842	1.0671	0.5831	0.0011	1.31×10^{-6}	-0.1447	0.0209
1.1260	0.6432	1.2679	0.6455	-0.0023	5.42×10^{-6}	-0.0517	0.0027
1.1570	0.6691	1.3386	0.6664	0.0027	7.55×10^{-6}	-0.0207	0.0004
1.2440	0.7257	1.5475	0.7248	0.0009	8.2×10^{-7}	0.0663	0.0044
1.2580	0.7265	1.5826	0.7342	-0.0077	5.92×10^{-5}	0.0803	0.0064
1.4110	0.8408	1.9909	0.8370	0.0038	1.47×10^{-5}	0.2333	0.0544

De donde se establece que:

$$n = 7 \quad \bar{x} = 1.1777 \quad \bar{y} = 0.6803$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = 9.8249$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 = 0.00009$$

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 0.1158$$

Además, como ya se ha establecido previamente $y_o = 0.3584$ y $x_o = 0.6985$. Durante el proceso de cuantificación se analizaron cuatro muestras del soluto en la disolución de interés, por lo que, $m = 4$.

Con base en la ecuación A2.1 y en los parámetros estadísticos derivados de los datos de la tabla A2.4 se estimó que $S_{x_0} = 0.0098$. Tomando en consideración que el valor de t para $(n-2) = 5$ grados de libertad y un nivel de confianza, σ , del 95 % es de 2.57 (Miller y Miller, 1988), se estableció que $t \cdot S_{x_0} = 0.0252$. Por tanto, la incertidumbre en la relación *Cantidad n-heptano/Cantidad de n-hexano* fue de:

$$\frac{\text{Cantidad de } n - C_7}{\text{Cantidad de } n - C_6} = 0.6985 \pm 0.0252 = 0.6985 \pm 3.61 \%$$

Como se pone de manifiesto en este resultado, la incertidumbre en la relación de cantidades $n-C_6/n-C_7$ se reduce notablemente, con respecto al valor de ± 37.04 % estimado en el primer ejemplo de calibración discutido.

La *Cantidad de n-hexano* empleada como estándar interno en el disolvente de extracción (1-octanol) fue de $(1.545 \pm 0.007) \times 10^{-4}$ g, de donde se determinó que: *Cantidad de n-heptano* $= (1.079 \pm 0.045) \times 10^{-4}$ g. $= (1.079 \pm 4.17 \%) \times 10^{-4}$ g. Puesto que esta cantidad de n-heptano fue la contenida en una alícuota de 48.1733 g (± 0.0003 %) de agua, se estableció que el valor de solubilidad para el n-heptano (a una temperatura de 25 °C) fue de: $(2.240 \pm 0.093) \times 10^{-3}$ g·kg⁻¹ $= (2.240 \pm 4.18 \%) \times 10^{-3}$ g·kg⁻¹. Tomando en consideración la densidad del agua a 25°C (0.9970474 g·cm⁻³) el valor de solubilidad antes mencionado, también se puede expresar como: $S_w = (2.234 \pm 0.093)$ g·m⁻³. Este valor también comparó satisfactoriamente con el valor de (2.24 ± 0.04) g·m⁻³ reportado por Price (1976), pero fue mucho más preciso que el determinado a partir del primer conjunto de datos de calibración presentado.

Como es evidente de la ecuación A2.1, una forma adicional de reducir la incertidumbre es incrementar el número de veces que se analiza la muestra problema de manera independiente (es decir aumentar m). En la tabla A2.5 se presenta el efecto que tiene sobre la reducción de la incertidumbre, el hecho de incrementar m durante las determinaciones de solubilidad de n-heptano en agua, a partir de la calibración derivada de los datos presentados en la tabla A2.3.

Tabla A2.5. Reducción en la incertidumbre del valor de solubilidad en agua de n-heptano, S_w , por efecto del incremento en el número, m , de muestras problema, analizadas de manera independiente (ecuación A2.1).

m	$S_w / \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Incertidumbre porcentual
1	2.234 ± 0.093	± 4.18
2	2.234 ± 0.085	± 3.83
4	2.234 ± 0.081	± 3.62
7	2.234 ± 0.079	± 3.55

m = número de veces que se analiza de manera independiente la muestra problema

Como era de esperarse, los resultados presentados en la tabla A2.5 muestran que puede lograrse una mejoría en la precisión de los resultados experimentales de S_w midiendo y_o varias veces y empleando la ecuación A2.1 para la estimación de la incertidumbre.

Sin embargo, es importante notar que el hecho de efectuar varias mediciones de y_o , en muchos casos, no implica necesariamente que se logrará una reducción adicional sustancial de la incertidumbre. Es importante considerar que si se efectúan muchas mediciones (suponiendo que se disponga de suficiente muestra), se requerirá de efectuar un trabajo experimental mucho más extenso, y como se observa en la tabla A2.5 al incrementar m , por ejemplo, de 4 a 7 mediciones sólo se obtiene un beneficio pequeño en la reducción de la incertidumbre asociada a la cuantificación instrumental. Por esta razón, es importante establecer, en función de la calidad de los resultados experimentales que desea obtener, una estrategia metodológica apropiada que permita alcanzar los objetivos experimentales deseados.

El proceso de cuantificación del resto de los hidrocarburos alifáticos estudiados, mediante el proceso experimental descrito en la sección 3.1.1, se optimizó tomando en cuenta las consideraciones de análisis y reducción de incertidumbre descritas en este anexo.

A2.2. Eficiencia de la extracción líquido-líquido de los hidrocarburos alifáticos.

Para la determinación de los datos experimentales de solubilidad, de los diversos hidrocarburos alifáticos estudiados, fue sumamente importante conocer la eficiencia con la que cada uno de éstos fue extraído de la disolución acuosa por el 1-octanol. Como se ha indicado en la sección 3.1.1.4b, del capítulo 3, la determinación de la fracción porcentual del hidrocarburo, tanto extraído en la fase orgánica, como remanente en la fase acuosa, se efectuó a partir de las ecuaciones 3.1 y 3.2 (Freiser, 1978), respectivamente.

Con el propósito de describir la capacidad del 1-octanol para efectuar el proceso de extracción antes mencionado, considérese el caso del n-heptano.

La extracción del n-heptano presente en la alícuota de disolución acuosa, descrita en la sección precedente [48.1733 g (± 0.0003 %)], se efectuó empleando 9.3477 g (± 0.002 %) de 1-octanol (con el estándar interno n-hexano disuelto). El valor de K_d para el n-heptano entre 1-octanol y agua es de $10^{4.50}$ (Sangster, 1989). Por otra parte, la densidad del agua y del 1-octanol, a 25 °C, es de 0.9970474 g·cm⁻³ y 0.82209 g·cm⁻³, respectivamente (Riddick y Bunger, 1970); de donde se establece que $V_{ac} = 48.3160$ cm³ y $V_{org} = 11.3707$ cm³. De esta manera, aplicando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se establece que:

$$p = \frac{10^{4.50}(11.3707)}{10^{4.50}(11.3707) + 48.3160} = 99.987 \text{ \%} \quad (\text{A2.5a})$$

$$q = \frac{48.3160}{10^{4.50}(11.3707) + 48.3160} = 0.013 \text{ \%} \quad (\text{A2.5b})$$

La ecuación A2.5a muestra que gracias el valor grande de K_d , del n-heptano (entre 1-octanol y agua), empleando los valores de V_{ac} y V_{org} ya mencionados, la extracción de este hidrocarburo a partir de la disolución acuosa se puede efectuar con una alta eficiencia ($p \approx 99.99$ %). La cantidad del hidrocarburo extraído se puede incrementar aún más efectuando la extracción con el mismo volumen de disolvente orgánico, pero incrementando el número de etapas de extracción (Freiser, 1978). A pesar de esta consideración, en el presente trabajo se

decidió efectuar una sola etapa de extracción en las diversas muestras estudiadas, debido a que se considero que el hecho de efectuar etapas adicionales de manipulación de la muestra podía conducir a la pérdida de cada hidrocarburo analizado debido a procesos de evaporación, o de adsorción sobre las superficies de los recipientes empleados; así como a la posible contaminación de la muestra con impurezas externas. La eficiencia del 1-octanol para efectuar la extracción de cada hidrocarburo alifático estudiado, así como su incertidumbre asociada, fueron tomadas en consideración dentro de los cálculos globales para determinar los datos de solubilidad de los hidrocarburos alifáticos reportados es este trabajo.

Como ya se ha mencionado, la cuantificación de n-heptano se efectuó empleando n-hexano como estándar interno en el análisis cromatográfico. El valor del coeficiente de reparto del n-hexano, entre 1-octanol y agua, es de $10^{4.00}$ (Sangster, 1989), por lo que considerando los valores de V_{ac} y V_{org} empleados en la extracción del n-heptano se establece que:

$$p = \frac{10^{4.00}(11.3707)}{10^{4.00}(11.3707) + 48.3160} = 99.958 \% \quad (A2.5c)$$

$$q = \frac{48.3160}{10^{4.00}(11.3707) + 48.3160} = 0.042 \% \quad (A2.5d)$$

Es decir, durante la extracción del n-heptano, 0.042 % del estándar interno (n-hexano), disuelto en el 1-octanol, es transferido hacia la fase acuosa. Esta cantidad de estándar interno, así como su incertidumbre asociada, también fueron tomadas en cuenta en la determinación de los datos de solubilidad de los hidrocarburos alifáticos estudiados es este trabajo.

Los resultados de las ecuaciones A2.5a-d, muestran como a partir de valores del coeficiente de distribución es posible estimar y optimizar (por ejemplo, a través de la selección de valores apropiados para V_{ac} y V_{org}) la eficiencia de un disolvente orgánico para efectuar la extracción líquido-líquido de un compuesto orgánico de interés. Esta estimación y optimización permiten efectuar un análisis de propagación de errores más completo de los resultados experimentales, lo cual repercute en la generación de datos más precisos y exactos.

A2.3. Análisis cromatográfico de disoluciones acuosas de hidrocarburos alifáticos.

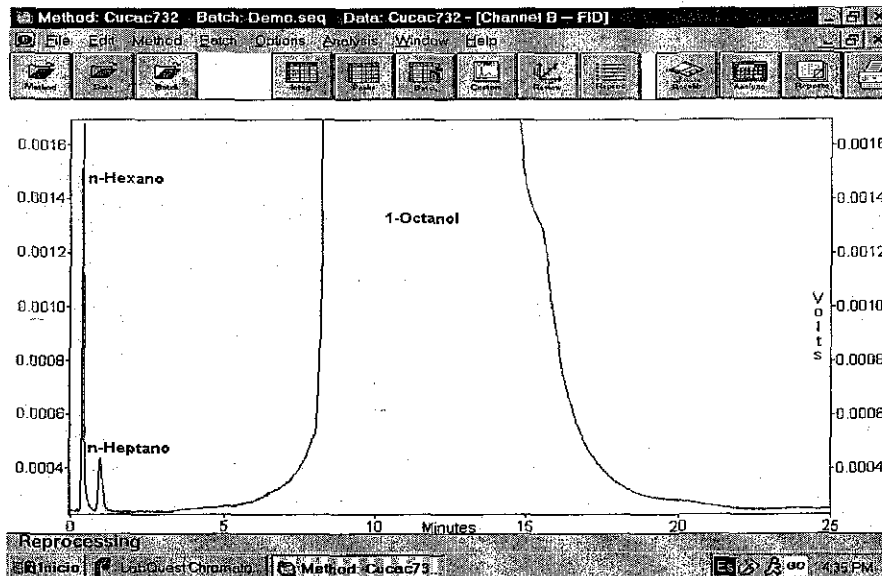
Empleando las condiciones cromatográficas descritas en la sección 3.1.1.4b, el análisis de las disoluciones acuosas de los diversos hidrocarburos alifáticos estudiados se efectuó sin ningún inconveniente experimental.

De todos los pares de hidrocarburos alifáticos analizados (analito-estándar interno; ver sección 3.1.1.4b), los hidrocarburos n-hexano y n-heptano fueron los dos compuestos que eluyeron con los tiempos de retención más cercanos.

En la figura A2.4 se presentan los cromatogramas obtenidos al analizar dos disoluciones acuosas de n-heptano, empleando n-hexano como estándar interno. La figura A2.4a muestra el cromatograma obtenido en el análisis una disolución acuosa en la que la relación Cantidad n-heptano / Cantidad n-hexano = 0.300. El cromatograma de la figura A2.4b fue el obtenido en el análisis de una disolución acuosa con una relación Cantidad n-heptano / Cantidad n-hexano = 6.955.

Como se aprecia en esta figura, independientemente de la cantidad de cada uno de los hidrocarburos presentes en la disolución acuosa (siempre y cuando ésta se encontrase dentro del intervalo de respuesta lineal del detector), la separación obtenida entre los picos de cada uno de estos compuestos fue apropiada. En el resto de los pares hidrocarburo alifático-estándar interno estudiados en este trabajo, la separación entre los picos fue aún mejor que la observada en la figura A2.4. Por otra parte, como se aprecia adicionalmente en esta figura el empleo del programa de temperatura en el horno del cromatógrafo, descrito en la sección 3.1.1.4b, permite remover de la columna el 1-octanol presente en cada muestra analizada, de tal manera que este alcohol (el cual como se ha descrito es empleado para efectuar el proceso de extracción en fase líquida) no provoca ninguna interferencia en el análisis de muestras subsecuentes.

(a)



(b)

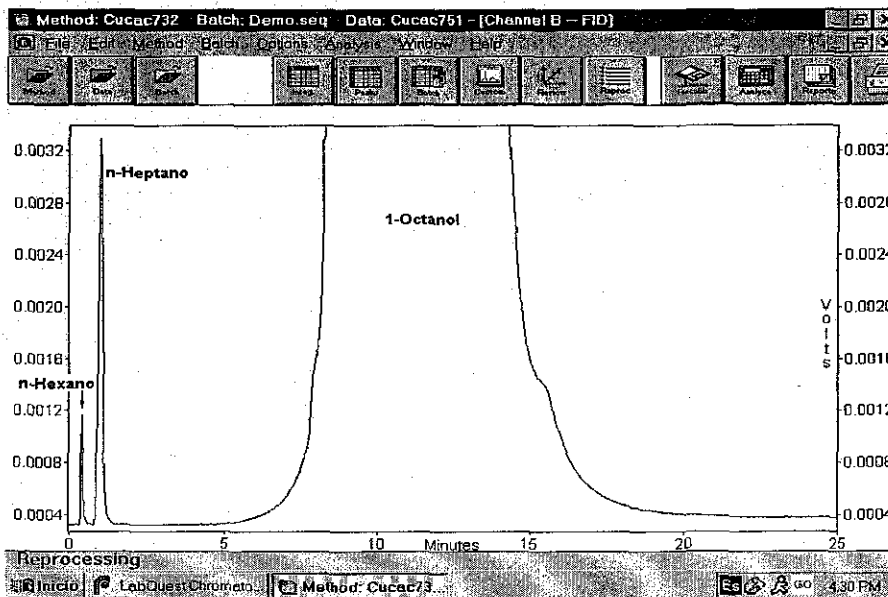


Figura A2.4. Cromatogramas obtenidos en el análisis de disoluciones acuosas de n-heptano, empleando n-hexano como estándar interno. Las condiciones experimentales empleadas de análisis fueron las descritas en la sección 3.1.1.4b. (a) Cantidad n-heptano/Cantidad n-hexano = 0.300. (b) Cantidad n-heptano/Cantidad n-hexano = 6.955

Apéndice A3.

Procedimiento operacional para la determinación de la solubilidad en agua de HAPs. Caso del antraceno.

A3.1 construcción de la curva de calibración empleada en la determinación de datos de S_w de antraceno.

Las disoluciones para generar la curva de calibración se prepararon a partir de una disolución madre de antraceno disuelto en acetonitrilo. La concentración de la disolución madre fue de **0.5175 g de antraceno/1000 g de disolución.**

Se tomó una alícuota de 0.0358 g de la disolución madre para preparar una segunda disolución de antraceno en acetonitrilo. La concentración de esta segunda disolución fue de **2.33×10^{-3} g de antraceno / 1000 g de disolución.**

A su vez, esta segunda disolución se empleó para preparar siete disoluciones estándar de concentración conocida de antraceno en acetonitrilo. Estas disoluciones también fueron preparadas en una base masa/masa. La concentración en base masa/masa se transformó a concentración en base masa/volumen, registrando la temperatura del laboratorio a la cual se prepararon y analizaron las disoluciones y, teniendo en consideración la variación de la densidad del acetonitrilo como función de la temperatura (Timmermans, 1950; Riddick y Bunger, 1970). Los datos de densidad como función de la temperatura para acetonitrilo se presentan en la tabla A3.1.

Tabla A3.1. Variación de la densidad del acetonitrilo como función de la temperatura (Timmermans, 1950; Riddick y Bunger, 1970).

T / °C	Densidad / g cm ⁻³
13.4	0.78930
15.0	0.78746
20.0	0.78220
23.4	0.77840
25.0	0.77660
30.0	0.77125

Estos datos se ajustaron a una línea recta y la ecuación obtenida en el ajuste se empleó para estimar la densidad del acetonitrilo, a la temperatura del laboratorio, durante cada experimento. La ecuación obtenida en el ajuste (coeficiente de correlación, $r = 0.99996$; diferencia promedio entre datos experimentales y estimados = 0.008 %) fue

$$d = -0.00109 t + 0.8038$$

donde d es la densidad del acetonitrilo, en g cm⁻³ y t es la temperatura en °C.

La concentración de las siete disoluciones estándar de antraceno en acetonitrilo se presenta en la tabla A3.2.

Por otra parte, para calcular la cantidad de antraceno inyectada en el cromatógrafo durante el proceso de calibración, fue necesario determinar el volumen del rizo (loop) del inyector. Esto se realizó inyectando muestras de mercurio en el rizo, evacuándolas de éste y pesando la cantidad de mercurio recolectada. La evacuación del mercurio se efectuó empleando la bomba del cromatógrafo para enviar un flujo de ciclopentano. Tomando en consideración las temperaturas a las cuales se efectuaron las inyecciones de las muestras de mercurio, la densidad de éste a dichas temperaturas, así como la masa de mercurio desalojada del rizo, se determinó el volumen de éste.

Tabla A3.2. Concentración en una base masa/masa y en una base masa/volumen de las disoluciones de antraceno en acetonitrilo empleadas para construir la curva de calibración

Disolución	Concentración / $\mu\text{g (antraceno)} \cdot \text{kg}^{-1}$ (disoln.)	Concentración / $\mu\text{g (antraceno)} \cdot \text{L}^{-1}$ (disoln.)
1	64.26	49.77
2	49.00	37.95
3	43.25	33.50
4	33.38	25.85
5	25.63	19.85
6	20.37	15.78
7	11.61	8.99

Los datos de densidad como función de la temperatura para mercurio, reportados en la literatura (Lide, 1997), se ajustaron a una línea recta y la ecuación obtenida se empleó para estimar la densidad del mercurio a la temperatura del laboratorio durante los experimentos de calibración del rizo. Los datos de densidad antes mencionados así como la ecuación empleada para estimar la densidad a una temperatura dada se presentan en la tabla A3.3.

El volumen determinado en cada uno de los ocho experimentos realizados se presenta en la tabla A3.4.

Tabla A3.3. Densidad de mercurio como función de la temperatura (Lide, 1997).

T/ °C	Densidad / g cm^{-3}	T/ °C	Densidad / g cm^{-3}	T/ °C	Densidad / g cm^{-3}
1	13.5926	15	13.5581	29	13.5238
2	13.5901	16	13.5557	30	13.5213
3	13.5877	17	13.5532	31	13.5189
4	13.5852	18	13.5507	32	13.5164
5	13.5827	19	13.5483	33	13.5140
6	13.5803	20	13.5458	34	13.5116
7	13.5778	21	13.5434	35	13.5091
8	13.5754	22	13.5409	36	13.5066
9	13.5729	23	13.5385	37	13.5042
10	13.5704	24	13.5360	38	13.5018
11	13.5680	25	13.5336	39	13.4994
12	13.5655	26	13.5311	40	13.4969
13	13.5630	27	13.5287		
14	13.5606	28	13.5262		

La ecuación obtenida en el ajuste (coeficiente de correlación, $r = 0.99999$; diferencia promedio entre datos experimentales y estimados = 0.03 %) fue:

$$d = 13.595 - 0.00245 t$$

donde d es la densidad del mercurio ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y t es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

Tabla A3.4. Volumen del rizo de inyección del cromatógrafo de líquidos, determinado durante el proceso de calibración.

Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	Densidad del $\text{Hg} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^(*)	Masa inyectada / g	Volumen del rizo / μL
26.34	13.5303	0.3454	25.5279
26.42	13.5301	0.3442	25.4396
26.23	13.5306	0.3577	26.4364
26.43	13.5301	0.3524	26.0456
26.48	13.5300	0.3504	25.8980
26.47	13.5300	0.3482	25.7354
26.51	13.5299	0.3509	25.9351
26.21	13.5306	0.3561	26.3181

* Datos estimados después de correlacionar datos de densidad como función de la temperatura, reportados en la literatura (Lide, 1997).

El cálculo del volumen del rizo (\bar{V}) así como de su error se estimó a partir de la siguiente ecuación:

$$\bar{V} = \bar{x} \pm t_{\alpha/2(n-1)} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right)$$

donde \bar{x} es el promedio de las determinaciones individuales de volumen, n es el número de determinaciones individuales efectuadas, s es la desviación estándar de dichas determinaciones y $t_{\alpha/2(n-1)}$ es el valor de la t de Student con $n-1$ grados de libertad y un nivel de significancia (α) del 95% (Miller y Miller, 1988).

Así, el valor del volumen calibrado del rizo del inyector fue de:

$\bar{x} = 26.0 \mu\text{l}$	$s = 0.3 \mu\text{l}$	$t_{0.025} (6 \text{ gl}) = 2.45$
------------------------------	-----------------------	-----------------------------------

$$\bar{V} = 26.00 \pm 2.45 \left(\frac{0.3}{\sqrt{7}} \right) \mu\text{l}$$

$$\bar{V} = (26.0 \pm 0.3) \mu\text{l}$$

$$\bar{V} = 26.0 \mu\text{l} \pm 1.15 \%$$

Considerando el volumen de rizo $\bar{V} = (26.0 \pm 0.3) \mu\text{l}$, se efectuó el cálculo de la cantidad de antraceno inyectada en cada muestra estándar de la curva de calibración.

Para el análisis de las muestras estudiadas se emplearon dos detectores; un detector UV con arreglo de diodos y un detector de fluorescencia. Esto condujo a que, para cada HAP estudiado, se contara con dos conjuntos de datos cromatográficos (señales cromatográficas en áreas y en alturas) para el detector UV y con otros dos conjuntos de datos cromatográficos para el detector de fluorescencia. Las curvas de calibración para la cuantificación de cada hidrocarburo aromático polinuclear se construyeron utilizando, por separado, los cuatro conjuntos de datos cromatográficos antes. Los resultados obtenidos con cada uno de estos conjuntos de datos concordaron entre sí dentro del error experimental propio de cada calibración. Por razones de simplicidad, en el ejemplo mostrado en este anexo se presentan únicamente los resultados obtenidos al analizar las señales cromatográficas, expresadas en cuentas de área, producidas por el detector de fluorescencia. Las cuentas de área obtenidas en el análisis de tres muestras independientes, para cada una de las disoluciones estándar de antraceno presentadas en la tabla A3.2 se indica en la tabla A3.5.

Tomando en consideración el volumen del rizo determinado en la calibración se calculó la cantidad de antraceno inyectada con cada disolución estándar. Estas cantidades, así como el valor promedio de área cromatográfica obtenida a partir del detector de fluorescencia se presentan en la tabla A3.6.

Tabla A3.5. Cuentas de área cromatográfica obtenidas en el análisis de las disoluciones estándar de antraceno.

Disolución	Cuentas de área	media	Desviación estándar	Disolución	Cuentas de área	media	Desviación estándar
1	636194 632996 623544	630911	6578	5	251088 249863 251184	250712	736
2	477854 477034 476941	477276	502	6	200868 201058 200963	200963	95
3	427698 424757 424129	425528	1905	7	117219 116793 117031	117014	214
4	327594 327129 327936	327553	405				

Condiciones experimentales del detector de fluorescencia: Longitud de onda de excitación $\lambda_{ex} = 260$ nm, Longitud de onda de emisión, $\lambda_{em} = 380$ nm, Modo de respuesta: STD, Ganancia = 10, Atenuación = 8. Fase móvil: acetonitrilo-agua 90:10 (v/v). Flujo = $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Tabla A3.6. Datos empleados en la construcción de la curva de calibración para el análisis de antraceno

Disolución	Concentración / μg (antraceno) $\cdot \text{L}^{-1}$ (disoln.)	Cantidad inyectada / $10^{-4} \mu\text{g}$ antraceno	Área cromatográfica / cuentas de área
1	49.77	12.930	630911
2	37.95	9.859	477276
3	33.50	8.703	425528
4	25.85	6.716	327553
5	19.85	5.157	250712
6	15.78	4.100	200963
7	8.99	2.336	117014

La curva de calibración obtenida del ajuste de los datos presentados en las columnas 3 y 4 de la tabla A3.6 se presenta en la figura A3.1.

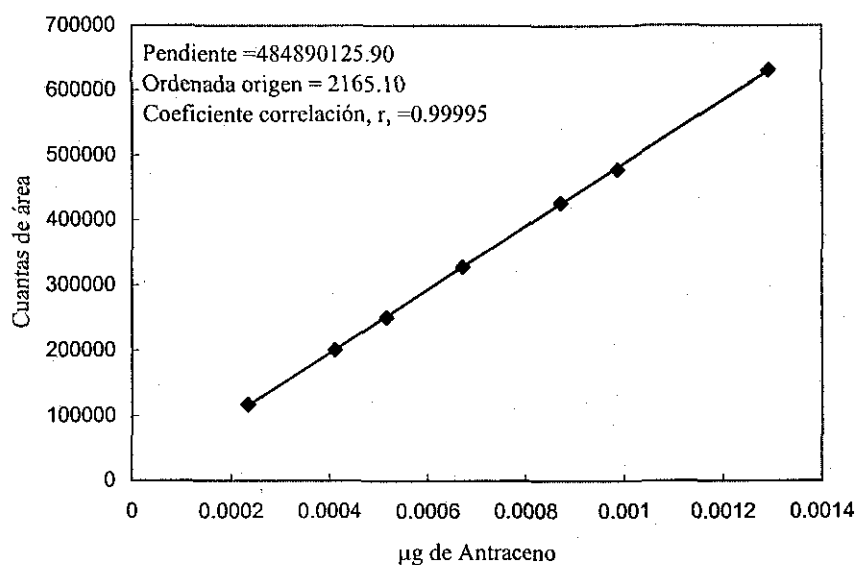


Figura A3.1. Curva de calibración empleada para el análisis de las muestras estudiadas durante la determinación de datos experimentales de S_w de antraceno.

Así, la ecuación para determinar la cantidad de antraceno presente en las disoluciones acuosas analizadas durante la determinación de datos experimentales de S_w como función de la temperatura, a partir de la señal cromatográfica del detector de fluorescencia, se estableció como:

$$\mu\text{g antraceno} = \frac{ACr - 2165.10}{484890225.90} \quad (\text{A3.1})$$

donde ACr = Cuentas de área cromatográfica

A3.2. Análisis de errores.

La desviación estándar de la cantidad de antraceno (μg) determinada en las disoluciones acuosas analizadas, S_{x0} , se efectuó a partir de la ecuación A3.2:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A3.2})$$

donde

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (\text{A3.3})$$

En las ecuaciones anteriores y_0 es el valor experimental de y (señal cromatográfica) a partir del cual se determina el valor de la concentración x_0 . S_{x_0} es la desviación estándar de x_0 . Además los valores \hat{y}_i son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondientes a los valores individuales de x , es decir, los valores de y "ajustados", \bar{y} y \bar{x} representan los valores promedio de los conjuntos de datos x_i y y_i respectivamente, b es la pendiente de la recta de regresión (484890125.9), n es el número de puntos empleados para construir dicha recta y m es el número de lecturas realizadas para obtener el valor de y_0 .

Como se ha indicado, la curva de calibración se construyó analizando, por triplicado, siete estándares de concentración diferente ($n = 7$), comprendidos en el intervalo de concentración antes mencionado. Adicionalmente, las determinaciones experimentales de solubilidad se efectuaron realizando entre tres y cuatro determinaciones independientes para cada temperatura ($m = 3, m = 4$).

Una vez estimada la desviación estándar S_{x_0} , el error en la cantidad de antraceno (μg) detectada en las disoluciones acuosas analizadas, $C_{\text{antraceno}}$, se estimó como:

$$C_{\text{antraceno}} = \pm t \cdot S_{x_0} \quad (\text{A3.4})$$

donde t es el valor de la t de Student con $n-2$ grados de libertad y un nivel de significancia α del 95% (Miller y Miller, 1988).

En la tabla A3.7 se presentan los errores generados durante el análisis cromatográfico ($t \cdot S_{x_0}$) de las treinta muestras estudiadas durante la determinación de datos de solubilidad de antraceno. Estos valores se determinaron a partir de los parámetros estadísticos generados

durante la construcción de la curva de calibración, así como de las cuentas de área obtenidas en el análisis cromatográfico de las diversas muestras estudiadas (columna dos, tabla A3.7). El error porcentual debido al análisis cromatográfico, E_{croma} , se estimó con base en la cantidad de antraceno determinada en cada muestra analizada (columna tres, tabla A3.7) a partir de la ecuación A3.1. Dicho error porcentual se presenta en la columna cinco de la tabla A3.7.

Además del error asignado al análisis cromatográfico, el proceso de determinación de datos de S_w involucra una etapa de preconcentración de la disolución acuosa a través del soporte sólido de extracción, durante la cual se recolecta una cantidad determinada de agua, este proceso introduce un error adicional en las determinaciones experimentales de S_w . La cantidad de disolución acuosa recolectada depende de la sensibilidad de los detectores hacia el compuesto analizado. Para el caso del antraceno, el cual es detectado con una alta sensibilidad por el detector de fluorescencia, únicamente se requirió de la recolección de muestras acuosas de aproximadamente 0.8 g. Para las diversas determinaciones efectuadas en este trabajo, el error involucrado en esta etapa del procedimiento experimental fue de 0.1 %, respecto al valor experimental de S_w .

Adicionalmente, todos los datos de S_w determinados en este trabajo se obtuvieron originalmente en una base peso/peso, para transformar estos datos a una base peso/volumen, se tomó en consideración la densidad del agua a la temperatura del laboratorio a la cual se efectuó la recolección de las muestras acuosas. Teniendo en consideración que el error de los datos de densidad de agua como función de temperatura reportados en la literatura es del orden de ± 0.01 %, o menor, el error global en los datos de S_w reportados en este trabajo no fue notablemente afectado durante la operación de transformación de unidades. Sin embargo, a pesar de lo anterior dicho error también fue considerado en la estimación del error global de la técnica.

El error gravimétrico porcentual, E_{grav} , originado durante el proceso de pesado de la disolución acuosa recolectada, así como el error originado durante la transformación de los datos de solubilidad de una base peso/peso a una base peso/volumen, E_{transf} , se agruparon en un error operacional porcentual, E_{oper} , adicional al error generado a partir del análisis

cromatográfico de las muestras estudiadas. El E_{oper} (estimado como la raíz cuadrada de la suma de cuadrados de los errores E_{grav} y E_{transf}) se presenta en la columna seis de la tabla A3.7. Finalmente, el error global porcentual, E_{global} , en cada una de las determinaciones efectuadas se determinó como la raíz cuadrada de la suma de cuadrados de E_{croma} y E_{oper} , para cada muestra estudiada.

Tabla A3.7. Error porcentual global en las determinaciones experimentales de datos de solubilidad para antraceno, como función de la temperatura.

T / °C	Cuentas área	µg antraceno	tS_{x_0}	E_{croma} (%)	E_{oper} (%)	E_{global} (%)
8.94	336442	6.89×10^{-4}	$\pm 7.05 \times 10^{-6}$	± 1.02	± 0.21	± 1.04
	439020	9.01×10^{-4}	$\pm 7.37 \times 10^{-6}$	± 0.82	± 0.18	± 0.84
	387731	7.95×10^{-4}	$\pm 7.11 \times 10^{-6}$	± 0.89	± 0.18	± 0.91
11.57	471931	9.69×10^{-4}	$\pm 7.63 \times 10^{-6}$	± 0.79	± 0.19	± 0.81
	499667	1.03×10^{-3}	$\pm 7.91 \times 10^{-6}$	± 0.77	± 0.16	± 0.79
	466524	9.58×10^{-4}	$\pm 7.58 \times 10^{-6}$	± 0.79	± 0.17	± 0.81
13.39	507961	1.04×10^{-3}	$\pm 7.99 \times 10^{-6}$	± 0.77	± 0.19	± 0.79
	515815	1.06×10^{-3}	$\pm 8.09 \times 10^{-6}$	± 0.76	± 0.18	± 0.78
	589403	1.21×10^{-3}	$\pm 9.07 \times 10^{-6}$	± 0.75	± 0.16	± 0.76
15.58	432071	8.87×10^{-4}	$\pm 7.32 \times 10^{-6}$	± 0.83	± 0.28	± 0.87
	357654	7.33×10^{-4}	$\pm 7.05 \times 10^{-6}$	± 0.96	± 0.32	± 1.01
	382768	7.85×10^{-4}	$\pm 7.09 \times 10^{-6}$	± 0.90	± 0.31	± 0.96
18.59	484989	9.96×10^{-4}	$\pm 7.76 \times 10^{-6}$	± 0.78	± 0.29	± 0.83
	454766	9.33×10^{-4}	$\pm 7.49 \times 10^{-6}$	± 0.80	± 0.31	± 0.86
	452546	9.29×10^{-4}	$\pm 7.47 \times 10^{-6}$	± 0.80	± 0.31	± 0.86
22.54	563438	1.16×10^{-3}	$\pm 8.69 \times 10^{-6}$	± 0.75	± 0.32	± 0.82
	604504	1.24×10^{-3}	$\pm 9.30 \times 10^{-6}$	± 0.75	± 0.31	± 0.81
	598186	1.23×10^{-3}	$\pm 9.20 \times 10^{-6}$	± 0.75	± 0.34	± 0.82
24.61	351811	7.21×10^{-4}	$\pm 7.04 \times 10^{-6}$	± 0.98	± 0.30	± 1.02
	395717	8.12×10^{-4}	$\pm 7.13 \times 10^{-6}$	± 0.88	± 0.26	± 0.92
	418064	8.58×10^{-4}	$\pm 7.24 \times 10^{-6}$	± 0.84	± 0.25	± 0.88
27.10	365523	7.49×10^{-4}	$\pm 7.06 \times 10^{-6}$	± 0.94	± 0.35	± 1.00
	329341	6.75×10^{-4}	$\pm 7.05 \times 10^{-6}$	± 1.05	± 0.37	± 1.11
	368153	7.55×10^{-4}	$\pm 7.06 \times 10^{-6}$	± 0.94	± 0.37	± 1.01
28.2	426522	8.75×10^{-4}	$\pm 7.78 \times 10^{-6}$	± 0.89	± 0.20	± 0.91
29.12	529989	1.09×10^{-3}	$\pm 8.26 \times 10^{-6}$	± 0.76	± 0.50	± 0.91
	528727	1.09×10^{-3}	$\pm 8.24 \times 10^{-6}$	± 0.76	± 0.50	± 0.92
	529358	1.08×10^{-3}	$\pm 8.25 \times 10^{-6}$	± 0.76	± 0.50	± 0.91
30.53	428197	8.79×10^{-4}	$\pm 7.30 \times 10^{-6}$	± 0.83	± 0.32	± 0.89
	539461	1.11×10^{-3}	$\pm 8.40 \times 10^{-6}$	± 0.76	± 0.57	± 0.95
	483829	1.11×10^{-3}	$\pm 7.75 \times 10^{-6}$	± 0.70	± 0.41	± 0.81

El error porcentual global, E_{global} , de las determinaciones de S_w efectuadas a las diversas temperaturas estudiadas se presenta en la columna 7 de la tabla A3.7.

Por otra parte, como se ha indicado, los valores de S_w reportados a cada temperatura son el promedio obtenido en tres determinaciones independientes, el error porcentual en la reproducibilidad de las tres determinaciones antes mencionadas, E_{repro} , para los diversos datos de S_w determinados se muestra en la columna cuatro de la tabla A3.8, junto con los valores promedio de E_{global} presentados en la tabla A3.7 para cada una de las temperaturas estudiadas. En función de los datos en la tabla A3.8 el error de las determinaciones experimentales de S_w resulta ser de entre 0.8 y 3.6 %.

Tabla A3.8. Error porcentual global en las determinaciones experimentales de valores de solubilidad en agua de antraceno, como función de la temperatura.

T / °C	$S_w / 10^{-3} \text{ g m}^{-3}$	$E_{\text{global}} / \%$	$E_{\text{repro}} / \%$	$S_w / 10^{-3} \text{ g m}^{-3}$	$S_w / 10^{-3} \text{ g m}^{-3}$
8.94	15.4	± 0.93	± 1.27	15.4 ± 1.27 %	15.4 ± 0.2
11.57	18.3	± 0.80	± 1.47	18.3 ± 1.47 %	18.3 ± 0.3
13.39	19.7	± 0.78	± 0.75	19.7 ± 0.78 %	19.7 ± 0.2
15.58	24.5	± 0.95	± 3.53	24.5 ± 3.53 %	24.5 ± 0.9
18.59	28.7	± 0.85	± 1.04	28.7 ± 1.04 %	28.7 ± 0.3
22.54	37.5	± 0.82	± 1.95	37.5 ± 1.95 %	37.5 ± 0.7
24.61	43.3	± 0.94	± 2.25	43.3 ± 2.25 %	43.3 ± 1.0
27.10	50.4	± 1.04	± 2.76	50.4 ± 2.76 %	50.4 ± 1.4
28.2	53.8	± 0.91	—	53.8 ± 0.91 %	53.8 ± 0.5
29.12	56.3	± 0.92	± 0.16	56.3 ± 0.92 %	56.3 ± 0.5
30.53	63.1	± 0.88	± 1.84	63.1 ± 1.84 %	63.1 ± 1.1

A3.3. Análisis cromatográfico de las disoluciones acuosas de hidrocarburos aromáticos polinucleares.

Como se ha mencionado en el capítulo 3, el análisis de los diversos HAPs estudiados en este trabajo se efectuó empleando un detector UV-visible con arreglo de diodos (UV-AD) y un detector de fluorescencia. Una descripción de las ventajas de emplear estos sistemas de detección se describen a continuación.

A3.3.1. Empleo del detector UV-visible con arreglo de diodos.

El detector UV-AD detecta automáticamente compuestos con absorción UV/VIS dentro del intervalo de longitud de onda comprendido entre 190 y 800 nm. A través del monitoreo de la absorbancia como función del tiempo, dentro de un intervalo amplio de longitudes de onda, el detector UV-AD proporciona información espectral relativa a cada pico detectado durante el análisis cromatográfico.

La respuesta generada por el detector de arreglo de diodos durante el análisis de los diversos solutos estudiados, fue como la mostrada en la figura A3.2.

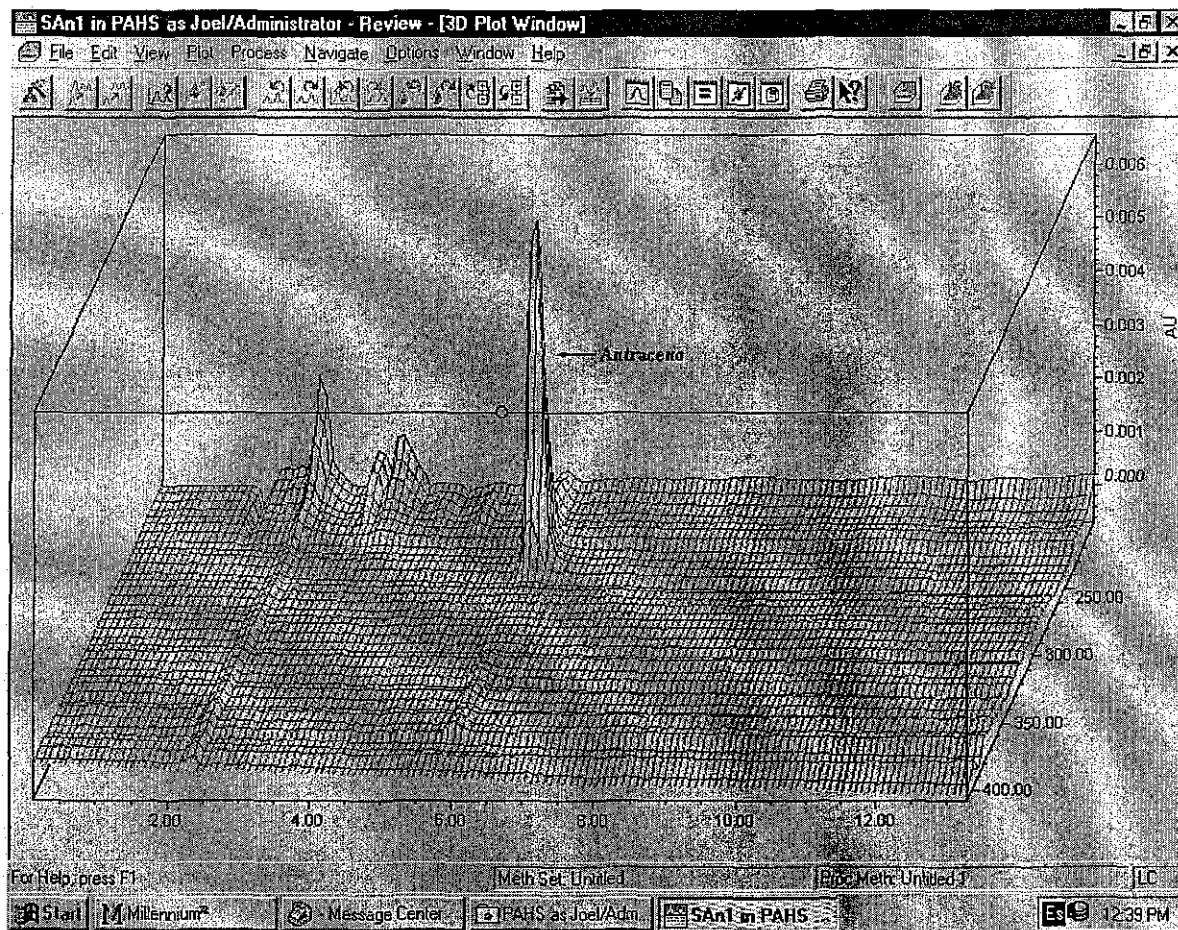


Figura A3.2. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector UV con arreglo de diodos. Condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.2.3.

En esta figura se presentan los resultados obtenidos durante el análisis de 26 μl de una disolución de antraceno (disuelto en acetonitrilo) con una concentración de $8.99 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Como se observa en esta figura, además del cromatograma típico en el que se representa la intensidad de la señal cromatográfica como función del tiempo de retención (t_r), el detector UV-AD genera adicionalmente el espectro UV de cada soluto detectado durante el análisis (intensidad de la señal [en unidades de absorbancia, AU] como función de la longitud de onda [nm]). Adicionalmente, es posible obtener una representación de la información cromatográfica en una superficie tiempo de retención vs. longitud de onda (λ).

La información cromatográfica mostrada en la figura A3.2 se presenta de manera más desglosada en la figura A3.3.

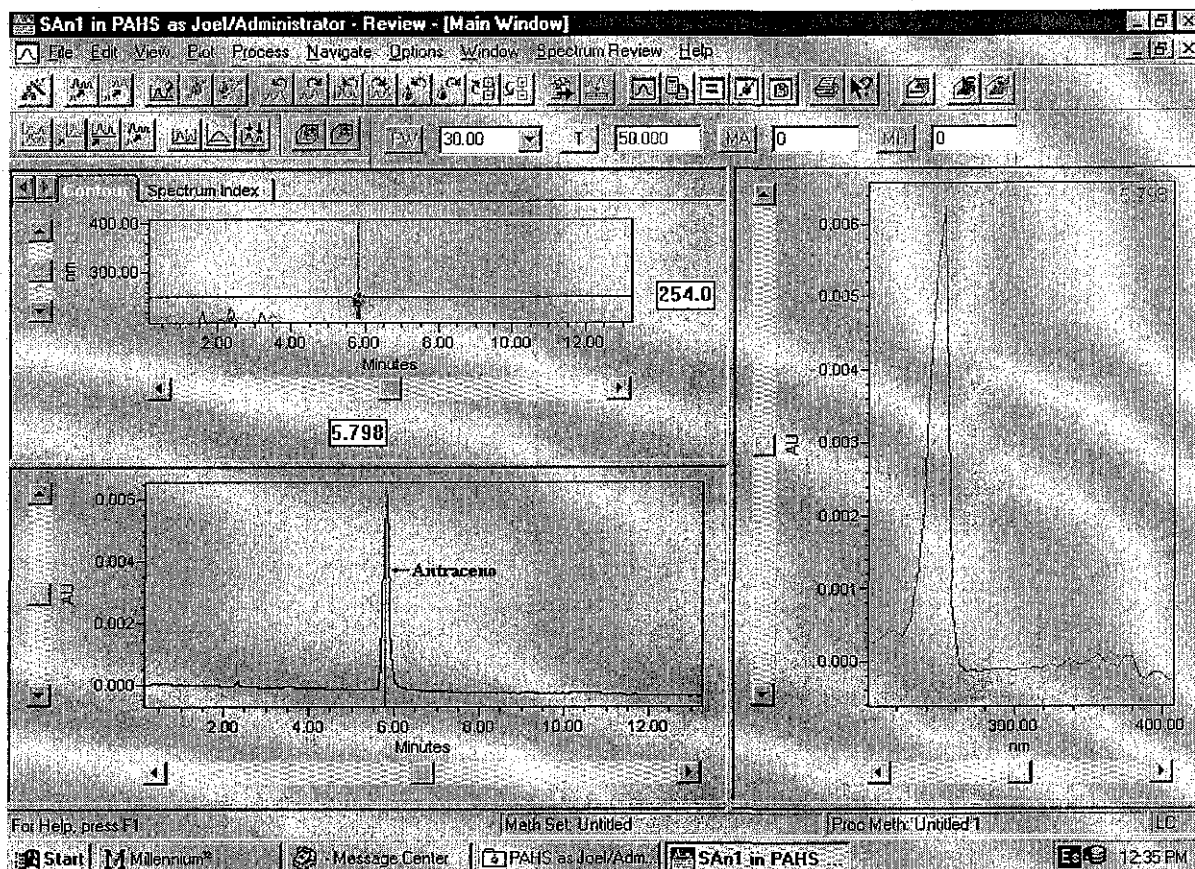


Figura A3.3. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector UV con arreglo de diodos. Condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.2.3.

De la información presentada en las tres ventanas principales de esta figura, la información de la ventana del lado derecho corresponde al espectro UV del compuesto que eluye con un $t_r = 5.798$ minutos durante el análisis cromatográfico (ventana inferior izquierda). Este espectro es idéntico al espectro UV reportado en la literatura para el antraceno (Beach, 1982), el cual se presenta en la figura A3.4.

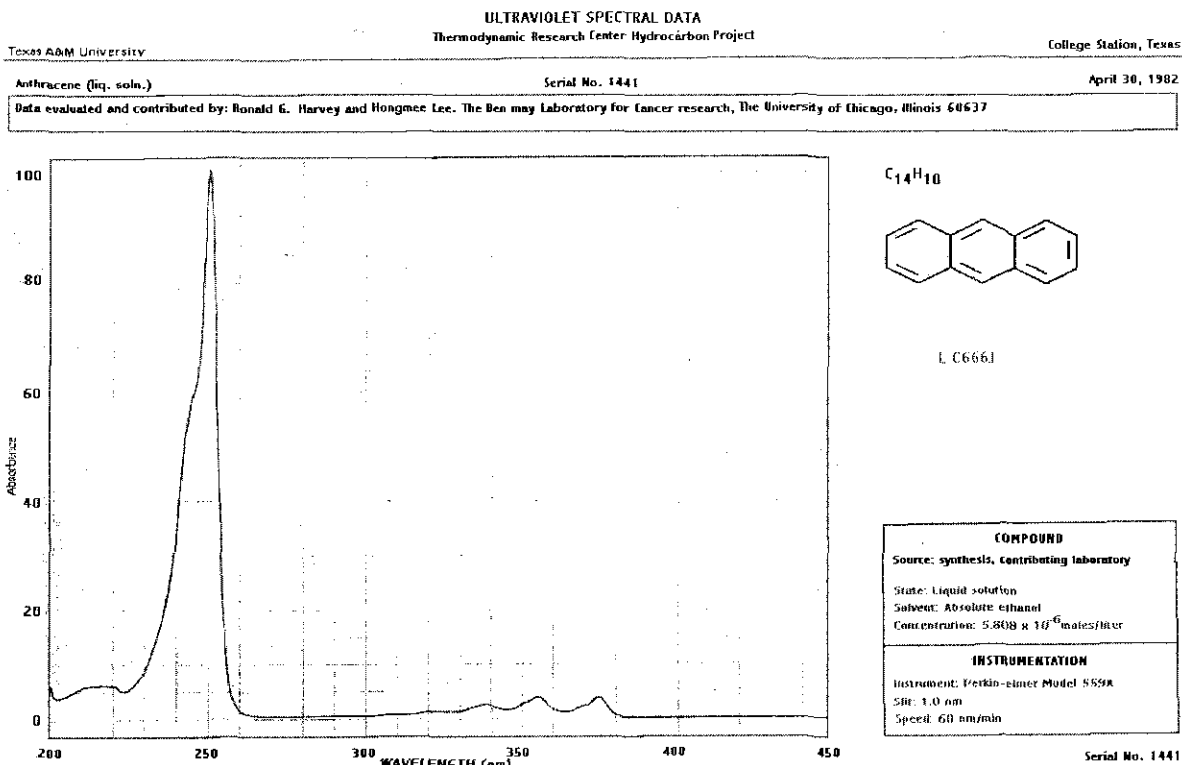


Figura A3.4. Espectro ultravioleta del antraceno (Beach, 1982).

En la superficie t_r vs. λ (ventana superior izquierda de la figura A3.3) se observa adicionalmente que a tiempos de retención comprendidos entre aproximadamente 1.5 y 4 minutos se presenta una serie adicional de señales. Estas señales estuvieron relacionadas con el desequilibrio experimentado por la columna analítica, debido al proceso de conmutación de las válvulas durante el proceso de desorción del antraceno extraído; así como con la presencia de posibles impurezas en la muestra del hidrocarburo poliaromático empleado. Un análisis más detallado de esta serie de señales se presenta en la figura A3.5.

Como se aprecia en esta figura (particularmente en la ventana derecha, en la cual se presentan los espectros UV del antraceno y de las otras señales antes mencionadas), a la longitud de onda empleada para efectuar el análisis (254 nm), ninguna de las señales con tiempos de retención por debajo de los cuatro minutos tuvo algún efecto de interferencia en el análisis del antraceno.

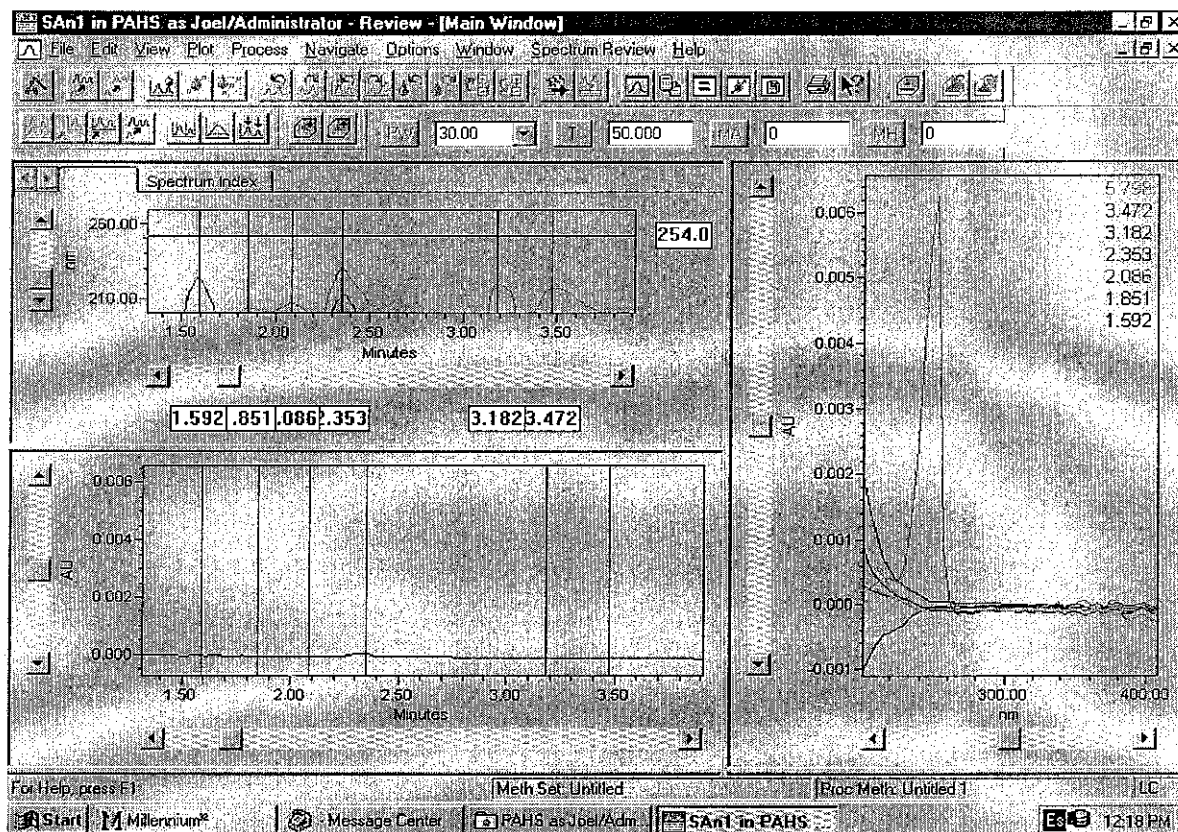


Figura A3.5. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector UV con arreglo de diodos. Acercamiento de las señales con $t_r < 4$ minutos.

El espectro UV de cada compuesto analizado también sirve para seleccionar la longitud de onda más apropiada para alcanzar una mayor sensibilidad durante el análisis cromatográfico. Por ejemplo, en el análisis del antraceno se eligió la longitud de onda de 254 nm, ya que como se aprecia en el espectro, es a este valor de λ en donde ocurre la mayor absorción.

Cuando el análisis se efectúa a otro valor de λ , la sensibilidad en la detección del HAP disminuye. En la figura A3.6 se presentan los resultados obtenidos al analizar la muestra de antraceno antes mencionada (figuras A3.2 y A3.3), pero empleando una $\lambda = 233$ nm. Como se observa en este caso, la intensidad de la señal correspondiente al antraceno se reduce,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

aproximadamente a una sexta parte, con respecto a la intensidad de la señal obtenida durante el análisis a 254 nm (figura A3.3).

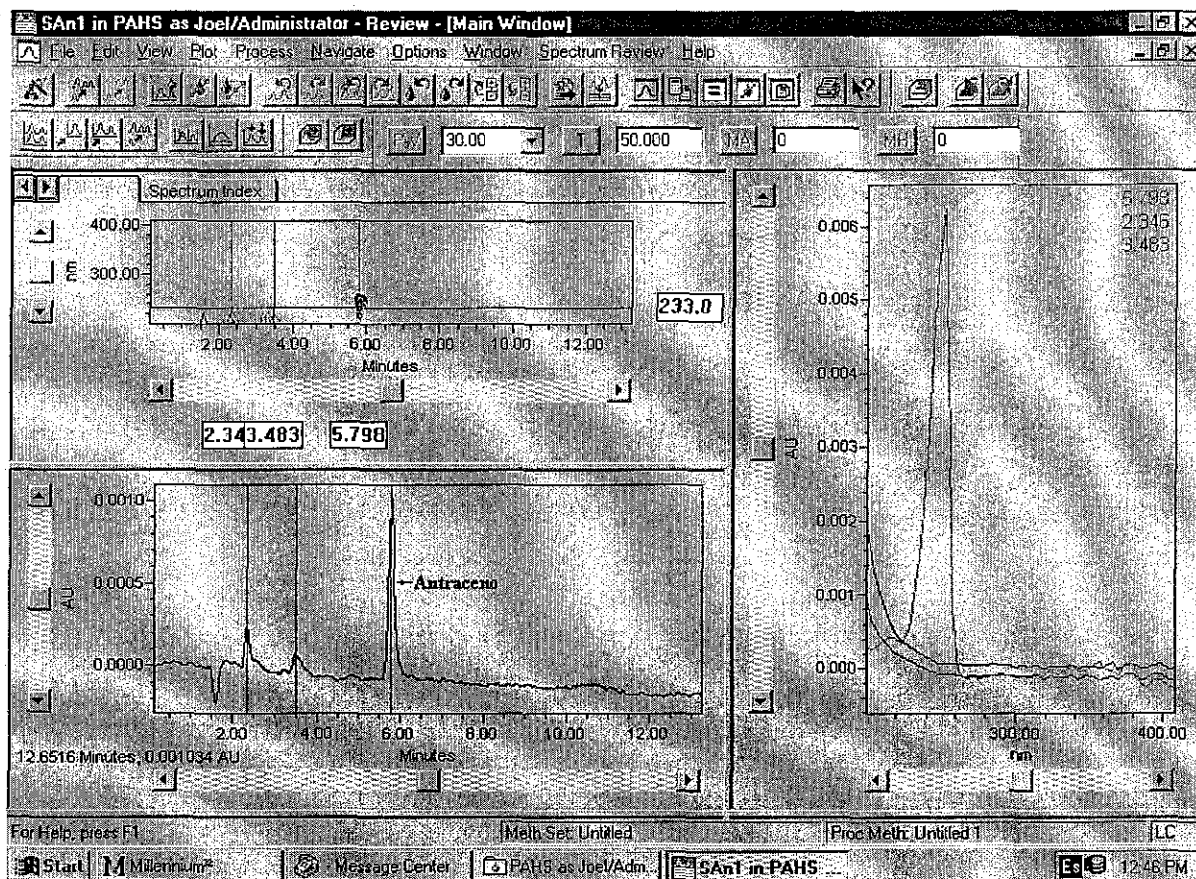


Figura A3.6. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector UV con arreglo de diodos. $\lambda = 233$ nm, el resto de las condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.2.3.

Adicionalmente, el sistema de análisis de los resultados obtenidos con el detector UV-AD también permite analizar la homogeneidad espectral de cada pico cromatográfico detectado. Este análisis hace posible establecer si la señal cromatográfica correspondiente a un compuesto específico está traslapada con la señal de otro compuesto. El sistema de análisis de resultados cromatográficos efectúa el análisis de homogeneidad espectral basado en la comparación del espectro obtenido en el vértice del pico, con respecto a diversos

espectros obtenidos en distintos puntos en el resto del pico. Como resultado de esta comparación se derivan dos parámetros importantes: el ángulo de pureza (*purity angle*) y el ángulo de umbral (*threshold angle*). Para que un pico sea espectralmente homogéneo, el ángulo de pureza debe ser inferior al ángulo de umbral a lo largo de la extensión del pico. En la figura A3.7 se presenta en análisis de homogeneidad espectral para el pico de antraceno presentado en el cromatograma de la figura A3.3.

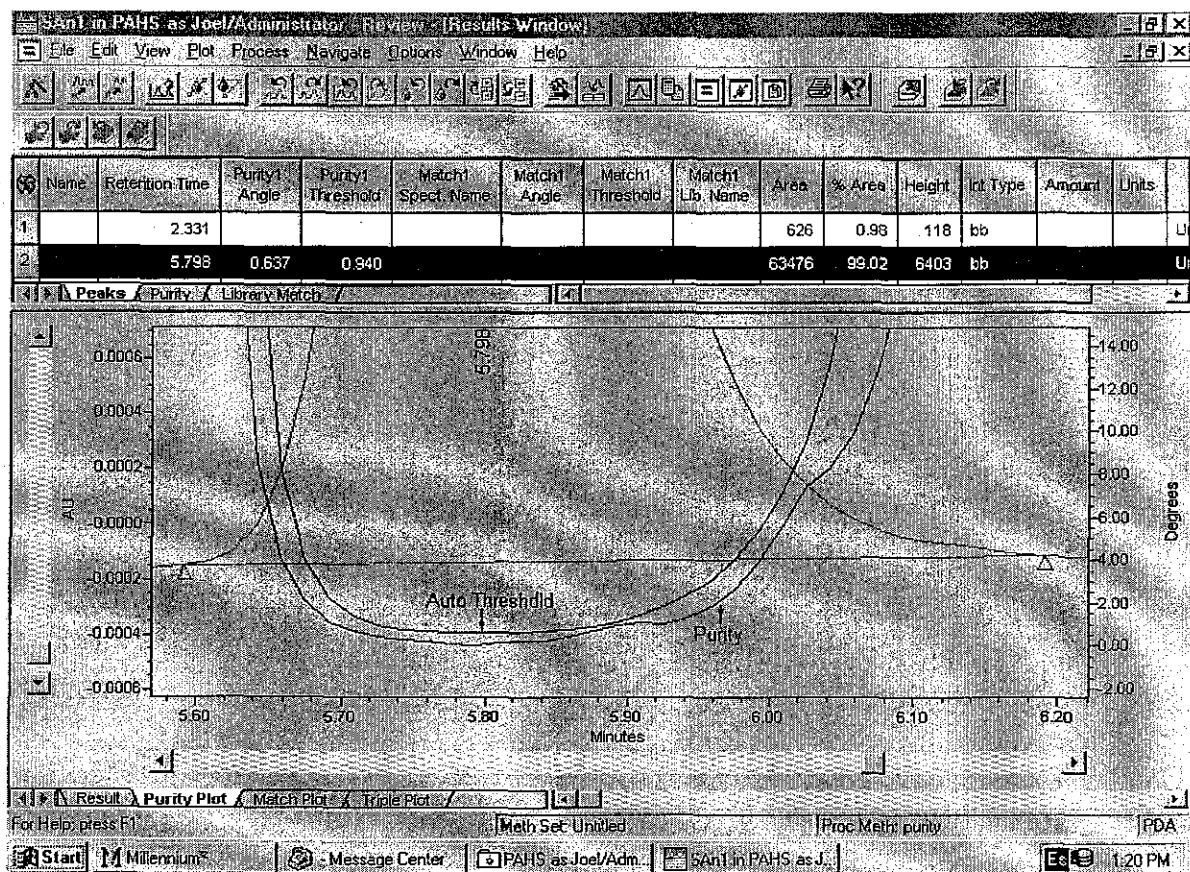


Figura A3.7. Análisis de homogeneidad espectral del pico de antraceno presentado en el cromatograma de la figura A3.3.

Como se observa en la figura A3.7, para el pico con un t_r de 5.798, el ángulo de pureza se localiza siempre por debajo del ángulo de umbral (dentro de toda la región abarcada por el pico), lo cual indica que el pico considerado es espectralmente homogéneo. Los ángulos de

pureza y de umbral crecen en los extremos del pico debido a efectos de ruido en la línea base.

De esta manera, el detector UV-AD además de ser una excelente herramienta analítica para alcanzar una alta sensibilidad y selectividad en los análisis, permite evaluar la pureza de los diversos picos cromatográficos detectados. Cuando un pico no presenta la homogeneidad espectral deseada es posible modificar las condiciones del análisis cromatográfico a fin de optimizarla.

A3.3.2. Empleo del detector de fluorescencia.

El empleo del detector de fluorescencia también permitió incrementar la sensibilidad y la selectividad durante el análisis de los HAPs considerados. La figura A3.8 muestra los espectros de fluorescencia de excitación y de emisión del antraceno (Sadtler, 1973). Como se observa en esta figura, debido a que cada uno de los espectros antes mencionados exhiben máximos, a diferentes longitudes de onda, es posible trabajar a las condiciones que incrementen la sensibilidad de cada análisis. Por ejemplo, en el análisis del antraceno se eligieron como longitudes de onda de excitación (λ_{ex}) y de emisión (λ_{em}), 250 y 401 nm, respectivamente; debido a que a estas condiciones se presentaban los máximos de cada uno de los espectros considerados. El cromatograma obtenido al analizar la disolución de antraceno descrita en la sección A3.3.1, empleando los valores de λ_{ex} y λ_{em} antes mencionados se presenta en la figura A3.9. Como se puede observar, el cromatograma obtenido se encuentra prácticamente libre de picos adicionales, debido a la alta selectividad del detector. Esta selectividad radica en el hecho de que aun y cuando dos compuestos con capacidad de fluorescer puedan presentar por ejemplo, valores similares de λ_{ex} , es menos probable que puedan exhibir de manera simultánea, valores similares de λ_{em} . Por ejemplo, los espectros de excitación y emisión de los isómeros *orto*-, *meta*- y *para*- del terfenilo, son muy similares (Sadtler, 1974). Sin embargo, dichos espectros exhiben pequeñas diferencias entre sí, las cuales las hacen útiles para efectuar el análisis cromatográfico de cada uno de estos compuestos.

ANTHRACENE

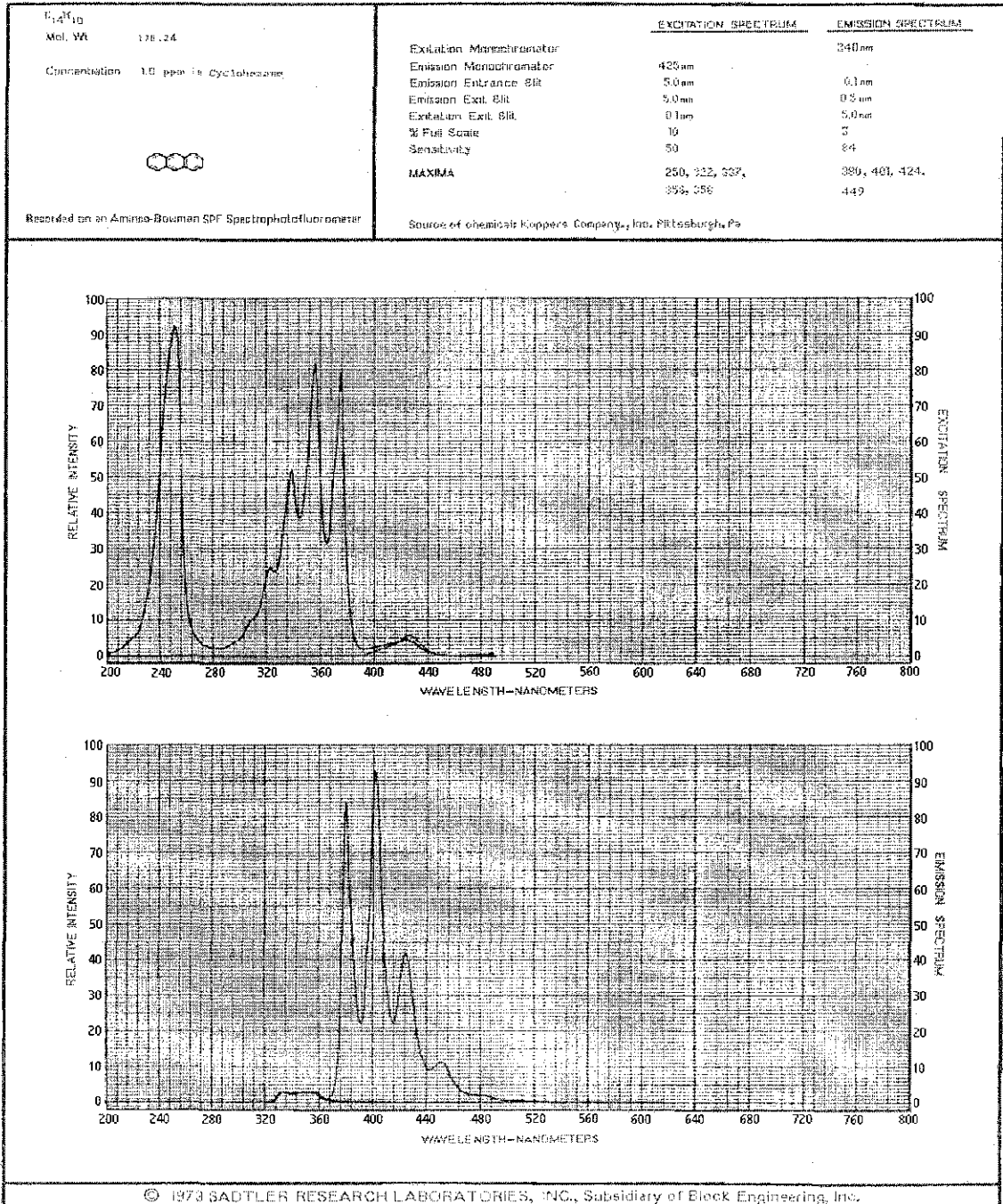


Figura A3.8. Espectro de fluorescencia del antraceno (Sadtler, 1973).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

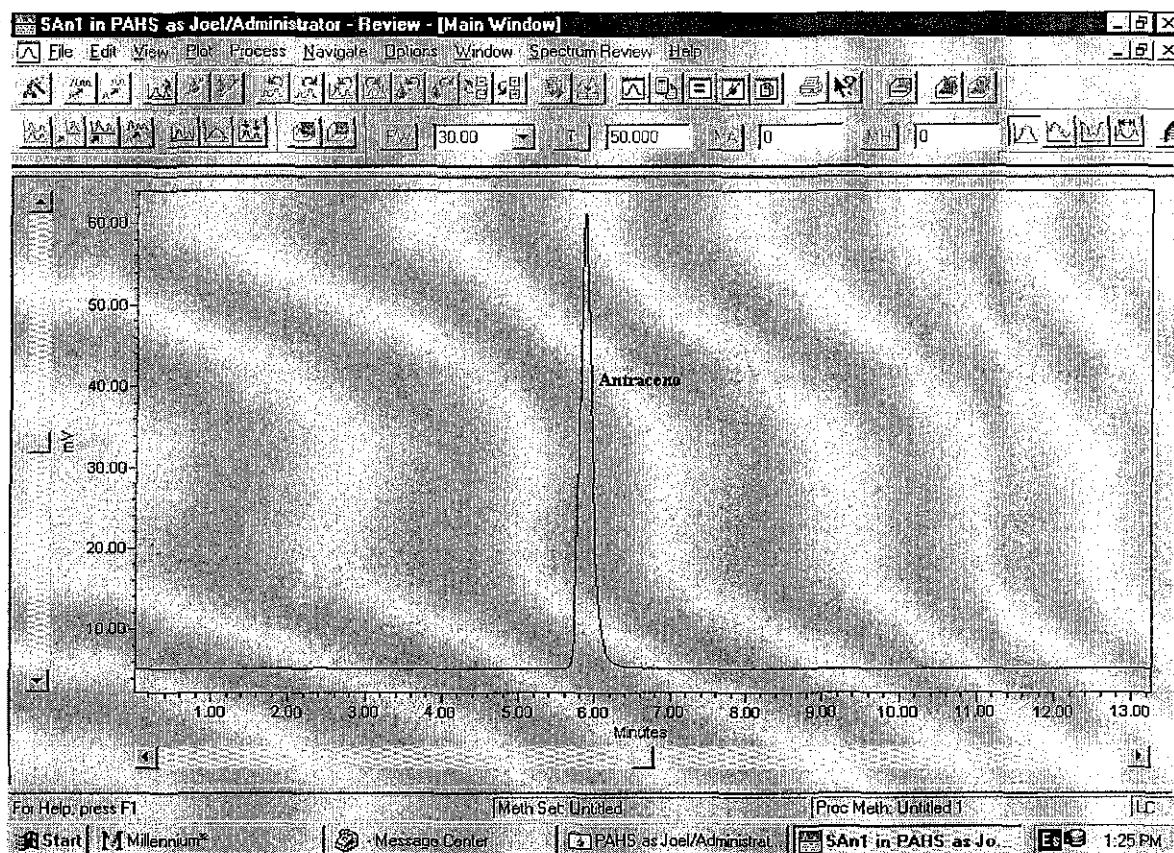


Figura A3.9. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector de fluorescencia. Condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.2.3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is illegible due to fading and blurring.

Apéndice A4.

Análisis de los errores involucrados en la estimación de la entalpía, la entropía y la energía de Gibbs del proceso de disolución en agua de HAPs.

Análisis para el caso de Pireno

Como se describe en el capítulo 5, los parámetros termodinámicos para los procesos de disolución, vaporización, y solvatación en agua de los HAPs considerados en este estudio se estiman a partir de las ecuaciones 5.1 a 5.3, 5.10 a 5.12, y 5.15 a 5.17, respectivamente. La estimación de estos parámetros depende a su vez de los parámetros para el proceso de fusión $\Delta H_{f,i}$, $\Delta S_{f,i}$ y $\Delta G_{f,i}$, definidos por las ecuaciones 5.4 a 5.6, por lo que los errores asociados a la estimación de estos parámetros repercuten de manera directa en la incertidumbre de la estimación de $\Delta H_{s,i}$, $\Delta S_{s,i}$, $\Delta G_{s,i}$, $\Delta H_{v,i}$, $\Delta S_{v,i}$, $\Delta G_{v,i}$, $\Delta H_{sv,i}$, $\Delta S_{sv,i}$ y $\Delta G_{sv,i}$.

$$\Delta G_{f,i} = \Delta H_{f,i} - T\Delta S_{f,i} \quad (5.4)$$

$$\Delta H_{f,i} = \Delta H_{f,i}(T_m) + \int_r^{T_m} (C_p(s) - C_p(l)) dT \quad (5.5)$$

$$\Delta S_{f,i} = \frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{T_m} + \int_r^{T_m} \frac{(C_p(s) - C_p(l))}{T} dT \quad (5.6)$$

La incertidumbre de los parámetros termodinámicos asociados a los procesos antes mencionados se describe a continuación. Por razones de simplicidad se describe la estimación de las incertidumbres para el caso del pireno.

A4.1. Incertidumbre asociada a las estimaciones de $\Delta H_{f,i}$, $\Delta S_{f,i}$ y $\Delta G_{f,i}$ de pireno.

Una de las principales fuentes de incertidumbre durante la estimación de los parámetros de fusión se origina durante la evaluación de las integrales de la capacidad calorífica en las ecuaciones 5.5 y 5.6. Por esta razón, muchos investigadores comúnmente asumen que la diferencia en la capacidad calorífica de las fases sólida y líquida tiene poco efecto en sus estimaciones de parámetros termodinámicos (por ejemplo, de entalpía, entropía, coeficientes de actividad, etc.) y por tanto no las toman en consideración durante dichas estimaciones. No obstante, como se demuestra en el capítulo 5, estas suposiciones no siempre son apropiadas.

Como se demostrará a continuación la incertidumbre en la estimación de los parámetros $\Delta H_{f,i}$ y $\Delta S_{f,i}$ (ecuaciones 5.5 y 5.6) puede variar entre $\pm (60 - 75) \%$. Si se toma en consideración que generalmente se pueden encontrar en la literatura datos altamente precisos de $\Delta H_{f,i}(T_m)$ y T_m (tabla 5.3), con incertidumbres del orden de $\sim \pm (0.02 - 0.2) \%$ y $\sim \pm (0.01 - 0.05) \%$, respectivamente, es evidente que la incertidumbre introducida por la estimación de las integrales que contienen a los términos de capacidad calorífica, en las ecuaciones 5.5 y 5.6 es notoriamente grande. Puesto que la incertidumbre en la estimación del resto de los parámetros termodinámicos que se desea obtener depende de la incertidumbre antes mencionada (propagación de errores), es evidente que, a pesar de que los otros parámetros involucrados en las estimaciones (x_i , P_i , $\Delta H_{f,i}(T_m)$, T_m , T , C_p , etc.) puedan ser obtenidos con una gran precisión, esto tendrá poco efecto en la reducción de la incertidumbre global de las diferentes estimaciones de ΔH , ΔS y ΔG .

Para la estimación de las integrales contenidas en las ecuaciones 5.5 y 5.6 los datos experimentales de capacidad calorífica de la fase sólida, $C_p(s)$, y líquida, $C_p(l)$, reportados en literatura se ajustan a expresiones de la forma:

$$C_p(s) = a_s + b_s T \quad (\text{A4.1})$$

$$C_p(l) = a_l + b_l T \quad (\text{A4.2})$$

Después de sustituir las ecuaciones A4.1 y A4.2 en las ecuaciones 5.5 y 5.6 y de integrar las expresiones resultantes se obtiene, respectivamente:

$$\Delta H_{f,i} = \Delta H_{f,i}(T_m) + (a_s - a_l)(T_m - T) + \frac{(b_s - b_l)}{2}(T_m^2 - T^2) \quad (\text{A4.3})$$

y,

$$\Delta S_{f,i} = \frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{T_m} + (a_s - a_l) \ln\left(\frac{T_m}{T}\right) + (b_s - b_l)(T_m - T) \quad (\text{A4.4})$$

Empleando los datos experimentales de capacidad calorífica (tanto de la fase sólida como de la líquida) como función de la temperatura, reportados en literatura para pireno (Wong y Westrum, 1971), se derivaron los parámetros a_s , b_s , a_l y b_l de las ecuaciones A4.1 y A4.2. El análisis estadístico del ajuste de los datos antes mencionados (Miller y Miller, 1988), permitió determinar la incertidumbre asociada a cada uno de estos parámetros. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla A4.1.

Tabla A4.1. Incertidumbre de los parámetros obtenidos de las ecuaciones de ajuste de los datos experimentales de capacidad calorífica (fase líquida y sólida) como función de la temperatura, reportados por Wong y Westrum (1971) para pireno.

Parámetro	Incertidumbre
$a_s = -60.20 \pm 18.83$	$\pm 31.28 \%$
$b_s = 0.970 \pm 0.017$	$\pm 1.80 \%$
$a_l = 109.8 \pm 25.77$	$\pm 23.47 \%$
$b_l = 0.564 \pm 0.051$	$\pm 9.06 \%$

Los datos experimentales de C_p reportados por Wong y Westrum (1971) tienen una incertidumbre de $\pm 1.0\%$ para temperaturas menores de 298 K, a temperaturas mayores esta incertidumbre se reduce a $\pm 0.1\%$. Sin embargo, como se muestra en la tabla A4.1, a pesar de la excelente precisión de este conjunto de resultados, la incertidumbre de los parámetros de las ecuaciones empleadas en su ajuste se incrementa apreciablemente, esto es evidente sobre todo en el caso de los parámetros a_5 y a_7 .

Aplicando un análisis de propagación de errores (Taylor, 1982, Hund et al., 2001) a la estimación de $\Delta H_{f,i}$ y $\Delta S_{f,i}$ mediante las ecuaciones A4.3 y A4.4, se determinó la incertidumbre asociada a dichas estimaciones. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A4.2. Los datos de la incertidumbre en $\Delta H_{f,i}(T_m)$, T_m , T , necesarios para el análisis antes mencionado se presentan en la tabla A4.3.

Tabla A4.2. Incertidumbre en las estimaciones de $\Delta H_{f,i}$ y $\Delta S_{f,i}$ de pireno.

Parámetro		Incertidumbre porcentual
$\Delta H_{f,i}$	$(14.42 \pm 8.66) \text{ kJ mol}^{-1}$	$\pm 60.04\%$
$\Delta S_{f,i}$	$(32.18 \pm 24.08) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\pm 74.85\%$
$T\Delta S_{f,i}$	$(9.59 \pm 7.17) \text{ kJ mol}^{-1}$	$\pm 74.86\%$

$T = 298 \text{ K}$

A4.2. Incertidumbre asociada a la estimación de las propiedades termodinámicas de evaporación, solvatación y solución en agua de pireno.

Como se observa en las ecuaciones 5.1 a 5.3, y 5.10 a 5.12, la incertidumbre en la estimación de las propiedades termodinámicas para los procesos de solución y vaporización de pireno, dependen, además de la incertidumbre en la estimación para las propiedades de fusión de la incertidumbre en la derivación de datos de solubilidad en agua como función de la

temperatura y de presión de vapor, respectivamente. La incertidumbre en estos parámetros para el caso del pireno se muestra en la tabla A4.3.

Tabla A4.3. Incertidumbre de los parámetros empleados en la estimación de los parámetros termodinámicos del proceso de fusión, vaporización, solvatación y disolución en agua de pireno.

Parámetro		Incertidumbre	Referencia
$^{(*)}x_i$	$(11.85 \pm 0.14) \times 10^{-9}$	$\pm 1.20 \%$	[1]
T	$(298.7 \pm 0.03) / \text{K}$	$\pm 0.01 \%$	[1]
$-R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)} \right)_p$	$42.1 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\pm 3.32 \%$	[1]
T_m	$(423.81 \pm 0.01) / \text{K}$	$\pm 0.005 \%$	[2]
$\Delta H_{f,i}(T_m)$	$(17.364 \pm 0.004) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\pm 0.02 \%$	[2]
C_p		$\pm 1.0 \%$ a $T \leq 298 \text{ K}$ $\pm 0.1 \%$ a $T > 298 \text{ K}$	[2]
$-R \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial (1/T)} \right)_p$	$(91.14 \pm 2.64) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\pm 2.90 \%$	[3]
p_i	$(6.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ Pa}$	$\pm 3.33 \%$	[3]

[*] Solubilidad en agua a 298.7 K, expresada en fracción molar. [1] Este trabajo, [2] Wong y Westrum (1971), [3] Sonnefeld et al. (1983). $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Con base en la incertidumbre de los parámetros presentados en la tabla A4.3, y las ecuaciones de estimación de los parámetros termodinámicos (ecuaciones 5.1 a 5.3, 5.10 a 5.12, y 5.15 a 5.17) se aplicó un análisis de propagación de errores para determinar la incertidumbre a las estimaciones de la entalpía, la entropía y la energía de Gibbs, para los procesos de vaporización, solvatación y solución en agua de pireno. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla A4.4.

Como se observa en la tabla A4.4, la incertidumbre en la estimación de algunos de los parámetros termodinámicos presentados es grande en algunos de los casos. Como ya se ha discutido previamente, gran parte de esta incertidumbre tiene su origen en el ajuste de los datos de C_p como función de la temperatura y debido a la dependencia mutua entre algunos de los parámetros termodinámicos durante su estimación, el análisis de propagación de errores muestra

que muchas de las incertidumbres se acumulan gradualmente de una estimación a otra. Sin embargo, como se indica en el capítulo 5, la concordancia de los valores estimados en este trabajo, con valores determinados por otros métodos es aceptable.

Tabla A4.4. Incertidumbre de los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía y energía de Gibbs) del proceso de vaporización, solvatación y disolución en agua de pireno.

Proceso de solución		Proceso de vaporización	
$\Delta H_{s,b}$	$(27.69 \pm 10.08) \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{v,b}$	$(76.73 \pm 11.71) \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta S_{s,b}$	$-(0.0429 \pm 0.0867) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta S_{v,b}$	$(0.1167 \pm 0.0930) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$-T\Delta S_{s,b}$	$(12.79 \pm 25.85) \text{ kJ mol}^{-1}$	$-T\Delta S_{v,b}$	$-(34.80 \pm 27.72) \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta G_{s,b}$	$(40.48 \pm 15.90) \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{v,b}$	$(41.93 \pm 15.97) \text{ kJ mol}^{-1}$

Proceso de solvatación	
$\Delta H_{sv,b}$	$-(49.04 \pm 21.77) \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta S_{sv,b}$	$-(0.0159 \pm 0.0178) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$-T\Delta S_{sv,b}$	$(47.59 \pm 53.31) \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta G_{sv,b}$	$-(1.45 \pm 3.19) \text{ kJ mol}^{-1}$

REFERENCIAS

- Akiyoshi, M.; Deguchi, T.; Sanemasa, I. 1987. The vapor saturation method for preparing aqueous solutions of solid aromatic hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3935-3939.
- Aldrich Chemical Company Inc. 2000a. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*, Aldrich Chemical Company, Inc Milwaukee, WI. USA. p. 1545.
- Aldrich Chemical Company Inc. 2000b. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*, Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, WI. USA. p. 868.
- Alexander, D.M.; Hill, D.J.T. 1969. The heats of solution of alcohols in water. *Aust. J. Chem.*, **22**, 347-356 (1969).
- Allen, J.O.; Sarofim, A.F.; Smith, K.A. 1999. Thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in the subcooled liquid state. *Polycyclic Aromat. Compd.*, **13**, 261-283.
- Altamirano, I.J.J.; Cortes, R.A.; Cuevas, P.A. 1979. Determinación de parafinas normales C₉-C₁₇ en querosina por adsorción con malla molecular y cromatografía de gas. *Rev. Inst. Mex. Petrol.*, **11**, 34-41.
- Andersson, J.T.; Schröder, W. 1999. A method for measuring 1-octanol-water partition coefficients. *Anal. Chem.*, **71**, 3610-3614.
- Andersson-Sköld, Y.; Grennfelt, P.; Pleijel, K. 1992. Photochemical ozone creation potentials: A study of different concepts. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 1152-1156.
- Anik, S.T. 1978. *A Thermodynamic Analysis of the Aqueous Solubility and Hydrophobicity of Hydrocarbons Using Molecular Surface Area*. Ph.D. Thesis. The University of Wisconsin-Madison. University Microfilms International. Ann Arbor, MI. USA.
- Aqua-Yuen, M.; Shiu, W.Y.; Mackay, D. 1979. Solubility of hexane phenanthrene, chlorobenzene and p-dichlorobenzene in aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 30-34.
- Atwood, J.L.; Hamada, F.; Robinson, K.D.; Orr, G.W.; Vincent, R.L. 1991. X-ray diffraction evidence for aromatic π hydrogen bonding to water. *Nature*, **349**, 683-684.

- Aveyard, R.; Mitchel, R.W. 1968. Heat of solution in water of the liquid methylene group at 25 °C. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1757-1762.
- Baker, E.G. 1962. Distribution of hydrocarbons in petroleum. *Am. Assoc. Petrol. Geologist. Bull.*, **46**, 76-84.
- Baker, E.G. 1967. *A Geochemical Evaluation of Petroleum Migration and Accumulation*. In Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry. Nagy, B.; Colombo, U. (Eds). Elsevier. New York, NY. USA. pp. 299-330.
- Bamford, H.A.; Poster, D.L.; Baker, J.E. 1999a. Method for measuring the temperature dependence of the Henry's law constant of selected polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic. Aromat. Compd.*, **14-15**, 11-22.
- Bamford, H.A.; Poster, D.L.; Baker J.E. 1999b. Temperature dependence of Henry's law constants of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons between 4 °C and 31 °C. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 1905-1912.
- Beach, L.H. (Editor). 1982. *Selected ultraviolet spectral data*. Thermodynamic Research Center. Hydrocarbon project. Thermodynamic Research Center. Texas A&M. College Station, Texas. USA.
- Ben-Naim, A. 1987. *Solvation Thermodynamics*. Plenum Press. New York, NY. USA.
- Berti, P.; Cabani, S.; Conti, G.; Mollica, V. 1986. Thermodynamic study of organic compounds in octanol processes of transfer from gas and from dilute aqueous solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I*, **82**, 2547-2553
- Bestougeff, M.A. 1967. *Petroleum Hydrocarbons*. In Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry. Nagy, B.; Colombo, U. (Eds). Elsevier. New York, NY. USA. pp. 77-108.
- Bhatia, S.R.; Sandler, S.I. 1995. Temperature dependence of infinite dilution activity coefficients in octanol and octanol/water partition coefficients of some volatile halogenated organic compounds. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 1196-1198.
- Billington, J.W.; Huang, G-L.; Szeto, F.; Shiu, W.Y.; Mackay, D. 1988. Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: I. Single component systems. *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 117-124.
- Blokzijl, W.; Engberts, J.B.F.N. 1993. Hydrophobic effect. Opinions and facts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1545-1579.

- Blumer, M. 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientif. Am.*, 234, 34-45.
- Bohon, R.L.; Claussen, W.F. 1951. The solubility of aromatic hydrocarbons in water. *J. Am Chem Soc.*, 73, 1571-1578.
- Boots, H.M.J.; de Bokx, P.K. 1989. Theory of enthalpy-entropy compensation. *J. Phys. Chem.*, 93, 8240-8243.
- Bouchez, M.; Blanchet, D.; Haeseler, F.; Vandecasteele, J.P. 1996. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. *Rev. Inst. Fran. Pétrol.*, 51, 407-419.
- Brendel, M.I.; Sandler, S. I. 1999. The effect of salt and temperature on the infinite dilution activity coefficients of volatile organic chemicals in water. *Fluid Phase Equil.*, 165, 87-97.
- Brown, R.A.; Weiss, F.T. 1978. *Fate and Effects of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. American Petroleum Institute Publication No. 4297. Environmental Affairs Department. API. Washington, DC. USA.
- Burrows, H.H.; Miguel, A.G.M.; Varela, A.P.; Becker, R.S. 1996. The aqueous solubility and thermal behaviour of some β -carboline. *Thermochim. Acta*, 279, 77-82.
- Butler, J.A.V. 1937. The energy and entropy of hydration of organic compounds. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 229-236.
- Cadle, S.H.; Mulawa, P.; Groblicki, P.; Laroo, C.; Ragazzi, R.A.; Nelson, K.; Gallagher, G.; Zielinska, B. 2001. In-use light-duty gasoline vehicle particulate matter emissions on three driving cycles. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 26-32.
- Carroll, J.J.; Jou, F-Y.; Mather, A.E. 1997. Fluid phase equilibria in the system n-butane + water. *Fluid Phase Equil.*, 140, 157-169.
- CFR. 1990. *Code of Federal Regulations*. 40 CFR 769, 1550. U. S. A.
- Chickos, J.S.; Hesse, D.G.; Liebman J.F. 1990. Estimating Entropies and enthalpies of fusion of hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 55, 3833-3840.
- Chickos, J.S.; Braton, C.M.; Hesse, D.G.; Liebman, J.F. 1991. Estimating Entropies and enthalpies of fusion of organic compounds. *J. Org. Chem.*, 56, 927-938.
- Chirico, R.D.; Hossenlopp, I.A.; Nguyen, A.; Steele, W.V. 1987. *Thermochemical and Thermophysical Properties of Organic Compounds Derived from Fossil Substances. Thermodynamic Studies Related to the Hydrogenation of Anthracene*, NIPER Report, 239. Bartlesville, OK. USA.

- Coates, M.; Conell, D.W.; Barron, D.M. 1985. Aqueous solubility and octan-1-ol to water partition coefficients of aliphatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 628-632.
- Collins, A.G. 1992. *Properties of Produced Water*. In Petroleum Engineering Handbook. Bradley, H.B. (Ed.), Chapter 24. 3rd printing. Society of Petroleum Engineers. Richardson, TX. USA.
- Coyle, G.T.; Harmon, T.C.; Suffet I.H. 1997. Aqueous solubility depression for hydrophobic organic chemicals in the presence of partially miscible organic solvents, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 384-389.
- Danielsson, L-G.; Zhang, Y-H. 1996. Methods for determining n-octanol-water partition constants. *Trends Anal. Chem.*, 15, 188-196.
- Danzer, K.; Currie, L.A. 1998. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part 1. Fundamentals and single component calibration. *Pure & Appl. Chem.*, 70, 993-1014.
- DeVoe, H.; Miller, M. M.; Wasik, S. P. 1981. Generator column and high pressure liquid chromatography for determining aqueous solubilities and octanol-water partition coefficients of hydrophobic substances. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 86, 361-366.
- Dewulf, J.; van Langenhove, L.; Graré, S. 1999. Sediment water and octanol/water equilibrium partitioning of volatile organic compounds: Temperature dependence in the 2-25 °C range. *Wat. Res.*, 33, 2424-2436.
- Dieck, T.; Acosta, A.S.; Villegas-Navarro, A. 1995. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons present in asphaltenes from mexican oil. A possible environmental risk. *Arch. Med. Res.*, 26, 445-447.
- Dooley, J.E.; Hirsch, D.E.; Thompson, C.J.; Ward, C.C. 1974a. Analyzing heavy ends of crude. *Hydrocarbon Process.*, 53, 93-100.
- Dooley, J.E.; Hirsch, D.E.; Thompson, C.J.; Ward, C.C. 1974b. Analyzing heavy ends of crude. *Hydrocarbon Process.*, 53, 123-130.
- Dooley, J.E.; Hirsch, D.E.; Thompson, C.J.; Ward, C.C. 1974c. Analyzing heavy ends of crude. *Hydrocarbon Process.*, 53, 187-194.
- Dorsey, J.G.; Khaledi, M.G. 1993. Hydrophobicity estimations by reversed-phase liquid chromatography. Implications for biological partitioning processes. *J. Chromatogr. A*, 656, 485-499.

- Doucette, W.J. 1985. *Measurement and Estimation of Octanol/Water Partition Coefficients and Aqueous Solubilities for Halogenated Aromatic hydrocarbons*. Ph.D. Thesis. The University of Wisconsin-Madison. University Microfilms International. Ann Arbor, MI. USA.
- Dunitz, J.D. 1995. Win some, lose some: enthalpy-entropy compensation in weak intermolecular interactions. *Chem. Biol.*, **2**, 709-712.
- Durlak, S.K.; Biswas, P.; Shi, J.; Bernhard, M.J. 1998. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate and gaseous emissions from polystyrene combustion. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2301-2307.
- Dzombak, D.A.; Luthy, R.G. 1984. Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *Soil Sci.*, **137**, 292-308.
- Economou, L.G.; Heidman, J.L.; Tsonopoulos, C.; Wilson, G. M. 1997. Mutual solubilities of hydrocarbons and water: III 1-hexene, 1-octene, C₁₀-C₁₂ hydrocarbons. *AIChE Journal*, **43**, 535-546.
- Edelbach, D.J.; Lodge, K.B. 2000. Insights into the measurement of the octanol-water partition coefficient from experiments with acrylate esters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1763-1771.
- Fendinger, N.J.; Glotfelty, D.E. 1990. Henry's constants for selected pesticides, PAHs and PCBs. *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 731-735.
- Francis, A.W. 1961. *Critical Solution Temperatures*. Advances in Chemistry. Series No. 31. American Chemical Society. Washington, DC. USA.
- Frank, H.S.; Evans, M.W. 1945. Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. *J. Chem. Phys.*, **13**, 507-532.
- Freiser, H. 1978. Fractionation Processes: Solvent extraction. In *Instrumental analysis*. Chapter 20. Bauer, H.H.; Christian, G.P.; O'Reilly, J.E. (Eds). Allyn and Bacon, Inc. Boston, MA. USA.
- Futoma, J.D.; Smith, S.R.; Smith, T.E.; Tanaka, J. 1981. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Systems*. CRC Press. Boca Raton, FL. USA.
- Gallicchio, E.; Masahito, M.K.; Levy, R.M. 1998. Entropy-enthalpy compensation in solvation and ligand binding revisited. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4526-4527.

- Gill, S.J.; Nichols, N.F.; Wadso, I. 1975. Calorimetric determination of enthalpies of solution of slightly soluble liquids. I. Application to benzene in water. *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 175-183.
- Gill, S.J.; Nichols, N.F.; Wadso, I. 1976. Calorimetric determination of enthalpies of solution of slightly soluble liquids. II. Enthalpy of solution of some hydrocarbons in water and their use in establishing the temperature dependence of their solubilities. *J. Chem. Thermodynamics*, 8, 445-452.
- Goewie, C.E.; Nielen, M.W.F.; Frei, R.W.; Brinkman, U.A.Th. 1984. Optimization of precolumn design in liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 301, 325-334.
- Goodman, L.S.; Gilman, A. 1971. *The Pharmacological Basis of Therapeutics*. 4th ed., Macmillan. New Haven, Conn. USA.
- Goursot, P.; Girdhar, H.L.; Westrum, E.F. 1970. Thermodynamics of polynuclear aromatic molecules. III. Heat capacities and enthalpies of fusion of anthracene. *J. Phys. Chem.*, 74, 2538-2541.
- Graziano, G. 1998. On the dependence of hydrophobic hydration. *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, 94, 3345-3352.
- Graziano, G. 1999. Hydrophobicity of benzene. *Biophys. Chem.*, 82, 69-79.
- Graziano, G. 2000. Cavity thermodynamics and hydrophobicity. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69, 1566-1569.
- Granberg, R.A.; Rasmuson, A.C. 1999. Solubility of paracetamol in pure solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 44, 1391-1395.
- Grant, D.J.W.; Higuchi, T. 1990. *Solubility Behavior of Organic Compounds*. In Techniques of Chemistry Series. Saunders, W.H.Jr. (Ed.), Vol. 21, Wiley-Interscience. New York, NY. USA.
- Gray, N.R.; McMillen, S.J. 1993. *Rapid Characterization of PAH's in Oils and Soils by Total Scanning Fluorescence*. Exploration and Production Environmental Conference. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 25990. 465-475. 7-10 March. San Antonio, TX. USA.
- Gridin, V.V.; Litani-Barzilai, I.; Kadosh, M.; Schechter, I. 1998. Determination of aqueous solubility and surface adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by laser multiphoton ionization. *Anal. Chem.*, 70, 2685-2692.
- Grunwald, E.; Steel, C. 1993. Environmental isomers and continuum models in liquids with emphasis on water and benzene. *Pure & Appl. Chem.*, 65, 2543-2549.
- Grunwald, E.; Steel, C. 1995. Solvent reorganization and thermodynamic enthalpy-entropy compensation. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5687-5692.

- Grunwald, E.; Steel, C. 1999. About environmental isomers and their existence in liquid water. *Can. J. Chem.*, 77, 1097-1104.
- Haines, R.I.S.; Sandler, S.I. 1995. Aqueous solubilities and infinite dilution activity coefficients of several polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 40, 833-836.
- Harvey, R.G.; Dunne, F.B. 1978. Multiple regions of metabolic activation of carcinogenic hydrocarbons. *Nature*, 273, 566-568.
- Hawker, D.W.; Connell, D.W. 1988. Influence of partitioning coefficient of lipophilic compounds on bioconcentration kinetics with fish. *Wat. Res.*, 22, 701-707.
- Hawker, D.W.; Connell, D.W. 1989. A simple water/octanol partition system for bioconcentration investigations. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 961-965.
- Heidman, J.L.; Tsonopoulos, C.; Brady, C.J.; Wilson, G.M. 1985. High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. *AIChE Journal*, 31, 376-384.
- Herzfeld, J. 1990. Understanding hydrophobic behavior. *Science*, 253, 88.
- Hildebrand, J.H.; Prausnitz, J.M.; Scott, R. L. 1970. *Regular and Related Solutions*. Van Nostrand-Reinhold, New York, NY. USA.
- Hiscock, S. 1976. *Investigations Into the Toxicity of Refinery Effluents*. Field studies council oil pollution research unit. Annual report. Pembroke, UK.
- Hogdson, G.W.; Hitchon, B.; Taguchi, K. 1964. *The Water and Hydrocarbon Cycles in the Formation of Oil Accumulations*. In Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere, and Nuclear Geochemistry. Miyake, Y.; Koyamer, T. (Eds). Maruza. Tokyo, Jpn. pp. 217-242
- Hovorka, S.; Dohnal, V. 1997. Determination of air-water partitioning of volatile halogenated hydrocarbons by the inert gas stripping method. *J. Chem. Eng. Data*, 42, 924-933.
- Hovorka, S.; Dohnal, V.; Carillo-Nava, E.; Costas, M. 2000. Infinite dilution activity coefficients for benzene and toluene in water and in aqueous solutions of the protein denaturants urea and guanidine hydrochloride *J. Chem. Thermodynamics*, 32, 1683-1705.
- Hunt, J.M. 1961. Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22, 37-49.

- IUPAC. 1989a. Analytical Chemistry Division Commission on Solubility Data. *Solubility Data Series. Volume 37, Part I. Hydrocarbons with water and sea water. Hydrocarbons C₅ to C₇*. Shaw, D. (Ed.). Pergamon Press, Oxford. UK.
- IUPAC. 1989b. Analytical Chemistry Division Commission on Solubility Data. *Solubility Data Series. Volume 38, Part II, Hydrocarbons with water and sea water. Hydrocarbons C₈ to C₃₆*. Shaw, D. (Ed.). Pergamon Press. Oxford, UK.
- Jenkins, R.H.; Westaway, M.T.; Baker, J.M.; Cadron, E.C.; Goethel, G.F.; Hubur, L.; Levi, J.D.; Pauluis, C.D.A.; Steck, W.; Verschueren, K. 1980. *The Environmental Impact of Refinery Effluents*. The oil companies international study group for conservation of clean air and water-Europe (CONCAWE). Report No. 5/79. Brussels, Belgium.
- Jones K.C.; Stratford J.A; Waterhouse K.S; Furlong E.D.; Giger W.; Hites R.A.; Schaffner C.; Johnston A.E. 1989. Increase in the polynuclear aromatic hydrocarbons content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 95-101.
- Keith, L.H.; Telliard, W.A. 1979. Priority pollutants. I. A perspective review. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 416-423.
- King, R.W. 1992. Automotive gasoline: Its composition and manufacture -past, present, and future. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.*, 2, 9-22.
- Kingston, P.F. 1991. The north sea oil and gas industry and the environment. *Oil Gas Eur. Mag.*, 4, 6-10.
- Klevens, H.B. 1950. Solubilization of polycyclic hydrocarbons, *J. Phys. Colloid Chem.*, 54, 283-298.
- Kobayashi, R.; Song, K.Y.; Sloan, E.D. 1992. *Phase Behavior of Water/Hydrocarbon Systems*. In Petroleum Engineering Handbook. Bradley, H.B. (Ed.), Chapter 19. 3rd printing. Society of Petroleum Engineers. Richardson, TX. USA.
- Krishnan, C.V.; Friedman, H.L. 1969. Solvation enthalpies of various nonelectrolytes in water, propylene carbonate, and dimethyl sulfoxide. *J. Phys Chem.*, 73, 1572-1580.
- Larachi, F.; Leroux, M.; Hamoundi, S.; Bernis, A.; Sayari, A. 2000. Solubility and infinite dilution activity coefficient for 5-chorovanillin and 4-chloroguaiacol in water over the temperature range 280 to 363 K. *J. Chem. Eng. Data*, 45, 404-408.
- Lee, B. 1991. Solvent reorganization contribution to the transfer thermodynamics of small nonpolar molecules. *Biopolymers*, 31, 993-1008.

- Lee, B. 1994. Enthalpy-entropy compensation in the thermodynamics of hydrophobicity. *Biophys. Chem.*, 51, 271-278.
- Lee-Bechtold, S.H.; Hossenlopp, I.A.; Scott, D.W.; Osborn, A.G.; Good W.D. 1979. A comprehensive thermodynamic study of 9,10-dihydrophenanthrene. *J. Chem. Thermodynamics*, 11, 469-482.
- Leiva, M.A.; Aguilar, M. 1991. Análisis funcional del diesel. *Boletín CODICID*, No. 2, Año 1. Agosto.
- Leuterman, A.J.J.; Droy, B.F. 1991. n-Octanol/water partition coefficient: test requirement for North Sea Applications. *Offshore*, august, 66-68.
- Levitt, M.; Perutz, M.F. 1988. Aromatic rings act as hydrogen bond acceptors. *J. Mol. Biol.*, 201, 751-754.
- Lide, D. R. (Editor). 1997. *Handbook of Chemistry and Physics*. 78th ed. 1997-1998. CRC Press, Boca Raton, Fl. USA.
- Linse, P. 1990. Molecular dynamics simulation of a dilute aqueous solution of benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1744-1750.
- Liu, L.; Guo, Q-X. 2001. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. *Chem. Rev.*, 101, 673-695.
- Ljam, M.J.; Al-Zaid, K.A.H.; Párkányi, C. 1979. Kuwait's heavy kerosine analyzed. *Hydrocarbon Process.*, 58, 145-147.
- Lumry, R.; Rajender, S. 1970. Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: An ubiquitous property of water. *Biopolymers* 9, 1125-1227.
- MacFarland, H.N.; Ulrich, C.E.; Holdsworth, C.E.; Kitchen, D.N.; Halliwell, W.H.; Blum, S.C. 1984. A chronic inhalation study with unleaded gasoline vapor. *J. Am. Coll. Toxicol.*, 3, 231-248.
- Mackay, D. 1991. *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach*. Lewis Pub. Chelsea, MI. USA.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y. 1977. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 399-402.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y. 1981. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 1175-1199.

- Mackay, D.; Shiu, W.Y. 1984. *Physical-Chemical Phenomena and Molecular Properties*. In *Gas Transfer at Water Surfaces*. Brutsaert, W.; Jirka, G.H. (Eds). Reidel Publishing Co. Dordrech, Holland. pp. 3-17.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. 1992a. *Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, V.1: Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs*. Lewis Pub. Chelsea, MI. USA.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. 1992b. *Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, V.2: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans*. Lewis Pub. Chelsea, MI. USA.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. 1993. *Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, V.3: Volatile Organic Chemicals*. Lewis Pub. Chelsea, MI. USA.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. 1995. *Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, V.4: Oxygen, Nitrogen, and Sulfur Containing Compounds*. Lewis Pub. Chelsea, MI. USA.
- Madañ, B.; Lee, B. 1994. Role of hydrogen bonds in hydrophobicity: the free energy of cavity formation in water models with and without the hidrogen bonds. *Biophys. Chem.*, 51, 279-289.
- Mair, B.J. 1964. Hydrocarbons isolated from petroleum. *Oil & Gas Journal*, 62, 130-139.
- Makhatadze, G.I.; Privalov, P.L. 1994 Energetics of interactions of aromatic hydrocarbons with water. *Biophys. Chem.*, 50, 285-291.
- Malaspina, L.; Bardi, G.; Gigli, R. 1974. Simultaneous determination by Knudsen-efusion microcalorimetric technique of the vapor pressure and enthalpy of vaporization of pyrene and 1,3,5-triphenylbenzebe. *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 1053-1064.
- Maliszewska-Kordybach, B. 1998. The relationship between the properties of PAHs and the rate of their disappearance from soils. *Toxicol. Environ. Chem.*, 66, 47-52.
- Manjarrez, A.; Valle, J.; Tellez, J.; Estrada, J. 1969. Determinación de n-parafinas en querosinas por cromatografía en fase vapor. *Rev. Inst. Mex. Petrol.*, 1, 79-81.
- Manríquez, O.L.; Moreno, T.A. 1991. Calidad de los aceites crudos exportados por México. *Rev. Inst. Mex. Petrol.*, 23, 110-116.

- Martin, R.L.; Winters, J.C.; Williams, J.A. 1963. *Composition of Crude Oils by Gas Chromatography: Geological Significance of Hydrocarbons Distribution*. 6 th World Petroleum Congress. Section V, Paper 13. Houston, TX. USA.
- Matsuzawa, S.; Nasser-Ali, L; Garrigues P. 2001. Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3139-3143.
- May, W.E.; Wasik, S.P.; Freeman, D.H. 1978a. Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatography technique. *Anal. Chem.*, **50**, 175-179.
- May, W.E.; Wasik, S.P.; Freeman, D.H. 1978b. Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Anal. Chem.*, **50**, 997-1000.
- May, W.E.; Wasik, S.P.; Miller, M.M.; Tewari, Y.B.; Brown-Thomas, J.M.; Goldberg, R.N. 1983. Solution Thermodynamics of some slightly soluble hydrocarbons in water. *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 197-200
- McAuliffe, C. 1963. Solubility in water of C₁-C₉ hydrocarbons. *Nature*, **200**, 1092-1093.
- McAuliffe, C. 1966. Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin and aromatic hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267-1271.
- McGowan, J.C. 1954. The physical toxicity of chemicals. IV. Solubilities, partition coefficients and physical toxicities. *J. Appl. Chem.*, **4**, 41-47.
- Miller, D.J.; Hawthorne, S.B. 1998. Method for determining the solubilities of hydrophobic organics in subcritical water. *Anal. Chem.*, **70**, 1618-1621.
- Miller, D.J.; Hawthorne, S.B.; Gizir, A.M.; Clifford, A.A. 1998. Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K. *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 1043-1047.
- Miller, J.C.; Miller, J.N. 1988. *Statistics for Analytical Chemistry*. 2nd ed. Ellis Horwood. London, UK.
- Miller, M.M.; Ghodbane, S.; Wasik, S.P.; Tewari, Y.B.; Martire, D. E. 1984. Aqueous solubilities, octanol/water partitioning coefficients, and entropies of melting of chlorinated benzenes and biphenyls. *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 184-190.
- Miller, M.M.; Wasik, S.P.; Huang, G.L.; Shiu, W.Y.; Mackey, D. 1985. Relationship between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 651-658.

- Mitchell, B.E.; Jurs, P.C. 1998. Prediction of infinite dilution activity coefficients of organic compounds in aqueous solution from molecular structure. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **38**, 200-209.
- Muller, N. 1990. Search for a realistic view of hydrophobic effects. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 23-28.
- Nicholls, A; Sharp, K.A.; Honig, B. 1991. Protein folding and association: insights from the interfacial and thermodynamic properties of hydrocarbons. *Proteins Struct. Genet.*, **11**, 281-296
- NIOSH. 1977. *Criteria for a Recommended Standard-Occupational Exposure to Refined Petroleum Solvents*. US Department. Health, Education, and Welfare. Public Health Service. Washington, DC. USA.
- Noble, A. 1993. Partition coefficients (*n*-octanol-water) for pesticides. *J. Chromatogr. A*, **642**, 3-14.
- Novák, J.P.; Matous, J.; Pick, J. 1987. *Liquid-Liquid Equilibria. Studies in Modern Thermodynamics*. Volume 7. Elsevier. Amsterdam, The Netherlands.
- Ogawa, H.; Murakami, S.; Takigawa, T.; Ohba, M. 1997. Thermodynamic properties of rigid polycyclic molecules. 1: enthalpies of solution of fused ring polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fluid Phase Equil.*, **136**, 279-287.
- Oja, V.; Suuberg, E.M. 1998. Vapor pressures and enthalpies of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 486-492.
- Ottway, S. 1976. *The Comparative Toxicities of Crude Oils, Refined Oil Products and Oil Emulsions*. In Marine ecology and oil pollution. Baker, J.M. (Ed.). Applied Science Pub. Barking, CA. USA.
- Paschke, A.; Popp, P.; Scüürmann, G. 1998. Water solubility and octanol/water-partitioning of hydrophobic chlorinated organic substances determined by using SPME/GC. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 52-57.
- Peake, E.; Hodgson, G.W. 1965. Alkanes in aqueous systems. I. Exploratory investigations on the accommodation of C₂₀-C₃₃ n-alkanes in distilled water and occurrence in natural water systems. *J. Am. Oil. Chem Soc.*, **43**, 215-222.
- Pemex. 1999. *Informe de Seguridad, Salud y Medio Ambiente*. Petróleos Mexicanos. México, D.F., México.
- Pemex. 2000. *Anuario Estadístico 2000*. Petróleos Mexicanos. México, D.F., México.
- Perkampus, H.H. (Editor). 1982. *DMS UV atlas of organic compounds*. Vol. I-V. Plenum Press. New York, NY. USA.

- Peters, C.A.; Mukherji, S.; Knightes, C.D.; Weber, W.J.Jr. 1997. Phase stability of multicomponent NAPLs containing PAHs. *Environ Sci. Technol.*, **31**, 2540-2546.
- Polak, J.; Lu, B.C.Y. 1973. Mutual solubilities of hydrocarbons and water at 0 and 25 °C. *Can. J. Chem.*, **51**, 4018-4023.
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Gomes de Azevedo, E. 1999. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. Prentice Hall. New Jersey, NJ. USA.
- Price, L.C. 1976. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *Am. Assoc. Petrol. Geologist. Bull.*, **60**, 213-244.
- Prigogine, I.; Defay, R. 1954. *Chemical Thermodynamics*. Longmans. London, U. K.
- Privalov, P.L.; Gill S.J. 1988. Stability of protein structure and hydrophobic interaction. *Adv. Prot. Chem.*, **39**, 191-234.
- Puyear, R.L.; Fleckstein, K.J.; Montz, W.E.; Brammer, J.D. 1981. Use of reverse phase C18 minicolumns for concentrating water-soluble hydrocarbons, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **27**, 790-797.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. 1986. *The Properties of Gases and Liquids*. John Wiley and Sons. New York, NY. USA.
- Reza, J. 1995. *Determinación de Trazas de Fenoles en Agua por Cromatografía de Líquidos con Extracción en Fase Sólida en Línea*. Tesis de Maestría en Química (Química Analítica). Facultad de Química. UNAM. México, D.F., México.
- Reza, J.; Salazar, G.; Trejo, A. 1996a. Consideraciones técnicas para la formulación de mezclas de disolventes industriales II. Comportamiento de evaporación. *Rev. Inst. Mex. Ing. Quím.*, **7-8**, 27-34.
- Reza, J.; Vera-Avila, L.E.; Covarrubias, R. 1996b. On-line trace enrichment, cleanup and determination of the most hydrophilic priority pollutant phenols in water. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **63**, 301-314.
- Reza, J.; Salazar, G.; Trejo, A. 1997. Evaluation of composition and evaporation behavior of commercial thinner samples expended in Mexico City. *Intern. J. Environ. Pollut.*, **13**, 87-95.
- Reza, J.; Salazar, G.; Trejo, A.; Vera-Avila, L. E. 1998. Determinación experimental de la solubilidad en agua de n-hexano y n-heptano a 25 °C. *Av. Ing. Quím. Z*, 276-282.

- Reza, J.; Trejo, A.; Vera-Avila, L.E. 1999. Generator column determination of water solubilities for saturated C₆ to C₈ Hydrocarbons. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **73**, 281-295.
- Reza, J.; Trejo, A.; Vera-Avila, L.E. 2000. *Water Solubility and Solution Enthalpy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. In Proceedings of the Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties. Haynes, W.M.; Stevenson, B.A.; (Eds). University of Colorado at Boulder. Boulder, CO. USA.
- Reza, J.; Trejo, A.; Vera-Avila, L.E. 2002. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on line-solid phase extraction-liquid chromatographic method. *Chemosphere*, **47**, 933-945.
- Riddick, J.A.; Bunger, W.B. 1970. *Organic solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. 3rd ed. John Wiley and Sons. New York, NY. USA.
- Rößling, G.L.; Franck, E.U. 1983. Solubility of anthracene in dense gases and liquids to 200°C and 2000 bar. *Ber. Bunsenges. Phys Chem.*, **87**, 882-890.
- Rossini, F.D.; Mair, B.J.; Streiff A.J. 1953. *Hydrocarbons from Petroleum*. Reinhold. New York, NY. USA.
- Ruelle, P.; Buchmann, M.; Nam-Tran, H.; Kessering, U.W. 1992. Enhancement of the solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by weak hydrogen bonds with water. *J. Comput-Aided. Mol. Des.*, **6**, 431-448.
- Sandler, S.I.; Hasan, O. 1993. The thermodynamics of long-lived organic pollutants. *Fluid Phase Equilib.*, **82**, 63-69.
- Sandler, S.I. 1996. Infinite dilution activity coefficients in chemical, environmental, and biochemical engineering. *Fluid Phase Equil.*, **116**, 343-353.
- Sandler, S.I. 1999. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 3rd ed. John Wiley and Sons. New York, NY. USA.
- Sandmeyer, E.E. 1981a. *Aliphatic Hydrocarbons*. In Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Clayton, G.D.; Clayton F.E. (Eds.). 3rd ed. Volume 2B, Chapter 45. New York, NY. USA.
- Sandmeyer, E.E. 1981b. *Aromatic Hydrocarbons*. In Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Clayton, G.D.; Clayton F.E. (Eds.). 3rd ed. Volume 2B, Chapter 47. New York, NY. USA.

- Sanemasa, I.; Araki, M.; Deguchi, T. 1982. Solubility measurements of benzene and the alkylbenzene propylbenzene in water. *Bull. Chem Soc. Jpn.*, 53, 2054-1062.
- Sangster, J. 1989. Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 1111-1229.
- Sawamura, S. 2000. Pressure dependence of the solubilities of anthracene and phenanthrene in water at 25 °C. *J. Solution Chem.*, 29, 369-375.
- Schantz, M.M. 1986. *Partitioning Thermodynamics of Organics Between Nonaqueous and Aqueous Phases*. Ph.D. Thesis. Georgetown University. University Microfilms International. Ann Arbor, MI. USA.
- Schantz M.M.; Martire, D.E. 1987. Determination of hydrocarbon-water partition coefficients from chromatographic data and based solution thermodynamics and theory. *J. Chromatogr.*, 391, 35-51.
- Schauer, J.J.; Kleeman, M.J.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T.; 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood.. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1716-1728.
- Schwarz, F.P. 1977. Determination of temperature dependence of solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a fluorescence method. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 273-277.
- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden D.M. 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley and Sons. New York, NY. USA.
- Shinoda, K. 1977. "Iceberg" formation and solubility. *J. Phys Chem.*, 81, 1300-1302.
- Shiu, W-Y.; Ma, K-C. 2000. Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. I. Mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Phys Chem. Ref. Data*, 29, 41-130.
- Shulgin, I.; Ruckenstein, E. 1999. Range and energy of interaction at infinite dilution in aqueous solutions of alcohols and hydrocarbons. *J. Phys. Chem. B*, 103, 4900-4905.
- Silverstein, T.P. 1998. The real reasons why oil and water don't mix. *J. Chem. Educ.*, 75, 116-118.
- Smith, H.V.; Arnold K.E. 1992. *Crude oil emulsions*. In *Petroleum Engineering Handbook*. Bradley, H.B. (Ed.), Chapter 19. 3rd printing. Society of Petroleum Engineers. Richardson, TX. USA.
- Smith, N.K., Stewart, R.C.Jr.; Osborn, A.G.; Scot, D.W. 1980. Pyrene: vapor pressure, enthalpy of combustion, and chemical thermodynamic properties. *J. Chem. Thermodynamics*, 12, 919-926.

- Sonnefeld, W.J.; Zoller, W.H.; May, W. E. 1983. Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, **55**, 275-280.
- Stephenson, R.; Stuart, J.; Tabak, M. 1984. Mutual solubility of water and aliphatic alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 287-290.
- Stull D. R., Westrum E. F. and Sinke G. L. 1969. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. John Wiley and Sons. New York, N.Y. pp. 11-103.
- Subra, P.; Hennion, M.C.; Rosset, R.; Frei, R.W. 1988. Recovery of organic compounds from large-volume aqueous samples using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques. *J. Chromatogr.*, **456**, 121-141.
- Suzuki, S.; Green, P.G.; Bumgarner, R.E.; Dasgupta, S.; Goddard, W.A.; Blake, G.A. 1992. Benzene forms hydrogen bonds with water. *Science*, **257**, 942-954.
- Taylor, J.R. 1982. *An Introduction to Error Analysis. The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books. Mill Valley, CA. USA.
- ten Hulscher, Th.E.M.; van der Velde, L.E.; Bruggeman, W.A. 1992. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes polychlorinated chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 1595-1603.
- Tewari, Y.B.; Miller, M.M.; Wasik, S.P.; Martire, D.E. 1982. Aqueous solubility and octanol/water partition coefficient of organic compounds at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 451-454.
- Timmermans, J. 1950. *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*. Elsevier. New York, NY. USA.
- Tippee, B. (Ed.). 1999. *International Petroleum Encyclopedia*. PennWell Pub. Tulsa, OK. USA.
- Tissot, B.P.; Welte, D.H. 1982. *Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration*. Springer-Verlag. Berlin, Germany.
- Tse, G.; Sandler S.I. 1994. Determination of infinite dilution activity coefficients and 1-octanol/water partition coefficients of volatile organic pollutants. *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 354-357.
- Tsonopoulos, T.; Prausnitz, J.M. 1971. Activity coefficients of aromatic solute in dilute aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 593-600.

- Tsonopoulos, C.; Wilson, G.M. 1983. High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. *AIChE Journal.*, **29**, 990-999.
- Tsonopoulos, C. 1999. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water. *Fluid Phase Equil.*, **156**, 21-33.
- Tsonopoulos, C. 2001. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. *Fluid Phase Equil.*, **186**, 185-206.
- Vadas; G.G.; MacIntyre, W.C.; Burris, D.R. 1991. Aqueous solubility of liquid hydrocarbon mixtures containing dissolved solid components. *Environ. Toxicol. Chem.*, **10**, 633-639.
- van Haelst, A.G.; Zhao, Q.; van der Wielen, F.W.M.; Govers, H.A.J. 1996. Determination of aqueous solubilities of tetrachlorobenzyltoluenes individually and in a mixture by a modified generator column technique. *Chemosphere*, **33**, 257-264.
- Van Konynenburg, P.H.; Scott, R. L. 1980. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **A298**, 495-540.
- Walas S. M. 1985. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth. Boston, MA. USA.
- Walsham, J.G.; Edwards, G.D. 1971. A model of evaporation from solvent blends. *J. Paint Technol.*, **43**, 64-72.
- Wang, J.; Levendis, Y.A.; Richter, H.; Howard J.B.; Carlson, J. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate emissions from two-stage combustion of polystyrene: The effect of the primary furnace temperature. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3541-3552.
- Wasik, S.P.; Tewari, Y.B.; Miller, M.M.; Martire, D.E. 1981. *Octanol/Water Partition Coefficients and Aqueous Solubilities of Organic Compounds*. National Bureau of Standards, Report No. NBSIR-81-2406. Washington, DC. USA.
- Wauchope, R.D.; Getzen F.W. 1972. Temperature dependence of solubilities in water and heats of fusion of solid aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 38-41.
- Wheatley, A.D.; Sahdra, S. 1998. Use of fluorescence emission spectra for the routine identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid chromatography., *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.*, **21**, 2509-2521.
- Wild, S.R.; Berrow, M.L.; Jones, K.C. 1991. The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge amended agricultural soils. *Environ. Pollut.*, **72**, 141-157.

Referencias

- Welsh, R.J.; Hull, C.G.; Ditmars, R.C.; Edwards, J.C. 1993. Estimation of the migration potential of diesel fuel constituents from soil to ground water: A case study. *J. Soil Contam.*, **2**, 343-359.
- White, K.L.J.R. 1986. An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Carcin. Rev.*, **4**, 163-202.
- Wong, W-K.; Westrum, E.F. 1971. Thermodynamics of polynuclear aromatic molecules. I. Heat capacities and enthalpies of fusion of pyrene, fluoranthene, and triphenylene. *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 105-124.
- Yalkowsky, S.H. 1979. Estimation of entropies of fusion of organic compounds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 108-111.
- Yalkowsky, S.H.; Orr, R.J.; Valvani, S.C. 1979. Solubility and partitioning 3. The solubility of halobenzenes in water. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 351-353.
- Yalkowsky, S.H.; Valvani, S.C. 1979. Solubilities and partitioning. 2. Relationships between aqueous solubilities, partitioning coefficients and molecular surface areas in rigid aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 127-129.
- Yamasaki, H.; Kuwata, K.; Miyamoto, H. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189-194.
- Yurteri, C.; Ryan, D.F.; Callow, J.J.; Gurol, M.D. 1987. The effect of chemical composition of water on Henry's Law Constants. *J. Water. Port C-Asce.*, **59**, 950-956.
- Zhang, X.; Gobas, F.A.P.C. 1995. A thermodynamic analysis of the relationships between molecular size, hydrophobicity, aqueous solubility and octanol-water partitioning of organic chemicals. *Chemosphere*, **31**, 3501-3521.

DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Algunos de los resultados obtenidos en este trabajo han sido divulgados en Congresos Internacionales y Nacionales, han sido publicados en Revistas con Arbitraje Internacionales y Naciones y han servido como base para solicitar un Registro de Patente así como dos registros de derecho de autor:

Publicaciones en Revistas:

Joel Reza, Arturo Trejo and Luz Elena Vera-Avila. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on line-solid phase extraction-liquid chromatographic method. *Chemosphere*, 47, 933-945 (2002).

[Considerado por uno de los revisores de *Chemosphere* como “ ...one of the better-written manuscripts I have reviewed in last 2 years. In general the adequacy of methodology, technical quality, language, statistic analysis, appropriateness of data interpretation, clarity of presentation, and the relevance to the subject is very good or good... ”]

Joel Reza, Arturo Trejo and Luz Elena Vera-Avila. Generator column determination of water solubilities for saturated C₆ to C₈ hydrocarbons. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73, 281-295 (1999).

Joel Reza, Gabriela Salazar, Arturo Trejo y Luz Elena Vera-Avila. Determinación experimental de la solubilidad en agua de n-hexano y n-heptano a 25 °C. *Avances en Ingeniería Química*, 7, 276-282 (1998).

Joel Reza, Arturo Trejo and Luz Elena Vera-Avila. *Water Solubility and Solution Enthalpy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. In *Proceedings of the Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties*. Haynes, W.M.; Stevenson, B.A.; (Eds). University of Colorado at Boulder. Boulder, CO. USA. 2000.

Solicitudes de Patente y Registros de Derecho de Autor:

Joel Reza González y Arturo Trejo Rodríguez. *Método y aparato para el estudio y evaluación de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos.* Solicitud de Patente PA/a/2001/006537. Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual. México. **2001.**

Joel Reza González y Arturo Trejo Rodríguez. *Determinación de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos, no ionizables, como función de la temperatura.* Registro de Derecho de Autor No. 03-2002-022612162100-01. Secretaría de Educación Pública. México. **2002.**

Joel Reza González y Arturo Trejo Rodríguez. *Estimación y reducción del error experimental asociado a la determinación de concentraciones, por medio del empleo de curvas de calibración instrumental.* Solicitud de Registro de Derecho de Autor en Trámite. Secretaría de Educación Pública. México. **2002.**

“Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator-column-on-line solid phase extraction-liquid chromatographic method” by

Reza, J., Trejo, A., and Vera-Avila, L.E.

Comments and Recommendations of Reviewer:

The manuscript examines LC column-on-line generation of 5 PAHs for determination of their water solubilities and the temperature dependence of water solubilities for these compounds. The PAHs included anthracene and pyrene for which the solubilities were determined in several previous studies and which served here as a benchmark to which the methodology used could be validated. The remaining 3 PAHs (m-terphenyl, 9,10-dihydrophenanthrene, guaiazulene) were selected because the author claimed that to date, there is no published data on their water solubilities.

This manuscript is original and well organized. It was one of the better-written manuscripts I have reviewed in last 2 years. The authors described their research in great detail that could be replicated. In general, the adequacy of methodology, technical quality, language, statistic analysis, appropriateness of data interpretation, clarity of presentation, and the relevance to the subject is very good or good with a few exceptions that I list below. Thus, **I recommend to accept this manuscript after minor revision.** Here is the list of some specific comments.

- (1) I recommend fitting the existing data from this study for all 5 PAHs into a semi-empirical equation describing the solubility of each PAH studied here as a function of water temperature. For example, the esteemed Carl Yaws in his “Chemical Properties Handbook” chapter 17 (McGraw-Hill, 1999) presents correlation constants A, B, and C for 217 organic compounds in equation:

$$\text{Log}_{10}(S) = A + B/T + C/T^2$$

In my opinion, fitting the existing data into this or very similar equation for the temperature range tested would have a great value for practical applications for temperatures other than the exact water temperatures tested and allow for comparison and/or inclusion of this paper’s data into a multidisciplinary handbook in the future. I also recommend listing A, B, and C in a table with appropriate statistic parameters. The general form of equation should be listed in the Abstract and the Conclusions. Authors could also use such a form of equation for solubilities of other compounds that they are currently studying.

- (2) I recommend adding “polycyclic aromatic hydrocarbons”, “solubility”, “temperature dependence” in the list of keywords.
- (3) I recommend updating the references with relevant publications for the last 2 years. It seems that the literature cited stops at 1999. It may be particularly



[home](#)

Track Paper

author log-in

user name :

password :

Auto login in future [\[Help\]](#)

[Forgotten Password ?](#)

first time users

[Why create a Profile ?](#)

Find a journal

by title

by keyword(s)

by editor

Browse for journal

[by subject](#)

[by alphabetical list](#)

Tell us what you think...

[Complete our online survey and help improve the site.](#)

Your paper's details and status are shown in the following table:

Paper status

Article Title	Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid phase extraction-liquid chromatographic method
Our Reference	CHEM4118
Journal Title	Chemosphere
Volume / Issue	47/9 pp. 933-945
Corresponding Author	Dr. A. Trejo
First Author	Dr. J. Reza
Received at ES	01 FEB 2002
Scheduled Publication	JUN 2002
status comment	Volume, issue and page numbering are now available for citing your paper. The scheduled publication date for the journal may change and any changes to this date will be shown when available.

Publisher

[About Auth](#)
[About Elsev](#)
[Why publis](#)
[Book Publi](#)

Submit

[Quick guid](#)
[Artwork Ins](#)

After Acc

[What happ](#)
[Proofreadi](#)
[Copyright i](#)
[Tracking y](#)

Index

[Author Ge](#)
ELSEVI

SCIENC
[The premie](#)
[inf](#)

SC

[The sea](#)

Event

[The sour](#)
[event](#)

Scier

[The best](#)
[leader](#)



2 Determination of the temperature dependence of
3 water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by
4 a generator column-*on-line* solid-phase
5 extraction-liquid chromatographic method

6 Joel Reza ^{a,*}, Arturo Trejo ^{a,*}, Luz Elena Vera-Ávila ^b

7 ^a Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Ingeniería Molecular, Área de Investigación en Termofísica,
8 Eje Lázaro Cárdenas 152, 07730 México DF, Mexico

9 ^b Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México DF, Mexico

10 Received 3 July 2001; received in revised form 30 January 2002; accepted 30 January 2002

11 Abstract

12 An improved dynamic coupled column liquid chromatographic (DCCLC) technique for determining water solubility
13 data of hydrophobic compounds is presented. The technique is based on pumping water through a thermostated
14 generator column in order to generate emulsion-free, saturated aqueous solutions of the compound under study.
15 Through a switching valve system the solute in the aqueous solution is extracted and concentrated by an *on-line* solid-
16 phase extraction process and subsequently eluted and analyzed by high performance liquid chromatography (fluorescence
17 detection coupled to photodiode array detection). The improvements carried out to the original DCCLC
18 technique have given rise to savings in time for the experimental work and increased sensitivity during the detection and
19 quantification stage.

20 Applicability of the method for studying highly hydrophobic substances is demonstrated by determining water
21 solubility of anthracene and pyrene in the temperature range of 8.9–49.9 and 8.5–32.2 °C, respectively. The measured
22 water solubilities are in good agreement with the best available literature data. The method has also been applied to the
23 determination of water solubility of *m*-terphenyl, 9,10-dihydrophenanthrene and guaiazulene, in the temperature range
24 of 4.8–49.9, 4.8–25.0, and 4.5–29.9 °C, respectively. The uncertainty in the S_w values determined in this work ranged
25 from 0.7% to 4.6%.

26 The experimental water solubility data, as a function of temperature, are fitted to the equation $\ln S_w = A + B/T$;
27 where S_w and T are given in mole fraction and Kelvin, respectively. © 2002 Published by Elsevier Science Ltd.

28 **Keywords:** 9,10-Dihydrophenanthrene; Guaiazulene; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Solubility; Temperature dependence; *m*-
29 Terphenyl

1. Introduction

30

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are environmental pollutants produced in several combustion processes (Durlak et al., 1998; Schauer et al., 2001); they are also well-recognized as constituents of crude oils (Brown and Weiss, 1978). Their presence at hydrocar-

31
32
33
34
35

* Corresponding authors. Tel.: +52-5333-8373; fax: +52-5333-6239.

E-mail addresses: jreza@imp.mx (J. Reza), atrejo@imp.mx (A. Trejo).

GENERATOR COLUMN DETERMINATION OF WATER SOLUBILITIES FOR SATURATED C₆ TO C₈ HYDROCARBONS

JOEL REZA^a, ARTURO TREJO^{a*} and LUZ ELENA VERA-AVILA^b

^a*Instituto Mexicano del Petróleo. Subdirección de Transformación Industrial. Gerencia de Investigación Aplicada de Procesos. Eje Lázaro Cárdenas 152. 07730, México D. F., México* and ^b*Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Coyoacán, 04510 México D.F., México*

(Revised 2 July 1998; In final form 11 December 1998)

Water solubilities, S_w , of C₆ to C₈ saturated hydrocarbons have been determined at 25°C by using a generator column method. The method is based on pumping water through a bed of a high-surface-area packing, coated with the studied compound. As a result of this process a saturated aqueous solution of that compound is generated, which can be analyzed by gas chromatography. Solubility data are reported for: n-hexane, n-heptane, 3-methylhexane, 2,4-dimethylpentane, n-octane, 4-methylheptane, 2,3,4-trimethylpentane and trans-1,3-dimethylcyclohexane.

Experimental S_w values determined in this work are in good agreement with reported data determined from diffusion experiments where no stirring steps are involved, and are lower than those determined from batch-stirring methods, which suggest that solutions produced by generator columns are free from emulsions. No experimental S_w data have been reported previously for 4-methylheptane and trans-1,3-dimethylcyclohexane. The uncertainty in the S_w values determined in this work ranged from ± 1.0 to ± 3.7 %.

Keywords: Water solubility; generator column; aliphatic hydrocarbons

INTRODUCTION

Environmental scientists have come to rely increasingly on physical and chemical properties of industrial chemicals in attempts to predict their environmental behavior.

Of the various parameters that affect the fate and transport of organic chemicals in the environment, water solubility, S_w , is one of the most important^[1]. This parameter can affect adsorption and desorption in soils and volatility of chemi-

* Corresponding author. Fax: + 52-5-587-3967. E-mail: atrejo@www.imp.mx

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD EN AGUA DE n-HEXANO Y n-HEPTANO A 25 °C

J. Reza,¹ G. Salazar¹, A. Trejo¹ y L. E. Vera-Avila.²

¹Instituto Mexicano del Petróleo. Subdirección de Transformación Industrial. Gerencia de Investigación Aplicada de Procesos. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. 07730, México D. F.

²Facultad de Química. UNAM, Departamento de Química Analítica.

Se presenta un método para la determinación experimental de la solubilidad en agua, S_w , de sustancias hidrofóbicas. El método consiste en hacer circular agua a través de un soporte sólido inerte, contenido en una columna de vidrio, el cual se impregna con el compuesto de interés. Cuando se circula agua a través del soporte, mantenido a una temperatura constante, se genera una disolución acuosa saturada del compuesto de interés a una temperatura dada. La concentración del compuesto en la disolución acuosa, se determina empleando una técnica de extracción con disolvente seguida de un análisis por cromatografía de gases. Se discute la optimización de diversos parámetros de la metodología instrumentada.

Empleando el método experimental antes descrito se ha determinado la solubilidad en agua, a 25°C, para n-hexano y n-heptano. Los resultados obtenidos comparan satisfactoriamente con los mejores valores reportados en la literatura.

A simple method for the determination of water solubilities, S_w , of hydrophobic substances is described. This method is based on pumping water through a thermostated column containing a solid support coated with the compound being studied. When water is pumped through the packed column, an aqueous solution saturated with the solute is generated. The concentration of the compound in the solution is determined using solvent extraction followed by gas chromatographic analysis. The optimization of several parameters of the experimental methodology is discussed.

Using the experimental method described, the aqueous solubilities of n-hexane and n-heptane have been measured at 25 °C. The determined S_w values compare satisfactorily with the best available literature values.

PALABRAS CLAVE: solubilidad en agua, columna generadora, extracción con disolventes, hidrocarburo, cromatografía de gases.

KEY WORDS: water solubility, generator column, solvent extraction, hydrocarbon, gas chromatography.

INTRODUCCION

El problema de contaminación ambiental por sustancias orgánicas es muy delicado y complejo debido a la gran variedad de compuestos involucrados y a las bajas concentraciones a las que algunos de ellos resultan tóxicos para los seres vivos. Algunos de esos compuestos pueden persistir y acumularse en el medio ambiente a niveles que resultan peligrosos para la vida animal y vegetal del planeta. Algunos otros tienen además el potencial para emigrar de un medio a otro, alcanzando destinos insospechados, así como concentraciones alarmantemente altas. Por esto, es necesario efectuar investigaciones que permitan estimar el comportamiento ambiental de los contaminantes en términos de su concentración, persistencia, reactividad y tendencias de reparto entre aire, agua, cielo y organismos vivos (Mackay, 1991).

El destino final de un compuesto químico en el medio ambiente está controlado en gran parte por sus propiedades fisicoquímicas, las cuales regulan la tendencia del compuesto a repartirse entre los diferentes compartimientos ambientales (aire, agua, suelo,

sedimentos). Las principales propiedades de los contaminantes orgánicos que regulan su distribución, transporte y destino final en el medio ambiente son: la solubilidad en agua (S_w), el coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}), la presión de vapor (p_v) y la constante de la ley de Henry (H) (Mackay y col., 1992).

La solubilidad en agua es uno de los parámetros más importantes que afectan el destino y el transporte de los compuestos orgánicos en el medio ambiente. Los compuestos altamente solubles en agua son fácil y rápidamente distribuidos por el ciclo hidrológico. Estos compuestos tienden a tener coeficientes de adsorción relativamente bajos en suelo y sedimentos lo cual limita, en cierta medida, su incorporación a estos compartimientos ambientales. Así mismo, los compuestos antes mencionados suelen ser más fácilmente biodegradables por diversos microorganismos presentes en suelos y aguas, que los compuestos orgánicos con baja solubilidad. Por otra parte, a partir de datos de S_w como función de la temperatura para una sustancia dada es posible derivar valores de parámetros fisicoquímicos tales



AR-IMP-806



<input checked="" type="checkbox"/>	Solicitud de Patente
<input type="checkbox"/>	Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad
<input type="checkbox"/>	Solicitud de Registro de Diseño Industrial
<input type="checkbox"/>	Modelo
<input type="checkbox"/>	Dibujo

Uso exclusivo Delegaciones y Subdelegaciones de SECOFI y Oficinas Regionales del IMPI	Uso exclusivo del IMPI
Sello Titular	No. de expediente PA/a/2001 006537
Folio de entrada	No. de folio de entrada
Fecha y hora de recepción	Fecha y hora de presentación

Antes de llenar la forma lea las consideraciones generales al reverso

I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)	
El solicitante es el inventor(*) <input type="checkbox"/>	El solicitante es el causahabiente <input checked="" type="checkbox"/>
1) Nombre (s): INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO	
2) Nacionalidad (es): MEXICANA	
3) Domicilio: calle, número, colonia y código postal: AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS No. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730	
Población, Estado y País: MÉXICO, D.F., MÉXICO	
1*) Debe llenar el siguiente recuadro	4) Teléfono (clave): 5333-75-53
	5) Fax (clave): 5333-75-53

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)	
6) Nombre (s): DR. ARTURO TREJO RODRÍGUEZ Y EL M. EN C. JOEL REZA GONZÁLEZ.	
7) Nacionalidad (es): MEXICANA	
8) Domicilio: calle, número, colonia y código postal: AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS No. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730	
Población, Estado y País: MÉXICO, D.F., MÉXICO	
9) Teléfono (clave): 5333-75-53	10) Fax (clave): 5333-75-53

III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO(S)	
11) Nombre (s): MTRO. ROBERTO RODRÍGUEZ VÉLEZ	12) R G P: 13651
13) Domicilio: calle, número, colonia y código postal: AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NO. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730	
Población, Estado y País: MÉXICO, D.F., MÉXICO	
14) Teléfono (clave): 5333-75-53	15) Fax (clave): 5333-75-53
16) Personas Autorizadas: ING. RODOLFO ANGELES VAZQUEZ E ING. GUILLERMO SOTO CARRANZA	

17) Denominación o Título de la Invención:
"MÉTODO Y APARATO PARA EL ESTUDIO Y EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD EN AGUA, DE COMPUESTOS ORGÁNICOS ALTAMENTE HIDROFÓBICOS".

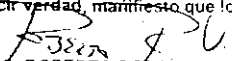
18) Fecha de divulgación previa Día Mes Año	19) Clasificación Internacional uso exclusivo del IMPI
--	---

20) Divisional de la solicitud Número	21) Fecha de presentación Día Mes Año
--	--

22) Prioridad Reclamada: País	Figura jurídica Fecha de presentación Día Mes Año	No. de serie
----------------------------------	---	--------------

Lista de verificación (uso interno)	
<input type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tarifa	<input type="checkbox"/> Documento de cesión de derechos
<input type="checkbox"/> Descripción y reivindicación (es) de la invención	<input type="checkbox"/> Constancia de depósito de material biológico
<input type="checkbox"/> Dibujo (s) en su caso	<input type="checkbox"/> Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa
<input type="checkbox"/> Resumen de la descripción de la invención	<input type="checkbox"/> Documento (s) de prioridad
<input type="checkbox"/> Documento que acredita la personalidad del apoderado	<input type="checkbox"/> Traducción

Bajo protesta de decir verdad, manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos.


 MTR. ROBERTO RODRÍGUEZ VÉLEZ
 Nombre y firma del solicitante o su apoderado

México D.F., a 25 de junio de 2001
 Lugar y fecha

Consideraciones generales para su llenado:

- Esta solicitud debe llenarse preferentemente a máquina, no obstante podrá presentarse con letra de molde legible y su distribución es gratuita.
- Esta solicitud debe presentarse en original y copia.
- Sólo se atenderán las solicitudes debidamente requisitadas
- La firma del mandatario o apoderado deberá ser atográfica en cada solicitud.
- La solicitud debe presentarse en la ventanilla de Recepción de Documentos de la Dirección Divisonal de Asuntos Jurídicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, Periférico Sur 3106, 1er. Piso, colonia Jardines del Pedregal, 01900, México, D.F., en el horario de 8:45 a 16:00 horas, de lunes a viernes o en la ventanilla de las Delegaciones o Subdelegaciones Federales de la SECOFI o las oficinas regionales del IMPI.
- Las solicitudes podrán remitirse por correo, servicios de mensajería u otros equivalentes, asimismo se podrán presentar por transmisión telefónica facsimilar en términos del artículo 5º. del Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial

Trámite al que corresponde la forma: - Solicitud de inscripción en el Registro General de Poderes.

Número de Registro Federal de Trámites Empresariales: IMPI-00-012

Fecha de autorización de la forma por parte de la Dirección General Adjunta de Servicios de Apoyo del IMPI: 10-IX-00

Fecha de autorización de la forma por parte de la Comisión Federal de Mejora Regulatoria: 21-IX-00

Fundamento jurídico-administrativo:

Ley de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27-VI-91, reformas D.O.F. 02-VIII-94; 26-XII-97, 17-V-99) art. 181.

Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial (D.O.F. 23-XI-94) arts. 16 y 17.

Acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por servicios que presta el IMPI (D.O.F. 23-VIII-95, reformas 28-XII-95, 10-XII-95, 2-V-97, 4-V-98, 23-II-99 Y 11-X-2000) art. 18.

Acuerdo por el que se establecen las reglas de presentación de solicitudes ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14-XII-94, reforma 22-III-99) art. 33 f.VI.

Acuerdo por el que se dan a conocer los horarios de trabajo del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 31-III-99) arts. 3 y 6.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Documentos anexos:

- Comprobante de pago de la tarifa correspondiente (original y copia)
- Original de la carta poder suscrita ante dos testigos, en su caso.
- Original o copia certificada del instrumento publico o carta poder con ratificación de firmas ante notario o corredor, tratándose de persona moral nacional; en caso de persona moral extranjera deberá presentar el poder otorgado conforme a la legislación aplicable del lugar donde se otorgue o de acuerdo a los tratados internacionales.
- Original de la apostilla, certificación o legalización, en su caso.
- Original de la traducción en su caso, de documentación presentada en idioma diferente al español.

Tiempo de respuesta:

15 días hábiles. No aplica la positiva ni la negativa ficta

Número telefónico para quejas:

Controlaría interna en el IMPI

5624-04-12

5624-04-13 (directo)

5624-04-00 (conmutador)

Extensiones: 4628 y 4629

Fax: 56-24-04-05 E-mail: buzon@impi.gob.mx

Para cualquier aclaración, duda y/o comentario con respecto a este trámite, sin necesidad de llamar al Sistema de Atención al Cliente (SACTEL) llamar a los telefonos: 5480-20-00 en el D.F. y en las delegaciones y municipios de la Republica sin costo para el usuario al 01-800-46-14500 o en los Estados Unidos y Canada al 1-888-594-3372.

Número telefónico del responsable del tramite para consultas: 5624 04 00 extensiones 4740 y 4753



**INSTITUTO NACIONAL DEL DERECHO DE AUTOR
REGISTRO PUBLICO DEL DERECHO DE AUTOR**

SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

CERTIFICADO

Para los efectos de los artículos 13, 83, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

TITULAR: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

COLABORADORES: REZA GONZALEZ JOEL (Remunerado)
TREJO RODRIGUEZ ARTURO (Remunerado)

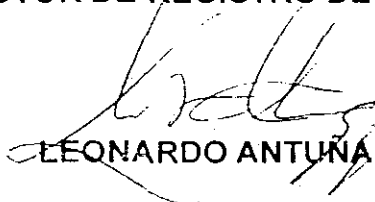
TITULO: DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD EN AGUA DE
COMPUESTOS ORGANICOS ALTAMENTE
HIDROFOBICOS, NO IONIZABLES, COMO FUNCION DE
LA TEMPERATURA

RAMA: LITERARIA

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracción I de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara las ideas en sí mismas, las fórmulas, las soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo.

NUMERO DE REGISTRO: 03-2002-022612162100-01

México D.F., a 1 de marzo de 2002
SUFRAGIO EFECTIVO. NO REELECCION
EL SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS


LEONARDO ANTUÑA GARZA